УДК 539.4:89.548.0

В.И.Барбашов[1], В.В.Токий[2], Ю.Б.Ткаченко[2]

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ПЛАСТИЧНОСТЬ ИОННО-КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ

[1]Донецкий физико-технический институт НАН Украины,
340114, г.Донецк, ул.Р.Люксембург, 72

[2]Донецкая государственная академия строительства и архитектуры,
339023, г.Макеевка, ул.Державина, 4

Статья поступила 1 декабря 1995 г.

Экспериментально изучено влияние гидростатического давления на подвижность дислокаций в полупроводниковых кристаллах с решеткой сфалерита и на микротвердость для большого класса ионно-ковалентных кристаллов. Показано уменьшение скорости дислокаций с ростом давления. Микротвердость в кристаллах с преимущественно ионным характером межатомной связи увеличивается с ростом давления, а в ковалентных кристаллах – уменьшается. Выполнен теоретический анализ и проведено обсуждение результатов.

Воздействию термодинамических параметров на процесс пластической деформации кристаллических твердых тел в последние десятилетия посвящены многочисленные экспериментальные и теоретические работы. Они однозначно показали, что в области относительно низких температур пластическая деформация кристаллов – суть зарождение, движение и размножение дислокаций. В этом плане не являются исключением опыты на гидростатически сжатых кристаллах, в которых выявлены и изучены основные закономерности влияния гидростатического давления на пластичность кристаллов (смотри, например, обзоры и монографию [1–3]). Однако анализ выполненных исследований показывает, что полученные данные носят зачастую фрагментарный или, более того, противоречивый характер. В частности, воздействие гидростатического давления на подвижность дислокаций изучено только для щелочно-галоидных кристаллов (ЩГК) [4], при этом установлен факт уменьшения скорости дислокаций с ростом давления. В опытах по активному деформированию ЩГК обнаружена интенсификация размножения дислокаций при увеличении гидростатического давления [5]. Однако в исследованиях ползучести меди и алюминия было показано снижение плотности дислокаций при возрастании давления [3,6]. Основной

объем экспериментальных работ, как правило, относится к изучению последействия давления на структуру и свойства деформированных кристаллических твердых тел.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований подвижности дислокаций в гидростатически сжатых кристаллах типа A3B5 с решеткой сфалерита, методика проведения которых не отличалась от ранее применявшейся для ЩГК, а также данные, полученные с помощью разработанного авторами устройства, фиксирующего влияние давления на процесс деформирования ионно-ковалентных кристаллов методом сосредоточенной нагрузки [7]. Унификация методов исследования различных типов материалов, акцентирование внимания на изучении свойств монокристаллов позволяют, по мнению авторов, получить по данному кругу вопросов наиболее полную и достоверную информацию , которая анализируется на основе единого подхода.

Отметим также следующую важную деталь, характеризующую особую актуальность проведенных исследований. В последние годы высокое давление стало важным звеном в технологии получения керамики с экстремально высокими эксплуатационными свойствами. Поскольку взаимное индентирование кристаллитов наряду со скрайбированием превалирует при обжатии (холодное и горячее изостатическое прессование), опыты на монокристаллах являются в этом смысле модельными и позволяют установить основные закономерности процесса пластической деформации гидростатически сжатых кристаллов.

Образцы и методика эксперимента

Исследования проводились на двух группах кристаллов, классифицируемых по типу межатомной связи. К первой группе с преимущественно ионным характером межатомной связи относятся ЩГК (LiF, NaCl, KCl, KBr) с одинаковой кристаллической структурой (решетка типа NaCl) и близкими физико-химическими свойствами, а также высокопрочные ионные кристаллы MgO, Al_2O_3 и ZrO_2.

Ко второй группе кристаллов относятся вещества с преимущественно ковалентным характером межатомной связи. Это кристаллы с решеткой сфалерита - полупроводники типа A3B5: InSb, InAs, GaAs, GaSb, которые также имеют близкие физические характеристики.

Образцы для исследований выкалывались из блоков (ЩГК и MgO) или вырезались алмазным диском с последующей механической и химической полировкой.

