

05.1;06.2

МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ Bi_2Te_3 ПРИ АРМИРОВАНИИ И ЛЕГИРОВАНИИ

© М.А.Коржуев, С.Н.Чижевская, Т.Е.Свечникова,
Н.М.Максимова, Е.А.Кулакова, А.Г.Колмаков

Твердые растворы на основе теллурида висмута Bi_2Te_3 — эффективные материалы для термоэлектрических преобразователей, работающих в интервале температур $\sim 200\text{--}350\text{ K}$ [1]. Кристаллы 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), последнее затрудняет использование материала для изготовления термоэлементов [1].

В [2] при испытаниях по трехточечной схеме наблюдали Ω -образную форму изгиба монокристаллов Bi_2Te_3 (рис. 1, а), не характерную для твердых тел. Эффект носит структурный характер и определяется специфическим характером разрушения материала — растрескиванием (стратификацией) нагруженного образца между опорами под действием продольных сдвиговых напряжений τ по плоскостям спайности (0001) на слои толщиной 0.05–0.1 мм, при этом концы образца за опорами оставались монолитными. В процессе пластической деформации образца слои, лежащие между опорами и центральным изгибом, скользят относительно друг друга и за счет “эффекта параллелограмма” вызывают два дополнительных изгиба образца в районах опор [3,4].

В [5] было обнаружено, что при интеркаляции меди в ван-дер-ваальсовы щели при комнатной температуре методом автоэлектрохимического легирования [6] прочность монокристаллов Bi_2Te_3 на изгиб возрастает в ~ 2.5 раза при сохранении формы изгиба образца, близкой к Ω -образной. Эффект можно отнести к разряду “больших”, поскольку количество внедренных атомов меди ($N_{\text{Cu}} \leq 1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) составляет малую долю от числа атомов материала-основы ($N_{\text{Cu}}/N \sim 10^{-3}$). Для ряда других легирующих добавок (Sb,

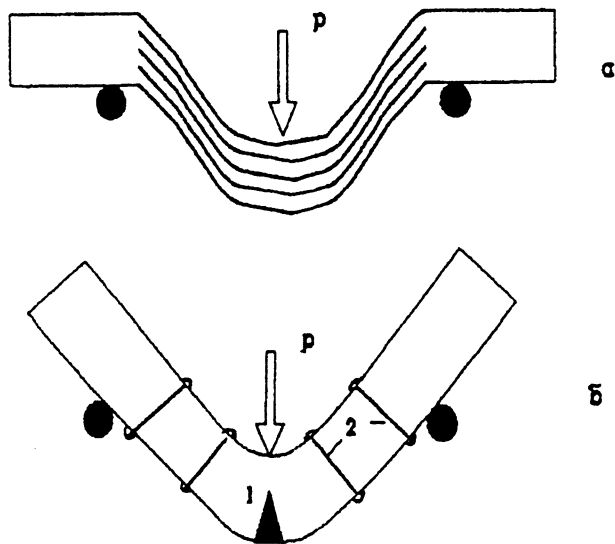


Рис. 1. Форма монокристаллов Bi_2Te_3 после испытаний на изгиб: а — исходный образец; б — армированный образец (1 — трещина; 2 — заклепки). Тип изгиба: а — Ω ; б — ν .

Se, In) наблюдали дальнейшее упрочнение монокристаллов (до 6 раз), сопровождающееся изменением формы изгиба от Ω к ν и соответственно характера разрушения образцов от межслоевого сдвига к излому за счет нормальных напряжений на внешнем слое (а \rightarrow б, рис. 1).

Целью настоящей работы было исследовать природу упрочнения монокристаллов Bi_2Te_3 при легировании. Для блокировки процессов проскальзывания слоев при деформации образцы армировали тонкими стальными стержнями, расположенными перпендикулярно плоскостям спайности (2, рис. 1, б). Найдено, что армирование приводит к существенному (более чем в 2 раза) повышению предела прочности на изгиб σ_B образцов Bi_2Te_3 . Сравнение прочности исходных и армированных образцов показало, что основными механизмами упрочнения монокристаллов Bi_2Te_3 при легировании являются упрочнение межслоевых связей и повышение прочности материала в пределах слоя.

