

03,07

Влияние концентрации примеси CdS в PbTe на структуру и фазовые превращения в сплаве

© Р.М. Калмыков, З.А. Жекамухов, А.М. Кармоков

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
Нальчик, Россия

E-mail: kalmykov.rustam@yandex.ru

Поступила в Редакцию 4 февраля 2026 г.

В окончательной редакции 10 июня 2026 г.

Принята к публикации 10 июня 2026 г.

Методами рентгенографического анализа исследованы сплавы PbTe с примесями от 1 до 10 mole % CdS. Установлено, что в результате изотермического отжига образцов при температуре 850 K в течение 12 h в структурах образуются наноразмерные фазы $(\text{Cd}_{0.16}\text{Pb}_{0.84})\text{Te}$, $\text{Pb}(\text{S}_{0.6}\text{Te}_{0.4})$, $(\text{Cd}_{0.06}\text{Pb}_{0.94})\text{S}$ и $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ со значениями $x = 0.1$, 0.3 и 0.4 . Получены концентрационные зависимости параметров решеток, плотности, объем элементарной ячейки в фазах. По рентгенодифракционным максимумам в спектрах, полученных на сплавах, рассчитаны размеры наночастиц D_v и напряжения ε_{str} образованных фаз. Образующиеся наночастицы $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ при различных концентрациях CdS в сплаве имеют две модификации: кубическую (сфалерит) и гексагональную структуру (вюрцит), которые оказывают значительное влияние на указанные параметры элементарной ячейки.

Ключевые слова: теллурид свинца, сульфид кадмия, рентгенодифракционный анализ, изотермический отжиг, наночастицы, структурное превращение, плотность, параметры решетки.

DOI: 10.61011/FTT.2026.06.63564.9067

1. Введение

Теллурид свинца (PbTe) и сплавы на его основе находят широкое применение в качестве эффективного материала для возобновляемой энергетики, в частности, для преобразования тепловой энергии в электрическую в термоэлектрогенераторах, приемников тепловых излучений и др. [1–4]. Эти сплавы часто применяются в качестве преобразователей в устройствах, работающих при температурах $T = 200\text{--}550\text{ K}$. В зависимости от области применения меняются материалы примеси металлов и халькогенидов в PbTe [5–9]. Их электрофизические свойства исследованы достаточно многократно, что связано с высокой термоэлектрической эффективностью данного класса полупроводников в интервале температур $400\text{--}850\text{ K}$ [10–14].

В настоящей работе проведены исследования структурных превращений сплавов узкозонного полупроводника PbTe (0.32 eV) с изменением содержания примеси широкозонного полупроводника сернистого кадмия CdS (2.42 eV) с целью выявления оптимальных параметров для создания термоэлектрического материала с высокой добротностью.

2. Методика эксперимента

Сплавы готовились по отработанной нами методике [15] с содержаниями CdS в PbTe от 1 до 10 mole % в пределах области твердых растворов системы. Предельная растворимость области твердого раствора в этой системе составляет 13 mole % CdS при эвтектической

температуре 1147 K [16]. Температура, при которой проводился процесс синтеза, составляла $T = 1160\text{--}1200\text{ K}$. В процессе приготовления сплавов, с целью гомогенизации расплава, жидкость подвергалась ультразвуковому воздействию в течение $t = 30\text{--}50\text{ min}$. Полученный расплав выдерживался в течение $t = 30\text{--}40\text{ min}$ при температуре $\sim 1230\text{ K}$. Затем охлаждался со скоростью $\sim 150\text{ K/min}$ до температуры $T = 830\text{--}870\text{ K}$ и при этой температуре проводился гомогенизирующий отжиг в течение $t = 12\text{ h}$. Далее проводились рентгенофазовые исследования сплавов на дифрактометре ДРОН-6 Центра коллективного пользования „Рентгеновская диагностика материалов“ Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова [17]. Образцы термоэлектрического материала для исследования на дифрактометре имели форму таблетки диаметром 13 mm и толщиной 4 mm, а также были тщательно отшлифованы и отполированы.

