

Тепловое расширение кристаллов $Pb_{1-x}Cd_xTe$

© М.К. Шаров

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

E-mail: Sharov-MK@mail.ru

Поступила в Редакцию 14 июля 2021 г.

В окончательной редакции 3 августа 2021 г.

Принята к публикации 3 августа 2021 г.

Найдены величины периода решетки и линейного коэффициента теплового расширения (α) твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ в зависимости от содержания кадмия и температуры с помощью высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии. Увеличение концентрации кадмия в $Pb_{1-x}Cd_xTe$ на интервале составов $x = 0.02-0.08$ приводит к существенному росту линейного коэффициента теплового расширения. Повышение температуры на интервале $T = 293-673$ К приводит к его падению. Кроме того, рост температуры не влияет на величину α нелегированного $PbTe$ на указанном температурном интервале.

Ключевые слова: теллурид свинца, кадмий, твердые растворы, период решетки, линейный коэффициент теплового расширения.

DOI: 10.21883/FTP.2021.12.51708.9715

1. Введение

Твердые растворы $Pb_{1-x}Cd_xTe$ обладают хорошими термоэлектрическими свойствами, так как высокая и почти постоянная величина коэффициента термоэдс в сочетании с постоянным значением удельной электропроводности на достаточно широком интервале составов, $x = 0.02-0.08$, позволяют воспроизводимо синтезировать кристаллы с заданными свойствами и использовать их в качестве высокоэффективных термоэлектрических материалов [1].

В настоящей работе исследуется зависимость периода решетки и линейного коэффициента теплового расширения от температуры и содержания кадмия в кристаллах твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ с помощью высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии.

Результаты настоящей работы могут быть полезны для подбора коммутационных материалов при конструировании термоэлектрических генераторов на основе $Pb_{1-x}Cd_xTe$.

2. Методика эксперимента

Синтез и выращивание кристаллов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ проводились по методике, описанной в [2], из высокочистых материалов корпорации Sigma-Aldrich: металлического свинца (99.9995%), металлического кадмия (99.999%) и элементарного теллура (99.999%).

Твердые растворы $Pb_{1-x}Cd_xTe$ сохраняют тип кристаллической решетки $PbTe$ [3]. Исследование зависимости периода кристаллической решетки $Pb_{1-x}Cd_xTe$ от состава и температуры осуществлялось с помощью дифрактометра ARL X'TRA, снабженного нагревателем и вакуумной камерой. В дифрактометре применялось фильтрованное CuK_{α} -излучение с фокусировкой по Бреггу–Брентано. Измерения проводились с

шагом 0.01° по 2Θ . Из синтезированных кристаллов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ были приготовлены порошковые препараты для рентгеновского анализа. Межплоскостные расстояния рассчитывались по центрам тяжести рефлексов, а период кристаллической решетки рассчитывался с помощью экстраполяционной функции Нельсона–Райли [4] с учетом всех рефлексов дифрактограммы. Величина случайной ошибки параметра решетки оценивалась как погрешность линейной аппроксимации экстраполяционной функции. Кроме того, учитывалась поправка на расширение держателя образца при нагревании.

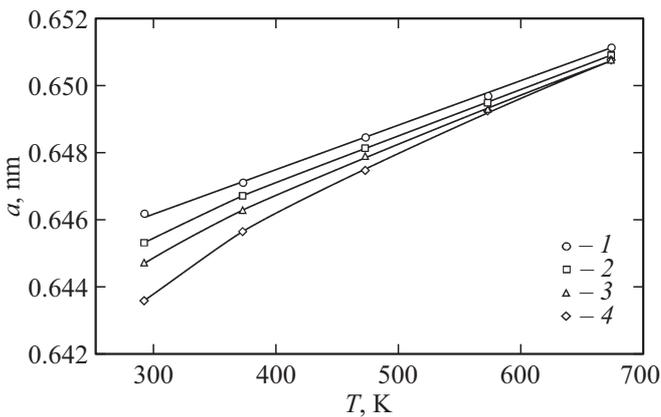
Линейный коэффициент теплового расширения α определялся как изменение периода кубической кристаллической решетки $a_T - a_0$ на соответствующем температурном интервале $T - T_0$ [5]:

$$\alpha = \frac{1}{a_0} \cdot \frac{a_T - a_0}{T - T_0}. \quad (1)$$

3. Экспериментальные результаты

По данным работ [2,6], растворимость кадмия в $Pb_{1-x}Cd_xTe$ при используемой в настоящей работе температуре отжига (943 К) с последующей закалкой соответствует $x = 0.08$. В настоящей работе исследована величина периода решетки твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ с содержанием кадмия $x = 0, 0.02, 0.04, 0.08$ при температурах $T = 293, 373, 473, 573, 673$ К. Заметная летучесть компонентов данных материалов (особенно кадмия) ограничивает их использование при более высоких температурах.

