

УДК 621.315.592:541.135

©1994

МЕХАНИЗМ НЕСТАНДАРТНОГО ИЗГИБА МОНОКРИСТАЛЛОВ Bi_2Te_3

С.Н. Чижевская, В.Н. Геминев, М.А. Коржуев, Т.Е. Свечникова

Исследован механизм нестандартного изгиба слоистых монокристаллов теллурида висмута Bi_2Te_3 при их трехточечном нагружении по направлению, перпендикулярно плоскостям спайности (0001). Показано, что под действием внешней нагрузки образец Bi_2Te_3 приобретает сложную внутреннюю субструктуру, аналогичную известному механизму — двойному плоскопараллельному пружинному подвесу. С действием последнего механизма связывается изменение формы изгиба образца от обычной для монокристаллов твердых тел V-образной к нестандартной Ω -образной.

Кристаллы теллурида висмута Bi_2Te_3 обладают ромбоэдрической симметрией (пространственная группа $R\bar{3}m$) и состоят из чередующихся вдоль тригональной оси слоев — квинтетов атомов ($-\text{Te}^1-\text{Bi}-\text{Te}^2-\text{Bi}-\text{Te}^1-$). Химическая связь в пределах квинтетов сильная ковалентно-ионная, между квинтетами (Te^1-Te^1) — слабая (Ван-дер-Ваальса), что определяет возможность легкого скола кристаллов по плоскостям спайности (0001) (здесь и далее индексы указаны в гексагональной установке кристалла) [1]. Концентрация электронов (дырок) в образцах Bi_2Te_3 изменяется в пределах $n, p \sim \sim 10^{18} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что указывает также на существенный вклад металлической компоненты химической связи, ответственной, в частности, за повышенную пластичность материала [1].

В [2] было обнаружено, что при испытании на изгиб по трехточечной схеме $\frac{\circ}{\circ}$ при нагружении по направлению [0001] (в установке $P \parallel \bar{3}$, здесь P — прикладываемое напряжение, $\bar{3}$ — тригональная ось), монокристаллы Bi_2Te_3 и твердых растворов на его основе в результате пластической деформации приобретают специфическую Ω -образную форму (рис. 1), отличную от обычной для монокристаллов твердых тел V-образной формы [3]. При этом концы образцов Bi_2Te_3 , свободно лежащие на опорах, в процессе деформации сохраняли свое исходное горизонтальное положение с небольшим отклонением (до 1–5 угловых градусов; рис. 1) [2,4].

Указанная Ω -образная форма изгиба характерна для образцов с закрепленными концами. Она может наблюдаться в ряде случаев и для высокопластичных либо гибких материалов с незакрепленными концами в случае прогиба концов под действием силы тяжести (резина, тонкие листы бумаги и т.д.) [3]. Монокристаллы Bi_2Te_3 , очевидно,



Рис. 1. Ω -образная форма пластически деформированного образца Bi_2Te_3 после испытаний на изгиб по трехточечной схеме ($P \parallel \bar{3}$, скорость деформации $V = 0.05 \text{ cm/min}$). Увеличение $\times 4$.

не относятся к указанным выше классам материалов [1], их прочность на изгиб достаточно велика ($\sigma_B = 8 \text{ МПа}$ [4]), так что образцы длиной $\sim 30 \text{ mm}$ [2], согласно оценке, могли бы испытать прогиб под действием силы тяжести при толщине не более нескольких молекулярных слоев. Негравитационная природа нестандартного изгиба в Bi_2Te_3 подтверждается прямыми экспериментами — форма изгиба при изменении схемы нагружения образцов ($\circ \circ \circ \rightarrow \circ \circ \circ$) не меняется.

Необычное для монокристаллических твердых тел поведение монокристаллов Bi_2Te_3 (рис. 1) связывали ранее со слоистой структурой материала, однако механизм эффекта при этом детально не исследовали [2,4].