Эксперимент. Монокристаллы теллурида висмута Bi_2Te_3 и твердых растворов на его основе (см. таблицу) получали из расплава методом Чохральского [2]. Образцы размерами $h \times b \times l = 3 \times 6 \times 25$ мм (здесь h — высота, b — ширина, l — длина) вырезали из монокристаллов методом электроискровой резки параллельно плоскостям спайности (0001). В образцах высверливали отверстия, в ко-

торые вставляли стальные стержни ($d = 0.4$ мм), концы стержней фиксировали на поверхности образцов низкотемпературным припоем LOT 139 (53 вес.% Bi, 42 вес.% Sn, 5 вес.% Sb). Испытания монокристаллических образцов на изгиб проводили при комнатной температуре на машине фирмы "Instron" по трехточечной схеме с базой $L = 12$ мм (диаметр цилиндрических опор 3 мм) при скорости прогиба 0.05 см/мин. По кривым напряжение — прогиб (рис. 2, а) по формуле [7]

$$\sigma_B = \frac{3P_{\max}L}{2bh^2},$$

где P_{\max} — максимальная сила сопротивления образца деформации, рассчитывали пределы прочности образцов на изгиб (см. таблицу). Статистический разброс величин σ_B , полученных для образцов одного и того же состава, не превышал 20%. Термо-э.д.с. α образцов до/после деформации определяли методом микронзонда с точностью $\sim 5\%$. Величина α образцов при армировании практически не изменялась, после проведения испытаний наблюдали уменьшение абсолютных величин α (см. таблицу), что могло указывать на существенные изменения как субструктуры, так и степени легирования материала.

Экспериментальные результаты. Найдено, что прочность на изгиб σ_B^* армированного образца Bi_2Te_3 более чем в 2 раза превышает прочность σ_B исходного образца (кривые 1 и 2, рис. 2, а). Тип изгиба при этом изменялся от Ω для исходного образца к v для армированного ($a \rightarrow b$, рис. 1). Соответственно разрушение армированного образца происходило путем разрыва слоев и образования трещины (1, рис. 1, б), при этом деформация начала разрушения образца существенно уменьшалась (кривая 1, рис. 2, а). Таким образом, армирование изменяло характер сил, лимитирующих прочность монокристаллического образца Bi_2Te_3 , от менее прочных межслоевых сил к более прочным силам, действующим в пределах слоя, что определяло общее упрочнение образца.

В более прочных легированных образцах на основе Bi_2Te_3 , подвергнутых армированию, v -образный тип изгиба и механизм разрушения сохранялись, однако эффект упрочнения при армировании уменьшался (см. таблицу). Последнее можно связать с тем, что легирование вызывает упрочнение межслоевых связей в образцах Bi_2Te_3 , препятствующее межслоевому сдвигу и соответственно вызывающее спонтанный переход $\Omega \rightarrow v$ [3].

Зависимость относительного упрочнения легированных образцов при армировании σ_B^*/σ_B от исходной прочности

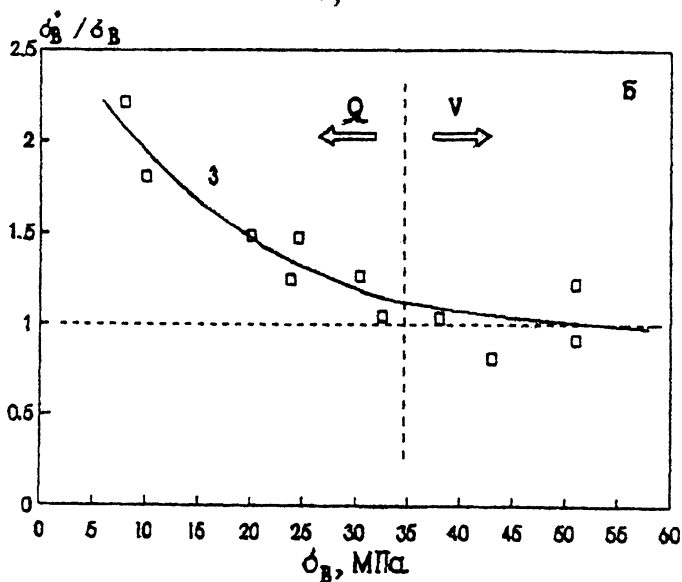
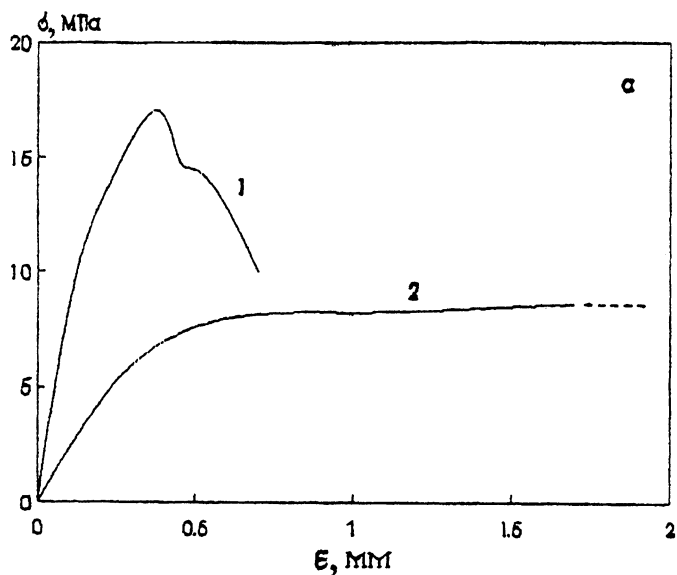


