

УДК 532.696:620.193.46

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. В. НЕРЦОВ, В. Т. КРУЧИНИН, В. С. ЮЩЕНКО, Е. Д. ЩУКИН

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНИЯ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 I 1971)

Характерной особенностью германия, как и других ковалентных кристаллов, является его чрезвычайная хрупкость, сохраняющаяся вплоть до относительно высоких температур. Прочность германия при температурах до начала его заметной пластичности определяется целиком наличием на поверхности дефектов — концентраторов напряжений. При специальной обработке образцов прочность германия возрастает от 10—20 кГ/мм для обычных образцов до 200—300 кГ/мм² (¹). При высоких температурах, когда германий делается пластичным, роль поверхностных дефектов уменьшается и разрушение происходит, по-видимому, так же как в металлах — путем зарождения и развития в процессе пластической деформации трещин разрушения.

Возможность на одном и том же материале реализовать и высокую хрупкость и пластичность делает германий ценным объектом для изучения влияния исходных механических свойств твердого тела на проявление эффекта адсорбционного понижения прочности. Как следует из диаграмм плавкости соответствующих бинарных систем и экспериментальных данных, полученных Бествудом с сотрудниками (², ³), легкоплавкие металлы вызывают снижение прочности германия. Однако результаты работ (², ³) носят лишь качественный характер, поскольку применяемая схема испытания образцов на изгиб не позволяет вычислить истинные разрывные напряжения в пластической области; в хрупкой же области обнаруженное этими авторами снижение прочности связано, видимо, с растрескиванием поверхности расплавленным металлом. Наиболее надежные и воспроизводимые экспериментальные данные о механических свойствах монокристаллов, по нашему мнению, можно получить лишь проводя испытания на растяжение.

В связи с этим нами была разработана методика испытания образцов монокристаллического германия в широком диапазоне температур методом одноосного растяжения. Специально сконструированная установка с фотоэлектрической схемой регистрации напряжений и деформаций позволяла растягивать монокристаллы германия со скоростью 10^{-4} сек⁻¹ в токе инертного газа при температурах до 800° С. Основная сложность в такого рода испытаниях хрупких материалов состоит в закреплении их в зажимах прибора. Применение жестких захватов и различного рода замазок не дало положительных результатов — разрушение из-за трудноустраняемых перекосов и неравномерности приложения усилия всегда происходило в месте закрепления образцов. Удовлетворительные результаты дало применение в качестве захватов петель из молибденовой проволоки диаметром 1,5 мм; в эти захваты вставлялись образцы в виде брусков длиной 15 мм и сечением 0,7 × 1,5 мм, на концы которых в восстановительном пламени газовой горелки наваривались шарики из германия. Образцы вырезались из массивного монокристалла алмазной пилой так, чтобы ось (111) составляла с осью образца угол около 30°, шлифовались и полировались в горячем травителе СП-4 (1 часть плавиковой и 3 части азотной кислот).

Были проведены исследования влияния на механические свойства германия, галлия, меди и золота (два последних металла часто применяются для приготовления тонкопроводящих контактов в германиевых приборах). Галлий наносился электролитически, медь и золото — приплавлением перед растяжением в самом приборе кусочков эвтектики или фольги. Относительно низкая температура плавления эвтектик медь — германий и золото — германий (640 и 356° соответственно) позволили исследовать

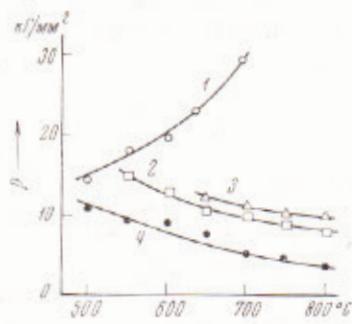


Рис. 1. Температурная зависимость прочности германия в инертной среде (1) и в расплавах галлия (2), меди (3), золота (4)

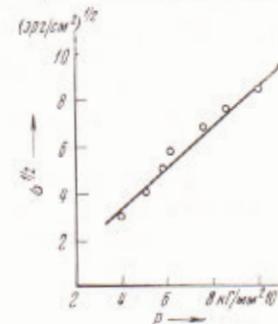


Рис. 2. Сопоставление свободной поверхностной энергии и прочности германия в расплаве золота

влияние этих расплавов на прочность германия в широком диапазоне температур.

Полученные результаты, представленные на рис. 1, показывают, что металлические расплавы вызывают резкое снижение прочности и пластичности германия, причем наибольшее влияние оказывает золото. При температурах ниже 400° разрыв монокристаллов носит макроскопически совершенно хрупкий характер, и не наблюдается влияние металлических расплавов на прочность. Отсутствие действия заведомо активной среды на прочность хрупких монокристаллов (характерное, например, для ионных кристаллов) связано, видимо, с кинетическими и стерическими препятствиями проникновению активного вещества в узкую вершину трещины разрушения, развивающейся с большой скоростью.