Поскольку камера высокого давления не позволяла проводить опыты при температурах выше 450 K, подвижность дислокаций исследовалась только в полупроводниковых кристаллах типа A3B5, обладающих заметной пластичностью при указанных условиях. Для этих опытов образцы в форме прямоугольного параллелепипеда имели ориентацию ребер [111], [110], [112]. Дислокации индуцировались скрайбированием поверхности (111) по методике, описанной в работе [8]. Форма дислокационных полупетель (полугексагон) и системы скольжения приведены в работе [9]. Нагружение образцов осуществлялось по схеме 3-опорного изгиба относительно оси <112>. Предметом исследования являлись 60-градусные β-дислокации с глубиной залегания не менее 20 мкм. Последнее обстоя-

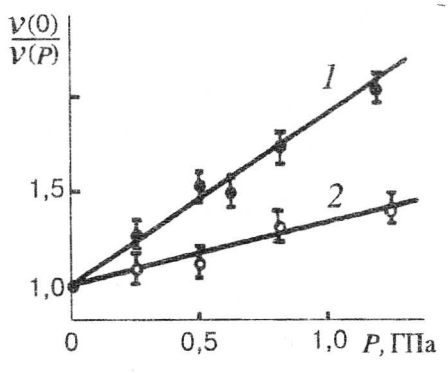
тельство вызвано необходимостью исключить влияние эффекта самостягивания дислокационных полупетель при характерных для наших опытов давлениях, температурах и длительности испытаний. Отметим, что время нагрева и охлаждения образца соизмеримо с временем нагружения. Эксперименты по микроиндентированию гидростатически сжатых ионно-ковалентных кристаллов выполнялись на разработанной авторами установке, описанной в работе [7], функциональные возможности которой были значительно расширены. Это относится прежде всего к значению максимального усилия на инденторе, увеличенному более чем в 10 раз.

Уколы алмазным индентором наносились на следующие грани кристаллов: (001) – ЩГК, MgO и ZrO_2; (111) – полупроводники; (0001) – Al_2O_3. Для всей серии опытов во всех монокристаллах выдерживалась постоянная ориентация диагонали отпечатка относительно кристаллографии образца.

Температура в экспериментах по микроиндентированию не отличалась от комнатной. Рабочей средой, передающей давление, был чистый бензин, который не проявляет заметных поверхностно-активных свойств и остается жидким вплоть до предельного в наших экспериментах давления 1,5 ГПа.

Результаты эксперимента

На рис.1 представлены зависимости скорости дислокаций от давления в кристаллах InSb и GaAs при сдвиговом напряжении τ = 10 МПа и температуре 125°C и 250°C соответственно. Значения $v(0)$ для этих кристаллов соответственно равны $1{,}2\cdot10^{-7}$ и $8\cdot10^{-8}$ см/с. Видно, что, как и для ранее изученных ЩГК, воздействие гидростатического давления приводит к уменьшению подвижности 60-градусных β-дислокаций, а величина эффекта зависит от вида кристалла. На рис.2 показана зависимость $v(0)/v(P)$, полученная при P = 0,8 ГПа и температурах 175°C для InAs и 250 °C для GaSb. Эти эксперименты, выполненные при одинаковых гомологических температурах, демонстрируют линейную зависимость эффекта от модуля сдвига, т.е. упругих характеристик кристаллов (аналогичное заключение было сделано ранее для ЩГК [10]).