Режимы измерений соответствуют стандартной практике ДРОН-6:

- метод анализа: рентгенофазовый анализ в геометрии Брэгга–Брентано;
- излучение: CuK_α ($\lambda = 1.5418\text{ \AA}$) с Ni-фильтром (наиболее распространено для полупроводниковых материалов).

3. Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовые исследования показывают, что в результате гомогенизирующего отжига в образцах образуются несколько полупроводниковых твердых раство-

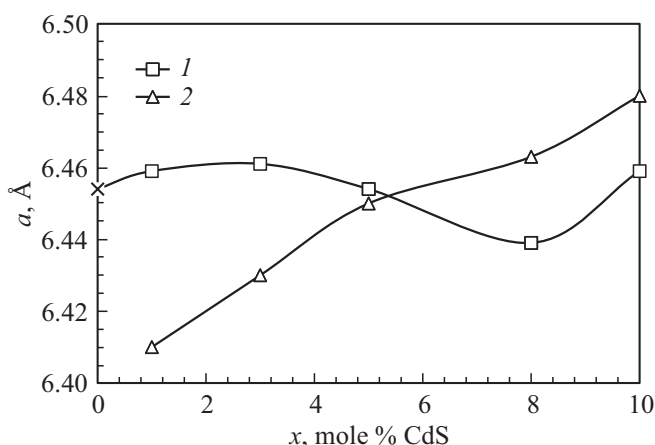


Рис. 1. Зависимость параметров решетки PbTe (1) и CdTe (2) от концентрации CdS в сплаве PbTe–CdS.

ров. Сохраняется PbTe с кубической сингонией и при концентрации 1 mole % CdS образуется новая фаза CdTe (1.5 eV) со структурой сфалерита. Параметры решетки соединений PbTe и CdTe согласуются с данными работы [18]. В обеих фазах с увеличением в сплаве концентрации примеси CdS изменяются параметры решетки (рис. 1).

В концентрационной зависимости PbTe имеется минимум при концентрации примеси CdS 8 mole %, а в CdTe наблюдается монотонное возрастание параметра решетки с увеличением концентрации. Очевидно, эти изменения связаны с образованием новых трехкомпонентных полупроводниковых твердых растворов с кубической сингонией: $(\text{Cd}_{0.16}\text{Pb}_{0.84})\text{Te}$, $\text{Pb}(\text{S}_{0.6}\text{Te}_{0.4})$, $(\text{Cd}_{0.06}\text{Pb}_{0.94})\text{S}$ и соединений с кубической (сфалерит) и гексагональной (вюрцит) сингонией $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ со значениями $x = 0.1, 0.3$ и 0.4 , образующиеся при различных концентрациях CdS в матрице PbTe. Они согласуются с результатами работы [19], полученными для этих соединений при изучении псевдобинарной системы CdS–CdTe. Первые три соединения с содержанием Pb образуются только при концентрациях CdS в сплаве до 3 mole %. В этих пределах наблюдается небольшое возрастание параметра решетки в структуре PbTe. При более высоких концентрациях CdS в сплаве эти фазы не обнаруживаются и формируются новые трехкомпонентные фазы без содержания свинца, но с преобладанием кадмия, т.е. $\text{CdS}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$, $\text{CdS}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$, $\text{CdS}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$, которые можно представить в виде твердого раствора переменного состава $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$. Кроме того, эта фаза имеет две модификации: кубическую и гексагональную сингонию с классами симметрии $F\bar{4}3m$ и $P63mc$. В работе [20] отмечено, что в структурах $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ гексагональный вюрцит формируется при $x > 0.2$, а в наших исследованных сплавах эти фазы формируются при $x = 0.3$ и 0.4 и концентрациях примеси 3 и 10 mole % CdS и более. Образование новых фаз в сплаве оказывают существенное влияние на их электрофизические свойства.

