

# Низкотемпературная решеточная нестабильность SnTe

О. Н. Нащекина<sup>1</sup>, А. П. Исакина<sup>2</sup>, А. И. Прохвятилов<sup>2</sup>,  
Е. И. Рогачева<sup>1</sup>, А. И. Федоренко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Харьковский государственный политехнический университет,  
Украина, 310002, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21  
E-mail: nashon@kpi.kharkov.ua

<sup>2</sup> Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,  
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47  
E-mail: isakina@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 3 июля 1998 г., после переработки 3 декабря 1998 г.

При нагреве в интервале 80–290 К получены температурные зависимости параметра элементарной ячейки  $a(T)$  теллурида олова с различной степенью отклонения от стехиометрии. Для образца стехиометрического состава (50 ат. % Te) на зависимости  $a(T)$  в области 90–100 К обнаружена аномалия, по-видимому, соответствующая известному сегнетоэлектрическому фазовому переходу (ФП). При 50,4 ат. % Te в интервалах 135–150 К и 200–215 К наблюдаются резко выраженные скачки параметра ( $\Delta a/a \approx 0,015$ ), отвечающие отрицательному коэффициенту теплового расширения. При дальнейшем увеличении степени отклонения от стехиометрии (50,8 ат. % Te) указанные эффекты менее выражены. Неустойчивость кристаллической решетки в определенных температурных интервалах связывается с фазовыми переходами в подсистеме собственных дефектов — нестехиометрических вакансий, — обусловленными их перераспределением по катионной подрешетке при изменении температуры и состава. Выясняется роль релаксационных явлений в процессе перестройки дефектной подсистемы кристалла.

При нагріванні в інтервалі 80–290 К одержано температурні залежності параметра елементарної ґратки  $a(T)$  телуриду олова з різною мірою відхилення від стехіометрії. Для зразка стехіометричного складу (50 ат. % Te) на залежності  $a(T)$  в області 90–100 К виявлено аномалію, яка, скоріше за все, відповідає певному сегнетоелектричному фазовому переходу (ФП). При 50,4 ат. % Te в інтервалах 135–150 К та 200–215 К виявлено різко позначені стрибки параметра ( $\Delta a/a \approx 0,015$ ), які відповідають від'ємному коефіцієнту теплового розширення. При подальшому збільшенні міри відхилення від стехіометрії (50,8 ат. % Te) вказані ефекти менш позначені. Нестійкість кристалічної ґратки в певних температурних інтервалах пов'язується з фазовими переходами в підсистемі власних дефектів — нестехіометричних вакансій, — обумовленими їх перерозподілом по катіонній підґратці при змінній температурі і складу. З'ясовується роль релаксаційних явищ в процесі перебудови дефектної підсистеми кристалла.

PACS: 61.68.+n, 64.70.Kb

## Введение

Значительное отклонение от стехиометрии в полупроводниковом соединении SnTe, имеющем широкую ( $\approx 1$  ат. %) область гомогенности, расположенную со стороны избытка теллура, определяет высокую концентрацию в этом соединении собственных дефектов (в основном — катионных вакансий) и носителей заряда  $p$ -типа ( $p_{77} = 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) [1–3]. В пределах области гомогенности SnTe параметр элементарной ячейки

$a$  линейно уменьшается при увеличении концентрации Te [1–3]. Известно, что при температуре  $T_c$ , близкой к 100 К, SnTe претерпевает сегнетоэлектрический фазовый переход (СФП) типа смещения от кубической структуры типа NaCl к ромбоэдрической  $A7$ -структуре [4–6]. Установлено, что  $T_c$  уменьшается при увеличении концентрации носителей заряда и при  $p_{77} = (7-10) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  СФП не наблюдается [7–11]. В некоторых работах [12–14] указывается существ-

