

PACS: 64.70.K-, 81.30.-t, 62.50.-p, 81.40.Vw, 62.20.Qp

Ю.В. Мильман

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ПРИ ИНДЕНТИРОВАНИИ

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины  
ул. Кржижановского, 3, г. Киев-142, 03680, Украина  
E-mail: milman@ipms.kiev.ua

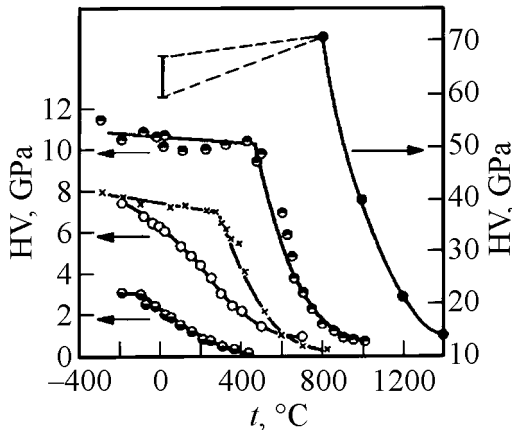
*Приведен обзор работ по фазовому превращению под давлением при индентировании (ФПИ). ФПИ наблюдается в кристаллах с решеткой алмаза и в ряде керамических материалов при условии, что твердость по Мейеру (НМ) больше критического давления фазового перехода  $P_c$ . При наличии ФПИ вокруг индентора находится тонкий слой металлической фазы с высокой электропроводностью. Явление ФПИ обнаружено и изучено в большом количестве исследований, включая методы электросопротивления, просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и рамановскую спектроскопию; интенсивно исследуется методом наноиндентирования; обнаружено также при пробивании керамических мишеней баллистическим ударником. ФПИ рассматривается как эффективный и простой метод изучения фазовых превращений под давлением.*

**Ключевые слова:** фазовые превращения под давлением, индентирование, рамановская спектроскопия, кремний, алмаз

### 1. Температурная зависимость твердости в кристаллах с решеткой алмаза

Впервые ФПИ было описано в работе [1]. Ранее, при изучении температурной зависимости твердости монокристаллических полупроводников (Si, Ge, InSb и алмаза) было обнаружено, что при снижении температуры наблюдается резкий рост твердости, как и в других кристаллах со значительной ковалентной составляющей в межатомной связи. Однако при некоторой критической температуре рост твердости прекращается, и вплоть до 0 наблюдается практически атермический участок [2,3]. Имеющиеся результаты по температурной зависимости твердости кристаллов с решеткой алмаза обобщены в работе [1] (рис. 1).

Известно, что обычно твердость пропорциональна критическому напряжению сдвига  $\tau_c$ , а  $\tau_c$  в ковалентных кристаллах с высоким напряжением Пайерлса–Набарро в соответствии с теоретическими представлениями должно резко и монотонно возрастать при снижении температуры. Атерми-



**Рис. 1.** Температурная зависимость микротвердости для кристаллов со структурой алмаза: Si (●) и Ge (×) (111); InSb (●) (111) [4]; GaAs, легированный Te, *n*-тип (○) (111); алмаз (●) (100) [1]

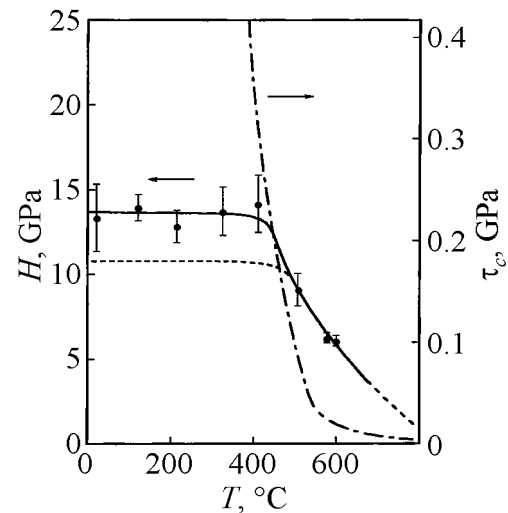
участке и  $P_c$  фазового перехода наблюдалось также для Ge и InSb. Это и дало основание предположить, что на атермическом участке на первых стадиях внедрения индентора давление под индентором превышает давление фазового перехода  $P_c$  и происходит переход полупроводник → металл. Индентор внедряется в более мягкую металлическую фазу, размер отпечатка растет, а давление, измеряемое отношением нагрузки на индентор  $P$  к площади отпечатка  $S$ , падает до тех пор, пока не сравняется с давлением фазового перехода.

