

УДК 539.53:549.517.1

С. Н. Дуб (г. Киев)

В. В. Бражкин (г. Троицк, Россия)

Н. В. Новиков (г. Киев)

Г. Н. Толмачева (г. Харьков)

П. М. Литвин (г. Киев)

Л. М. Литягина, Т. И. Дюжева (г. Троицк, Россия)

Сравнительные исследования механических свойств монокристаллов стишовита и сапфира методом наноиндентирования

Изложены результаты проведенных сравнительных испытаний монокристаллов стишовита и сапфира методом наноиндентирования. Установлено, что нанотвердость плоскости (0001) сапфира при глубине отпечатка 200 нм составляет $29,1 \pm 0,1$ ГПа, тогда как нанотвердость плоскости (110) стишовита при таких же условиях испытаний равна $38,1 \pm 0,6$ ГПа. Исследована специфика упруго-пластического перехода в монокристаллах сапфира и стишовита, а также в поликристаллической керамике на основе оксида алюминия при локализации деформации в субмикронной области. Обнаружен аномальный характер упруго-пластического перехода в монокристалле стишовита. Обсуждается возможность того, что аномальное механическое поведение стишовита на наноуровне может быть вызвано сильным смягчением решетки как предвестника образования под действием высокого давления в отпечатке постстишовитной фазы кремнезема со структурой CaCl_2 .

Ключевые слова: наноиндентирование, нанотвердость, упруго-пластический переход, сапфир, стишовит.

ВВЕДЕНИЕ

В начале 60-ых годов была открыта фаза высокого давления кремнезема (SiO_2) — стишовит [1]. Стишовит был получен из кварца методом твердофазного синтеза при давлении 10 ГПа и температуре 1200—1400 °С. Координационное число кремния по кислороду N_c в кварце равно четырем, а атомы кислорода имеют два атома кремния по соседству. Под действием высокого давления атомы в кристаллической решетке кварца упаковываются более плотно, что приводит к росту N_c , которое для стишовита становится равным шести, а каждый атом кислорода имеет три соседних атома кремния. Плотность стишовита на 60 %, а модуль сжатия (316 ГПа) в 8 раз выше, чем у кварца.

Основная часть работ по определению твердости стишовита была выполнена традиционным способом — измерением размеров отпечатка после разгрузки пирамидального индентора. Такие испытания проводили на микротвердомерах с применением индентора Виккерса при нагрузках от 0,5 до 5 Н. Было установлено, что микротвердость стишовита равна 32—33 ГПа [2—4], что намного выше микротвердости сапфира (22 ГПа при нагрузке 2 Н [5]). Стишовит является одним из наиболее твердых оксидов. Сравнимую микро-

твердость имеют лишь субоксид бора (B_6O) и фаза высокого давления TiO_2 с микротвердостью 34—38 ГПа [3].

В 90-е годы прошлого века для измерения твердости материалов получил широкое распространение метод наноиндентирования [6]. В данном методе регистрируют зависимость глубины отпечатка от приложенной нагрузки как при росте нагрузки на индентор Берковича, так и при ее снижении. Анализ кривой разгрузки индентора позволяет находить невосстановленную твердость и модуль упругости образца без измерения размеров отпечатка прямыми методами. Кроме определения твердости и модуля упругости материалов при сверхмалых нагрузках метод наноиндентирования позволяет также наблюдать многочисленные особенности процесса внедрения индентора в образец, такие как образование трещин, фазовые превращения под действием высокого давления под индентором, механическое двойникование, ползучесть, релаксацию вязкоупругих напряжений, гомогенное зарождение дислокаций и т. п. Таким образом, метод наноиндентирования позволяет проводить исследование твердости на качественно новом уровне.

В настоящее время имеется единственная публикация по исследованию механических свойств стишовита методом наноиндентирования [7]. Испытания проводили на поликристаллическом образце стишовита с размером зерен 20—100 мкм, полученном твердофазным синтезом при давлении 14 ГПа и температуре 1000 °С. Было установлено, что нанотвердость стишовита изменяется от 30 до 34 ГПа, а модуль упругости находится в пределах 390—500 ГПа в зависимости от кристаллографической ориентации зерен.

Механические свойства монокристаллов стишовита методом наноиндентирования ранее не исследовали. В настоящей работе были проведены сравнительные испытания монокристаллов стишовита и сапфира методом наноиндентирования. Впервые была исследована специфика упруго-пластического перехода в этих материалах при комнатной температуре и выявлено аномальное механическое поведение стишовита на наномасштабном уровне.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Высококачественные прозрачные монокристаллы стишовита были выращены гидротермальным методом в системе SiO_2-H_2O при давлении 9—9,5 ГПа в температурном интервале 900—500 °С [4]. Испытания проводили на зеркально гладких ростовых гранях (110) площадью около 0,5 мм². Так как толщина монокристалла стишовита мала (~ 100 мкм), то существенным становится выбор материала державки для образца при испытаниях. Обычно при наноиндентировании образцы крепят на державку из алюминия. Такая державка хорошо выполняет свою функцию в случае образцов с площадью основания ~ 10 мм² и больше. Но в данном случае из-за малой площади и высоты образцов стишовита и их высокого модуля упругости державка из алюминия непригодна. Низкий модуль упругости алюминия (около 70 ГПа) обуславливает значительный вклад упругой деформации материала державки в месте крепления монокристалла стишовита в общее перемещение индентора во время испытаний. Упругая деформация державки под образцом может привести к заниженным значениям как твердости, так и модуля упругости стишовита аналогично случаю твердой тонкой пленки на мягкой низкокомодульной подложке. Поэтому монокристаллы стишовита крепили шеллаком на керамическую пластинку толщиной 5 мм из оксида алюминия, армированного волокнами карбида кремния (резец С670 фирмы “Sandvic Koromant”) с модулем упругости около 400 ГПа. Для сравнения были испытаны также