венно более высокая  $T_c$  (160 К [12], 140–145 К [13,14]). Ряд авторов [8,12,13] предполагают наличие в SnTe по крайней мере двух фазовых переходов (ФП). Рассматривается возможность последовательных по температуре структурных ФП в SnTe — из кубической в ромбоэдрическую фазу и из ромбоэдрической в ромбическую [12]. Структурная неустойчивость SnTe, как и других полупроводников IV–VI групп, обычно связывается со смягчением поперечной оптической моды с нулевым импульсом в результате межзонного электрон-фононного взаимодействия [15,16]. При этом предполагается, что в результате взаимодействия электронов двух соседних зон (заполненной и пустой) с одним из оптических колебаний происходит «перемешивание» зон, приводящее к ангармонизму и нестабильности «перемешивающего» оптического колебания и, соответственно, к ФП. В соединениях такого типа допускается существование двух смягчающихся взаимодействующих нормальных фононных мод, определяющих присутствие нескольких ФП [17]. Высказываются предположения, что в механизме структурных превращений при ФП играет роль не только электронная подсистема, но и собственные дефекты кристаллической решетки. Авторы [18] при исследовании ЯМР на температурных зависимостях резонансных полей ядер  $^{119}\text{Sn}$  обнаружили ступеньки при  $T_n = 376/n$ , где  $n = 1-6$ . Эти аномалии не описываются моделью смягчения фононного спектра в результате электрон-фононного взаимодействия, и авторы [18] высказали предположение о связи наблюдаемых явлений с движением дефектов кристаллической решетки, влияющим на локальное распределение электронной плотности при изменении температуры. Это подтверждается долговременным характером неустойчивости и гистерезисными явлениями, наблюдаемыми в эксперименте. Однако физическая природа обнаруженных в [18] высокотемпературных переходов не выяснена. Авторы [19] указывали на множественность температурных аномалий в соединениях IV–VI групп и в других узкозонных материалах, связывая их с нестехиометрией, особенностями зонной структуры соединений и другими факторами.

Если увеличение степени отклонения от стехиометрии, с одной стороны, приводит к снижению  $T_c$  или к исчезновению СФП, то, с другой стороны, увеличение концентрации дефектов нестехиометрии — заряженных катионных вакансий — с неизбежностью должно привести к взаимодействию между ними (кулоновскому, деформационному и т. д.). В результате по мере удаления от

стехиометрического состава возрастает вероятность возникновения процессов перестройки дефектной подсистемы, приводящих при достаточно низких температурах или к распаду гомогенной фазы на смесь фаз с различной стехиометрией, или к появлению порядка в размещении дефектов. Возможен ближний порядок, когда образуются упорядоченные области (кластеры), состав которых несколько отличается от среднего состава кристалла. Регулярное распределение дефектов может распространиться на весь кристалл (дальний порядок), приводя к образованию сверхструктуры, существующей в определенном интервале температур и концентраций. Наконец, при значительной концентрации дефектов нестехиометрии возможно снятие избытка точечных дефектов за счет частичной перестройки решетки в результате кристаллографического сдвига [20]. Сказанное указывает на возможность существования в SnTe фазовых переходов, обусловленных перераспределением дефектов нестехиометрии.

В задачу настоящей работы входило исследование температурных зависимостей параметра элементарной ячейки SnTe с различной степенью отклонений от стехиометрии.

#### Материалы и методы исследования

Составы исследованных образцов отвечали содержанию теллура 50; 50,4 и 50,8 ат. %, что соответствовало концентрации дырок  $p_{77} = 1,7 \cdot 10^{20}$ ;  $8 \cdot 10^{20}$  и  $1,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  (образцы 1, 2 и 3 соответственно). Синтез образцов проводили в вакуумированных до  $10^{-2}$  Па кварцевых ампулах при 1200 К в течение 5–6 ч с применением вибрационного перемешивания расплава. Далее осуществлялся гомогенизирующий отжиг при  $T = 820$  К в течение 200 ч и последующее охлаждение в выключенной печи (со скоростью  $\sim 1$  град/мин). При указанной термообработке область гомогенности SnTe находится в пределах 50,1–50,8 ат. % Te [2,3]. Измерение параметров элементарной ячейки  $a$  проведено в интервале температур 80–290 К на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, оснащенный специальным гелиевым криостатом. Для этих исследований исходные крупнокристаллические слитки измельчали в порошок и отжигали в вакууме при 500 К в течение 2 ч. При съемке рентгенограмм температура образцов стабилизировалась в каждой точке с точностью  $\pm 0,05$  К. Погрешность определения  $a$  не превышала 0,02 %. Полученные при комнатной температуре значения  $a$  образцов 1–3 соответствовали литературным данным [2,3].

