

## ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ У СПОЛУКАХ GeTe, Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te, Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te

Методом ємнісної дилатометрії проведено експериментальні дослідження теплового розширення напівпровідникових сполук GeTe, Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te, Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te в області температур від 77 до 400 К. Визначено температури Кюрі фазових переходів досліджуваних сполук і їх твердих розчинів, приведено кількісну оцінку зміни коефіцієнту лінійного розширення сполук у залежності від їх фазового стану і стехіометричного складу.

Capacity dilatometry method was applied to investigate lineary expansion semiconductor compaunds GeTe, Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te, Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te at the temperature region from 77 to 400 K. Kuri temperature of the fase transmission compaunds and them solid solutions was determined, quantitative dependents of the change lineary expansion coefficient from the compaunds fase condition and stehiometry composition are show.

Як відомо [1-4], бінарні напівпровідникові сполуки типу A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>-GeTe, PbTe, SnTe, а також тверді розчини на їх основі в залежності від температури і тиску можуть знаходитись у різних структурних модифікаціях. При цьому вони характеризуються різними теплофізичними параметрами (питомими теплоємностями, коефіцієнтами лінійного розширення, коефіцієнтами Грюнайзена та ін.) і певними значеннями температури фазового переходу з однієї структурної модифікації до іншої.

В сполуках GeTe за типом кристалічної ґратки розрізняють три модифікації: α-GeTe з ґраткою типу As; β-GeTe з ґраткою типу NaCl і γ-GeTe з ґраткою типу SnS, які утворюються при його кристалізації. Сегнетоелектричний фазовий перехід α-GeTe ⇌ β-GeTe в залежності від стехіометричного складу може відбуватися при T=390°C у сплавах, збагачених телуrom і при T=460°C - збагачених германієм [2,3].

Слід чекати, що у потрійних твердих розчинах Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te фазові переходи з ромбоєдричної ґратки типу α-GeTe у гранецентровану кубічну зі зміною складу сплаву повинні відбуватися в області кімнатних температур. Причому є дані [2], що система GeTe-SnTe утворює твердий розчин, температура Кюрі якого майже лінійно зменшується із лінійним збільшенням вмісту олова в сплаві.

В системі Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te при дослідженні діелек-

тричної проникливості спостерігали фазові переходи з кубічної модифікації в ромбоєдричну при кімнатних температурах: для Pb<sub>0,2</sub>Ge<sub>0,18</sub>Te - при T=300 К, а для x<0,18 при T<300 К [2,3].

Методом ємнісної дилатометрії [5] проведено дослідження теплового розширення напівпровідникових сполук GeTe, Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te, Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te в області температур від 77 К до 400 К. Для визначення температури можливих фазових переходів використовували експериментальні залежності зміни лінійних розмірів досліджуваних зразків від температури Δl=f(T). Температура фазового переходу визначалась як точка зміни коефіцієнта лінійного розширення зразка α=Δl/(lΔT). Вважалось, що при відсутності фазового переходу середнє значення α залишається постійним у певному інтервалі зміни температури зразка.

Як встановлено з експериментальних вимірів для GeTe в області кімнатних і дещо вищих температур α=(16,2±0,5)·10<sup>-6</sup> 1/К і мало залежить від температури. Це свідчить про відсутність фазових переходів у системі в досліджуваному інтервалі температур.

У системі Pb<sub>0,99</sub>Ge<sub>0,01</sub>Te у залежності Δl=f(T) можна виділити три ділянки: а) при температурах T<-110°C, де α=(9,1±0,5)·10<sup>-6</sup> 1/К; б) при (-100°C)<T<(+25°C), де α=(35,1±0,5)·10<sup>-6</sup> 1/К; в) при T>+30°C, де α=(16,7±0,5)·10<sup>-6</sup> 1/К. В даному випадку можна говорити про можливість

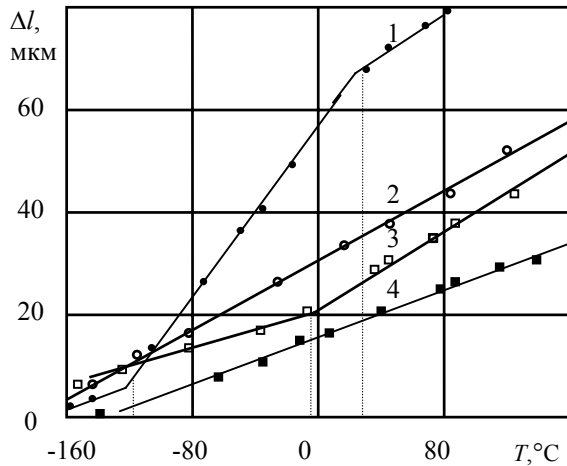


Рис.1. Температурні залежності  $\Delta l=f(T)$  для твердих розчинів:  $Pb_{0,99}Ge_{0,01}Te$ , ( $l=13,5$  мм) (крива 1),  $GeTe$  ( $l=11,5$  мм) (2),  $Sn_{0,8}Ge_{0,2}Te$  ( $l=11,5$  мм) (3), і  $Sn_{0,3}Ge_{0,7}Te$  ( $l=11,85$  мм) (4).