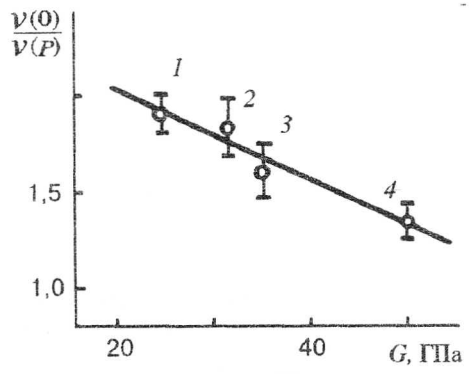


Рис.1. Зависимость скорости дислокаций от давления при τ = 10 МПа в кристаллах: *1* – InSb, *2* – GaAs

Рис.2. Зависимость скорости дислокаций от модуля сдвига (τ = 10 МПа, P = 0,8 ГПа) в ковалентных кристаллах. *1* – InSb, *2* – InAs, *3* – GaSb, *4* – GaAs

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что уменьшение скорости дислокаций с ростом гидростатического давления есть общая закономерность как для ионных, так и для ковалентных кристаллов, хотя контролирующие процесс движения дислокаций механизмы различны: в ЩГК скорость дислокаций лимитируется преимущественно их взаимодействием с примесями, а в ковалентных – собственно сопротивлением кристаллической решетки.

На рис.3 представлены зависимости микротвердости H от гидростатического давления P для всех исследуемых кристаллов. Значения $H(0)$ (при атмосферном давлении), приведенные в таблице, практически полностью совпадают с известными из литературы данными. Вид этих зависимостей позволяет выделить следующие типы кристаллов в соответствии с поведением H при росте давления: 1) кристаллы, у которых $dH/dP > 0$ и 2) кристаллы с $dH/dP < 0$. Как видно из рис.3, первому случаю соответствует группа кристаллов с преимущественно ионным, а второму – с преимущественно ковалентным характером межатомной связи. Другой особенностью, проявляющейся для однотипных кристаллов, является увеличение dH/dP в ряду кристаллов LiF–KBr (ЩГК) и InSb–GaAs (A3B5). Высокопрочные кристаллы обнаруживают в пределах погрешности экспериментов слабую зависимость микротвердости от давления.

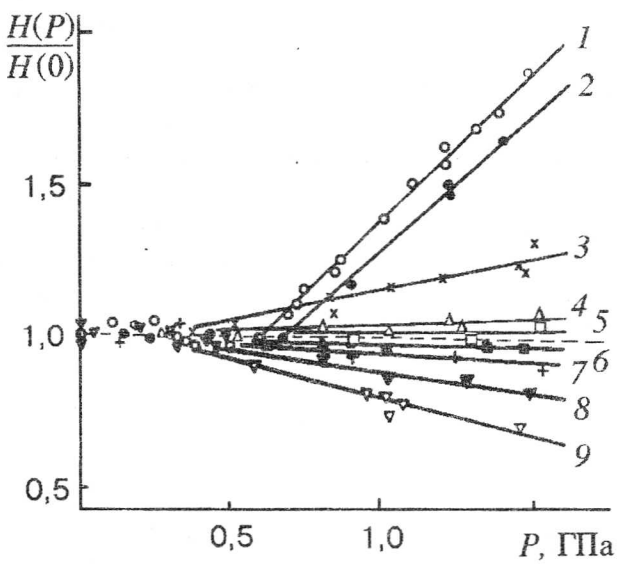


Рис.3. Зависимость микротвердости ионно-ковалентных кристаллов от величины давления

Таблица

Значения микротвердости исследуемых кристаллов при атмосферном давлении

Материал	LiF	NaCl	KCl	KBr	InSb	InAs	GaSb	GaAs	MgO	ZrO_2	Al_2O_3
H(0), ГПа	1,17	0,2	0,11	0,13	1,85	2,35	3,2	5,45	0,92	11,0	23,0

Обращают на себя внимание нелинейности зависимостей $H(P)$ для ряда кристаллов: KCl, KBr, InSb, для которых характерно более высокое значение dH/dP при больших давлениях.