Целью настоящей работы было определить механизм нестандартного изгиба слоистых монокристаллов Bi_2Te_3 . Найдено, что под действием внешней нагрузки образец Bi_2Te_3 приобретает сложную внутреннюю субструктуру, аналогичную известному механизму — двойному плоскопараллельному пружинному подвесу. С действием последнего механизма связывается изменение формы изгиба образца от обычной для монокристаллических твердых тел V-образной к нестандартной Ω -образной.

Эффект изучен в работе в зависимости от скорости деформации, геометрических размеров и степени легирования образцов.

1. Эксперимент

Монокристаллы теллурида висмута Bi_2Te_3 и твердых растворов на его основе получали из расплава методом Чохральского с подпиткой жидкой фазой из плавающего тигля. Монокристаллы росли в направлении $[10\bar{1}0]$ (в гексагональной установке кристаллов) в виде пластин длиной до 120, шириной до 10, толщиной 4–6 mm.

Легирование образцов медью (до $\sim 0.1 \text{ at.}\%$) проводили электрохимическим методом при комнатной температуре [5].

Испытания монокристаллических образцов на изгиб проводили на машине фирмы «Instron» по трехточечной схеме с базой $L = 12 \text{ mm}$ (диаметр цилиндрических опор 3 mm) при скоростях деформации 0.05–6 cm/min. Образцы размерами $h \times b \times l = 3 \times 6 \times 25 \text{ mm}$ (здесь

h — высота, b — ширина, l — длина) вырезали из монокристаллов методом электроискровой резки параллельно либо перпендикулярно плоскостям спайности (0001).

Плотность дислокаций в исследованных образцах ($\sim 10^3 \div 10^4 \text{ см}^{-2}$), определенная методом селективного травления плоскостей скола (0001), была на ~ 2 порядка ниже, чем в кристаллах, полученных методом зонной плавки [6].

Рельеф поверхности деформированных образцов изучали на растровом электронном микроскопе JSM-U3 во вторичных электронах.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Эффект стратификации образца. Микроскопические исследования показали, что в процессе изгиба образец приобретает сложную внутреннюю субструктуру. На рис. 2 показан рельеф поверхности монокристаллов Bi_2Te_3 в ряде характерных точек (рис. 1) до (1) и после деформации образца (2-9) (вид параллельно плоскостям (0001)).