Результаты работ [1–4] вызвали значительный интерес и дискуссию в литературе. Так, в [5] была изучена температурная зависимость нанотвердости кремния (разрушение при этом дает минимальный вклад), и результаты подтвердили наличие атермического участка в том же температурном интервале. В то же время на температурной зависимости критического напряжения сдвига атермический участок отсутствовал (рис. 2).

Таким образом, твердость на атермическом участке соответствует давлению фазового перехода  $P_c$ , а не  $\tau_c$ . Фазовое превращение под давлением при индентировании возможно при условии, что  $P_c < \text{HM}$ . Так, в GaAs, где  $P_c > \text{HM}$ , фазовое превращение

ческий участок твердости не соответствует существовавшим представлениям о дислокационном механизме деформации.

Оказалось, что твердость на атермических участках примерно совпала с давлением фазового перехода полупроводник → металл (переход из решетки алмаза в более плотноупакованную фазу  $\beta$ -олова). В условиях чисто гидростатического сжатия переход полупроводник → металл в кремнии начинался при давлении  $P_c = 11.3$  GPa и завершался при 12.5 GPa, тогда как на атермическом участке  $\text{HM} \approx 11$  GPa. Хорошее совпадение  $\text{HM}$  на атермическом



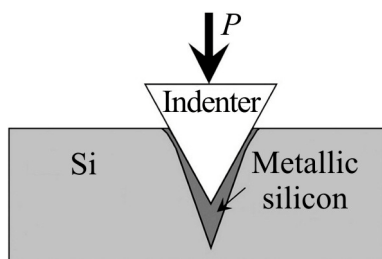
**Рис. 2.** Микротвердость HV (---) [1], нанотвердость  $H$  (—) [5] и критическое напряжение сдвига  $\tau_c$  (-·-·-) [6,7] для кремния в зависимости от температуры испытания [5]

при индентировании отсутствует. Фазовый переход при индентировании кристаллов с решеткой алмаза подтвержден в [8–11] и других работах.

Для объяснения характера температурной зависимости твердости, приведенной на рис. 1, были также разработаны модели туннелирования дислокаций через потенциальные барьеры Пайерлса [3,12]. Подобное движение дислокаций в ковалентных кристаллах представлялось возможным в связи с тем, что барьеры Пайерлса имеют большую высоту и малую ширину в ковалентных кристаллах. Дислокации в квантовомеханических теориях туннелирования рассматриваются как квазичастицы. При некоторых значениях параметров эти теории позволяли связать наличие атермического участка на кривой  $H(T)$  (см. рис. 1, 2) с процессом туннелирования дислокаций. Однако данное представление не коррелирует с резкой температурной зависимостью критического напряжения сдвига (рис. 2), тогда как ФПИ адекватно соответствует имеющимся экспериментальным результатам.

## 2. Электрическое сопротивление при индентировании кремния

Авторы [1] предположили, что если индентирование кремния сопровождается фазовым переходом в металлическую фазу, то к моменту остановки индентора вокруг него должен находиться тонкий металлический слой (рис. 3). Впоследствии такая структура отпечатка была подтверждена методом ТЕМ [13].

