

УДК 621.315.5:53

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. А. КОРЖУЕВ, Н. Х. АБРИКОСОВ, Л. Е. ШЕЛИМОВА

**ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ТЕРМО-Э. Д. С. ТЕЛЛУРИДА
ГЕРМАНИЯ В РАЙОНЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА**

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 2 X 1974)

Теллурид германия кристаллизуется с отклонением от стехиометрии и имеет область гомогенности ~1 ат.%, лежащую целиком на стороне избытка теллура относительно стехиометрического состава. Электрические свойства теллурида германия сильно изменяются в зависимости от состава сплава в пределах его области гомогенности.

Температурная зависимость термо-э.д.с. (α) и удельного электросопротивления (ρ) теллурида германия в интервале 4,2—900° К измерялась в работах (1-3). Однако поведение α и ρ в районе полиморфного $3m \leftrightarrow m\bar{3}m$ -фазового перехода, происходящего в теллуриде германия при $T_c \sim 700^\circ$ К, специально не исследовалось. Между тем именно эта область температур представляет наибольший интерес, поскольку особые физические свойства теллурида германия невозможно понять вне связи с указанным фазовым переходом. Недавно (4) в районе T_c была обнаружена скачкообразная аномалия $\rho(T)$ и получены предварительные результаты, касающиеся зависимости наблюдаемой аномалии от состава сплавов. В настоящей работе проведено систематическое изучение поведения α и ρ в районе T_c в зависимости от состава поликристаллических сплавов теллурида германия.

Сплавы теллурида германия с содержанием 50,0—51,3 ат.% Те получались методом амбульного синтеза из компонентов при 1120° К. Использовался Ge марки ГЭС 40/3,0 и Те — о.ч. с содержанием основного вещества >99,999%. Полученные сплавы отжигались ниже T_c , при 610° К, в течение 3200 час. Измерения α и ρ производились в термостате с точностью стабилизации температуры 0,1° К. Термо-э.д.с. измерялась по методу Айвори (5) с точностью 4% ($\Delta T_{изм} \sim 0,3-0,4^\circ$ К), а электросопротивление — потенциометром переменного тока Р 56/2 с точностью 3%. Был исследован ряд сплавов различного состава (табл. 1).

Таблица 1

Состав сплава, ат.% Те	50,0	50,1	50,3	50,4	50,5	50,6	50,8	51,0	51,1	51,3
Концентрация носителей, $P \cdot 10^{21}$ (см ⁻³), при 77° К	0,7	0,8	1,1	1,2	1,2	1,4	1,3	1,5	1,8	1,9
Температура перехода T_c , °К	700	700	663	648	633	626	627	629	639	640

Температурные зависимости α и ρ некоторых наиболее характерных сплавов представлены на рис. 1 и 2. Все исследованные сплавы четко разбиваются на 3 группы: 50,0—50,4 ат.% Те — I; 50,5—51,0 ат.% Те — II; 51,1—51,3 ат.% Те — III. Такое разделение сделано на основании различий в воспроизводимости результатов измерений, в температуре и кинетике фазовых превращений, а также в характере температурных зависимостей α и ρ . Представленные значения α и ρ соответствуют равновесным состояниям образцов, достигаемых изотермической выдержкой. Достижение равновесного состояния контролировалось путем измерения электросопротивления в зависимости от времени выдержки. Для достижения равновесия в

образце в районе T_c требовалось 1,5—2 часа (группы I и III) или 20—30 мин. (группа II).