монокристалл сапфира и мелкозернистая поликристаллическая керамика С670, на которую крепили образцы стишовита. Исследования монокристалла сапфира проводили на плоскопараллельном образце площадью около 10 мм² и толщиной около 2 мм. Основания образца совпадали с кристаллографической плоскостью (0001). Поверхность образца сапфира была подготовлена методом механо-химической полировки во избежание образования дефектного приповерхностного слоя.

Наноиндентирование проводили трехгранным индентором Берковича на нанотвердомере “Nano Indenter G200”, производства “Nano Instrument Innovation Center”, Oak Ridge, TN, USA. Испытания проводили с использованием приставки CSM (Continuous Stiffness Measurement), которая позволяет непрерывно контролировать жесткость контакта в процессе внедрения индентора. В результате имеется возможность получать зависимость твердости и модуля упругости образца от глубины отпечатка по результатам одного испытания.

Испытания проводили по следующей схеме:

- поиск поверхности образца во время опускания индентора с высоты 1000 нм над поверхностью образца со скоростью 10 нм/с;
- увеличение нагрузки на индентор до достижения глубины 200 нм;
- выдержка при этой нагрузке в течение 10 с;
- уменьшение нагрузки на 90 %;
- выдержка при постоянной нагрузке в течение 100 с для измерения теплового дрейфа в приборе;
- полная разгрузка индентора.

Испытания выполняли при постоянной скорости деформации, которая составляла 0,05 с⁻¹. На каждом образце наносили не менее 10 отпечатков на расстоянии 20 мкм друг от друга. Для нахождения твердости и модуля упругости применяли методику Оливера и Фарра [8]. Перед началом испытаний сапфира и стишовита был испытан образец плавленого кварца, являющийся эталоном твердости при наноиндентировании.

Для оценки радиуса затупления вершины индентора Берковича были проведены трехмерные топометрические измерения формы отпечатка индентора в образце монокристалла алюминия высокой чистоты. Измерения проводили на сканирующем зондовом микроскопе “NanoScope IIIa” серии “Dimension 3000TM”. Для измерений был применен метод атомно-силовой микроскопии (AFM) в режиме периодического контакта (TappingModeTM). При измерениях использовали кремниевые зонды с номинальным радиусом острия 5—10 нм, что гарантировало латеральное разрешение на уровне 1 нм при вертикальном порядке 0,05 нм. С применением стандартных операций статистического анализа геометрических параметров отдельных элементов поверхностей были построены зависимости площади сечения отпечатка от расстояния до его вершины. Пренебрегая формоизменением отпечатка при разгрузке (ввиду малости упругого восстановления алюминия такое допущение оправдано), в дальнейшем форму отпечатка отождествляли с геометрией индентора.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Нанотвердость и модуль упругости сапфира и стишовита

Результаты определения нанотвердости и модуля упругости плавленого кварца приведены в таблице. Они позволяют утверждать, что прибор надежно откалиброван и дает значения нанотвердости и модуля упругости близкие

к тем, которые должны быть для плавленого кварца (9—10 и 72 ГПа соответственно).

Известно, что микротвердость стишовита равна 32—33 ГПа [2—4]. Это намного выше микротвердости монокристалла сапфира, которая при тех же нагрузках на индентор Виккерса составляет 22 ГПа. В [7] было получено, что нанотвердость поликристаллического стишовита изменяется от 30 до 34 ГПа в зависимости от кристаллографической ориентации зерен. То есть по данным [7] нанотвердость стишовита примерно равна его микротвердости. Это представляется нам маловероятным. Во-первых, микротвердость стишовита определяли при нагрузке 2 Н. Большая нагрузка требуется для того, чтобы отпечаток был достаточно большой для надежного измерения его размеров с применением оптической микроскопии. Нанотвердость стишовита была измерена при намного более низкой (20 мН) нагрузке [7]. Во-вторых, микротвердость находят как отношение нагрузки к площади отпечатка (твердость по Бринеллю). Нанотвердость определяют как отношение нагрузки к площади проекции отпечатка (твердость по Мейеру). Площадь проекции отпечатка (основание пирамиды) всегда меньше площади отпечатка (боковая поверхность пирамиды). Поэтому нанотвердость по определению выше микротвердости. В-третьих, микротвердость определяют с применением индентора Виккерса, а нанотвердость — индентора Берковича. В результате действия указанных выше факторов нанотвердость всегда заметно выше микротвердости для одного и того же образца. Например, микротвердость монокристалла кубической двуокиси циркония составляет ~ 15 ГПа при нагрузке 2 Н [9], тогда как нанотвердость $cZrO_2$ равна ~ 20 ГПа при нагрузке 35 мН [10]. Полученные нами результаты хорошо укладываются в эту закономерность (см. таблицу). По нашим данным нанотвердость сапфира равна 29 ГПа при нагрузке 20 мН, а микротвердость — 22 ГПа при нагрузке 2 Н. Аналогичное соотношение наблюдается для стишовита. Нанотвердость стишовита (38 ГПа) по нашим данным существенно превышает его микротвердость (33 ГПа).