На рисунке показана зависимость периода решетки твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ различного состава от температуры. Погрешность определения периода решетки была в пределах $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ нм. Из рисунка видно, что



Температурная зависимость периода решетки твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ при различном содержании кадмия, x : 1 — 0, 2 — 0.02, 3 — 0.04, 4 — 0.08.

у твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ при нагревании происходит рост периода решетки, в то же время увеличение содержания кадмия, напротив, ведет к его уменьшению. Эти две противоположные тенденции приводят к тому, что для твердых растворов с высоким содержанием кадмия и при высокой температуре периоды решеток почти постоянны и близки к величине периода решетки нелегированного $PbTe$.

Интересно отметить, что для нелегированного $PbTe$ зависимость периода решетки от температуры имеет линейный вид, но по мере увеличения содержания кадмия эта зависимость становится все более нелинейной, особенно при температурах 293–373 К.

В таблице показаны значения линейного коэффициента теплового расширения твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ в зависимости от состава и температуры, рассчитанные по формуле (1). В качестве исходного значения линейных размеров a_0 использовались величины периода решетки при температуре $T_0 = 293$ К.

Поскольку период решетки нелегированного $PbTe$ практически линейно возрастает в исследованном интервале температур, то ему соответствует постоянное значение линейного коэффициента теплового расширения. По мере увеличения содержания кадмия в $Pb_{1-x}Cd_xTe$ линейный коэффициент теплового расширения существенно возрастает, а нагревание приводит к обратной тенденции.

Линейный коэффициент теплового расширения твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ в зависимости от состава и температуры ($\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$)

T, K	Содержание кадмия, x			
	0	0.02	0.04	0.08
373	20.05	26.56	30.14	40.05
473		24.18	27.21	33.38
573		22.94	25.18	31.35
673		22.67	24.55	29.19

4. Заключение

Нелегированный $PbTe$ имеет постоянное значение линейного коэффициента теплового расширения при температурах 293–673 К. По мере увеличения содержания кадмия в $Pb_{1-x}Cd_xTe$ линейный коэффициент теплового расширения возрастает, а нагревание приводит к его уменьшению.

Благодарности

Автор выражает благодарность сотруднику ЦКПНО ВГУ С.В. Канькину за проведение измерений образцов на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М.К. Шаров. Перспективные матер., **2**, 17 (2011).
- [2] М.К. Шаров. Журн. неорг. химии, **55** (7), 1190 (2010).
- [3] М.К. Шаров. Вестн. Воронеж. гос. ун-та, **1**, 65 (2011).
- [4] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электронно-оптический анализ (М., МИСИС, 1994).
- [5] С.И. Новикова, Н.Х. Абрикосов. ФТТ, **5** (7), 1913 (1963).
- [6] A.J. Rosenberg, R. Grierson, J.C. Woolley, P. Nicolic. Trans. Met. Soc. AIME, **230** (2), 342 (1964).

Редактор Г.А. Оганесян

Thermal expansion of $Pb_{1-x}Cd_xTe$ crystals

M.K. Sharov

Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

Abstract The values of the lattice period and the linear coefficient of thermal expansion (α) of $Pb_{1-x}Cd_xTe$ solid solutions are determined depending on the cadmium content and temperature using high-temperature X-ray diffractometry. An increase in the concentration of cadmium in $Pb_{1-x}Cd_xTe$ in the range $x = 0.02-0.08$ leads to a significant increase in the linear coefficient of thermal expansion. A change in temperature range $T = 293-673$ K leads to decrease in the linear coefficient of thermal expansion. Besides, an increase in temperature does not affect the value α of the undoped $PbTe$ in the indicated temperature range.