

циента корреляции к виду кинетической функции, что графически можно проиллюстрировать очень пологой зависимостью R от n . Чем более пологой эта зависимость, тем более широкий интервал значений формального порядка реакции n будет давать такие значения R , которые значимо не отличаются от R_{\max} . Таким образом, решение обратной кинетической задачи становится неоднозначным. Попытаться избавиться от подобной неоднозначности можно путем использования более чувствительных расчетных процедур, например, нелинейного регрессионного анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Achar V. N. N., Brindley G. W., Sharp J. H.—Proc. Int. Clay Conf., Jerusalem, 1966, v. 1, p. 67.
2. Coats A. W., Redfern J. P.,—Nature, 1964, v. 201, p. 68.
3. Фишер Р. Статистические методы для исследователей.—М., 1958.
4. Большев Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики.—М., 1965.
5. Fong P. H., Chen D. T. Y.—Thermochim. Acta, 1977, v. 18, p. 273.
6. Джонсон Н., Лион Ф. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке.—М., 1980, т. 1.
7. Ерофеев Б. В.—Докл. АН СССР, 1946, т. 52, с. 511.
8. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ.—М., 1969.

УДК 541.11

А. С. СКОРОПАНОВ, В. Ф. СКУМС,
С. А. АЛЬФЕР, А. А. ВЕЧЕР, Б. О. ФИЛОНОВ

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$

Взаимодействие GeTe и Sb_2Te_3 в соотношениях 2 : 1, 1 : 1 и 1 : 2 ведет к образованию по перитектическим реакциям трех промежуточных фаз, характеризующихся полупроводниковым типом проводимости [1, 2]. Практическое использование этих материалов требует всестороннего знания их физико-химических, в частности теплофизических, свойств, одной из важнейших характеристик которых является температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Вместе с тем такая информация дает представление об особенностях межчастичного взаимодействия в веществах, однако для халькогенидных материалов данные по их ТКЛР представлены в литературе явно недостаточно.

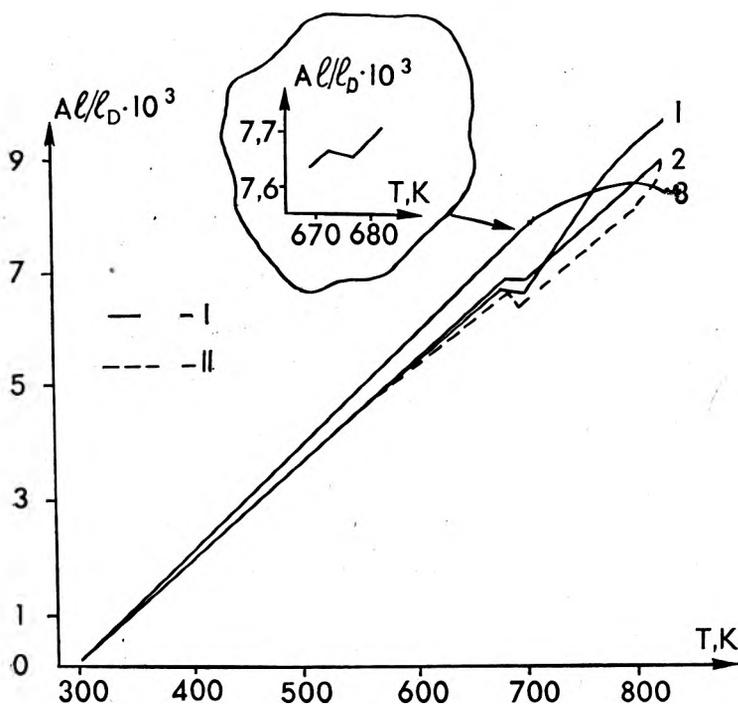
В настоящей работе сообщаются результаты изучения термического расширения поликристаллических образцов тройных соединений системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$: GeSb_4Te_7 , GeSb_2Te_4 и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Отметим, что ТКЛР бинарных соединений этой системы ранее определялись рядом авторов [3—6].

Исследование теплового расширения материалов проводилось нами с помощью модифицированного варианта автоматического кварцевого dilatометра типа ДКВ-5А: внутрь нагревательного устройства с измерительной ячейки мы помещали кварцевую трубку, в которую непрерывно подавали аргон со скоростью 2—3 л/мин, создавая вокруг образца инертную среду. Определение ТКЛР проводилось при скорости нагрева веществ в 1,5 К/мин в температурном интервале 293—425 К и 3,0 К/мин в области температур 425—825 К. Температура образцов контролировалась с помощью хромель-алюмелиевой термопары и цифрового вольтметра В7-21. Обработка экспериментальных данных показала, что относительная погрешность в измерении ТКЛР при заданной надежности 0,95 не превышала 3,5 % для 293—425 К и 2,5% — для более высоких температур.

Теллуриды системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ готовились сплавлением необходимых количеств металлов полупроводниковой чистоты (германий ГПЗ-1, сурьма Су 0000, теллур Те 0000), причем теллур брался в полупроцент-

ном избытке, в эвакуированных кварцевых ампулах с выдержкой расплава в течение 3 ч при 970 ± 10 К при постоянном встряхивании. Затем сплавы подвергались двухступенчатому гомогенизирующему отжигу при 830 ± 10 К (100 ч) и 400 ± 10 К (70 ч). Полученные слитки веществ растирали в агатовой ступке и из порошков прессовались цилиндрические образцы диаметром 7 и высотой 20—30 мм. Цилиндрики отжигались в вакууме по 50 ч при 800 ± 10 К и 400 ± 10 К для снятия запасаемой при прессовании энергии.