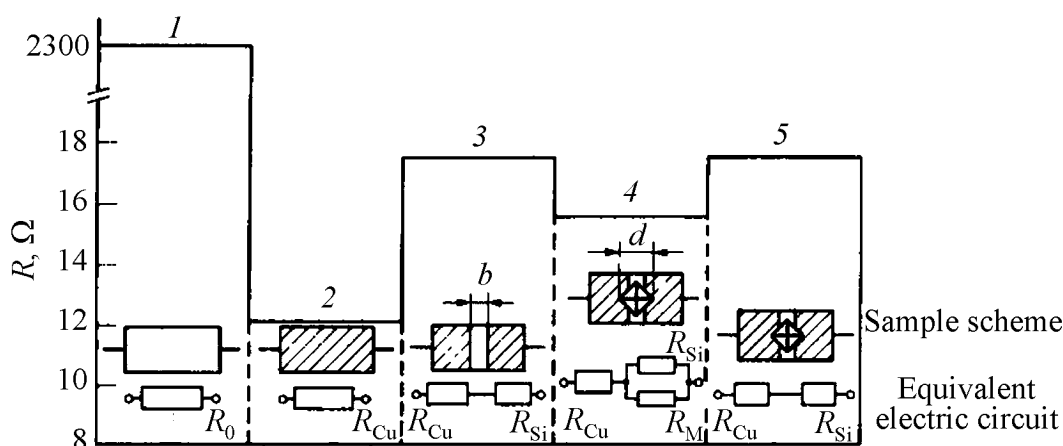


**Рис. 3.** Схема формирования металлического слоя в процессе индентирования кремния

Удельное электросопротивление высокоомного полупроводникового кремния примерно на 8 порядков превышает его сопротивление в металлической фазе. Поэтому в [1] методом электросопротивления удалось подтвердить фазовый переход при микроиндентировании в кремнии, несмотря на малый размер отпечатка микротвердости. К пластинке кремния сечением  $4 \times 5$  mm и длиной 10 mm были приварены омические контакты в виде медных проволочек с золотой подложкой. Сопротивление образца при этом было высоким

$R = 23$  k $\Omega$ . На полированную поверхность образца был нанесен тонкий слой меди с дорожкой шириной  $b = 7$   $\mu$ m (рис. 4).

Электросопротивление при этом существенно снизилось. Если при индентировании алмазным индентором Виккерса дорожка перекрывалась, то электросопротивление образца дополнительно снижалось на величину  $\Delta R = 1-2$   $\Omega$  (рис. 4). Снижение электросопротивления было объяснено как следствие наличия под индентором слоя металлического кремния. По величине  $\Delta R$  средняя толщина слоя была оценена в 50 nm, что оказалось близким к результатам, полученным позднее методом ТЕМ [5,13].



**Рис. 4.** Изменение электрического сопротивления образца  $R$  в процессе эксперимента. Схемы поверхности образца и эквивалентные электрические схемы приведены под кривой [1]: 1 – исходное состояние; 2 – слой Cu ( $\delta = 0.2 \mu\text{m}$ ) наносится на образец; 3 – в слое Cu делается прорезь шириной  $b = 7 \mu\text{m}$ ; 4 – в прорезь вводится индентор при нагрузке  $P = N$ ; 5 – снятие нагрузки,  $P = 0$

### 3. Структура отпечатка твердости

Фазовый переход при индентировании полупроводниковых кристаллов, алмаза и керамики был подтвержден в большом количестве исследований, включая прямые исследования методом ТЕМ. Так, в [5] тонкие фольги для исследования были приготовлены параллельно плоскости образца. Методом электронной микродифракции не удалось выявить линии  $\beta$ -фазы, но было обнаружено гало, соответствующее аморфному алмазу так же, как и в [8,14,15].

В [13] пленки для ТЕМ были приготовлены в поперечном к плоскости образца сечении. Форма слоя, в котором произошло фазовое превращение, была хорошо выявлена и оказалась подобной приведенной на рис. 2. Была показана высокая пластичность новой фазы, поскольку она затекала в микротрещины, образовавшиеся при индентировании. Такая пластичность присуща, вероятно, только металлической фазе.

Значительные успехи в изучении фазового состава отпечатков твердости в кристаллах с решеткой алмаза были достигнуты методом рамановской спектроскопии [11,16,17]. Было показано, что в Si и Ge под индентором образуются сначала металлические фазы высокого давления, а в последующем в зависимости от условий индентирования и, главное, от скорости разгрузки индентора формируются кристаллические, нанокристаллические и аморфные фазы. Последние формируются обычно при больших скоростях разгрузки, когда перекристаллизация затруднена.

### 4. Фазовый переход при индентировании алмаза

Тщательное изучение температурной зависимости твердости в [18] не выявило низкотемпературного атермического участка на зависимости  $\text{HM}(T)$ .