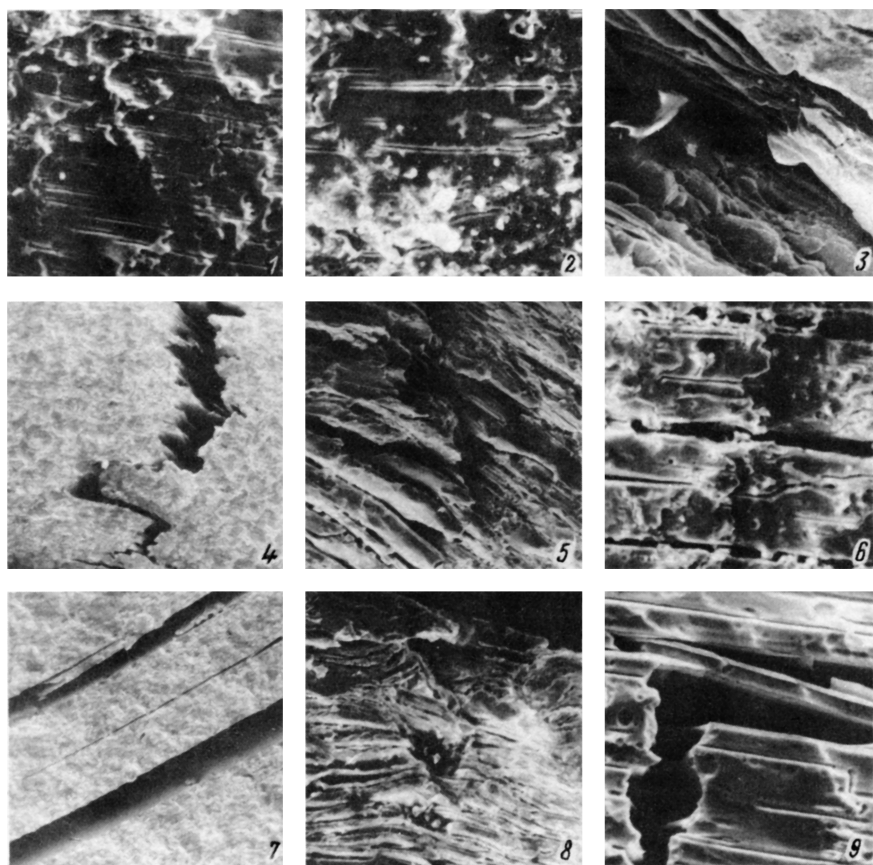


Рис. 2. Фрактограммы образца Bi_2Te_3 (вид сбоку) до (1) и после испытаний на изгиб (2-9) в характерных областях (I-IV), обозначенных на рис. 1.

1, 2 — I; 3-5 — II; 6, 7 — III; 8, 9 — IV. 1, 2, 6, 7 — середина образца; 3, 4, 8 — верх; 5, 9 — низ. Увеличение: 1, 2, 6 — $\times 500$; 3, 5 — $\times 250$; 4 — $\times 75$; 7, 8 — $\times 150$; 9 — $\times 1000$.

Из рис. 2 видно, что концы образца, лежащие вне опор (область I на рис. 1), после деформации остаются монолитными, причем их микроструктура (2) близка к микроструктуре недеформированного образца (1). В то же время часть образца, лежащая в пределах опор (3-9), испытывала стратификацию — разбиение на слои толщиной 0.05-0.1 mm и менее путем растрескивания образца по плоскостям спайности (0001). В областях между центральным и боковыми изгибами (область III на рис. 1) в процессе деформации образца слои сдвигались относительно друг друга в плоскостях (0001), оставаясь при этом слабо искаженными (6, 7). В областях центрального (IV) и боковых (II) изгибов на фрактограммах фиксировали обрывы и взаимное проскальзывание слоев в местах наибольшего растяжения образца (вблизи поверхности положительной кривизны) (3, 4, 9), соответственно в местах наибольшего сжатия образца (вблизи поверхности отрицательной кривизны) наблюдали смятие и «распушение» слоев (5, 8).

Механизм стратификации. Стратификацию образца при нагружении мы объясняем следующим образом. Как известно, при деформации изгибом монолитных ортотропных образцов под действием сосредоточенной нагрузки P форма деформированного образца может быть приближенно охарактеризована как V-образная, при этом в поперечном сечении образца действуют внутренние силы $Q = dM/dx = \pm P/2$ и изгибающие моменты M , а также развиваются нормальные $\sigma = \sigma_{xx}$ и касательные (сдвиговые) $\tau = \tau_{yx} = \tau_{xy}$ напряжения (здесь τ_{yx} — поперечное (по оси y), τ_{xy} — продольное (по оси x) напряжение) [3].

В упругой области в предположении равенства сопротивления растяжению и сжатию нормальные напряжения на внешнем слое и сдвиговые напряжения на нейтральной оси даются выражениями

$$\sigma = \frac{M}{W} = \frac{3PL}{2bh^2}, \quad (1)$$

$$\tau = \frac{3Q}{2bh} = \frac{3P}{4bh} = \sigma \frac{h}{2L}. \quad (2)$$

Здесь $M = PL/4$ — изгибающий момент, $W = bh^2/6$ — суммарный момент сопротивления площади сечения прямоугольной балки [3]. Нормальные напряжения $\sigma \sim M$ (они могут вызвать либо трещину разрыва, либо межслоевой сдвиг) максимальны в точке приложения нагрузки и равны нулю на опорах. По сечению они возрастают по линейному закону от $-\sigma$ до σ при переходе от выпуклой поверхности образца к вогнутой, обращаясь в нуль на нейтральной оси ($y = h/2$).