Теоретический анализ результатов

Деформирование сосредоточенной нагрузкой кристаллических твердых тел сопровождается внедрением алмазного индентора в кристалл. При отсутствии видимых следов хрупкого разрушения вблизи отпечатка индентора можно предположить, что микротвердость H является интегральной характеристикой деформируемости материала ε_H. В этом случае изменение H с ростом давления можно оценить соотношением

$$\frac{d\ln H}{dP} \sim -\frac{d\ln \varepsilon_H}{dP}, \tag{1}$$

где ε_H – полная пластическая деформация материала при испытаниях на микротвердость,

$$\varepsilon_H = \int_0^t \dot{\varepsilon}\, dt. \tag{2}$$

Считаем, что при относительно низких температурах в кристаллах пластическая деформация лимитируется главным образом механизмами генерации и движения дислокаций. Существуют и другие модели, например, для ковалентных кристаллов предложен краудионный механизм пластической деформации, движение 30-градусных дислокаций в приповерхностном слое, двойникование и т.д. [11,12]. Однако в своем анализе мы остановимся только на дислокационном механизме, тем более, что данные электронно-микроскопических исследований пластической зоны вокруг отпечатка говорят о высокой плотности дислокаций [13,14].

Согласно Орована скорость деформации записывается через характеристики отдельных дислокаций: $\dot{\varepsilon} = b\rho_s v_s$ (где b, ρ_s, v_s – соответственно вектор Бюргерса, плотность и средняя скорость движения винтовых дислокаций). Здесь предполагается, что пластическая деформация в сложнонапряженной области под индентором определяется подвижностью наиболее медленных, в данном случае винтовых сегментов дислокационных петель. Если считать основным механизмом генерации дислокационных петель поперечное скольжение, то, как следует из [15], изменение плотности винтовой компоненты со временем можем записать в виде

$$\rho_s(t) = \left(4n_0 v_e \operatorname{sh}\lambda t\right)/\lambda + \rho_{0s} \operatorname{ch}\lambda t, \tag{3}$$

где v_e – скорость краевой компоненты дислокации, n_0, ρ_{0s} – начальная плотность соответственно дислокационных петель и винтовой компоненты.

Параметр λ определяется с помощью выражения

$$\lambda = \sqrt{v_e k_{cs} \exp\left(-k_{scs}\tau_0\right)}, \tag{4}$$

где k_{cs} – скорость инжекции выбросов в плоскость поперечного скольжения на единицу длины винтовой компоненты, k_{scs} – скорость возврата выбросов в плоскость, параллельную первоначальной, τ_0– время, необходимое для удаления выброса от первоначальной петли.

Не умаляя общности вывода, предположим, что начальная плотность дислокационных петель мала ("малопетлевая структура") и выполняется неравенство

$$(4n_0 v_0)/\lambda << \rho_{0s}. \tag{5}$$

Тогда уравнение (3) упрощается и принимает вид

$$\rho_s(t) = \rho_{0s} \operatorname{ch}\lambda t. \tag{6}$$

Подставляя (6) в формулу Орована, а затем полученное выражение – в уравнение (2), найдем

$$\varepsilon_H = \int_0^t b\rho_{0s} v_s \operatorname{ch}\lambda t\, dt = \left(b\rho_{0s} v_s \operatorname{sh}\lambda t\right)/\lambda. \tag{7}$$

При $\lambda t << 1$ имеем $\operatorname{sh}\lambda t \approx \lambda t$ и выражение (7) упрощается:

$$\varepsilon_H = b\rho_{0s} v_s t = b\rho_{0s} L, \tag{8}$$

где $L = v_s t$ – длина пробега винтовой дислокации.

Уравнение (8) описывает, таким образом, предельный случай, когда пренебрегаем процессом размножения дислокаций и деформация сосредоточенной нагрузкой обеспечивается преимущественно за счет движения дислокаций.

Подставляя (8) в (1), получим оценку изменения микротвердости с ростом давления

$$d(\ln H)/dP \sim -d(\ln v_s)/dP. \tag{9}$$

В ранее выполненных нами исследованиях [4] и приведенных выше результатах показано, что во всех изученных кристаллах независимо от характера межатомной связи скорость дислокаций с ростом величины гидростатического давления уменьшается, т.е. $dv/dP < 0$. Соответственно для микротвердости в этом случае получим

$$d(\ln H)/dP > 0. \tag{10}$$

Для кристаллов, в которых нельзя пренебречь поперечным скольжением дислокаций, обладающих малой скоростью при относительно низких температурах (порядка комнатной) и напряжениях ($\tau << \tau_P$, где τ_P – напряжение Пайерлса), необходимо использовать выражение (7) в общем виде. Тогда оценка изменения микротвердости с ростом давления примет следующий вид:

$$d(\ln H)/dP \sim - d(\ln v_s)/dP - (\lambda t \operatorname{cth}\lambda t - 1)d(\ln\lambda)/dP. \tag{11}$$