На зависимостях $\alpha(T)$ и $\rho(T)$ в районе T_c для всех сплавов наблюдались определенные аномалии и связанные с ними гистерезисные явления. Для всех сплавов отмечена корреляция в поведении $\alpha(T)$ и $\rho(T)$, свойственная теллуриду германия^(1, 2). Эта же корреляция сохраняется и в районе T_c . При $T < T_c$ $\alpha(T)$ и $\rho(T)$ возрастают по закону $T^{3/2}$ (сплавы 50,0 и 50,1 ат. % Te), переходящему постепенно в линейный закон для образцов с

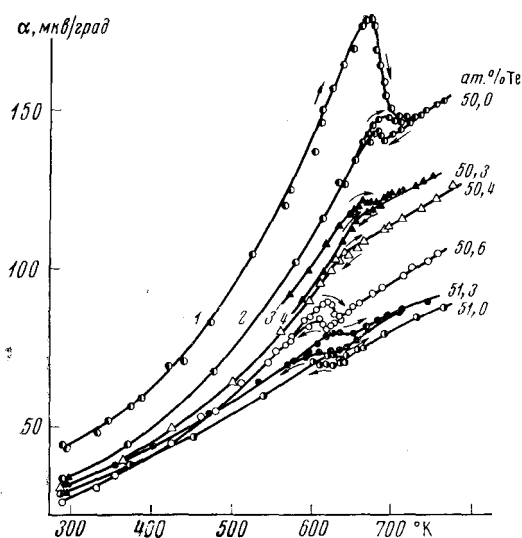


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости термо-э.д.с. α сплавов теллурида германия с различным содержанием теллура. (Цифры на кривых здесь и на рис. 2 показывают содержание Te в ат. %). 1, 3 — соответствуют первым проходам образцов через T_c , 2, 4 — соответствуют последующим проходам образцов через T_c .

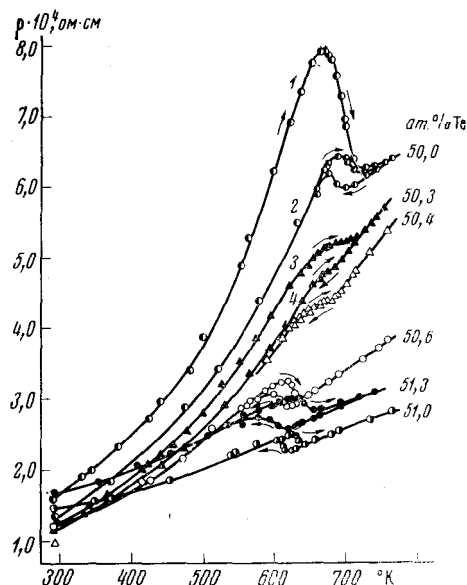


Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления сплавов теллурида германия с различным содержанием теллура

большим содержанием теллура. При $T \sim T_c$ $\alpha(T)$ и $\rho(T)$ уменьшаются по величине или имеют точки перегиба (образцы 50,3 и 50,4 ат. % Te), а затем возрастают по закону, близкому к линейному.

При этом для сплавов группы I замечено следующее явление: величины скачков α и ρ в районе T_c , а также низкотемпературные значения α и ρ существенно различны для первого прохода образца через T_c (кривые 1 и 3, сплавы 50,0 и 50,3 ат. % Te) и последующих проходов (кривые 2 и 4). Кривые 1 и 2, 3 и 4 связаны пропорциональной зависимостью. Уменьшение значений α и ρ после первого прохода через T_c для сплавов 50,0; 50,1; 50,3 и 50,4 ат. % Te составляло 20; 14; 10 и 2% соответственно. При этом в высокотемпературной фазе значения α и ρ при различных проходах через T_c совпадали. При проведении измерений без перехода в высокотемпературную фазу уменьшения низкотемпературных значений α и ρ не наблюдалось.

Для сплавов группы II кривые $\alpha(T)$ и $\rho(T)$ полностью воспроизводимы при многократных проходах через T_c . Для сплавов группы III замечено некоторое несовпадение значений α и ρ при нагреве и охлаждении в высокотемпературной фазе.

