Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственной
университет, 2021

УДК: 53.096

Оригинальная статья

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ В МАТРИЦЕ $PbTe$ С ПРИМЕСЯМИ $CdSe$

Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков, З.В. Шомахов, А.Х. Дышекова
ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Кабардино-Балкарская республика, Нальчик, ул. Чернышевского 173
kalmykov.rustam@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.187

Аннотация: В работе проведены электронно-микроскопические исследования полупроводниковых соединений на основе $PbTe$ с примесями дисперсных фаз $CdSe$. Как показали результаты исследования, в исходном нелегированном соединении $PbTe$ содержание атомов свинца составляет около 63,8 вес%, а содержание теллура составляет 36,2 вес%, т.е. соответствует стехиометрическому составу. Согласно изображениям электронного микроскопа, эти компоненты равномерно распределены по площади. Результаты исследования также показали, что образующиеся новые фазы имеют размеры зерен от 90 нм до 2 мкм. Полученные значения параметра решетки для соединения теллурида свинца и сингония хорошо согласуются с литературными данными. Структура образующихся фаз имеет такую же симметрию, как и исходное нелегированное соединение $PbTe$, гранецентрированную кубическую решетку с классом симметрии $Fm3m$. В молекулах новых образующихся фаз, в которых преобладают содержания элементов Cd и Se , обнаружено изменение сингонии кристаллической решетки.

Ключевые слова: теллурид свинца, селенид кадмия, наноразмерные структуры, параметр решетки, фазовые изменения.

1. Введение

В настоящее время интерес к халькогенидам свинца увеличился в связи с новыми возможностями, появляющимися при переходе материалов в область нанометровых размеров. Переход к квантово-размерным эффектам осуществляется в данных материалах уже при размерах 30–50 нм, в то время как для кремния необходимо достигнуть размеров менее 4–5 нм [1,2]. В литературе [1] имеются работы по созданию одиночных квантовых ям теллурида свинца для лазеров ИК диапазона, также растет количество литературных источников о наноразмерных объектах халькогенидов свинца, однако отсутствуют обобщение и систематизация полученных теоретических и экспериментальных исследований.

Повышение эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую, а также создание высокочувствительных приемников ИК-излучения является актуальной задачей современной электроники [3–6]. Наибольший интерес при этом представляет исследование термоэлектрических свойств $PbTe$ и твердых растворов на его основе как перспективного материала для выше указанных направлений

инжиниринга. В частности, добавление наночастиц Na до 1 ат.%, увеличивает эффективность при температурах около 700 К, а добавки In повышают чувствительность фотоприемника тонких пленок в терагерцовой области спектра [7]. При этом повышенный интерес представляет исследование поведения в матрице данного полупроводникового соединения примесей, близких по своей физико-химической природе к исходному сплаву [8].

В связи с этим, в данной работе исследовано образование новых фаз нанометрового масштаба в матрице $PbTe$ при добавлении примесей полупроводниковых соединений $CdSe$ различных мольных концентраций.

2. Методика эксперимента и описание результатов

Для проведения исследования были приготовлены образцы теллурида свинца с добавками частиц $CdSe$ (0,5 мол.%, 1 мол.%, 2 мол.%, 3 мол.%, 5 мол.%, 7 мол.%, 10 мол.%) [9,10]. Исходными компонентами были свинец особой чистоты (99,999%), теллур особой чистоты (99,999 %) и селенид кадмия особой чистоты (99,999%) в форме дисперсного порошка размером 28–35 мкм [11,12]. Процесс синтеза проводился под высокотемпературным флюсом в атмосферной среде при температуре ~1190 К. Образовавшийся расплав подвергался постоянному перемешиванию с помощью акустических волн частотой 22 кГц и мощностью 400 Вт. Затем расплав выдерживался в течение 20 мин при температуре 1220 К. Полученный сплав охлаждался со скоростью ~130 град/мин до температуры 850 К, после чего подвергался отжигу в течение 10 ч. В целях стабилизации структуры исследуемые образцы подвергались повторному изотермическому отжигу в течение 10 ч при температуре 750 К.