При $\lambda t \geq 1$ имеем $\operatorname{cth}\lambda t = 1+ \alpha$, где α – бесконечно малая величина. Учитывая это, получим

$$\frac{d(\ln H)}{dP} \sim -\frac{d(\ln v_s)}{dP} - \lambda t\left[\frac{d(\ln v_e)}{dP} + \frac{d(\ln k_{cs})}{dP}\right] + \frac{\lambda t}{2}\left(\frac{d\, k_{scs}\, \tau_0}{dP}\right). \qquad (12)$$

Согласно [15] скорость образования выбросов дислокационных сегментов в плоскость поперечного скольжения k_{cs} равна

$$k_{cs} = k_{cs}^0 \exp(-H_{cs}/kT)\,, \qquad (13)$$

где k_{cs}^0 – скорость выбросов для начального момента времени, H_{cs} – энтальпия активации поперечного скольжения.

Учитывая, что давление замедляет скорости всех процессов движения дислокаций, видим, что в выражении (12) только последнее слагаемое (связанное с поперечным скольжением дислокаций и зарождением дислокаций по механизму двойного поперечного скольжения) может дать эффект, наблюдаемый в эксперименте, а именно уменьшение величины микротвердости с ростом давления в ковалентных кристаллах.

Как уже отмечалось, положительный знак производной dH/dP наблюдается для кристаллов с преимущественно ионным характером межатомных связей. Для этих кристаллов связь между микротвердостью H и модулем Юнга E определяется уравнением

$$H(0) = aE^m\,, \qquad (14)$$

где a и m – некоторые постоянные. Для ЩГК при вычислении H в МПа берем значения E в ГПа, и в этом случае $a = 5{,}15\cdot10^{-4}$ ГПа, $m = 1{,}66$. Известно [17], что упругие постоянные и модули Юнга всех изученных в настоящей работе кристаллов в интервале давлений до 1,5 ГПа увеличиваются с ростом давления. Таким образом, рост H с увеличением давления можно качественно связать с изменением E. Для ионных кристаллов характерна заметная пластичность уже при комнатных температурах, которая на ранних стадиях деформации реализуется, главным образом, через подвижность дислокаций. Как было нами установлено, последняя с ростом давления уменьшается во всех изученных кристаллах. Таким образом, и рост E, и уменьшение подвижности дислокаций с увеличением давления качественно объясняют неравество $dH/dP > 0$.

Действительно, положительный знак производной dH/dP, как следует из уравнения (8), соответствует случаю, когда пренебрегаем процессом размножения дислокаций и контролирующим будет механизм их движения.

Другой знак производной наблюдается для кристаллов с преимущественно ковалентным характером межатомной связи. Для этих кристаллов характерным является высокий барьер Пайерлса, т.е. процесс движения дислокаций при $\tau < \tau_P$ при комнатной температуре не наблюдается. Пластическая деформация при воздействии на эти кристаллы сосредоточенной нагрузкой должна реализовываться главным образом через механизм генерации дислокаций. Вероятность такого процесса достаточно велика, если учесть, что в непосредственной близости от индентора в материале образца возникают сдвиговые напряжения $\tau \sim \tau_P$, а образующиеся дислокации, как показывает опыт, почти не смещаются от индентора на расстояния $l > d/2$ (d – величина диагонали отпечатка).

Этот же вывод следует из анализа уравнения (12), согласно которому отрицательный знак производной $d(\ln H)/dP$ будет наблюдаться только в случае контролирующего характера механизма размножения дислокаций.