Сдвиговые напряжения $\tau \sim Q$ постоянны по всей рабочей длине (от точки приложения нагрузки до опоры) и поэтому могут вызвать продольное расщепление образца (компоненты τ_{xy}). По сечению сдвиговые напряжения τ распределены по параболическому закону и максимальны на нейтральной оси образца.

В монолитных балках прямоугольного сечения сдвиговые напряжения τ обычно можно не учитывать из-за их малости (мало отношение h/L). Они становятся существенными лишь в тонких высоких сечениях, например в двутаврах.

Иная ситуация складывается в слоистых материалах со слабыми межслоевыми связями типа Vi_2Te_3 . В исследованных монокристаллических образцах Vi_2Te_3 было около $N = 3 \cdot 10^6$ элементарных слоев ($-\text{Te}^1-\text{Vi}-\text{Te}^2-\text{Vi}-\text{Te}^1-$). Слои связаны слабыми химическими связями, что определяет возможность их легкого разрыва и взаимного скольжения относительно друг друга по плоскостям спайности (0001) [1].

Если нагружать слоистую балку типа Vi_2Te_3 с относительно слабыми межслоевыми связями, то после некоторого упругого прогиба (с небольшим поворотом свободных концов) по достижении критического касательного напряжения τ произойдет расщепление — относительный сдвиг слоев; прогиб центральной части будет продолжаться, а свободные концы за опорами, не подверженные сдвигу, останутся монолитными ($\tau \sim Q = 0$). Поскольку в монолитной балке в пределах опор τ максимально на нейтральной оси, процесс стратификации будет развиваться по направлению от центра к поверхности путем последовательного расщепления образца. Из соотношения (2) можно оценить прочность монокристаллов Vi_2Te_3 на сдвиг вдоль плоскостей спайности (0001) $\tau_B \sim 0.12\sigma_B \sim 1 \text{ МПа}$. Столь низкие значения τ_B приводят к тому, что процесс стратификации образцов Vi_2Te_3 заходит достаточно далеко — общее число страт достигает 10–20 на 1 мм высоты образца, при этом каждая из страт является макроскопическим образованием и содержит до 10^5 элементарных слоев ($-\text{Te}^1-\text{Vi}-\text{Te}^2-\text{Vi}-\text{Te}^1-$).

Таким образом, в процессе деформации монокристалла Vi_2Te_3 в установке ($P \parallel \bar{3}$) реализуется ситуация слоистого образца (макроскопические слои) с монолитными концами. Ниже показано, что именно слоистому образцу с монолитными концами соответствует не вполне привычная Ω -образная форма изгиба.

Выбор модели. Простейшей моделью слоистого кристалла типа Vi_2Te_3 является стопка листов [4]. В идеальном случае простой стопки листов они при нагружении взаимно проскальзывают относительно друг друга (рис. 3, а). Суммарный момент сопротивления изгибу при этом оказывается меньшим, чем у монолитной балки той же общей

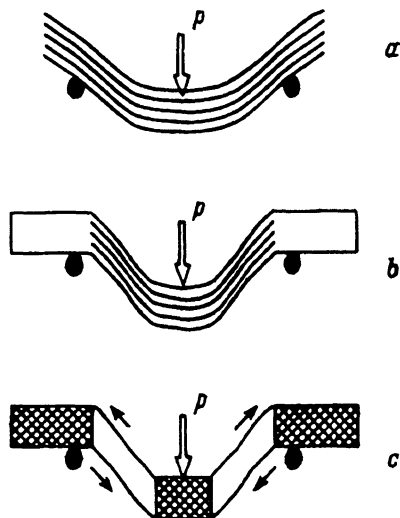


Рис. 3. Процессы нагружения простой пачки листов (а), слоистого образца с монолитными концами (б) и двойного плоскопараллельного пружинного подвеса (с) как аналога слоистого образца с монолитными концами.

