

05;12

Прочность армированных и неармированных монокристаллов Bi_2Te_3

© М.А. Коржуев, Е.А. Кулакова

Институт металлургии им. А.А. Байкова РАН,
117911 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 23 мая 1995 г. В окончательной редакции 8 ноября 1995 г.)

Исследована термодинамика Ω - и V -образного прогиба монокристаллов Bi_2Te_3 . Для изменения формы прогиба $\Omega \rightarrow V$ использовано армирование образца тонкими стальными стержнями, расположенными перпендикулярно плоскостям спайности. Найдено, что армирование повышает предел прочности образцов на изгиб σ_B более чем в 2 раза. Показано, что переход $\Omega \rightarrow V$ приводит к существенному изменению спектра диссипации энергии в образце при деформации. Рассмотрены некоторые аспекты практического использования наблюдавшихся эффектов.

Введение

При испытании на изгиб по трехточечной схеме при нагружении вдоль направления, перпендикулярного плоскостям спайности (в установке $P \parallel \bar{3}$, где P — прилагаемое напряжение, $\bar{3}$ — тригональная ось), монокристаллы Bi_2Te_3 , состоящие из чередующихся вдоль тригональной оси слоев — квинтетов атомов ($-\text{Te}^1-\text{Bi}-\text{Te}^2-\text{Bi}-\text{Te}^1-$) (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$) [1], приобретали специфическую Ω -образную форму (рис. 1, б), отличную от обычной для монокристаллов твердых тел V -образной формы (а) [2]. При этом концы образцов Bi_2Te_3 , свободно лежащие на опорах, в процессе прогиба сохраняли свое исходное горизонтальное положение с небольшим отклонением (до 1–5 угл. град). В [3] показано, что эффект Ω -образного прогиба носит структурный характер и связан со специфической "самоорганизацией" слоистых образцов Bi_2Te_3 при нагружении. Установлено, что в процессе изгиба концы образцов Bi_2Te_3 , лежащие вне опор, остаются монокристаллическими, в то же время части, лежащие в пределах опор, испытывают стратификацию — разбиваются на слои толщиной 0.05–0.1 мм и менее за счет растрескивания по плоскостям спайности (0001).

На рис. 2 показано распределение внутренних сил $Q = dM/dx = \pm P/2$, изгибающих моментов M , нормальных $\sigma = \sigma_{xx}$ и касательных (сдвиговых) $\tau = \tau_{yx} = \tau_{xy}$ напряжений (здесь τ_{yx} — поперечное (по оси y), τ_{xy} — продольное (по оси x) напряжение) при деформации изгибом монокристаллических ортотропных образцов под действием сосредоточенной нагрузки P [4]. В упругой области в предположении равенства сопротивления растяжению и сжатию нормальные напряжения на внешнем слое и сдвиговые напряжения на нейтральной оси $00'$ (рис. 2) даются выражениями

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

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

где $M = PL/4$ — изгибающий момент, $B = bh^2/6$ — суммарный момент сопротивления площади сечения прямоугольной балки, h — высота, b — ширина образца, L — расстояние между опорами [4].

Нормальные напряжения $\sigma \sim M$ (они могут вызвать либо трещину разрыва, либо расслоение образца) 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 $00'$ ($y = h/2$). Сдвиговые напряжения $\tau \sim Q \sim h/L$ с точностью до знака 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 $00'$.

Таким образом, если нагружать монокристаллическую балку, то ее прогиб и разрушение будут, как правило, происходить по схеме рис. 1, а. Если же нагружать не слишком тонкую слоистую балку типа Bi_2Te_3 с относительно слабыми межслойными связями, то после некоторого упругого прогиба в области достаточной большой деформации по достижении критического касательного напряжения $\tau \sim \tau_B$ произойдет специфическое разрушение материала — расщепление и относительный сдвиг слоев в центральной части образца, а свободные концы за опорами, не подверженные сдвигу, останутся монокристаллическими (рис. 1, б). Слоистый образец с монокристаллическими концами при нагружении ведет себя подобно известному механизму — двойному плоскопараллельному пружинному подвесу, применяемому в ряде приборов (рис. 1, а) [3]. Подвес состоит из трех монокристаллических пластин, соединенных четырьмя гибкими плоскими пружинами. Пружины вместе со сторонами пластин образуют два параллелограмма (при больших прогибах — криволинейных), которые при нагружении системы изменяют свои углы, не меняя плоскопараллельного расположения сторон (на том же принципе работает чертежный прибор кульман). Соответственно при