Распределение элементов в поверхностном слое образцов исследовалось на сканирующем электронном микроскопе с локальным рентгеноспектральным анализом состава. Анализ проводился на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA 3. Исследования проводились в режиме композиционного контраста, т.е. отраженные электроны показывают контраст по составу исследуемого образца.

На рис. 1 представлены результаты электронно-микроскопического анализа для исходного нелегированного соединения теллурида свинца, размер участка которого составляет около 1 мкм, а на рис. 2 показан его же суммарный спектр карты. Результаты суммарного спектра карты (см. рис. 2) показывают, что в исходном соединении содержание атомов свинца составляет около 63,8 вес.%, а содержание теллура составляет 36,2 вес.%, и они распределены равномерно по площади (см. рис. 1). Относительная погрешность в каждом случае составила около ~0,3. Если привести

содержание атомов каждого элемента к их атомной массе, то соотношение элементов свинца и теллура в сплаве удовлетворяет условию 1:1, т.е. стехиометрическому составу.

Рис. 1. Распределение атомов свинца и теллура в соединении $PbTe$: а – все атомы сплава; б – атомы свинца; в – атомы теллура.

На рис. 3 представлены результаты исследования электронно-микроскопического анализа для соединения теллурида свинца, содержащего 0,5 мол.% $CdSe$, размер участка которого составляет ~ 50 мкм, а на рис. 4 показан его же суммарный спектр карты. Как следует из рис. 4, содержание атомов свинца в сплаве составляет около 66,4 вес.% с погрешностью $\sim 0,3$. Содержание атомов теллура составляет 33,4 вес. %

того же значения погрешности. Доля примесных атомов селена и кадмия в данном сплаве практически одинаковы и составляют около 0,1 вес. %.

Рис. 2. Суммарный спектр карты соединения $PbTe$.

Рис. 3. Распределение атомов в матрице $PbTe$, содержащая 0,5 мол. % $CdSe$.

На рис. 5 представлены результаты исследования электронно-микроскопического анализа для соединения теллурида свинца, содержащего 3 мол. % $CdSe$, размер участка которого составляет ~50 мкм, а на рис. 6 показан его же суммарный спектр карты.

Как показали исследования на сканирующем электронном

микроскопе, для данного образца обнаружено небольшое включение (см. рис. 5). Предполагается, что это включение новой фазы. Состав этой фазы значительно отличается от основной матрицы. Результаты исследования также показали, что образующиеся фазы имеют размеры зерен от 90 нм до 2 мкм.

Рис. 4. Суммарный спектр карты соединения $PbTe$, содержащего 0,5 мол. % $CdSe$.

Рис. 5. Распределение атомов в матрице $PbTe$, содержащая 3 мол. % $CdSe$.

Полученные значения параметра решетки для соединения теллурида свинца и сингония хорошо согласуются с литературными данными [2] и

составляют $a = 6,46 \text{ \AA}$, а сингония – $Fm-3m$ (225). При добавлении в матрицу теллурида свинца примеси селенида кадмия 0,5 мол.% наблюдается образование новых фаз. Структура образующихся фаз имеет такую же симметрию, как и исходное нелегированное соединение $PbTe$, гранецентрированную кубическую решетку с классом симметрии $Fm3m$ [13]. Дальнейшее увеличение легирующей примеси $CdSe$ до 1 мол.% приводит к повышению значения параметра решетки двух фаз, которые также присутствуют в матрице теллурида свинца с содержанием 0,5 мол.% примеси $CdSe$: $(Cd_{0,16}Pb_{0,84})Te$ и $Pb(Se_{0,18}Te_{0,82})$.

Рис. 6. Суммарный спектр карты соединения $PbTe$, содержащего 3 мол. % $CdSe$.

При увеличении концентрации легирующей примеси $CdSe$ до 2 и 3 мол.% формируются новые фазы, которые присутствуют в обоих образцах: $CdTe$ и $Cd(Se_{0,6}Te_{0,4})$. Эти фазы имеют гранецентрированную кубическую и примитивную гексагональную симметрии с пространственной группой $F-43m$ и $P63mc$, соответственно.

При этом параметр решетки a для фазы $CdTe$ растет с увеличением концентрации легирующей примеси: $a = 6,480 \text{ \AA}$ для 2 мол.%, $a = 6,530 \text{ \AA}$ для 3 мол.%, а значения параметров решетки a и c фазы $Cd(Se_{0,6}Te_{0,4})$ остаются постоянными, и составляют $4,404 \text{ \AA}$ и $7,205 \text{ \AA}$, соответственно.