По результатам рентгеноструктурных исследований проведен анализ изменения плотности и объема эле-

ментарной ячейки в полученных фазах. С образованием новых фаз наблюдается незначительное уменьшение плотности основного компонента сплава PbTe на $\sim 1\%$ при концентрации 8 mole % CdS (рис. 2).

Плотность полученных сплавов теоретически была оценена путем линейной интерполяции между плотностями PbTe и CdS в соответствии с законом Вегарда:

$$\rho = x \cdot \rho_A + (1 - x) \cdot \rho_B, \quad (1)$$

где ρ_A — плотность сернистого кадмия (4.82 g/cm^3), ρ_B — плотность теллурида свинца (8.16 g/cm^3), x — концентрация добавляемой примеси CdS, выраженная в mole %. Экспериментально плотность полученных сплавов измерена пикнометрическим методом.

Плотность фазы CdTe также увеличивается до $\sim 8\%$ при концентрациях 5 и 8 mole %, а затем уменьшается, и во всем концентрационном интервале фаза имеет кубическую сингонию со структурой сфалерита. В сплавах с концентрацией 5 и 8 mole % CdS в PbTe плотность фазы со структурой $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ увеличивается на $\sim 1.5\%$, при этом сплав имеет кубическую сингонию со структурой сфалерита. При концентрациях 3 и 10 mole % CdS в сплаве образуется фаза со структурой гексагонального вюрцита и классом симметрии $P63mc$.

Указанные структурные изменения также отражаются на объеме элементарной ячейки. При концентрациях 5 и 8 mole % CdS в PbTe объем PbTe уменьшается на $\sim 6.4\%$, затем при концентрации до 10 mole % наблюдается его возрастание (рис. 3). В структуре CdTe с увеличением концентрации от 3 до 10 mole % CdS монотонно уменьшается на $\sim 2\%$.

Значительное изменение объема элементарной ячейки наблюдается в твердых растворах $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$. В этих сплавах при переходе из гексагональной структуры (при концентрациях примеси 3 mole % CdS) в кубическую (при концентрациях примеси 5 и 8 mole % CdS) и из кубической структуры в гексагональную (при концентрации 10 mole %), изменение объема составляет $\sim 55\%$, а

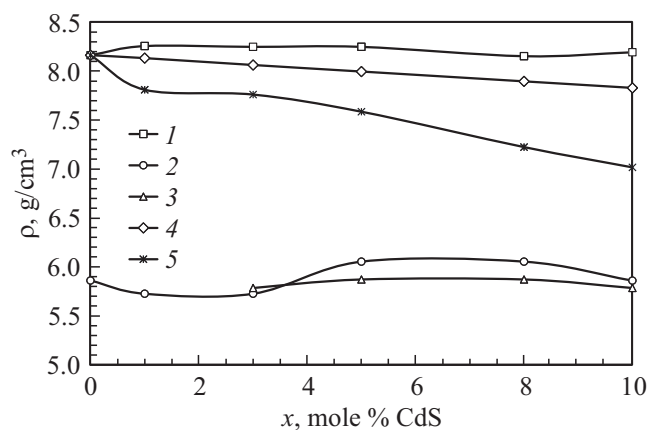


Рис. 2. Зависимости плотности сплавов PbTe–CdS и образующихся в них фаз от концентрации CdS: 1 — PbTe; 2 — CdTe; 3 — твердый раствор $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$; 4 — расчеты по закону Вегарда и 5 — экспериментальные результаты авторов.