Аналогичные несоответствия возникают и для модуля упругости стишовита. По данным наноиндентирования, приведенным в [7], модуль упругости для зерен стишовита разной ориентации изменяется от 390 до 500 ГПа. В то же время значения модуля упругости стишовита, измеренные методом Бриллюэновского рассеяния света, изменяются от 500 до 660 ГПа в зависимости от кристаллографической ориентации [7]. Авторы [7] считают, что низкие значения модуля упругости, полученные методом наноиндентирования, обусловлены тем, что модуль определяли при разгрузке индентора, после того как в отпечатке произошла большая пластическая деформация. При этом авторы утверждают, что пластическая деформация в отпечатке приводит к значительному снижению модуля упругости материалов, в том числе и стишовита. Это достаточно спорное утверждение. Например, для монокристалла меди модуль упругости растёт, а не снижается в результате предварительной пластической деформации образца [11]. Измеренный нами модуль упругости стишовита (580 ГПа) находится в хорошем соответствии с тем, что должно наблюдаться по данным Бриллюэновского рассеяния.

Стишов С. М. в своей пионерской работе получил микротвердость открытой им фазы высокого давления кремнезема равную 20 ГПа [1]. Позднее было установлено, что те p , T условия (10 ГПа, 1200 °С), при которых были получены первые образцы стишовита, недостаточны для завершения фазового превращения кварца в стишовит. Для завершения этого превращения при

твердофазном синтезе давление должно быть не ниже 20 ГПа [2]. Поэтому в образцах С. М. Стишова сохранились включения коэсита. Для образцов стишовита с полностью завершённым фазовым превращением микротвёрдость равна 33 ГПа [2]. Отсюда можно предположить, что образец поликристаллического стишовита в [7], полученный при давлении 14 ГПа, содержал включения (например, в межзеренных границах) фаз низкого давления кремнезема, что и обусловило получение заниженных значений нанотвёрдости и модуля упругости.

Упруго-пластический переход в стишовите на наноуровне

Монокристалл стишовита показал необычное механическое поведение на наноуровне (глубина отпечатка меньше 100 нм). Поэтому сначала рассмотрим на примерах сапфира (монокристаллы) и керамики С670 (мелкозернистые поликристаллические материалы) механическое поведение на наноуровне, которое является обычным.

Типичная диаграмма внедрения индентора для монокристалла сапфира приведена на рис. 1. Для всех отпечатков в сапфире на кривой внедрения наблюдали резкое увеличение перемещения индентора на 8—10 нм (ступенька) на глубине около 50 нм (см. рис. 1). Критическая нагрузка образования ступеньки P_c изменяется от 2,28 до 3,00 мН, в среднем она равна $2,6 \pm 0,2$ мН. Если нагрузить индентор до нагрузки ниже критической, то кривая внедрения индентора для сапфира получается чисто упругой (рис. 2). Следовательно, образование ступеньки на кривой внедрения индентора вызвано резким упруго-пластическим переходом в наноконтакте. Зависимость среднего контактного давления (СКД) от перемещения индентора для монокристалла сапфира приведена на рис. 3. Из рисунка видно, что СКД растёт от нуля при нулевой нагрузке до $46,8 \pm 1,8$ ГПа при нагрузке 2,3 мН и глубине 50 нм. После образования ступеньки СКД падает до 29 ГПа и затем плавно снижается при дальнейшем росте нагрузки. Резкий упруго-пластический переход уже наблюдали ранее для монокристалла сапфира [12—15], он типичен для монокристаллов металлов, полупроводников и тугоплавких соединений [16]. Для монокристаллов такой упруго-пластический переход связывают с гомогенным зарождением дислокаций в контакте. В монокристаллах с плотностью дислокаций меньше 10^6 см^{-2} размер отпечатка при глубинах меньше 100 нм становится намного меньше среднего расстояния между дислокациями в образце. В этом случае велика вероятность, что в контакте нет дислокаций — носителей пластической деформации. Поэтому при росте нагрузки на индентор сдвиговые напряжения в контакте растут, а пластическая деформация не начинается. Лишь при нагрузке, при которой сдвиговые напряжения под отпечатком приближаются к теоретической прочности на сдвиг, происходит локальная потеря устойчивости кристаллической решетки образца, образование первой дислокационной петли и ее лавинообразное размножение.