высоты ($W'' \sim \sum(b/6)(h/n)^2 \sim W/n$ для n невзаимодействующих листов). Соответственно прочность на изгиб стопки листов оказывается существенно меньшей, чем прочность монолитной балки тех же размеров, хотя тип прогиба в отсутствие гравитационных эффектов при этом не меняется (V-тип) [3]. Прогиб V-типа характерен также для модели жестко связанных (склеенных) листов, эквивалентной сплошной балке.

Прогиб Ω -типа нам удалось наблюдать для комбинированной модели — пачки листов со свободной центральной частью и монолитными (склеенными) концами (рис. 3, б), отражающей макроскопическую субструктуру деформированного образца Bi_2Te_3 (рис. 2).

Нетрудно проследить аналогии предлагаемой модели с действием известного механизма двойного плоскопараллельного пружинного подвеса, применяемого в ряде приборов (рис. 3, с). Подвес (рис. 3, с) состоит из трех монолитных пластин, соединенных четырьмя гибкими плоскими пружинами. Пружины вместе со сторонами пластин образуют два параллелограмма (при больших деформациях криволинейных), которые при нагружении системы изменяют свои углы, не меняя плоскопараллельного расположения сторон (на том же принципе работает чертежный прибор кульман). Соответственно при нагружении центральная пластина подвеса (рис. 3, с) смещается параллельно самой себе, боковые пластины скользят по направлению к центру, также не меняя своего исходного горизонтального положения. В результате в модели наблюдаются один центральный и два боковых изгиба в районе опор, т.е. искомый прогиб Ω -типа. На рис. 3, с показаны пары сил, создающие изгибающие моменты, ответственные за образование боковых изгибов в модели подвеса.

Реальный монокристалл Bi_2Te_3 в установке ($P \parallel \bar{3}$) представляет собой ряд плоскопараллельных подвесов с $d \rightarrow 0$ (здесь d — длина центральной пластины подвеса) (рис. 3, б), образовавшихся в результате описанного выше механизма стратификации образца при нагружении (рис. 2). Элементарный механизм формирования нестандартного изгиба в образце при этом не меняется. В частности, именно под действием механизма плоскопараллельного подвеса внешняя нагрузка P совершает работу по деформированию кристалла изгибом одновременно в трех местах — в центре и вблизи двух опор. Соответственно при прочих равных условиях сопротивление образца изгибу при деформации Ω -типа будет большим, чем при деформации V-типа. Дополнительные изгибы вблизи опор создают вторичные сдвиговые напряжения, которые могут привести к образованию продольных трещин и в ненагруженной части образца. Кроме того, ситуация в реальном кристалле усложняется процессами взаимного трения слоев при деформации, обрывом слоев и образованием поперечных трещин.

Таким образом, образованием нестандартной формы изгиба представляет собой специфический вид «самоорганизации» слоистых кристаллов типа Bi_2Te_3 , ведущей к росту сопротивления образца внешнему воздействию в соответствии с известным принципом Ле-Шателье-Брауна. Нами обнаружено, что в ряде случаев условия эксперимента накладывают существенные ограничения на возможность указанной «самоорганизации».

3. Зависимость эффекта от условий эксперимента

Ориентация и качество образцов. Нестандартный изгиб наблюдали только при испытаниях образцов в установке $P \parallel \bar{3}$. При этом в более качественных образцах эффект проявлялся более четко. В установке $P \perp \bar{3}$ (т.е. при нагружении образцов параллельно плоскостям спайности) все исследованные образцы имели стандартную V-образную форму изгиба. Перечисленные эффекты мы объясняем тем, что при снижении качества образца механизм плоскопараллельного подвеса в системе нарушается, а в установке $P \perp \bar{3}$ вообще не реализуется.

Длина образцов. При уменьшении длины образцов $l \rightarrow L$ наблюдали переход от нестандартной Ω -образной к стандартной V-образной форме изгиба. Эффект можно связать с исчезновением у образца при $l \rightarrow L$ монолитных концов, необходимых для реализации механизма параллелограмма в модели (рис. 3).