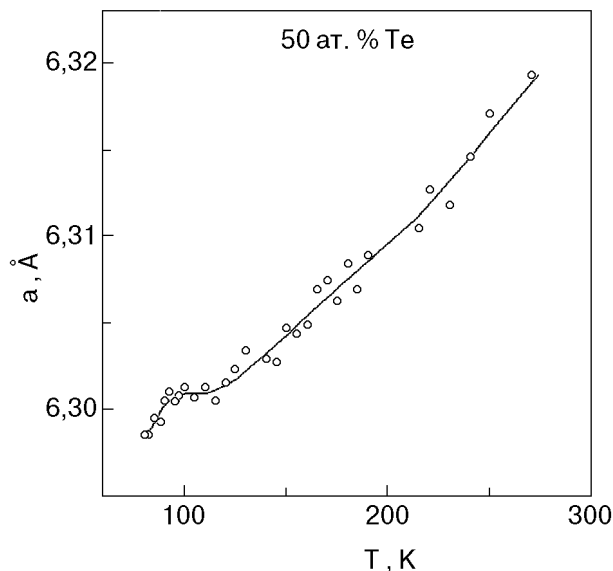


Рис. 1. Температурная зависимость параметра решетки  $a$  теллурида олова SnTe стехиометрического состава (50 ат. % Te).

### Экспериментальные результаты

На рис. 1, 2 приведены температурные зависимости параметра решетки  $a$  для образцов 1–3. Для образца 1 в области 90–100 К видна аномалия, которую естественно связать с известным СФП. Оценка характера изменения коэффициента теплового расширения (КТР) в указанном температурном интервале с использованием метода графического дифференцирования показывает, что перегиб на кривой  $a(T)$  соответствует аномалии  $\lambda$ -типа на зависимости КТР от температуры, характерной для ФП второго рода. Это согласуется с результатами работы [25], в которой КТР определялся дилатометрическим методом.

На зависимости  $a(T)$  образца 2 в интервалах 135–150 К и 200–215 К отмечаются два отчетливо выраженных аномальных участка уменьшения  $a$  с ростом температуры, соответствующие отрицательному коэффициенту теплового расширения. Величины скачков  $a$  на этих участках значительны, составляя  $\sim 0,01$  Å в обоих случаях, т. е.  $\sim 1,5$  %. Отметим также, что значение  $a$  при 80 К для образца 2 практически совпадает со значением  $a$  для образца 1 стехиометрического состава, а в области аномалий даже превышает его. При  $T > 215$  К величины  $a(T)$  для образца 1 (рис. 1) больше, чем для образца 2 (рис. 2), что соответствует обычно наблюдаемому характеру изменения  $a$  в пределах области гомогенности SnTe при комнатной температуре [1–3].

Для образца 3 аномалия в температурном интервале 135–150 К выражена слабее, а вместо отчетливой аномалии вблизи 200 К наблюдается

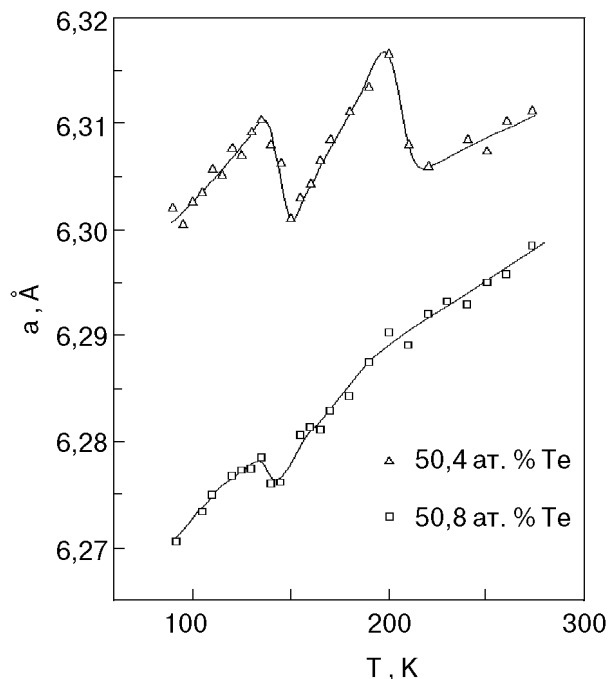


Рис. 2. Параметр решетки теллурида олова  $a$  в образцах нестехиометрического состава (концентрация теллура 50,4 и 50,8 ат. %) как функция температуры.