Таким образом, ступенька на кривой внедрения индентора в плоскость (0001) монокристалла сапфира соответствует переходу от упругой к упруго-пластической деформации в отпечатке. Следовательно, максимальные сдвиговые напряжения в момент образования ступеньки характеризуют предел текучести сапфира на наноуровне. Начальный упругий участок кривой нагружения индентора Берковича до образования ступеньки для сапфира описывается степенным уравнением в виде $P = 0,0061h^{1,54}$, где P , мН — нагрузка, h , нм — перемещение. Отсюда следует, что для затупления в вершине индентора Берковича показатель степени m равен 1,54. Это близко к тому, что

должно наблюдаться для сферического индентора ($m = 1,5$) [17, 18]. Поэтому мы полагали, что форма затупления в вершине индентора Берковича близка к сферической и применяли решение задачи об упругом контакте сферы с полупространством (задача Герца) для анализа упругого участка кривой внедрения индентора до ступеньки. Этот вывод подтверждают прямые исследования формы вершины индентора Берковича методом атомно-силовой микроскопии. Радиус затупления вершины индентора Берковича, который применяли в данном исследовании, по данным атомно-силовой микроскопии равен ~ 230 нм. Таким образом, при глубинах меньше 25 нм испытания проводят сферическим затуплением в вершине пирамидального индентора Берковича.

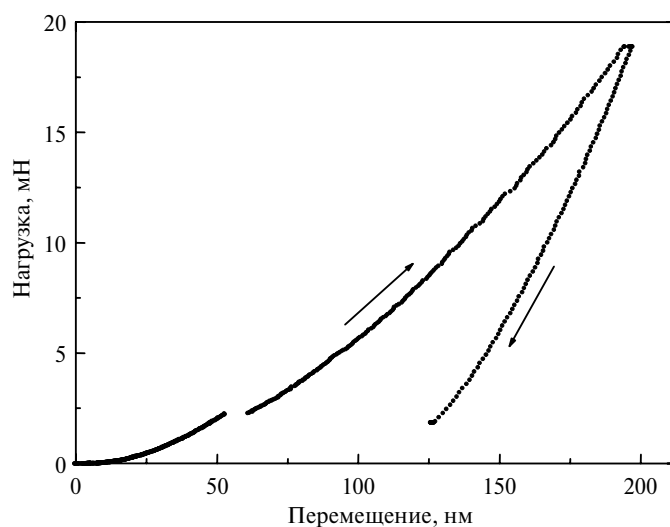


Рис. 1. Диаграмма внедрения индентора Берковича в плоскость (0001) монокристалла сапфира, полученная при нагрузке 19 мН.

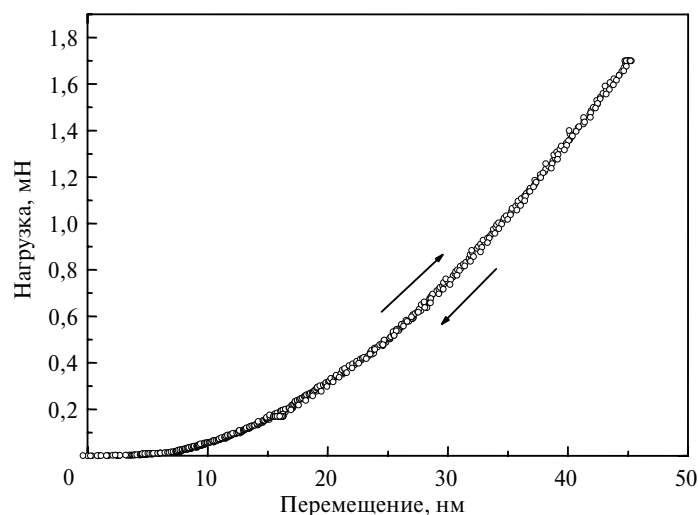


Рис. 2. Диаграмма внедрения индентора Берковича в сапфир, полученная при нагрузке 1,6 мН; кривые нагружения и разгрузки индентора идеально накладываются друг на друга.

Для сферического индентора максимальное контактное давление p_{\max} и среднее контактное давление p_{mean} (твердость по Мейеру) равны [19]

$$p_{\max} = \left(\frac{6PE_r^2}{\pi^3 R^2} \right)^{1/3} ; p_{\text{mean}} = \frac{2}{3} p_{\max} , \quad (1)$$

где E_r — приведенный модуль упругости; R — радиус сферического затупления в вершине индентора Берковича (рис. 4). Максимальные сдвиговые напряжения в контакте составляют [19]

$$\tau_{\max} = \frac{1}{2} |\sigma_1 - \sigma_3| , \quad (2)$$

где σ_1 и σ_3 — главные напряжения. Величина τ_{\max} достигает наибольшего значения (τ_{crit}) прямо под центром контакта ($r = 0$) на расстоянии равном 0,48 радиуса контакта a под поверхностью образца (см. рис. 4) [19]:

$$\tau_{\text{crit}} = [0,61 - 0,23(1 + \nu)] p_{\max} \approx 0,31 p_{\max} \approx 0,47 p_{\text{mean}} . \quad (3)$$

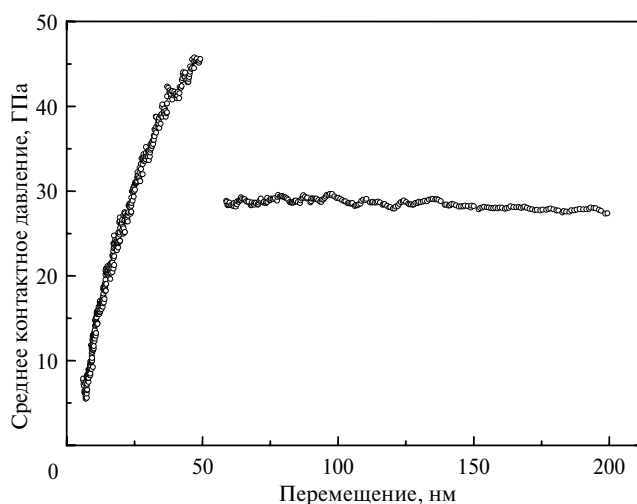


Рис. 3. Зависимость среднего контактного давления от перемещения индентора на участке роста нагрузки для монокристалла сапфира, полученная с применением приставки CSM.