Для соединения теллурида свинца с содержанием 2 мол.% $CdSe$ помимо указанных фаз также присутствуют новые фазы: $Cd(Pb_{19}Te_{20})$ и $Cd(Se_{0,7}Te_{0,3})$. Кристаллографическая симметрия и параметр решетки этих фаз существенно различаются и составляют $Fm-3m$ (225), $a = 6,454 \text{ \AA}$ и

$P63mc$ (186), $a = 6,360 \text{ \AA}$, соответственно.

Для образца с содержанием примеси 3 мол.% $CdSe$ также характерно присутствие новой фазы: $(Cd_{0,06}Pb_{0,94})Se$. Симметрия данной фазы совпадает с исходной матрицей, гранецентрированный куб с пространственной группой $Fm-3m$, но параметр решетки значительно уменьшается и составляет $a = 6,105 \text{ \AA}$. Эти изменения в процессах фазообразования существенно оказывают влияние на термоэлектрические свойства исследованных образцов.

Получено, что с увеличением концентрации примеси $CdSe$ параметры кубических решеток образующихся фаз уменьшаются при 0,5 мол.% $CdSe$, затем возрастают в идентичных фазах и при концентрациях 2 и 3 мол.% образуются еще фазы с гексагональной симметрией.

Дальнейшее увеличение концентрации легирующей примеси $CdSe$ до 5 мол.% не приводит к образованию новых молекул в соединении и имеющаяся в этом образце фаза $Cd(Se_{0,6}Te_{0,4})$ характеризуется теми же значениями параметра решетки a , что и для $PbTe$ при концентрациях примеси 2 и 3 мол.% $CdSe$. Однако значение параметра решетки a для фазы $CdTe$ выше, чем в остальных образцах, и составляет $a = 6,541 \text{ \AA}$.

3. Заключение

Таким образом, проведенные исследования показывают, что в поверхностном слое исследованных образцов наблюдается равномерное распределение элементов сплава. Однако, состав на границах раздела между зернами отличается от содержания элементов в зернах. Очевидно, это связано с сегрегацией отдельных примесей содержащихся в сплаве и фазовыми переходами в твердой фазе при образовании новых включений.

Из полученных результатов рентгенофазового анализа следует, что в молекулах новых образующихся фаз, в которых преобладают содержания элементов Cd и Se , обнаружено изменение сингонии кристаллической решетки. Причем, чем больше концентрация этих примесных атомов, тем меньше параметр решетки a , что приводит к изменению кристаллической решетки матрицы.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ за проведенный рентгенофазовый и микроскопический анализ исследованных образцов.

Библиографический список:

1. **Зимин, С.П.** Наноструктурированные халькогениды свинца / С.П. Зимин, Е.С. Горлачев. – Ярославль: Ярославский государственный университет, 2011. – 232 с.