изгиб, после которого скорость изменения  $a$  с температурой становится постоянной.

Таким образом, эффекты решеточной неустойчивости, сопровождающиеся переходом КТР в область отрицательных значений, наиболее отчетливо проявляются в образце 2.

### Обсуждение результатов

Наличие отчетливо выраженных аномалий на кривой  $a(T)$  для образца 2 свидетельствует о неустойчивости кристаллической решетки в определенных температурных интервалах. Учитывая высокую концентрацию собственных дефектов в этом образце ( $\sim 1,6$ % вакансий в катионной подрешетке), естественно предположить, что появление новых ФП в SnTe при увеличении степени отклонения от стехиометрии может быть обусловлено как изменением условий термодинамического равновесия и характера полиморфизма в присутствии вакансий, так и процессами перераспределения собственных дефектов в результате их взаимодействия. Конечно, оба указанных фактора взаимосвязаны и влияние дефектов на электронный спектр и динамику кристаллической решетки может оказаться наиболее существенным именно в результате процессов их перераспределения с образованием конфигураций, отвечающих минимуму свободной энергии. Более того, образование таких конфигураций может явиться необхо-

димым условием для возникновения новых ФП. Время осуществления ФП зависит как от температуры, так и от механизма ФП (диффузионный, мартенситный, электронный и т. д.).

В настоящее время хорошо известно, что в случае сильно нестехиометрических фаз широкие области гомогенности нередко распадаются на ряд упорядоченных фаз, имеющих гораздо более ограниченную нестехиометрию [20]. Значительный вклад ионной составляющей химической связи в соединениях IV–VI групп и электрическая активность нестехиометрических дефектов приводят к тому, что упорядоченное расположение последних стимулируется заметным энергетическим выигрышем [21]. Велика вероятность образования соразмерных сверхструктур с периодами, кратными периоду исходной решетки, и возникновения набора дискретно-структурных состояний [22]. Возможна реализация микродоменного состояния, когда в кристалле присутствуют области различного состава с отличающимся характером упорядочения [23]. Это может явиться причиной множественности температурных аномалий, наблюдаемых в соединениях IV–VI групп и твердых растворах на их основе.

Отметим, что состав образца 2 (50,4 ат. % Te) соответствует максимуму на кривых ликвидуса и солидуса системы Sn–Te, который смещен относительно стехиометрического состава [1–3]. Кроме того, оценка оптимальных составов упорядочения в пределах области гомогенности SnTe [2,3] показывает, что состав с 50,4 ат. % Te отвечает образованию ГЦК решетки вакансий с параметром  $a = 4a_0$ , где  $a_0$  – параметр элементарной ячейки SnTe. То, что этому составу отвечает максимум на кривых плавления, а также наличие особых точек на концентрационных зависимостях ряда свойств [2, 3, 24, 25], свидетельствует в пользу реализации этой возможности. Поэтому аномалии, наблюдаемые на кривой  $a(T)$  для образца 2, с большой вероятностью могут являться следствием процессов перераспределения дефектов нестехиометрии, вплоть до образования сверхструктуры вакансий.

Перераспределение дефектов с возникновением упорядоченных конфигураций обычно связано с миграцией атомов и осуществляется по диффузионному механизму. При температуре эксперимента 80–300 К в обычных кристаллах скорость диффузии незначительна и такие переходы должны быть затруднены. Следует учесть, однако, что если диффузия осуществляется по вакансионному механизму (что наиболее вероятно в данном случае), то между коэффициентами самодиффузии