Температура фазового перехода T_c определялась по ниспадающему участку на зависимостях $\alpha(T)$ и $\rho(T)$, а для сплавов 50,3 и 50,4 ат. % Te по точкам перегиба на аналогичных зависимостях (табл. 1). При много-

кратных проходах через фазовый переход T_c всех исследованных сплавов, кроме сплава 50,3 ат. % Те, не изменялась. Для сплава 50,3 ат. % Те замечено уменьшение T_c на 16°K по сравнению с T_c при первом проходе.

Полученные результаты можно объяснить, исходя из диаграммы состояния системы Ge—Te вблизи соединения GeTe (⁶). Для GeTe характерно несовпадение границ областей гомогенности высокотемпературной (50,3—51,1 ат. % Те) и низкотемпературной (50,2—50,9 ат. % Те) модификаций. Сплавы 50,0 и 50,1 ат. % Те лежат за пределами границ областей гомогенности со стороны германия как низко-, так и высокотемпературных модификаций и содержат две фазы — теллурид германия ($\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$) и германий. Так как положение границы области гомогенности изменяется при переходе через T_c , то в процессе измерений наблюдались явления, связанные с выделением и растворением германия в теллуриде германия. При нагреве сплава выше T_c происходит выделение дополнительного количества германия, что приводит к уменьшению α и ρ . Обратный процесс, связанный с растворением германия в решетке теллурида германия, при $T < T_c$ ведет к увеличению α и ρ . Описанные процессы различны по кинетике. Распад пересыщенного твердого раствора германия в теллуриде германия при переходе из низкотемпературной в высокотемпературную фазу происходит сравнительно быстро и успевает пройти в процессе измерений. Процесс растворения германия при обратном переходе происходит значительно медленнее.

Вследствие этого кривые 2 и 4 (рис. 1 и 2), полученные при охлаждении, идут ниже кривых 1 и 3, полученных при первом нагреве, так как кривые 2 и 4 отвечают составу теллурида германия, соответствующему высокотемпературному состоянию. Метастабильное состояние, полученное в результате охлаждения сплавов составов 50,0 и 50,1 ат. % Те, сохраняется при 300°K в течение длительного времени. За две недели контроля не было обнаружено заметного изменения α и ρ сплавов. Кривую 1 удалось воспроизвести после отжига образца при 660°K в течение 20 час.

Различие значений α для кривых 1 и 2, взятых при одной и той же температуре $T < T_c$, позволяет, учитывая зависимость α от состава, оценить изменение положения границы области гомогенности теллурида германия при переходе через T_c . Для данной термической обработки сплавов и описанного выше режима измерений при переходе от низкотемпературной к высокотемпературной фазе был получен сдвиг границы области гомогенности в сторону большего содержания теллура на 0,17 и $0,09 \pm 0,02$ ат. % Те для сплавов с содержанием 50,0 и 50,1 ат. % Те соответственно. Кинетика выделения германия для этих двух сплавов, по-видимому, различна и зависит от количества германия во второй фазе. Для сплава с содержанием 50,3 ат. % Те, лежащего в однофазной области при температурах ниже T_c и в двухфазной области при $T > T_c$, сдвиг границы составил $0,07 \pm 0,02$ ат. % Те. В сплаве 50,4 ат. % Те выделение избыточного германия практически не наблюдалось. Этот сплав является переходным к сплавам группы II, которые лежат в пределах области гомогенности теллурида германия во всем исследованном интервале температур. Поэтому полиморфный фазовый переход в этих сплавах не сопровождается выделением или поглощением компонентов. Это дает хорошую воспроизводимость кривых $\alpha = f(T)$ и $\rho = f(T)$ при многократных проходах через T_c .