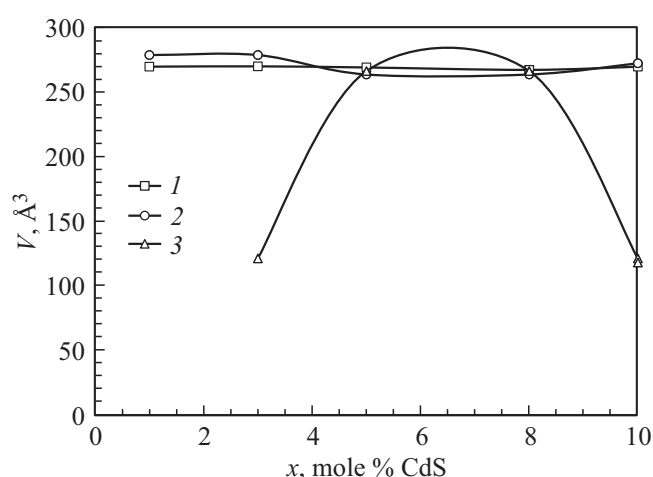


Рис. 3. Зависимость объемов элементарных ячеек PbTe (1), CdTe (2) и твердого раствора $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ (3) от концентрации CdS в сплавах PbTe–CdS.

отношение объемов кубической сингонии к гексагональной составляет ~ 2.2 .

По полученным рентгеновским дифрактограммам исследованных образцов проведена оценка размеров наночастиц D_v , образованных в структурах и напряжения ε_{str} , создаваемые в этих фазах. Расчеты проводились на основе метода Дебая–Шеррера, с учетом упрощенной методики определения интегральной ширины дифракционного максимума Уильямсона–Халла [19] и расчетной формулы, учитывающей кристаллографическую ориентацию этих частиц из работы [21] в виде:

$$(d_{hkl} \cdot \beta_{hkl} \cdot \cos \theta)^2 = \frac{K}{D_v} (d_{hkl}^2 \cdot \beta_{hkl} \cdot \cos \theta) + \left(\frac{\varepsilon_{\text{str}}}{2}\right)^2, \quad (2)$$

где d_{hkl} — межплоскостное расстояние с индексом (hkl) , β_{hkl} — интегральная полуширина дифракционного максимума от плоскости (hkl) исследуемого образца, θ — брэгговский угол рассеяния, который определялся по дифрактограммам образцов с использованием программы [22].

В расчетах также учитывалась постоянная инструмента использованного дифрактометра. Она определялась с применением дифрактограммы, полученной на порошках сапфира (Al_2O_3), для которой выражение (2) аппроксимируется в виде

$$(d_{hkl} \cdot \beta_{hkl} \cdot \cos \theta)^2 = 0.0019 \cdot (d_{hkl}^2 \cdot \beta_{hkl} \cdot \cos \theta) + 8 \cdot 10^{-7} \quad (3)$$

с достоверностью $R^2 = 0.9883$. С учетом этой поправки и измеренных значений β_{hkl} всех обнаруженных фаз для разных индексов Миллера (hkl) рассчитаны значения D_v и ε_{str} (см. таблицу).

Полученные значения размеров наночастиц $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ согласуются с результатами работы [23] для наночастиц CdS, синтезированных в растворе методом реактивной лазерной абляции, средний размер которых составлял 27.434 nm.

Размеры D_v и напряжения ε_{str} фаз, образованных в сплавах PbTe–CdS при различных концентрациях

Фазы	CdS, %	Сингония	D_v , nm	ε , %
CdTe	1–10	Кубическая	25.26	0.07
$\text{Pb}(\text{S}_{0.6}\text{Te}_{0.4})$	1	Кубическая	29.2	0.11
$\text{Cd}_{0.16}\text{Pb}_{0.84}\text{Te}$	1	Кубическая	24.9	0.12
$\text{CdS}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$	3	Гексагональная	39.5	0.06
$\text{CdS}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$	5	Кубическая	24.5	0.13
$\text{CdS}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$	8	Кубическая	27.5	0.13
$\text{CdS}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$	10	Гексагональная	25.3	0.25
$\text{CdS}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$	10	Гексагональная	36.4	0.2