$D$  и диффузии вакансий  $D_i$  существует соотношение

$$D = fAD_i,$$

где  $f$  – корреляционный множитель;  $A$  – относительная доля вакансий [26, 27]. Отсюда следует, что увеличение концентрации вакансий приводит к увеличению скорости самодиффузии. Имеются экспериментальные подтверждения резкого увеличения коэффициента диффузии при введении структурных вакансий, обусловленных отклонением от стехиометрии [27]. Поскольку концентрация структурных вакансий в кристаллах SnTe (2–3%) при низких температурах во много раз превышает концентрацию тепловых вакансий, обеспечивающих вакансионный механизм диффузии в большинстве кристаллов ( $10^{-14} - 10^{-18}$  % при 300 К, если принять, что энергия образования вакансий  $E_v = 1-1,5$  эВ), можно ожидать, что скорость диффузии в SnTe значительно выше, чем в стехиометрических кристаллах. Наличие неравновесных точечных дефектов различных типов, образовавшихся в результате быстрого охлаждения, также стимулирует увеличение скорости диффузионных процессов [26]. Для того чтобы оценить время, необходимое для завершения процессов диффузии в образцах SnTe при низких температурах, необходимо знать энергию активации диффузии вакансий либо энергию активации самодиффузии, а также их зависимость от содержания вакансий. Насколько нам известно, в настоящее время такие данные отсутствуют.

Необходимо также учесть, что изучаемые образцы подвергались длительному (200 ч) гомогенизирующему отжигу при 820 К, в результате чего достигалась высокая степень однородности кристаллов и достаточно равномерное распределение вакансий по объему. При этих условиях для возникновения дальнего порядка достаточно смещений атомов на малые расстояния, что облегчает образование сверхструктуры вакансий при низких температурах.

С другой стороны, не следует исключать возможности того, что упорядочение дефектов происходит при температурах выше 300 К, когда скорость диффузии еще значительна, а ФП, наблюдаемые в интервале 80–300 К, осуществляются бездиффузионным путем.

Особенностью наблюдаемых аномалий является значительное изменение параметра элементарной ячейки при неизменной симметрии (сохраняется структура типа NaCl), а также отрицательный знак КТР. Это позволяет предположить, что столь резкое проявление ФП определяется не только термо-

динамическими, но и кинетическими факторами. Как указывалось выше, кривые  $a(T)$  получены при нагреве образцов, первоначально охлажденных до температуры 80 К со скоростью  $\sim 20$  град/мин. В связи с этим можно допустить, что в результате резкого понижения температуры образца от комнатной до температуры жидкого азота и незавершенности диффузионных процессов, скорость которых чрезвычайно мала при столь низких температурах, в образце 2 фиксируется некоторое неравновесное состояние с параметром  $a$  выше, чем в случае его равновесного состояния.

Значительная скорость роста величины  $a$  образца 2 на участке 80–135 К указывает на более высокое значение КТР, чем вблизи комнатной температуры, что свидетельствует о меньшей термической устойчивости сплава. По-видимому, к последней приводит большая степень разупорядочения, определяющая высокую концентрацию дефектов. При нагреве такой неравновесной системы вследствие увеличения скорости диффузии должны идти сложные процессы, обусловленные, с одной стороны, равновесными фазовыми превращениями (если таковые имеются) и, с другой стороны, релаксацией системы к состоянию равновесия. В результате проявление равновесных ФП, сопровождаемых релаксационными процессами, может приобрести аномальный характер. Возможно, что именно такая ситуация реализуется в образце 2: в температурных интервалах, соответствующих равновесным ФП (135–150 К и 200–215 К), происходит «сбрасывание» избыточных дефектов, перестройка системы дефектов, уменьшение величины  $a$ . Наконец, начиная с  $\sim 215$  К параметр элементарной ячейки соответствует равновесному значению. С другой стороны, перестройка дефектной подсистемы при 135–150 К и 200–215 К может иметь чисто релаксационный характер, соответствуя неравновесным ФП: возвращаясь в состояние равновесия, система проходит ряд промежуточных состояний, отвечающих метастабильным равновесиям при данной температуре.

Возникает вопрос, почему скачки параметра решетки выражены наиболее отчетливо для состава с 50,4 ат. % Те, а не для состава с 50,8 ат. % Те. Одна из возможных причин может определяться кинетическими факторами. Дело в том, что образец 3 содержит в два раза больше нестехиометрических вакансий в катионной подрешетке (3,2 ат. %), чем образец 2 (1,6 ат. %). Благодаря этому скорость диффузии в образце 3 может существенно превышать скорость диффузии в образце 2 и образующаяся в образце 3 после бы-

строго охлаждения структура менее разупорядочена. Другими словами, с ростом концентрации вакансий при идентичных условиях приготовления и термообработки образцов образующаяся структура ближе к равновесному при данной температуре состоянию. Поэтому, возможно, значения  $a$  для образца 3 почти не отличаются от равновесных и скачки  $a$  с ростом температуры гораздо слабее.