Скорость деформации и толщина образцов. На рис. 4, 5 показаны зависимости предела прочности и формы изгиба монокристаллов Bi_2Te_3 ($P \parallel \bar{3}$) от скорости деформации и высоты образцов. Штриховые линии отделяют области стандартного изгиба (II) от области нестандартного изгиба и переходных к нему промежуточных состояний (I). Из рис. 4 видно, что при увеличении скорости деформации величина σ_B изменяется немонотонно. В области малых скоростей значения σ_B возрастали

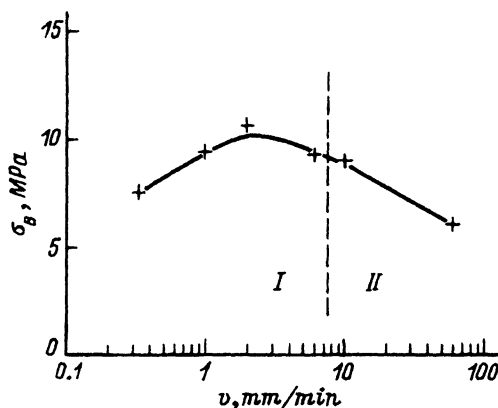
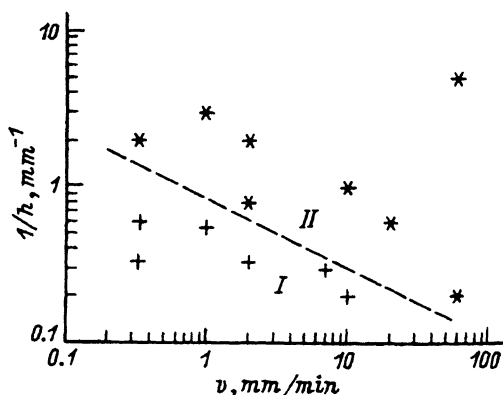


Рис. 4. Зависимость предела прочности $\sigma_B = 3P_{\max}/2bh^2$ (P_{\max} — максимальная реакция на внешнее воздействие) от скорости деформации v образцов Bi_2Te_3 ($P \parallel \bar{3}$). Тип изгиба: I — Ω , II — V.

Рис. 5. Зависимость формы изгиба от скорости деформации v и высоты h образцов Bi_2Te_3 ($P \parallel \bar{3}$). Тип изгиба: I — Ω , II — V.



с ростом скорости деформации, что можно объяснить с учетом термоактивационной природы деформации твердых тел [7]. В то же время аномальное разупрочнение образцов в области больших деформаций (рис. 4) мы связываем со снижением реакции образца на внешнее воздействие при переходе от изгиба Ω -типа к изгибу V -типа. Из рис. 5 видно, что нестандартная Ω -образная форма изгиба переходит в стандартную V -образную как при увеличении скорости деформации, так и при уменьшении высоты образцов. Наблюдавшийся эффект (рис. 5) мы связываем с затруднением процесса стратификации образца при уменьшении его высоты h вследствие уменьшения τ (см. соотношение (2)), а также с увеличением коэффициента трения между слоями при увеличении скорости деформации, в результате чего действие механизма плоскопараллельного подвеса в образце также нарушается.

Эффект легирования. При легировании наблюдали существенное увеличение прочности образцов на изгиб (до 5–6 раз) по сравнению с нелегированным материалом ($\sigma_B = 8$ МПа), что связано в первую очередь с упрочнением межслоевых связей (переход слоистый кристалл \rightarrow монокристалл) [4].

Упрочнение затрудняло стратификацию образца, процессы скольжения страт и изгиб кристалла. В результате условная граница между Ω - и V -областями (рис. 5) смещалась в область малых скоростей ($\Delta v / \Delta \sigma_B \sim -10$ мм/с·МПа).