4. Заключение

Таким образом, в результате рентгенодифракционных исследований установлено образование в сплавах PbTe с содержанием CdS восьми новых наноразмерных фаз, которые оказывают влияние на параметры решетки, плотность, объем элементарной ячейки, а также на их электрофизические свойства (электропроводность, термоЭДС и фактор мощности). Образующиеся наночастицы $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ при различных концентрациях CdS в сплаве имеют две модификации: кубическую (сфалерит) и гексагональную структуру (вюрцит), которые оказывают значительное влияние на параметры решетки и свойства сплавов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. Наука, М. (1968). 268 с.
- [2] С.П. Зимин, Е.С. Горлачев. Наноструктурированные халькогениды свинца. ЯГУ, Я. (2011). 221 с.
- [3] W. Wołkanowicz, S. Adamiak, A. Jus, E. Łusakowska, R. Minikayev, K. Dybko, D. Ploch, J. Korczak, A. Szczerbakow, T. Wojtowicz, W. Szuszkiewicz. ACS Omega **8**, 45834 (2023).
- [4] Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков. Известия вузов. Физика **61**, 3, 76 (2018).
- [5] Ю.И. Штерн, А.А. Шерченков, М.Ю. Штерн, М.С. Рогачев, Н.Ю. Табачкова. ФТТ **67**, 10, 1853 (2025).
- [6] Г.А. Ахмедова, Г.З. Багиева, З.Ф. Агаев, Д.Ш. Абдинов. ФТП **43**, 11, 1456 (2009).
- [7] Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков, З.В. Шомахов, А.Х. Дышекова. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов **13**, 187 (2021).
- [8] М.К. Шаров. ФТП **46**, 5, 613 (2012).
- [9] Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН **184**, 10, 1033 (2014).

- [10] Д.Р. Хохлов, А.В. Галеева, Д.Е. Долженко, Л.И. Рябова. Оптика и спектроскопия **107**, 4, 546 (2009).
- [11] Д.Р. Хохлов, Б.А. Волков, Л.И. Рябова. УФН **172**, 8, 875 (2002).
- [12] R.M. Kalmykov, A.M. Karmokov, Z.V. Shomakhov. J. Phys. Conf. Ser. **816**, 1742 (2017).
- [13] R.M. Kalmykov, A.M. Karmokov, Z.V. Ansokova. Nano Hybrids Compos. **28**, 20 (2020).
- [14] Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков, Р.Ю. Кармокова, З.В. Шомахов. Прикладная физика **1**, 56 (2023).
- [15] А.М. Кармоков, Р.М. Калмыков. Патент РФ № 2642890 от 29.01.2018г. Способ получения термоэлектрического материала для термоэлектрических генераторных устройств на основе теллурида свинца.
- [16] З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик. Неорганические материалы **23**, 12, 1981 (1987).
- [17] Дифрактометр рентгеновский ДРОН-6. Руководство по эксплуатации Я61.210.074 РЭ. СПб: Научно-производственное предприятие Буревестник (2002). С. 56.
- [18] М.К. Шаров. Перспективные материалы **2**, 17 (2011).
- [19] K. Ohata, J. Saraie, T. Tanaka. Jpn. J. Appl. Phys. **12**, 8, 1198 (1973).
- [20] P. Karen, P.M. Woodward. J. Solid State Chem. **141**, 78 (1998).
- [21] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi. Solid State Sci. **13**, 251 (2011).
- [22] Crystal Impact — программное обеспечение для химиков и специалистов по материалам.
<https://www.crystalimpact.com/>
- [23] М.А. Jafarov, V.M. Salmanov, R.M. Mamedov, E.F. Nasirov, T.A. Mammadova. Nanosyst.: Phys. Chem. Math. **15**, 5, 710 (2024).

Редактор А.Н. Смирнов