Рис. 2. Кривые напряжение-прогиб (σ - ϵ) для армированного (1) и исходного (2) образцов Bi_2Te_3 (а) и зависимость относительного упрочнения образцов при армировании σ_B^*/σ_B (3) от их исходной прочности σ_B (б). Тип изгиба: 1, 3 — ν ; 2 — Ω .

Образец	Термо-э.д.с. до/после испытаний, α , мкВ/К	Предел прочности на изгиб	
		σ_B , МПа	σ_B^* , МПа
Bi_2Te_3	220/164	8	18
$\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$	-170/-49	23	29
$\text{Bi}_{1.98}\text{Sb}_{0.02}\text{Te}_{2.97}\text{Se}_{0.03}$	223/175	25	36
$\text{Bi}_{1.94}\text{Sb}_{0.06}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.09}$	-177/-130	51	62
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}\langle\text{Te}, \text{InSb}\rangle$	-216/-164	30	38
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}\langle\text{Te}, \text{InSb}\rangle$	-185/-178	32	34
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}\langle\text{In}_2\text{Te}_3\rangle$	-208/-183	43	35
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\langle\text{Te}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2\rangle$	-202/-130	51	46
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}\langle\text{Te}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2\rangle$	-227/-198	38	39

* — знаком отмечены армированные образцы.

σ_B образцов на основе Bi_2Te_3 различного состава показана на рис. 2, б (кривая 3). Вертикальной штриховой линией на рис. 2, б условно разделены области Ω - и ν -изгиба, соответствующие неармированным образцам. Из рис. 2, б видно, что по мере перехода $\Omega \rightarrow \nu$ эффективность армирования уменьшается и исчезает ($\sigma_B^*/\sigma_B \rightarrow 1$).

Полученные результаты позволяют сделать ряд замечаний о механизме упрочнения монокристаллов Bi_2Te_3 при легировании. Сравнение величины σ_B исходных образцов с Ω -образной формой изгиба и армированных образцов с ν -образной формой изгиба показывает, что легирование ведет как к упрочнению слоев, так и к упрочнению межслоевых связей в материале. Медь, располагающаяся преимущественно в ван-дер-ваальсовых щелях, приводит в основном к упрочнению химической связи между квинтетами [5]; другие легирующие добавки упрочняют кристалл в целом. Упрочнение материала приводит к переходу $\Omega \rightarrow \nu$, так что нестандартная Ω -образная форма изгиба монокристаллов Bi_2Te_3 [2-4] может рассматриваться как уникальное явление, присущее достаточно пластичным слоистым кристаллам с аномально слабыми межслоевыми связями.

Выводы. 1. Найдено, что армирование слоистых монокристаллов Bi_2Te_3 стальными стержнями, расположенными в направлении, перпендикулярном плоскостям спайности, приводит к существенному (более чем в 2 раза) повышению предела прочности образцов на изгиб. 2. Эффект упрочнения образцов Bi_2Te_3 при легировании (до 6 раз) объясняется переходом $\Omega \rightarrow \nu$, связанным с упрочнением как слоев, так и межслоевых связей в материале.

Список литературы

- [1] Гольцан 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] Чижевская С.Н., Геминев В.Н., Коржуев М.А., Свечникова Т.Е., Шеина Г.Б. // ФХОМ. 1994. № 4-5. С. 175-183.
- [4] Чижевская С.Н., Геминев В.Н., Коржуев М.А., Свечникова Т.Е. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 11. С. 3366-3374.
- [5] 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.
- [6] Коржуев М.А., Свечникова Т.Е., Чижевская С.Н. // ФХОМ. 1992. № 1. С. 132-138.
- [7] Тимошенко С.П., Гере Дж. Механика материалов. М.: Мир, 1976. 670 с.

Поступило в Редакцию
3 апреля 1995 г.