При постоянной скорости деформации по мере упрочнения материала при легировании имелась возможность наблюдать непрерывный переход от нестандартной Ω -образной формы изгиба образцов к стандартной V -образной.

Таким образом, в настоящей работе найдено, что при испытаниях на изгиб по трехточечной схеме в установке $P \parallel \bar{3}$ под действием внешней нагрузки образцы Bi_2Te_3 приобретают сложную внутреннюю субструктуру. В нагруженной области в пределах опор образцы испытывают стратификацию \rightarrow расслоение по плоскостям спайности (0001) на слои толщиной 0.05–0.1 мм. В ненагруженной части вне опор образцы остаются монокристаллическими. Образовавшаяся субструктура образца оказывается подобной механизму двойного плоскопараллельного пружинного подвеса, с действием которого связывается изменение формы изгиба образца от обычной для монокристаллических твердых тел V -образной к нестандартной Ω -образной. Наблюдавшиеся в работе зависимости эффекта от скорости деформации, геометрических размеров и степени легирования образцов подтверждают предложенный механизм нестандартного изгиба монокристаллов Bi_2Te_3 .

Эффект нестандартного изгиба монокристаллов Bi_2Te_3 , описанный в настоящей работе, является уникальным. Нам не известны случаи наблюдения подобного же эффекта в других твердых телах. Возможность стратификации Bi_2Te_3 под действием приложенного напряжения (компонент τ_{xy}) и формирования нестандартного изгиба определяется слабостью химических связей между квинтетами ($-\text{Te}^1-\text{Bi}-\text{Te}^2-\text{Bi}-\text{Te}^1-$) и соответственно низкой сдвиговой прочностью вдоль плоскостей спайности (0001) в сочетании с относительно высокой пластичностью исследованного полуметаллического матери-

ала [1]. Существенным при этом является также высокое качество использованных образцов. При легировании прочность образцов возросла, пластичность снижалась, соответственно тенденция образцов к стратификации и нестандартному изгибу уменьшалась.

В целом в образцах типа Bi_2Te_3 имеют место конкуренция и сочетание разрушения (разрыва) от нормальных напряжений σ и сдвиговых τ . Соответственно в зависимости от соотношения сдвиговой прочности материала и его прочности на растяжение (сжатие) с учетом геометрического фактора возможны две идеализированные ситуации: а) пластический изгиб (пластическая деформация слоев в монолите), зарождение и развитие поперечной поверхностной трещины разрыва; б) начальный упругий изгиб, продольное сдвиговое расслоение сначала вблизи нейтральной оси, далее — в других плоскостях и вблизи опор. Все реальные ситуации в образцах типа Bi_2Te_3 в зависимости от условий эксперимента разыгрываются в пределах этих схем и их комбинаций.

Благодарим И.М.Копьева и А.С.Овчинского за обсуждение работы.

Список литературы

- [1] Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972. 320 с.
- [2] Геминев В.Н., Копьев И.М., Свечникова Т.Е., Старк Н.К., Чижевская С.Н. // ФХОМ. 1985. № 3. С. 132–138.
- [3] Тимошенко С.П., Гере Дж. Механика материалов. М.: Мир, 1976. 670 с.
- [4] Коржуев М.А., Чижевская С.Н., Свечникова Т.Е., Карпинский О.Г., Аракчеева А.В., Лубман Г.У., Милых А.Н. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 7. С. 1383–1388.
- [5] Коржуев М.А., Свечникова Т.Е., Чижевская С.Н. // ФХОМ. 1992. № 1. С. 132–138.
- [6] Иванова Л.Д., Свечникова Т.Е., Чижевская С.Н., Гранаткина Ю.В., Горин С.Н., Сидоров Ю.А. Свойства легированных полупроводниковых материалов. М.: Наука, 1990. С. 173–177.
- [7] Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.В. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.

Институт металлургии им. А.А.Байкова РАН
Москва

Поступило в Редакцию
10 марта 1994 г.
В окончательной редакции
27 апреля 1994 г.