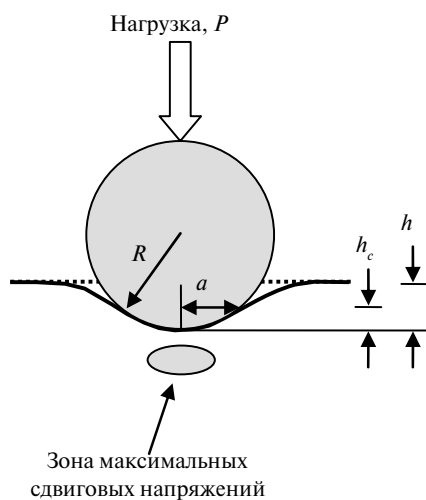


Рис. 4. Упругий контакт сферы с полупространством (задача Герца): R — радиус сферы; a — радиус контакта; h — перемещение индентора; h_c — глубина контакта.

Как уже отмечалось выше, СКД в момент упруго-пластического перехода ($P = P_c$) для монокристалла сапфира равно 46,8 ГПа (см. рис. 3). Из уравнения (3) получаем, что максимальные сдвиговые напряжения τ_{crit} при $P = P_c$ для сапфира в среднем составляют 21,8 ГПа. Известно, что теоретическая прочность на сдвиг кристаллов равна $G/2\pi$. Для сапфира получаем, что теоретическая прочность на сдвиг — 26 ГПа (модуль сдвига сапфира $G = 164$ ГПа). Таким образом, максимальные сдвиговые напряжения в контакте в момент упруго-пластического перехода приближаются к теоретической прочности сапфира на сдвиг. Следовательно, для сапфира при нагрузке P_c и СКД равном 46,8 ГПа происходит гомогенное зарождение дислокаций в контакте. После образования ступеньки в области контакта появляются дислокации. При этом твердость снижается до 29 ГПа. Это твердость сапфира, когда в нем есть дислокации (реальная твердость). СКД в момент образования ступеньки дает нам максимально возможную для данного монокристалла твердость (теоретическую или предельную). Такой бы она была, если бы не имеющиеся дефекты кристаллической решетки (в первую очередь — дислокации), которые облегчают начало пластического течения в кристаллах. Следовательно, создавая препятствия для движения дислокаций, например, формируя нанокристаллическую структуру, можно поднять твердость сапфира до 47 ГПа.

Теперь рассмотрим случай, когда плотность дислокаций в месте контакта при наноиндентировании высокая. Такая ситуация возникает для образцов после механической полировки, для образцов после предварительной пластической деформации, а также для нанокристаллических материалов. Примером такого материала является мелкозернистая поликристаллическая керамика С670, на которой был закреплен монокристалл стишовита перед испытаниями. В этом случае ступенька на кривой внедрения индентора отсутствует, кривая внедрения гладкая и без особенностей (рис. 5). Но если перестроить приведенные на рис. 5 данные в координатах СКД—перемещение, то четко проявляется упруго-пластический переход в отпечатке (участок 2 на рис. 6). Упруго-пластический переход в мелкозернистой керамике С670 начинается на глубине около 27 нм при СКД равном $28,9 \pm 2,5$ ГПа. Отсюда максимальные сдвиговые напряжения в момент начала упруго-пластического перехода

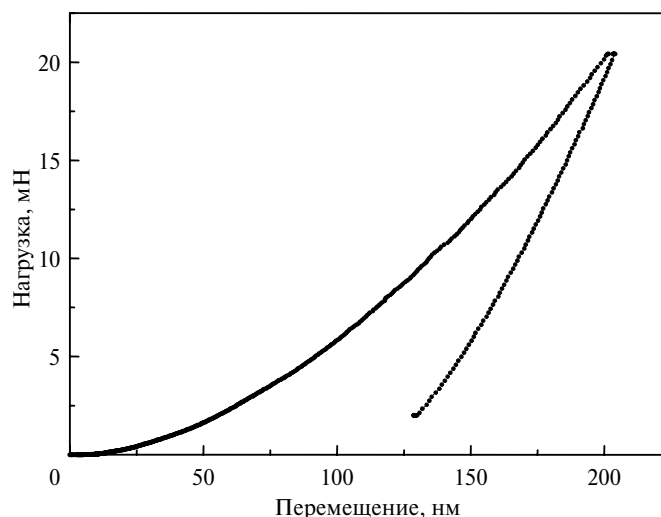


Рис. 5. Диаграмма внедрения индентора Берковича для мелкозернистой поликристаллической керамики С670.