Полученные экспериментальные данные по температурной зависимости линейного относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) прессованных образцов тройных соединений системы GeTe—Sb₂Te₃ представлены на рисунке, а результаты их математической обработки — в таблице.



Температурная зависимость относительного удлинения прессованных образцов тройных соединений системы GeTe—Sb₂Te₃:

1 — GeSb₄Te₇; 2 — GeSb₂Te₄; 3 — Ge₂Sb₂Te₅;
I — нагрев; II — охлаждение

Термическое расширение поликристаллических образцов тройных соединений системы GeTe—Sb₂Te₃

Соединение	$\Delta l/l_0 \cdot 10^3 = -a + b \cdot 10^{-2} T$		Температурный интервал, К
	a	b	
GeSb ₄ Te ₇	5,49	1,844	293—678
	4,9	1,693	703—823
GeSb ₂ Te ₄	5,52	1,844	293—673
	7,91	2,176	688—800
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	5,79	1,944	293—673

Для всех исследованных трехкомпонентных материалов характерен линейный рост $\Delta l/l_0$ при нагреве веществ до 670—680 К. При достижении указанной температурной границы на графиках имеет место перелом,

соответствующий уменьшению $\Delta l/l_0$, а выше 680—700 К опять следует линейный рост относительного удлинения.

Характерный ход графиков $\Delta l/l_0=f(T)$ при охлаждении материалов от 823 К проиллюстрирован на рисунке для GeSb_2Te_4 : при уменьшении температуры первоначально наблюдается гистерезис $\Delta l/l_0$, фиксируется перелом на графике, а ниже 560—570 К температурный ход $\Delta l/l_0$ при нагреве и охлаждении совпадают (т. е. расширение является полностью обратимым).

Исключение составляют образцы $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, первоначальные размеры которых не восстанавливаются: после термообработки до 823 К и охлаждения материала до комнатной температуры они меньше исходных. Последующие циклы «нагрев до 823 К — охлаждение до 293 К» дают результаты по $\Delta l/l_0$, согласующиеся для GeSb_4Te_7 и GeSb_2Te_4 с данными первой серии измерений. Для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ согласие хуже, так как, согласно нашим данным, (полученным с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА)) выше 810 К начинается разложение соединения, что накладывает свой отпечаток на значения $\Delta l/l_0$ как при охлаждении вещества, так и для последующих циклов «нагрев до 823 К — охлаждение до 293 К».

Отметим, что полученные нами результаты по $\Delta l/l_0=f(T)$ для GeTe и Sb_2Te_3 хорошо согласуются с данными [3—7].

Так как переход тройных соединений системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ из твердого состояния в жидкое, согласно [1] и нашим результатам ДТА и РФА, происходит при температурах выше 810—890 К, то отмеченные аномалии в температурном ходе $\Delta l/l_0$ в области 670—690 К обусловлены, вероятно, протеканием в исследованных материалах термостимулированных твердофазовых превращений (которые носят обратимый характер), подобно отмеченному ранее [3] для теллурида германия (фазовый переход GeTe из низкотемпературной кубической в высокотемпературную ромбоэдрическую модификацию, протекающий в зависимости от стехиометрии соединения при 638—703 К). Подобные термические эффекты зафиксированы нами ранее в трехкомпонентных фазах указанного состава в системах $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ и $\text{PbTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ [8—11]. Именно протеканием в тройных теллуридах системы $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ термостимулированных твердофазовых превращений объясняется, по-видимому, аномальный температурный ход теплоемкости (C_p) этих соединений: для них C_p с ростом температуры от 360 до 630 К уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрикосов Н. Х., Данилова-Добрякова Г. Т.—Изв. АН СССР. Неорг. матер. материалы. 1965, т. 1, № 2, с. 204.
2. Абрикосов Н. Х., Данилова-Добрякова Г. Т., Добрынина Н. А.—Изв. АН СССР. Неорг. матер. материалы. 1973, т. 9, № 4, с. 568.
3. Шелимова Л. Е., Абрикосов Н. Х., Жданова В. В.—ЖНХ, 1965, т. 10, № 5, с. 1200.
4. Жукова Т. Б., Заславский А. И.—Кристаллография, 1967, т. 12, № 1, с. 37.
5. Новикова С. И., Шалимова Л. Е., Абрикосов Н. Х., Галюхин В. И., Евсеев Б. А.—Физика твердого тела, 1970, т. 12, № 12, с. 3623.
6. Новикова С. И., Шелимова Л. Е., Абрикосов Н. Х., Евсеев Б. А.—Физика твердого тела, 1971, т. 13, № 9, с. 2764.
7. Валевский Б. Л., Скоропанов А. С., Гусаков А. Г., Козыро А. А., Вечер А. А.—ЖФХ, 1983, т. 57, № 1, с. 213.
8. Скоропанов А. С., Самаль Г. И., Вечер А. А., Бобрович Л. И.—Тез. докл. II Всес. совещ. Термодинамика и полупроводниковое материаловедение. М., 1983, с. 188.
9. Скоропанов А. С., Скумс В. Ф., Валевский Б. Л., Самаль Г. И., Вечер А. А.—Тез. докл. VI Всес. конференц. по хим., физ. и техн. применению халькогенидов. Тбилиси, 1983, с. 66.
10. Skogorpanov A. S., Valevsky B. L., Skums V. F. Third European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Switzerland, 1984.
11. Скумс В. Ф., Петров Г. С., Канторович И. И., Скоропанов А. С., Вечер А. А.—ЖФХ, 1985, т. 58, № 4, с. 1032.