Выше 500° , когда при выбранных режимах деформирования наблюдается заметная пластическая деформация, жидкие металлические расплавы вызывают значительное понижение прочности и пластичности монокристаллов германия, причем это влияние проявляется практически вплоть до плавления германия, и тем сильнее, чем выше исходная пластичность германия.

Результаты измерения прочности монокристаллов германия, находящихся в контакте с золотом при различных температурах, были сопоставлены с расчетными значениями поверхностной энергии на границе германий — золото (σ_{sl}). Для оценки величины σ_{sl} мы исходили из локально-координационного приближения для бинарных регулярных растворов замещения, развитого Б. Я. Пинесом (*). Для упрощения вычислений дискретное распределение концентрации по слоям * заменялось непрерывным и предполагалось, что структура жидкости на межфазной границе «подстраивается» к структуре твердого тела. При этом было получено соотно-

* Граница раздела фаз рассматривается как совокупность параллельных атомных слоев, причем концентрация компонентов может меняться от слоя к слою. Из общего числа z соседей у каждого атома z_G лежат в том же слое и по z_F в двух соседних.

щение

$$\sigma_{st} = 2n' \sqrt{\frac{z'_\Gamma}{z''}} U'_0 \int_{x'}^{x_0} \left\{ \frac{kT}{U'_0} x \ln \frac{x}{x'} + (1-x) \ln \frac{1-x}{1-x'} \right\} - (x-x')^2 \}^{1/2} dx + \\ + 2n'' \sqrt{\frac{z''_\Gamma}{z''}} U''_0 \int_{x''}^{x_0} \left\{ \frac{kT}{U''_0} \left[x \ln \frac{x}{x''} + (1-x) \ln \frac{1-x}{1-x''} \right] - (x-x'')^2 \right\}^{1/2} dx, \quad (1)$$

где n — поверхностная плотность атомов; U_0 — энергия смешения; величины с одним штрихом относятся к жидкой фазе, с двумя к твердой; x — концентрация компонентов, которым обогащена твердая фаза (м.д.); x_0 — концентрация на границе раздела фаз, определяемая уравнением:

$$\frac{z'_\Gamma}{z'} U'_0 \left\{ kT \left[x_0 \ln \frac{x_0}{x'} + (1-x_0) \ln \frac{1-x_0}{1-x'} \right] - U'_0 (x_0 - x')^2 \right\} = \\ = \frac{z''_\Gamma}{z''} U''_0 \left\{ kT \left[x_0 \ln \frac{x_0}{x''} + (1-x_0) \ln \frac{1-x_0}{1-x''} \right] - U''_0 (x_0 - x'')^2 \right\}. \quad (2)$$

Уравнение (1) отличается от соотношений, полученных в работах Кана и Хиллиарда (5), наличием двух областей интегрирования, отвечающих двум фазам с различной структурой и различными энергиями межатомных взаимодействий. Если растворимость в твердой фазе мала ($x'' \approx 1$), то $x_0 \approx 1$ и уравнение (1) упрощается:

$$\sigma_{st} = 2n' \sqrt{\frac{z'_\Gamma}{z''}} U'_0 \int_{x'}^1 \left\{ \frac{kT}{U'_0} \left[x \ln \frac{x}{x'} + (1-x) \ln \frac{1-x}{1-x'} \right] - (x-x')^2 \right\}^{1/2} dx. \quad (3)$$

По уравнению (3) численным интегрированием были рассчитаны значения σ_{st} при различных температурах на границе твердого германия с расплавом германия — золото. Сопоставление величин прочности и межфазной поверхностной энергии (рис. 2) позволяет заключить, что при разрушении германия в контакте с металлическим расплавом в широком интервале температур (и соответственно прочности образцов) выполняется соотношение Гриффитса; прочность оказывается пропорциональной корню из величины межфазной поверхностной энергии. Этот результат хорошо согласуется с представлением о том, что облегчение разрушения германия при нанесении на его поверхность расплава обусловлено именно снижением поверхностной энергии.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 О. Джонсон, П. Гиббс, Сборн. Разрушение твердых тел, 1967, стр. 76.
- 2 E. N. Pugh, A. R. C. Westwood, T. T. Hitch, Phys. Stat. Sol., 15, 291 (1966).
- 3 А. Вествуд, Сборн. Чувствительность механических свойств к действию среды, Изд. 1969, стр. 52.
- 4 Б. Я. Пинес, Очерки по металлофизике, Харьков, 1961.
- 5 J. W. Chan, J. E. Hilliard, J. Chem. Phys., 28, 258 (1958).