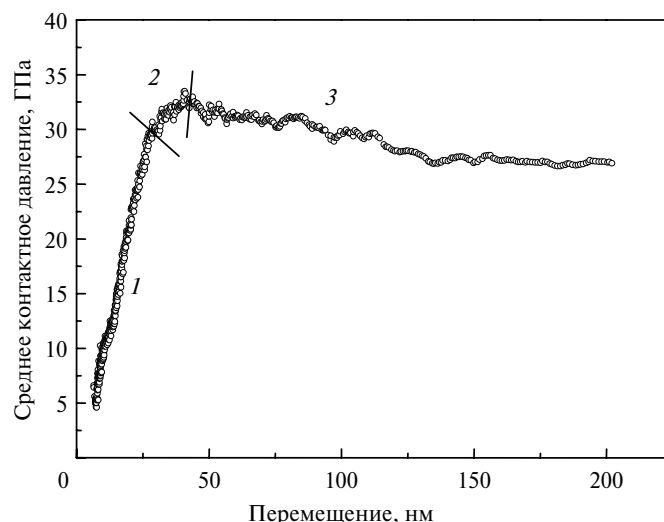


Рис. 6. Зависимость среднего контактного давления от перемещения индентора на участке роста нагрузки для поликристаллической керамики, полученная с применением приставки CSM: 1 — участок упругой деформации в контакте; 2 — упруго-пластический переход; 3 — участок развитого пластического течения в контакте.

в среднем составляют 13,4 ГПа (см. таблицу). Это соответствует пределу текучести мелкозернистой поликристаллической керамики на наноуровне. Такой плавный упруго-пластический переход наблюдается при гетерогенном зарождении дислокаций в контакте (размножение уже существующих дислокаций).

Результаты испытаний монокристаллов сапфира и стишовита, плавленного кварца и поликристаллической керамики методом наноиндентирования

Материал	Модуль упругости E , ГПа	Нано-твердость H , ГПа	Среднее контактное давление, при котором происходит упруго-пластический переход, ГПа	Сдвиговые напряжения в момент упруго-пластического перехода τ_{crit} , ГПа
Плавленный кварц	74,5±1,2	9,6±0,2	6,9	3,2
Керамика на основе оксида алюминия C670 фирмы "Sandvic Kogomant"	444±19	29,2±2,2	28,9±2,5	13,4
Сапфир (0001)	482±5	29,1±0,1	46,8±1,8	21,8
СТИШОВИТ (110)	581±11	38,1±0,6	34,0±3,9	15,8

Механическое поведение монокристалла стишовита на наноуровне отличается от поведения как монокристалла сапфира, так и поликристаллической керамики на основе нитрида кремния. Для монокристалла стишовита так же как и для сапфира наблюдается образование ступеньки (рис. 7) на глубине около 29 нм при нагрузке на индентор 0,74±0,15 мН (для 9 отпечатков из 11). В момент образования ступеньки СКД равно 34,0±3,9 ГПа. Максимальные

сдвиговые напряжения при этом равны $15,8 \pm 0,6$ ГПа. В отличие от сапфира глубина провала невелика — всего 2—4 нм, при этом СКД падает с 37 до 31 ГПа (см. рис. 7). Самое необычное в механическом поведении стишовита

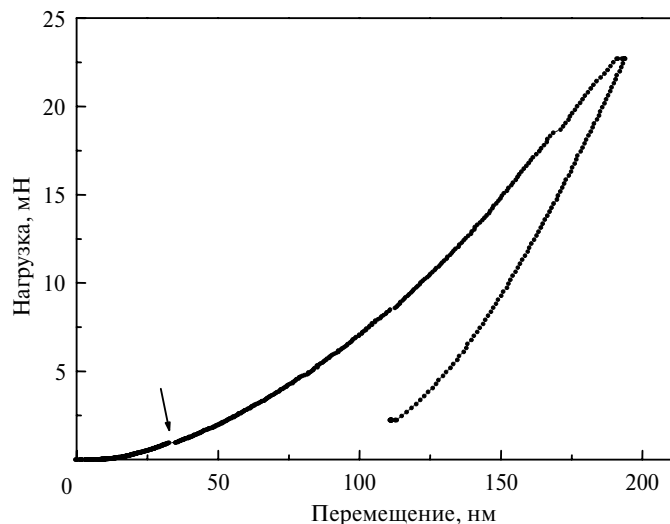


Рис. 7. Диаграмма внедрения индентора Берковича в плоскость (110) монокристалла стишовита, полученная при нагрузке 23 мН.