Таким образом, в образце 2 концентрация вакансий достаточно высока, чтобы стимулировать процессы их перераспределения. Однако эта концентрация недостаточна для завершения диффузионных процессов при быстром охлаждении, и образуется структура, далекая от равновесия. Возвращение к равновесию проходит через ряд промежуточных состояний.

Итак, структурная неустойчивость образцов 2 и 3 в определенных интервалах температур может быть обусловлена следующими факторами:

1) наличием равновесных ФП, связанных с перераспределением нестехиометрических дефектов. Резкое изменение параметра элементарной ячейки, сопровождающее эти ФП при нагреве образцов, по-видимому, обусловлено неравновесным характером исходной структуры, полученной в результате быстрого охлаждения от комнатной температуры. Нагрев приводит к увеличению скорости диффузии, и в точке, где должен быть равновесный ФП (например, упорядочение вакансий), система скачком переходит в равновесное состояние, соответствующее данной температуре. Указанные процессы приводят к гигантской нестабильности решетки, напоминая кристаллизацию переохлажденной жидкости либо нагрев аморфной фазы, способной кристаллизоваться. Заметим, что в [28] сообщалось о получении аморфных пленок SnTe при конденсации на подложки с  $T = 4,2$  и  $77$  К. При нагреве этих пленок удельное сопротивление скачком падало при 180 К, т.е. при температуре, близкой к скачку параметра элементарной ячейки на кривой  $a(T)$  (рис. 2);

2) существованием промежуточных метастабильных состояний, через которые проходит система, возвращаясь к равновесному состоянию при нагреве.

Заметим, что положения двух ступенек на кривой температурной зависимости резонансного поля ядра  $^{119}\text{Sn}$  [17] совпадают с положением ступенек на кривой  $a(T)$ , полученной в настоящей работе, что свидетельствует об обнаружении ФП двумя различными методами и подтверждает реальность их существования.

## Заключение

Проведено рентгенографическое исследование теллурида олова с различной степенью отклонения от стехиометрии (50,0; 50,4 и 50,8 ат. % Те) при нагреве в интервале температур 80–290 К. В образце стехиометрического состава на температурной зависимости параметра элементарной ячейки наблюдается аномалия в интервале 90–100 К, по-видимому, связанная с известным из литературы сегнетоэлектрическим ФП. В образцах нестехиометрического теллурида олова обнаружены два фазовых перехода в области температур 135–150 К и 200–215 К, наиболее отчетливо выраженные для образца с 50,4 ат. % Те, в котором они сопровождаются значительными (~ 1,5%) скачками параметра элементарной ячейки и переходом коэффициента теплового расширения в область отрицательных значений. Предполагается, что указанные ФП обусловлены перераспределением нестехиометрических вакансий по катионной подрешетке и образованием конфигураций, соответствующих минимуму свободной энергии при данной температуре. Значительная величина эффектов, сопровождающих ФП в образце с 50,4 ат. % Те, и отрицательный знак КТР, по-видимому, являются результатом действия кинетических факторов — неравновесного характера исходного состояния в результате быстрого охлаждения до температуры 80 К и происходящих при нагреве релаксационных явлений. Увеличение концентрации катионных вакансий приводит к возрастанию скорости диффузионных процессов, вследствие чего уменьшаются величины эффектов при фазовом переходе. Не исключается возможность чисто релаксационного характера наблюдаемых фазовых переходов, когда система, возвращаясь в состояние равновесия, проходит через ряд промежуточных метастабильных состояний.