Однако в [18] было показано, что в алмазе при низких температурах не соблюдается линейная зависимость между средним контактным давлением  $P$  и величиной НМ. Участок, близкий к атермическому, наблюдали на зависимости  $P(T)$  при температурах ниже 900 К. В [18] с целью обнаружения фазового перехода алмаз–металл исследовали электросопротивление алмаза под индентором по описанной выше методике [1] (см. рис. 4). Измерения проводили с помощью индентора Кнуппа, электропроводную пленку алюминия с зазором шириной 5  $\mu\text{m}$  наносили методом фотолитографии. При вдавливании индентора было зарегистрировано скачкообразное снижение электросопротивления от уровня  $(8-9) \cdot 10^{11} \Omega$  до значения  $2 \cdot 10^{11} \Omega$ . При снятии нагрузки сопротивление скачком возвращалось к исходному значению. Полученные результаты качественно полностью совпадают с результатами для кремния [1] и алмаза [19] (по сжатию алмазного порошка между наковальнями), которые интерпретировались как доказательство фазового перехода в металлическое состояние при контактных давлениях порядка 100 GPa.

Следовательно, в случаях как Ge и Si, так и алмаза вдавливание индентора сопровождается фазовым переходом из решетки алмаза в металлическую. Этот переход и связанное с ним изменение условий деформации должны существенно изменять вид зависимости  $P(T)$ . Поскольку уровень контактных давлений  $P$  в алмазе при этом очень высок и отсутствует линейная связь между  $P$  и НМ, то даже малым изменениям  $P$  (в результате легирования, структурных дефектов, развития процессов пластической деформации) могут соответствовать большие изменения НМ, что и наблюдалось экспериментально.

В [16,17] ФПИ алмаза был изучен методом рамановской спектроскопии. После разгрузки индентора был четко зафиксирован фазовый переход алмаза в графит. Авторы предполагают, что это превращение может происходить через металлическую фазу. С таким предположением согласуются описанные выше результаты по измерению электросопротивления при индентировании.

Особенно быстро в последние годы развивается исследование процесса фазового перехода при наноиндентировании с записью кривой нагрузка  $P$ –перемещение индентора  $h$  [20].

Фазовое превращение было обнаружено также при пробивании керамических мишеней баллистическим ударником (процесс во многом подобный индентированию) [21]. В этом процессе фазовый переход может быть эффективной модой поглощения энергии.

ФПИ является простым и эффективным методом изучения фазовых превращений под давлением. В то же время оно, как нам представляется, может найти интересное применение в полупроводниковой технике, а также для облегчения обработки сверхтвердых материалов.

1. *I.V. Gridneva, Yu.V. Milman, I.V. Trefilov*, Phys. Status Solidi **A14**, 177 (1972).
2. *Ю.В. Мильман, В.И. Трефилов*, ДАН СССР **153**, 824 (1963).
3. *В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман*, Вопросы физики металлов и металловедения **17**, 45 (1963).
4. *И.В. Гриднева, Ю.В. Мильман, В.И. Трефилов, С.И. Чугунова*, Физика и химия обработки материалов № 5, 95 (1969).
5. *T. Suzuki, T. Ohmura*, Phil. Mag. **A74**, 1073 (1996).
6. *J. Castaing, P. Veyssiere, L.P. Kubin, and J. Rabier*, Phil. Mag. **A44**, 1407 (1981).
7. *J.P. Michel, M. Omri, A. Oueldennaoua, and A. George*, Scripta metall. **16**, 677 (1982).
8. *D.R. Clarke, M.C. Kroll, P.D. Kirchner, R.F. Cook, and B.J. Hockey*, Phys. Rev. Lett. **60**, 2156 (1988).
9. *M.M.O. Khayyat, D.G. Hasko, M.M. Chaudri*, J. Appl. Phys. **101**, 083515 (2007).
10. *G.M. Pharr, W.C. Oliver, D.R. Clarke*, Scripta metall. **23**, 1949 (1990); J. Electron Mater. **19**, 881 (1990).
11. *A. Kailer, K.G. Nickel, Yu.G. Gogotsi*, J. Raman Spectrosc. **30**, 939 (1999).
12. *J.J. Gilman*, J. Appl. Phys. **39**, 6068 (1968).
13. *S.J. Lloyd, A. Castellero, F. Giuliani et al.*, Proc. Roy. Soc. **A461**, 2521 (2005).
14. *D.L. Callahan, J.C. Morris*, J. Mater. Res. **7**, 1614 (1992).
15. *T.F. Page, W.C. Oliver, C.J. Mchargue*, J. Mater. Res. **7**, 450 (1992).
16. *Yu.G. Gogotsi, A. Kailer, K.G. Nickel*, J. Appl. Phys. **84**, 1299 (1998).
17. *Yu.G. Gogotsi, A. Kailer, K.G. Nickel*, Nature **401**, 663 (1999).
18. *О.Н. Григорьев, Ю.В. Мильман, В.И. Трефилов*, в кн.: Элементарные процессы пластической деформации кристаллов, Наукова думка, Киев (1978).
19. *T. Evans, J. Sykes*, Phil. Mag. **29**, 135 (1974).
20. *Н.В. Новиков, С.Н. Дуб, Ю.В. Мильман, И.В. Гриднева, С.И. Чугунова*, Сверхтвердые материалы № 3, 36 (1996).
21. *Yu.V. Milman, S.I. Chugunova, I.I. Timofeeva*, Int. J. Impact Eng. **26**, 533 (2001).