заключается в том, что СКД в отпечатке продолжает расти и после образования ступеньки на кривой внедрения индентора (рис. 8). В то же время для сапфира и других монокристаллов после образования ступеньки СКД начинает плавно снижаться с увеличением глубины контакта (см. рис. 3). Из рис. 8 видно, что упруго-пластический переход в монокристалле стишовита завершается (напряжения перестают расти) после глубины 60 нм при достижении СКД величины 40 ГПа. Следовательно, образование ступеньки на кривой внедрения индентора в стишовит не вызвано гомогенным зарождением

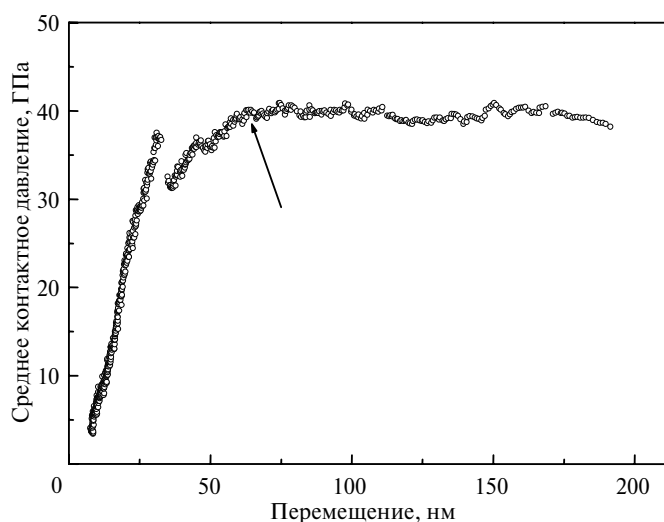


Рис. 8. Зависимость среднего контактного давления от перемещения индентора на участке роста нагрузки для монокристалла стишовита, полученная с применением приставки CSM; стрелкой показано завершение упруго-пластического перехода в стишовите.

дислокаций в отпечатке, как это имеет место для сапфира и других монокристаллов. Известно, что при давлении около 50 ГПа происходит фазовое превращение стишовита в постстишовитную фазу кремнезема со структурой CaCl_2 [20—22]. Данное превращение является примером фазового перехода, близкого к переходу второго рода с искажением исходной кристаллической структуры стишовита. Скачок объема при данном переходе очень мал (меньше одного процента), и задолго до перехода, при существенно более низких давлениях (порядка 40 ГПа), наблюдается резкое снижение упругих модулей и напряжения пластического течения [22]. Очевидно, что ступенька при этих давлениях на кривой наноиндентирования образуется не случайно. Можно предположить, что образования ступеньки на кривой внедрения индентора в стишовит является предвестником образования постстишовитной фазы. Именно при давлениях 35—40 ГПа начинается “катастрофическое” смягчение решетки стишовита и резкое падение упругих модулей [22].

Ранее фазовые превращения под действием высокого давления в отпечатке наблюдали только для монокристаллов кремния [23] и германия [24]. Образование фазы высокого давления в этих материалах сопровождается уплотнением материала образца, что и вызывает увеличение глубины отпечатка. Это ярко выраженные представители фазовых переходов первого рода с большими скачками объема и без существенного смягчения упругих характеристик перед превращениями. Переход в стишовите дает новый пример влияния фазового перехода на кривую наноиндентирования. Для окончательного выяснения механизма зарождения пластического течения в стишовите нужны дальнейшие исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследованы механические свойства монокристалла стишовита методом наноиндентирования. Получено, что нанотвердость монокристалла стишовита равна 38 ГПа на глубине 200 нм при скорости деформации $0,05 \text{ с}^{-1}$. Нанотвердость плоскости (0001) монокристалла сапфира при тех же условиях испытаний составляет 29 ГПа. Обнаружен необычный упруго-пластический переход в монокристалле стишовита на наноуровне, который нельзя объяснить гомогенным зарождением дислокаций в контакте. Высказано предположение, что механизмом упруго-пластического перехода в стишовите является “катастрофическое” смягчение кристаллической решетки перед образованием постстишовитной фазы кремнезема при давлениях 35—40 ГПа под вершиной индентора.

Авторы выражают свою признательность С. М. Стишову за внимание к работе и полезные обсуждения полученных результатов. Работа была поддержана грантом РФФИ 10-02-01407, Программой Президиума РАН РФ и проектом 4682 Украинского научно-технического центра.

Викладено результати вперше проведених порівняльних випробувань монокристалів стишовіту та сапфіру за методом наноіндентування. Встановлено, що нанотвердість площини (0001) сапфіру при глибині 200 нм дорівнює $29,1 \pm 0,1$ ГПа, тоді як нанотвердість площини (110) стишовіту при тих же умовах випробувань складає $38,1 \pm 0,6$ ГПа. Досліджено специфіку пружно-пластичного переходу в монокристалах сапфіру та стишовіту, а також у полікристалічній кераміці на основі оксиду алюмінію при локалізації деформації в субмікронній області. Виявлено аномальний характер пружно-пластичного переходу в монокристалі стишовіту. Обговорюється можливість того, що аномальна механічна поведінка стишовіту на нанорівні може бути обумовлена значним пом'якшенням ґратки як предвісника виникнення під дією високого тиску у відбитку постстишовитної фази кремнезему зі структурою CaCl_2 .

Ключові слова: наноіндентування, нанотвердість, пружно-пластичний перехід, сапфір, стишовіт.

Comparative nanoindentation tests of stishovite and sapphire single crystals have been performed for the first time. It was found that nanohardness of (0001) sapphire at the depth of 200 nm is equal to 29.1 ± 0.1 GPa, while the nanohardness of (110) stishovite is equal to 38.1 ± 0.6 GPa under the same tests conditions. Specifics of elasto-plastic transition in sapphire and stishovite single crystals and in alumina-based polycrystalline ceramic at localization of plastic deformation in a submicron volume has been studied. Anomalous elasto-plastic transition in stishovite was found. It is supposed that anomalous mechanical behaviour of stishovite at the nanoscale may be due to a strong softening of the lattice as a forerunner of poststishovite phase of silica of the CaCl_2 structure.