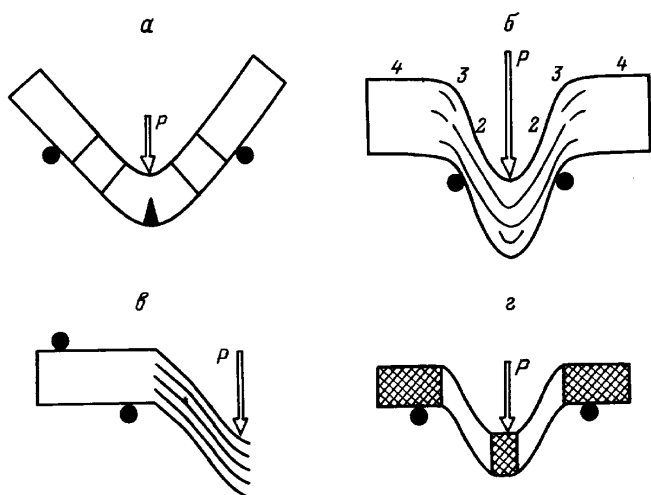


Рис. 1. Формы прогиба и механизмы разрушения пластически деформированных образцов после испытаний на изгиб по трехточечной схеме. *a* — стандартные; *a-в* — наблюдаемые в Bi_2Te_3 (*a* — армированный образец); *г* — простейшая модель, демонстрирующая Ω -образный прогиб.

нагружении центральная пластина подвеса (рис. 1, *a*) смещается параллельно самой себе, боковые пластины скользят по направлению к центру, также не меняя своего исходного горизонтального положения, в результате в модели наблюдается один центральный и два боковых изгиба в районе опор, т. е. искомый прогиб Ω -типа. Можно показать, что слоистый образец с монокристаллическими концами типа Bi_2Te_3 (рис. 1, *б*) сохраняет все основные черты рассмотренной модели [3].

В работах [5,6] была исследована кинетика эффекта, зависимость формы прогиба от скорости прогиба $\dot{\epsilon}$ и геометрических размеров образца, прочности межслоевых связей, изменяемой путем введения в образцы легирующих добавок. Показано, что с ростом

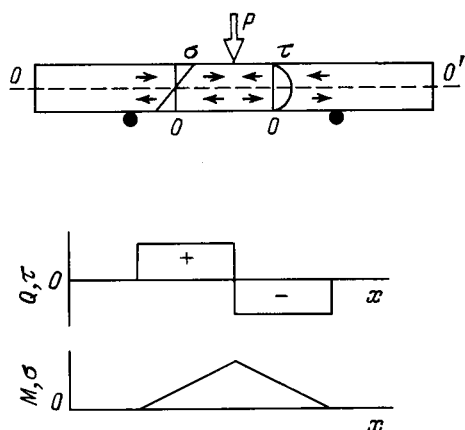


Рис. 2. Распределение поперечных сил Q , изгибающих моментов M , нормальных σ и сдвиговых τ напряжений по длине и высоте прямоугольной монокристаллической балки со сосредоточенной нагрузкой P [7].

скорости прогиба $\dot{\epsilon}$ при уменьшении длины $l \rightarrow L$ и толщины $h \rightarrow 0$ образцов, а также при увеличении прочности межслоевых связей форма прогиба меняется $\Omega \rightarrow V$. Термодинамику Ω -образного прогиба монокристаллов Bi_2Te_3 ранее специально не исследовали.

Целью настоящей работы было исследовать термодинамику Ω -образного прогиба монокристаллов Bi_2Te_3 . Для изменения формы прогиба $\Omega \rightarrow V$ использован специальный прием — армирование образца тонкими стальными стержнями, расположенными перпендикулярно плоскостям спайности и блокирующими скольжение плоскостей (рис. 1, *a*). Для определения относительного вклада различных частей образца в процессы диссипации энергии при деформации испытания образцов на изгиб производили в различных установках (рис. 1, *в, г*). Показано, что переход $\Omega \rightarrow V$ приводит к существенному изменению спектра диссипации энергии при прогибе образца. Рассмотрены некоторые аспекты практического использования наблюдавшихся эффектов.