фазових переходів в такій системі в області низьких ( $T_k = -107 \pm 2^\circ C$ ) і кімнатних ( $T_k = 28 \pm 2^\circ C$ ) температур. Розраховані значення  $\alpha$  для низьких і високих температур з достатньою степінню точності узгоджуються з відомими значенням для системи  $PbTe-GeTe$  [3]. Проте, для підтвердження одержаних результатів потрібно провести рентгеноструктурний аналіз досліджуваних зразків.

Тверді розчини типу  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  досліджувались у стехіометричних складах:  $Sn_{0,8}Ge_{0,2}Te$  і  $Sn_{0,3}Ge_{0,7}Te$ . На основі експериментальних вимірів встановлено, що у твердих розчинах збагачених оловом, дійсно проявляються дві фази - одна в області низьких температур  $T < -50^\circ C$  з  $\alpha = (7,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$  1/K і друга в області температур  $+30 < T < 80^\circ C$  з  $\alpha = (13,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$  1/K. Збільшення концентрації Ge в даних твердих розчинах від  $x=0,2$  до  $x=0,7$  приводить до зростання коефіцієнта лінійного розширення до значення  $\alpha = (9,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$  1/K в області кімнатних температур. Температура фазового переходу при цьому можливо зсувається з області нульових температур до значень  $T_k > 120^\circ C$ . В деяких зразках при температурах дещо вище кімнатних спостерігається фаза з  $\alpha = (16,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$  1/K, що корелює зі значенням  $\alpha$ , визначеним для бінарної сполуки  $GeTe$ , яке після термоцикування зникає і  $\alpha$  зменшується до  $\alpha = (13,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$  1/K. Даний факт можна пояснити певною неоднорідністю кристалічної структури дослід-

жуваних зразків. Одержані результати узгоджуються з даними інших авторів [2,3].

Таким чином, результати проведеної роботи показують що:

1. Методика ємнісної дилатометрії може бути успішно застосована для дослідження фазових переходів і теплофізичних характеристик напівпровідникових сполук типу  $A^4B^6$  і потрійних сплавів на їх основі.

2. В  $GeTe$  в області температур  $300-400$  K коефіцієнт лінійного розширення  $\alpha \approx (16,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$  1/K.

3. В твердому розчині  $Pb_{0,99}Ge_{0,1}Te$  спостерігаються фазові переходи при  $T_k = (-107 \pm 2)^\circ C$  і  $T_k = (28 \pm 2)^\circ C$ ; в області  $T < -110^\circ C$  основною є фаза із  $\alpha = (9,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$  1/K, при  $(-100) < T < (+25)^\circ C$ ,  $\alpha = (35,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$  1/K, а при  $T > 30^\circ C$   $\alpha = (16,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$  1/K.

4. В твердих розчинах  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  чітко виражені дві фази в області низьких температур ( $T < -50^\circ C$ ) і області  $+30 < T < 80^\circ C$ . Із зростанням вмісту Ge в твердому розчині  $SnTe-GeTe$  температура фазового переходу зростає.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kawamura H. Structural Phase Transition in Crystals of  $SnTe$  // Lect. Notes Phys.-1980. - 133. - P.470.
2. Гавалешко Н.П., Горлей П.Н., Шендеровский В.А. Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства. - Киев: Наук. думка, 1984.
3. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. - М.: Наука, 1972.
4. Mironov O.A., Makarovskii O.N., Nashchecina O.N., Shpakovskaya L.P., Litvinov V.I., Oszwaldowski M., Berus T.  $SnTe$  Phase Transition in Strained Superlattices  $PbTe/SnTe$  // Acta Phys. Pol. A. - 1995. - 88, №5. - P. 853-856.
5. Брайловський В.В., Ткаченко О.Т., Фуштей Н.М., Шеляг О.Р. Измерение механических перемещений реальным емкостным датчиком // Измерительная техника. - 1988. - №4. - С.48-51.