2. Равич, Ю.И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца *PbTe*, *PbSe* и *PbS* / Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. – Москва: Наука, 1968. – 383 с.
3. Хогарт, К. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах / К. Хогарт, А. Дженкинс, Е. Патли и др.; под ред. К. Хогарта; пер. с англ. под ред. В.П. Жузе. – М.: Мир, 1968. – 350 с.
4. Дмитриев, А.В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / А.В. Дмитриев, И.П. Звягин // Успехи физических наук. – 2010. – Т. 180. – Вып. 8. – С. 821-837. DOI: 10.3367/UFNr.0180.201008b.0821.
5. Калмыков, Р.М. Термоэлектрическая добротность композита *PbTe*-углеродные наночастицы / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков, О.О. Молоканова и др. // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 11-1. – С. 76-81.
6. Kalmykov, R. The influence of structural and phase changes on the thermoelectric properties of *PbTe* doped with *CdSe* / R. Kalmykov, A. Karmokov, Z. Ansokova // Nano Hybrids and Composites. – 2020. – V. 28. – P. 20-25. DOI: 10.4028/www.scientific.net/NHC.28.20.
7. Рябова, Л.И. Терагерцовая фотопроводимость и нетривиальные локальные электронные состояния в легированных полупроводниках на основе теллурида свинца / Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов // Успехи физических наук. – 2014. – Т. 184. – Вып. 10. – С. 1033-1044. DOI: 10.3367/UFNr.0184.201410b.1033.
8. Чижилов, Д.М. Теллур и теллуриды / Д.М. Чижилов, С.П. Счастливый. – М.: Наука, 1966. – 280 с.
9. Раевский, С.Д. Диаграмма состояния системы *PbTe*–*CdSe* / С.Д. Раевский, К.Р. Збигли, Г.Ф. Казак, М.Д. Прунич // Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19. – № 6. – С. 889-892.
10. Калмыков, Р.М. Методические особенности синтеза полупроводниковых сплавов на основе теллурида свинца / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2016. – Т. VI. – № 4. – С. 31-34.
11. Пат. 2642890 Российская Федерация МПК Н 01 L 35/16. Способ получения термоэлектрического материала для термоэлектрических генераторных устройств на основе теллурида свинца / Кармоков А.М., Калмыков Р.М.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова». – № 2016119199; заявл. 17.05.2016, опубл. 29.01.2018, Бюл. №4. – 6 с.
12. Калмыков, Р.М. Влияние изотермического отжига на электропроводность и термоЭДС *PbTe*, легированного *CdSe* / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков // Прикладная физика. – 2017. – № 4. – С. 55-59.
13. Калмыков, Р.М. Исследования влияния примеси *CdSe* на температурные зависимости термоэлектрических свойств сплавов *PbTe* / Р.М. Калмыков, А.М. Кармоков, З.В. Шомахов, Р.Ю. Кармокова // Прикладная физика. – 2020. – №3. – С. 52-56.

References:

1. Zimin S.P., Gorlachev E.S. Nanostrukturirovannye khal'kogenidy svintsa [Nanostructured lead chalcogenides]. Yaroslavl, Yaroslavl State University Publ., 2011, 232 p. (In Russian).
2. Ravich Yu.I., Efimova B.A., Smirnov I.A. Metody issledovaniya poluprovodnikov v primeneni k khal'kogenidam svintsa *PbTe*, *PbSe* i *PbS* [Semiconductor research methods applied to lead chalcogenides *PbTe*, *PbSe* and *PbS*]. Moscow, Nauka Publ., 1968, 383 p. (In Russian).
3. *Materials used in semiconductor devices*, ed. by C.A. Hogarth. New York, Interscience Publishers, 1965, vii, 243 p.
4. Dmitriev A.V., Zvyagin I.P. Current trends in the physics of thermoelectric materials, *Physics-Uspekhi*, 2010, vol. 53, issue 8, pp. 789-803. DOI: 10.3367/UFNe.0180.201008b.0821.
5. Kalmykov R.M., Karmokov A.M., Molokanova O.O. et al. Termoelektricheskaya dobrotnost' kompozita *PbTe*-uglerodnye nanochastitsy [The thermoelectric figure of merit of the *PbTe*-carbon nanoparticles composite], *Fundamental'nyye issledovaniya* [Fundamental research], 2017, issue 11-1, pp. 76-81. (In Russian).
6. Kalmykov R., Karmokov A., Ansokova Z. The influence of structural and phase changes on the thermoelectric properties of *PbTe* doped with *CdSe*, *Nano Hybrids and Composites*, 2020, vol. 28, pp. 20-25. DOI: 10.4028/www.scientific.net/NHC.28.20.
7. Ryabova L.I., Khokhlov D.R. Terahertz photoconductivity and nontrivial local electronic states in doped lead telluride-based semiconductors, *Physics-Uspekhi*, 2014, vol. 57, issue 10, pp. 959-969. DOI: 10.3367/UFNe.0184.201410b.1033.
8. Chizhikov D.M., Schastliviy S.P. *Tellur i telluridy* [Tellurium and tellurides]. Moscow, Nauka Publ., 1966, 280 p. (In Russian).
9. Raevsky S.D., Zbigli K.R., Kazak G.F., Prunich M.D. Diagramma sostoyaniya sistemy *PbTe*–*CdSe* [*PbTe*–*CdSe* system state diagram], *Neorganicheskiye materialy* [Inorganic materials], 1983, vol. 19, issue 6,

pp. 889-892. (In Russian).