Эксперимент

Монокристаллы теллурида висмута Bi_2Te_3 получали из расплава методом Чохральского [5]. Использовали образцы размерами $h \times b \times l = 3 \times 6 \times 25$ мм (l — длина образца), которые вырезали из монокристаллов методом электроискровой резки параллельно плоскостям спайности (0001). В образцах высверливали 4 отверстия (рис. 1, *a*), в которые 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.% Sn). Насыщение образцов медью ($\sim 1.2 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$) проводили методом автоэлектрохимического легирования при комнатной температуре [7], испытания монокристаллических образцов на изгиб — на машине фирмы "Instron" по трехточечной схеме с базой $L = 12$ мм (диаметр цилиндрических опор 3 мм) при скорости деформации 0.05 см/мин ($T = 300$ К). По кривым напряжение–деформация определяли максимальную силу сопротивления образца деформации P_{\max} и потом по формуле (1) рассчитывали пределы прочности образцов на изгиб σ_B (табл. 1). Статистический разброс величин σ_B , измеренных в одной и той же установке для образцов и одного и того же состава, не превышал 20%.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены пределы прочности на изгиб σ_B исследованных образцов в различных установках (рис. 1). В табл. 1 видно, что прочность на изгиб

Таблица 1. Пределы прочности на изгиб исследованных образцов в различных установках

Образец	Предел прочности на изгиб σ_B , МПа		
	Установка*		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>в</i>
Bi_2Te_3	18**	8	3.2
$\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$	29**	23	7.6

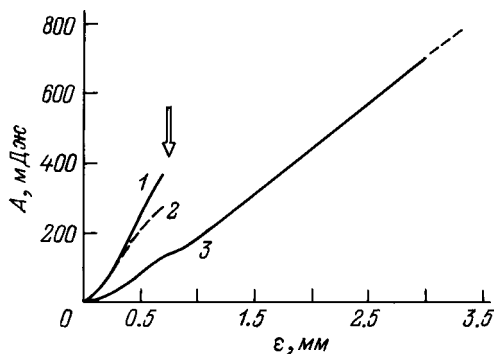
* См. рис. 1.

** Армированные образцы.

σ_B армированного образца Bi_2Te_3 более чем в 2 раза превышает прочность σ_B исходного образца, тип изгиба при этом изменялся $\Omega \rightarrow V$. Соответственно разрушение армированного образца происходило путем разрыва слоев и образования трещины по схеме *a* (рис. 1), при этом деформация начала разрушения образца существенно уменьшалась (рис. 3). 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 Ω -образный тип изгиба и механизм разрушения сохранялись, однако эффект упрочнения при армировании уменьшался (табл. 1). Последнее можно связать с тем, что легирование вызывает упрочнение межслоевых связей в образцах Bi_2Te_3 , препятствующее межслоевому сдвигу и соответственно вызывающее спонтанный переход $\Omega \rightarrow V$ (его начальные стадии) [5].

На рис. 3 показана зависимость работы $A = \int_0^\varepsilon P_{\max}(\varepsilon)d\varepsilon$, произведенной на образцами $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ и Bi_2Te_3 при деформации, от величины деформации ε . Стрелкой на рисунке показан момент разрушения более прочных легированного и

**Рис. 3.** Зависимость работы A , произведенной на образцом, от величины деформации ε . 1 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$; 2, 3 — Bi_2Te_3 (2 — армированный образец). Стрелкой показан момент разрушения более прочных легированного и

армированного образцов, испытывавших V -образный прогиб (кривые 1 и 2). Менее прочный неармированный образец Bi_2Te_3 , испытывавший Ω -образный прогиб и частичное разрушение (стратификацию), сохранял свою общую устойчивость вплоть до максимально использованных в работе деформаций (ε до 6–10 мм) (кривая 3). Из рис. 3 видно, что из-за большей устойчивости образца величина энергии, диссипируемой при Ω -образом прогибе, может существенно превышать соответствующую энергию при V -образном прогибе того же образца, несмотря на большую прочность σ_B образца в последнем случае (табл. 1).

В табл. 2 приведены оценки энергии, диссипируемой на различных участках деформируемых образцов в различных установках (рис. 1). В установке *b* (рис. 1) диссипация энергии при деформации образца происходит на участках 1–3, в установке *в* — на участках 2 и 3; соответственно относительные значения мощности $W_i = \dot{A}$ ($i = 1 \dots 3$), выделяемой на указанных участках в стационарных условиях, даются выражениями

$$W_6 = W_1 + 2W_2 + 2W_3, \quad (3)$$

$$W_6 = W_2 + W_3. \quad (4)$$

Решая систему уравнений (3) и (4) при условиях $W_1 \sim \varphi_1 \sim 2W_3$, $\sim 2\varphi_2$ (здесь φ_1 и φ_2 — основной и побочный углы изгиба), $W_{6,6}P_{\max} \sim \sigma_B$ (табл. 1), находили интенсивность диссипации энергии W_i на различных участках деформируемых образцов (табл. 2), а затем рассчитывали сглаженные методом наименьших квадратов спектры диссипации энергии при деформации $\tilde{W} = W_i / (\sum_i W_i)$ (рис. 4). Из рис. 4 видно, что переход $\Omega \rightarrow V$ приводит к существенному изменению спектра диссипации энергии в образце. При V -образном прогибе диссипация энергии происходит в достаточно узкой части образца, расположенной вблизи оси деформации (кривая 1 на рис. 4). При