Сплавы группы III лежат по составу за пределами области гомогенности со стороны теллура при $T < T_c$ и гомогенны при $T > T_c$. В случае этих сплавов переход из низкотемпературной фазы в высокотемпературную сопровождается растворением в решетке избыточного теллура. Для образца 51,3 ат. % Те из зависимостей α от состава был получен сдвиг границы области гомогенности, насыщенной теллуrom, на $0,2 \pm 0,1$ ат. % Те в сторону большего содержания теллура. Переход от высокотемпературной фазы к низкотемпературной сопровождается распадом пересыщенного раствора теллура в теллуриде германия и выпадением теллура во вторую фазу. В ре-

зультате растворения теллура при переходе из низкотемпературной фазы в высокотемпературную наблюдалось некоторое замедление роста α и ρ при повышении температуры ($T > T_c$). Выделение теллура во вторую фазу при охлаждении приводило к увеличению температурного гистерезиса по сравнению с образцами, лежащими в однофазной области.

Полученные для теллурида германия зависимости $\alpha = f(T)$ и $\rho = f(T)$ (рис. 1 и 2) аналогичны поведению α и ρ ряда веществ с ферромагнитными, антиферромагнитными фазовыми переходами и фазовыми переходами типа порядок — беспорядок⁽⁷⁾. Уменьшение значений α и ρ в районе T_c связано, по-видимому, с исчезновением выше T_c энергетической щели в электронном спектре теллурида германия. Предположение о наличии в теллуриде германия перехода полупроводник — полуметалл уже обсуждалось теоретически⁽⁸⁾. Форма аномалий α и ρ в районе T_c , полученная для сплавов группы II, косвенно подтверждает это предположение. Для сплавов группы I (50,0 и 50,1 ат. % Те) большая величина скачков α и ρ , наблюдаемая при первом проходе через T_c , объясняется наложением на процесс полиморфного фазового перехода процесса выделения избыточного германия. В сплавах группы III (51,1 и 51,3 ат. % Те) увеличение величин скачков α и ρ в районе T_c за счет изменения фазового состава образцов выражено не столь ярко, вследствие более слабой зависимости α и ρ от состава в этой группе⁽²⁾.

Особое место среди исследованных сплавов занимают сплавы 50,3 и 50,4 ат. % Те, для которых скачки α и ρ в районе T_c не наблюдаются. Из-за достаточно сильной зависимости T_c от состава в этом диапазоне составов (~20 град/0,1 ат. % Те) фазовые переходы в сплавах 50,3 и 50,4 ат. % Те являются, по-видимому, размытыми. Именно для размытых фазовых переходов характерно кажущееся отсутствие петли температурного гистерезиса в районе T_c , наблюдаемое для сплавов, содержащих 50,3 и 50,4 ат. % Те.

Таким образом, в настоящей работе показано, что в сплавах теллурида германия, содержащих менее 50,4 ат. % Те и более 51,0 ат. % Те фазовые переходы являются сложными. Полиморфный фазовый переход типа смещения сопровождается выделением из решетки теллурида германия атомов германия или теллура. Выделение компонентов существенно изменяет электрические свойства сплавов при прохождении через T_c . Для сплавов, содержащих 50,5—51,0 ат. % Те, характерна чистота наблюдаемого фазового превращения, неосложненного выделением компонентов.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 IX 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. C. Miller, In: R. R. Heikes, R. W. Ure, Thermoelectricity: Science and Engineering, N. Y.—London, 1961, p. 434. ² Н. В. Коломоец, Е. Я. Лев, Л. М. Сысоева, ФТТ, т. 6, № 3, 706 (1964). ³ А. А. Андреев, Л. М. Сысоева, Е. Я. Лев, ФТТ, т. 7, № 8, 2558 (1965). ⁴ С. И. Новикова, Л. Е. Шелимова и др., ФТТ, т. 15, № 11, 3407 (1973). ⁵ J. E. Ivory, Rev. Sci. Instrum., v. 33, № 9, 992 (1962). ⁶ Л. Е. Шелимова, Н. Х. Абрикосов, В. В. Жданова, ЖРХ, т. 10, № 5, 1200 (1965). ⁷ J. Sueraki, H. Mori, Progr. Theor. Phys., v. 41, № 5, 1177 (1969). ⁸ Б. А. Волков, Ю. В. Конаев, ЖЭТФ, т. 64, № 6, 2184 (1973).