10. Kalmykov R.M., Karmokov A.M. Metodicheskiye osobennosti sinteza poluprovodnikovyykh splavov na osnove tellurida svintsa [Methodological features of the synthesis of semiconductor alloys based on lead telluride], *Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta* [Proceeding of the Kabardino-Balkarian state university], 2016, vol. VI, issue 4, pp. 31-34. (In Russian).

11. Karmokov A.M., Kalmykov R.M. *Sposob polucheniya termoelektricheskogo materiala dlya termoelektricheskikh generatornykh ustroystv na osnove tellurida svintsa* [Method of producing thermoelectric material for thermoelectric generator devices based on lead telluride]. Patent RF, no. 2642890, 2018. (In Russian).

12. Kalmykov R.M., Karmokov A.M. Vliyanie izotermicheskogo otzhiga na elektroprovodnost' i termoEDS *PbTe*, legirovannogo *CdSe* [Influence of isothermal annealing on electrical conductivity and thermoelectric power of *PbTe* doped *CdSe*], *Prikladnaya fizika* [Applied Physics], 2017, vol. 4, pp. 55-59. (In Russian).

13. Kalmykov R.M., Karmokov A.M., Shomakhov Z.V., Karmokova R.Yu. Issledovaniya vliyaniya primesi *CdSe* na temperaturnye zavisimosti termoelektricheskikh svoystv splavov *PbTe* [The research of the effect of *CdSe* impurities on the temperature dependences of the thermoelectric properties of *PbTe* alloys], *Prikladnaya fizika* [Applied Physics], 2020, vol. 3, pp. 52-56. (In Russian).

Original paper

NANOSIZED STRUCTURES IN *PbTe* MATRIX WITH *CdSe* IMPURITIES

R.M. Kalmykov, A.M. Karmokov, Z.V. Shomakhov, A.Kh. Dyshekova

Kabardino-Balkarian State University of H.M. Berbekov, Nalchik, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.187

Abstract: In this work, electron microscopic studies of semiconductor compounds based on *PbTe* with impurities of dispersed *CdSe* phases have been carried out. As shown by the research results, in the initial undoped *PbTe* compound, the content of lead atoms is about 63,8 wt.%, and the tellurium content was 36,2 wt.%, i.e. corresponded to the stoichiometric composition. According to the electron microscope images, these components are evenly distributed over the area. The results of the study also showed that the formed new phases had grain sizes from 90 nm to 2 μ m. The obtained values of the lattice parameter for the lead telluride compound and crystal system are in good agreement with the literature data. The structure of the resulting phases has the same symmetry as the initial undoped *PbTe* compound, a face-centered cubic lattice with the *Fm3m* symmetry class. In the molecules of the newly formed phases, in which the abundances of the elements *Cd* and *Se* prevailed, a change in the crystal lattice syngony was found.

Keywords: lead telluride, cadmium selenide, nanoscale structures, lattice parameter, phase changes.

Калмыков Рустам Мухамедович – к.ф.-м.н., доцент кафедры электроники и цифровых информационных технологий ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Кармоков Ахмед Мацевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры электроники и цифровых информационных технологий ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Шомахов Замир Валериевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры электроники и цифровых информационных технологий ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Дышекова Аминат Хусеновна – к.ф.-м.н., доцент кафедры электроники и цифровых информационных технологий ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Rustam M. Kalmykov – Ph. D., Docent, Electronics and Digital Information Technologies Department, Kabardino-Balkarian State University of H.M. Berbekov

Ahmed M. Karmokov – Dr. Sc., Professor, Electronics and Digital Information Technologies Department, Kabardino-Balkarian State University of H.M. Berbekov

Zamir V. Shomakhov – Ph. D., Docent, Electronics and Digital Information Technologies Department, Kabardino-Balkarian State University of H.M. Berbekov

Aminat Kh. Dyshekova – Ph. D., Docent, Electronics and Digital Information Technologies Department, Kabardino-Balkarian State University of H.M. Berbekov

Поступила в редакцию/received: 05.09.2021; после рецензирования/revised: 14.09.2021; принята/accepted 15.09.2021.