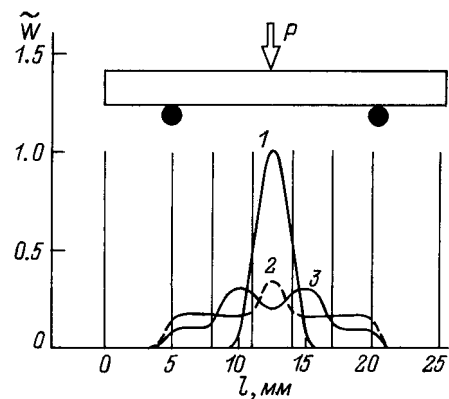
**Рис. 4.** Спектры диссипации энергии при деформации образцов. 1 — Bi_2Te_3 (армированный); 2 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$; 3 — Bi_2Te_3 . Тип прогиба: 1 — V ; 2, 3 — Ω .

Таблица 2. Интенсивность диссипации энергии на различных участках деформируемых образцов

Образец	Тип прогиба	Выделяемая мощность W , мВА						
		участки*						
		4	3	2	1	2	3	4
Bi_2Te_3	Ω	0	0.2	0.6	0.4	0.6	0.2	0
$Bi_2Te_3^*$ (армированный)	V	0	0	0	4.5	0	0	0
$Bi_2Te_3(Cu)$	Ω^{**}	0	1.0	0.9	2.0	0.9	1.0	0

* См. рис. 1, б.

** Начальные стадии перехода $\Omega \rightarrow V$.

Ω -образном прогибе область диссипации энергии существенно расширяется и охватывает районы как основного, так и побочного перегиба.

Спектры диссипации энергии легированных и нелегированных образцов $Bi_2Te_3(Cu)$ и Bi_2Te_3 несколько различались, в первых усиливался относительный вклад центрального перегиба (1), для вторых более существенным оказывался относительный вклад процессов скольжения плоскостей на участке (3) (кривые 2 и 3 на рис. 4), что отражает начальные стадии перехода $\Omega \rightarrow V$ в легированных образцах [5]. Микроскопические исследования [5] показали, что в образцах $Bi_2Te_3(Cu)$ процесс стратификации осложняется разломом слоев, при этом количество "активных" страт, соединяющих области перегибов (1 и 3 на рис. 1, а), уменьшается в ~ 2 раза (до $4-10\text{ мм}^{-1}$). Таким образом, эффективный коэффициент "трения" между стратами в образцах $Bi_2Te_3(Cu)$ по абсолютной величине возрастает в ~ 3 раза. Рост W_1 в образцах $Bi_2Te_3(Cu)$ связан с увеличением прочности образцов на изгиб при увеличении толщины страт. Соответствующий эффект известен в механике деформируемых слоистых материалов [4], когда суммарный момент сопротивления изгибу слоистого образца, состоящего из n невзаимодействующих слоев, оказывается меньше, чем у монолитной балки той же общей высоты,

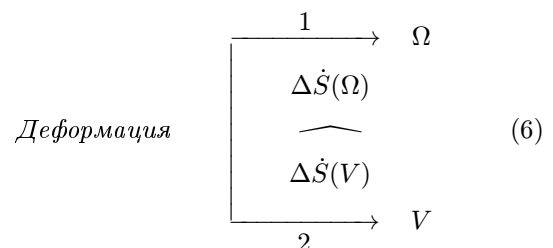
$$G_{сл} \sim \sum_n (b/6)(h/n)^2 \sim G/n. \tag{5}$$

Взаимодействие слоев можно учесть в выражении заменой n на его эффективное значение $n^* = [1, n]$, где $n^* = 1$ для монолитной балки и $n^* = n$ для невзаимодействующих слоев. Во всех случаях прочность на изгиб стопки более толстых слоев оказывается большей, чем стопки более тонких слоев той же общей высоты.

Таким образом, упрочнение монокристаллов Bi_2Te_3 при интеркаляции меди можно связать с усилением химической связи между квинтетами, ведущими к увеличению сдвиговой прочности материала вдоль плоскостей спайности (0001).