1. Н. Х. Абрикосов, Л. Е. Шелимова, *Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{IV}$* , Наука, Москва (1975).
2. Е. И. Рогачева, Г. В. Горне, Н. К. Жигарева, А. Б. Иванова, *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **27**, 267 (1991).
3. Е. И. Рогачева, Г. В. Горне, С. А. Лаптев, *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **22**, 41 (1986).
4. Н. В. Littlewood, *Lect. Notes Phys.* **152**, 238 (1982).
5. A. Bussmann-Holder, H. Bilz, and W. Kress, *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, Suppl. A, 737 (1980).
6. T. Suski, *Mater. Sci.* **11**, 3 (1985).
7. L. Muldawer, *J. Nonmetals* **1**, 117 (1973).
8. L. J. Brillson, E. Burstein, and L. Muldawer, *Phys. Rev.* **B9**, 1551 (1974).
9. M. Iizumi, Y. Hamaguchi, K. F. Komatsubara, and Y. Kato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **38**, 443 (1975).

10. K. L. I. Kobayashi, Y. Kato, Y. Katayama, and K. F. Komatsubara, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 772 (1976).
11. S. Sugai, K. Murase, S. Katayama, S. Takaoka, S. Nishi, and H. Kawamura, *Solid. State. Commun.* **24**, 407 (1977).
12. V. Fano, G. Fedeli, and I. Ortalli, *Solid. State. Commun.* **22**, 467 (1977).
13. Ш. Ш. Башкиров, И. А. Добряков, А. Б. Либерман, С. С. Царевский, *Кристаллография* **30**, 1016 (1985).
14. A. D. C. Grassie, J. A. Agapito, and P. Gonzalez, *J. Phys.* **C12**, L925 (1979).
15. П. И. Консин, *ФТТ* **8**, 701 (1976).
16. N. N. Kristoffel and P. Konsin, *Ferroelectrics* **6**, 3 (1973).
17. Y. Lepine, *Solid. State. Commun.* **44**, 1269 (1982).
18. А. Г. Хандожко, Е. И. Слынько, С. Д. Легюченко, К. Д. Товстюк, *УФЖ* **23**, 1747 (1978).
19. Е. А. Балагурова, Ю. Б. Греков, Н. А. Семиколенова, Ю. С. Харитоновский, в кн.: *Системы особых температурных точек твердых тел*, Наука, Москва (1986), с. 48.
20. Р. Коллонг, *Нестехиометрия*, Мир, Москва (1974).
21. J. Mycielski, *Solid. State. Commun.* **60**, 165 (1986).
22. В. А. Головкин, А. П. Леванюк, *ФТТ* **23**, 3170 (1981).
23. С. М. Ария, М. П. Морозова, *Журнал общей химии* **28**, 2617 (1958).
24. D. I. Baltrunas, S. V. Motiejunas, and E. I. Rogacheva, *Phys. Status Solidi.* **A97**, K131 (1986).
25. E. I. Rogacheva, N. A. Sinelnik, and O. N. Nashchekina, *Acta Phys. Pol.* **A84**, 733 (1993).
26. Б. С. Бокштейн, С. З. Бокштейн, А. А. Жуховицкий, *Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах*, Металлургия, Москва (1974).
27. *Atomic diffusion in semiconductors*, D. Show (ed.), Plenum Press, London and New York (1973).
28. K. Fukui, K. Inoguchi, S. Kondo, and T. Tatsukawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, 1141 (1984).

## Low temperature lattice instability in SnTe

O. N. Nashchekina, A. P. Isakina,  
A. I. Prokhvatilov, E. I. Rogacheva, and  
A. I. Fedorenko

The temperature dependences of the unit cell parameter  $a(T)$  of tin telluride with different degrees of deviation from stoichiometry were obtained under heating in the range 80–290 K. For the sample with the stoichiometric composition (50 at. %Te), in the temperature range of 90–100 K an anomaly was observed, which is attributed to the known ferroelectric phase transition. With 50.4 at. % Te pronounced anomalies of the unit cell parameter ( $\Delta a/a \approx 0.015$ ) were detected at 135–150 K and 200–215 K which correspond to a negative coefficient of thermal expansion. With a further increase in the degree of deviation from stoichiometry (50.8 at. % Te) the above effects become less pronounced. Instability of the crystal lattice in certain temperature ranges is attributed to phase transitions in the subsystem of native defects (nonstoichiometric vacancies) due to their redistribution over the cation sublattice at changing temperature and composition. The role of relaxation phenomena in the crystal defect subsystem reconstruction is discussed.