Key words: nanoindentation, nanohardness, elasto-plastic transition, sapphire, stishovite.

1. Стішов С. М., Попова С. В. Новая плотная модификация окиси кремния // Геохимия. — 1961. — **10**. — С. 923—926.
2. Leger J. M., Haines J., Schnidt M. et al. Discovery of hardest known oxide // Nature. — 1996. — **383**. — P. 401—402.
3. Dubrovinsky L. S., Dubrovinskaia N. A., Swamy V. et al. The hardest known oxide // Ibid. — 2001. — **410**. — P. 653—654.
4. Бражкин В. В., Гримсдич М., Гуэдесс И. и др. Модули упругости и механические свойства монокристаллов стишовита // Усп. физ. наук. — 2002. — **172**, № 4. — С. 488—489.
5. Solozhenko V. L., Dub S. N., Novikov N. V. Mechanical properties of cubic BC_2N , a new superhard phase // Diamond Relat. Mater. — 2001. — **10**, N 12. — P. 2228—2231.
6. Головин Ю. В. Наноиндентирование и его возможности. — М.: Машиностроение, 2009. — 311 с.
7. Luo S. N., Swadener J. G., Mac C., Tschauner O. Examining crystallographic orientation dependence of hardness of silica stishovite // Physica B. — 2007. — **399**. — P. 138—142.
8. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. — 1992. — **7**, N 6. — P. 1564—1583.
9. Gogotsi G. A., Dub S. N., Lomonova E. E., Ozersky B. I. Vickers and Knoop indentation behaviour of cubic and partially stabilized zirconia crystals // J. Europ. Ceram. Soc. — 1995. — **15**. — P. 405—413.
10. Gaillard Y., Anglada M., Jimenes-Pique E. Nanoindentation of yttria-doped zirconia: effect of crystallographic structure on deformation mechanisms // J. Mater. Res. — 2009. — **24**, N 3. — P. 719—727.
11. Dub S. N., Lim Y. Y., Chaudhri M. M. Nanohardness of high purity Cu (111) single crystals: the effect of indenter load and prior plastic sample strain // J. Appl. Phys. — 2010. — **107**. — art 4043510.
12. Page T. F., Oliver W. C., McHargue C. J. The deformation behavior of ceramic crystals subjected to very low load (nano) indentations // J. Mater. Res. — 1992. — **7**, N 2. — P. 450—473.
13. Nowak R., Sekino T., Maruno S., Niihara K. Deformation of sapphire induced by a spherical indentation on the (1010) plane // Appl. Phys. Lett. — 1996. — **68**, N 8. — P. 1063—1065.
14. Lu C., Mai Y.-W., Tam P. L., Shen Y. G. Nanoindentation-induced elastic-plastic transition and size effect in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) // Phil. Mag. Lett. — 2007. — **87**, N 6. — P. 409—415.
15. Basu S., Barsoum M. W., Kalidindi S. R. Sapphire: a kinking nonlinear elastic solid // J. Appl. Phys. — 2006. — **99**. — P. 063501.
16. Головин Ю. И., Дуб С. Н. Скачкообразный переход от упругого к упруго-пластическому деформированию на начальной стадии наноиндентирования // Доклады РАН. — 2003. — **393**, № 2. — С. 180—183.
17. Галин Л. А. Пространственные контактные задачи теории упругости для штампов круговой формы в плане // Прикл. математика и механика. — 1946. — **10**, № 4. — С. 425—448.
18. Sneddon I. N. The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile // Int. J. Eng. Sci. — 1965. — **3**. — P. 47—56.

19. Джонсон К. Механика контактного взаимодействия. — М.: Мир, 1989. — 510 с.
20. Kingma K. J., Cohen R. E., Hemley R. J., Mao H.-K. Transformation of stishovite to a denser phase at lower-mantle pressures // *Nature*. — 1995. — **374**. — P. 243—245.
21. Andraut D., Fiquet G., Guyot F., Hanfland M. Pressure-induced Landau-type transition in stishovite // *Science*. — 1996. — **282**. — P. 720—721.
22. Shieh S. R., Duffy T. S. Strength and elasticity of SiO₂ across the stishovite-CaCl₂-type structural phase boundary // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — **89**, N 25. — art. 255507.
23. Saka H., Shimatani A., Suganuma M., Suprijadi A. Transmission electron microscopy of amorphization and phase transformation beneath indents in Si // *Phil. Mag. A*. — 2002. — **82**, N 10. — P. 1971—1981.
24. Gogotsi Y.G., Domnich V., Dub S.N. et al. Cyclic nanoindentation and Raman microspectroscopy study of phase transformations in semiconductors // *J. Mater. Res.* — 2000. — **15**, N 3. — P. 871—879.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины
Ин-т физики высоких давлений
им. Л. Ф. Верещагина РАН
ННЦ Харьковский физико-технический ин-т
Ин-т физики полупроводников
им. В. Е. Лашкарева НАН Украины

Поступила 22.03.10