Проанализируем термодинамические аспекты наблюдавшихся типов пластической деформации образцов Bi_2Te_3 . Согласно термодинамике необратимых процессов, производство энтропии $\Delta\dot{S}$ в системе при данных внешних условиях, препятствующих достижению системой равновесного состояния, имеет минимальное значение (теорема И.Р. Пригожина) [8-10]. Теорема Пригожина выражает свойства инерции неравновесных систем: если заданные внешние условия не позволяют системе достичь термодинамического равновесия (т.е. состояния, при котором энтропия не производится, $\Delta\dot{S} = 0$), то система пребывает в состоянии минимальной диссипации. Последнее соответствует наибольшей степени устойчивости неравновесной системы [8-10].

Поскольку $\dot{A} \sim \Delta\dot{S}$, то из рис. 3 следует, что $\Delta\dot{S}(\Omega) < \Delta\dot{S}(V)$ (кривые 2 и 3). Соответственно направление развития пластической деформации в исследованных образцах Bi_2Te_3 можно представить схемой



В слоистых образцах Bi_2Te_3 , испытывающих стратификацию под действием нагрузки (рис. 1, б), процесс деформации развивается по направлению 1, что обеспечивает $\min \Delta\dot{S}$ (кривая 3 на рис. 3). В более прочных армированных образцах Bi_2Te_3 и образцах $Bi_2Te_3(Cu)$, где процессы стратификации затруднены или полностью исключены, процесс деформации развивается по направлению 2, при этом $\min \Delta\dot{S}(\Omega) < \min \Delta\dot{S}(V)$ в соответствии с теоремой Пригожина. Соответственно при Ω -образном прогибе образцы оказываются более устойчивыми (рис. 3).

Для состояний, далеких от состояния равновесия, теорема Пригожина не применима. Соответствующее изменение типа прогиба $\Omega \rightarrow V$ наблюдали ранее для нестационарных состояний, соответствующих большим скоростям деформации образцов [3].

Заключение

Полученные результаты позволяют сделать ряд замечаний о механизме упрочнения монокристаллов Bi_2Te_3 при легировании. Сравнение величины σ_V исходных образцов с Ω -образной формой изгиба и армированных образцов с V -образной формой изгиба показывает, что легирование ведет как к упрочнению слоев, так и к упрочнению межслоевых связей в материале. Упрочнение материала приводит к переходу $\Omega \rightarrow V$, так что нестандартная Ω -образная форма изгиба монокристаллов Bi_2Te_3 [2,3] может рассматриваться как уникальное явление, присущее достаточно пластичным слоистым кристаллам с аномально слабыми межслоевыми связями.

Рассмотрим некоторые аспекты практического использования наблюдавшихся эффектов.

1. Простота и высокая наглядность позволяют использовать эффект Ω -образного прогиба для иллюстраций в пособиях по механике и термодинамике деформируемых твердых тел, сопротивлению материалов и синергетике (рис. 1 и 2).

2. Существенное увеличение энергопоглощения, не сопровождающегося разрушением материала (рис. 3), и благоприятное "уширение" спектров диссипации энергии при переходе $V \rightarrow \Omega$ позволяет использовать механизм нестандартного прогиба (рис. 1, 2) для конструирования композиционных материалов, имеющих повышенные характеристики сопротивления деформации.

Авторы выражают свою благодарность В.Ф. Терентьеву, А.Г. Колмакову за помощь в работе, Т.Е. Свечниковой за выращенные для измерений образцы.

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. и др. // ФХОМ. 1985. № 3. С. 132–138.
- [3] Чижевская С.Н., Геминев В.Н., Коржуев М.А., Свечникова Т.Е. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 11. С. 3366–3374.
- [4] Тимошенко С.П., Гере Дж. Механика материалов. М.: Мир, 1976. 670 с.
- [5] Коржуев М.А., Чижевская С.Н., Свечникова Т.Е. и др. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 7. С. 1383–1388.
- [6] Korzhuev M.A., Svechnikova T.E. // Phys. St. Sol. (a). 1992. Vol. 134. N 2. P. K61–K64.
- [7] Коржуев М.А., Свечникова Т.Е., Чижевская С.Н. // ФХОМ. 1992. № 1. С. 132–138.
- [8] Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуации. М.: Мир, 1973. 450 с.
- [9] Николис Д.С. Динамика иерархических систем. М.: Мир, 1989. 486 с.
- [10] Хакен Г. Информационный подход к сложным системам. М.: Мир, 1991. 240 с.