*Ю.В. Мильман*

## ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПІД ТИСКОМ ПРИ ІНДЕНТУВАННІ

Наведено огляд праць, присвячених фазовому перетворенню під тиском при індентуванні (ФП). ФП спостерігається у кристалах з ґраткою алмазу та в деяких керамічних матеріалах при умові, що твердість по Мейєру (НМ) більша, ніж критичний тиск фазового перетворення  $P_c$ . При наявності ФП навкруги індентора знаходиться тонкий шар металічної фази з високою електропровідністю. ФП знайдено та вивчено у великій кількості досліджень, що включають методи просвічуючої електронної мікроскопії (ТЕМ) та раманівську спектроскопію; інтенсивно досліджується методом наноіндентування; знайдено також при пробиванні керамічних мішеней балістичним ударником. ФП розглядається як ефективний та простий метод дослідження фазових перетворень під тиском.

**Ключові слова:** фазові перетворення під тиском, індентування, раманівська спектроскопія, кремній, алмаз

*Yu. V. Milman*

## PHASE TRANSFORMATIONS UNDER PRESSURE DURING INDENTATION

Review of the works devoted to phase transformation under pressure during indentation (PTI) is given. PTI is observed in crystals with diamond structure and some ceramics if Meyer hardness (MH) is larger than the critical phase transition pressure  $P_c$ . At PTI there is a thin layer of metallic phase with high electroconductivity around indenter. PTI was discovered and investigated in many works including methods of electric resistivity, Raman spectroscopy and TEM. PTI is investigated by nanoindentation intensively; it was also discovered during impact loading of ceramic materials by kinetic energy projectile. PTI is considered to be an effective and simple method for investigation of phase transformation under pressure.

**Keywords:** phase transformations under pressure, indentation, Raman spectroscopy, silicon, diamond

**Fig. 1.** Microhardness-temperature dependence for diamond-structure crystals: Si (●) and Ge (×) (111); InSb (⊖) (111) [4]; GaAs Te-doped, *n*-type (○) (111); diamond (●) (100) [1]

**Fig. 2.** Microhardness HV (- - -) [1], nanohardness  $H$  (—) [5] and critical shear stress  $\tau_c$  (- · - · -) [6,7] against  $T$  for silicon [5]

**Fig. 3.** Scheme of metallic layer formation during indentation of silicon

**Fig. 4.** Alteration of the electrical resistance of sample  $R$  during the experiment. Schemes of the sample surface and the equivalent electric circuits are given under the curve [1]: 1 – initial state; 2 – Cu layer ( $\delta = 0.2 \mu\text{m}$ ) is deposited on the sample; 3 – a slit  $b = 7 \mu\text{m}$  of width is scratched in the Cu layer; 4 – indenter with  $P = N$  load is pressed onto the slit; 5 – load is removed,  $P = 0$