Отметим, что численная конкретизация приведенной оценки потребует привлечения конкретных моделей и ввиду существующих в настоящий момент технических трудностей не может быть проведена.

При анализе экспериментальных результатов до настоящего момента мы сознательно избегали рассмотрения аномальных зависимостей $H(P)$ для кристаллов KCl, KBr и InSb. С точки зрения воздействия на них гидростатического давления общим для этих материалов является низкое давление полиморфного фазового перехода P_0 [18]. При давлениях P_0, равных для кристаллов KBr и KCl соответственно 1,76 и 1,95 ГПа, они переходят из решетки типа NaCl в структуру типа CsCl. В кристаллах InSb наблюдается переход при давлении 2,54 ГПа из решетки сфалерита в решетку типа β -Sn. Как видно, используемые в эксперименте давления $P < P_0$, однако в области под индентором, особенно на начальной стадии деформирования, может реализоваться ситуация [19,20], когда $P_{эф} = P + P_{ин} > P_0$ (где $P_{ин}$ – квазигидростатическое давление, возникающее под индентором). Прочностные свойства возникающих фаз высокого давления соответствуют обнаруженной для H закономерности: в кристаллах с преимущественно ионным характером межатомной связи модуль Юнга при фазовом переходе возрастает, а в ковалентных кристаллах – уменьшается.

Можно по аналогии с [19,20] предположить, что с ростом гидростатического давления в области непосредственно под индентором формируется фаза высокого давления, размеры которой и, следовательно, влияние на процесс деформации возрастают с увеличением внешнего давления. В кристаллах с преимущественно ионным характером связи (KCl, KBr) фаза высокого давления будет более прочной, процессы генерации и движения дислокаций в ней затруднены. Пластическая деформация при внедрении алмазного индентора будет реализовываться в основном посредством движения дислокаций в матрице материала (знаки dH/dP и dv/dP совпадают). В ковалентных кристаллах процесс образования новой более пластичной фазы в прилегающем к индентору слое будет стимулировать генерацию дислокаций, движение которых в матрице материала затруднено.

Таким образом, качественное согласие теоретических результатов с экспериментальными данными по исследованию зависимостей $H(P)$ для кристаллов с различным характером межатомной связи свидетельствует о правомерности предложенной модели и позволяет сформулировать общий подход к процессу деформирования кристаллических твердых тел в условиях воздействия на них гидростатического давления.

V.I.Barbashov, V.V.Tokii, Yu.B.Tkachenko

HYDROSTATIC PRESSURE INFLUENCE ON THE PLASTICITY OF IONIC-COVALENT CRYSTALS

Hydrostatic pressure influence on the dislocation mobility in semiconductive crystals having sphalerite lattice as well as on the microhardness of large set of ionic-covalent crystals is studied experimentally. Dislocation velocity decreasing with pressure growth is showed.

Microhardness of crystals having mostly ionic interatomic coupling increases with pressure growth while that of covalent crystals decreases. Theoretical analysis and discussion is performed.

Fig.1. Dislocations velocity dependence on pressure at τ = 10 MPa in crystals of : *1* - InSb, *2* -GaAs .

Fig.2. Dislocations velocity dependence on shear modulus (τ = 10 MPa, P = 0.8 GPa) in covalent crystals. *1* - InSb, *2* - InAs, *3* GaSb, *4* - GaAs

Fig.3. Ionic-covalent crystals microhardness dependence on the pressure value

1. *Б.И.Береснев, Е.Д.Мартынов, К.П.Родионов и др.* Пластичность и прочность твердых тел под высоким давлением. – М.: Наука, 1970. – 162 с.
2. *Влияние* высоких давлений на вещество. Под ред.Б.И.Береснева. – Киев: Наукова думка, 1987. - Т.2. – С.26–49.
3. *В.И.Зайцев.* Физика пластичности гидростатически сжатых кристаллов. – Киев: Наукова думка, 1983. – 186 с.
4. *В.И.Зайцев, В.И.Барбашов, В.А.Стрельцов*, ФТВД N 1, 10 (1980).
5. *А.А.Галкин, Г.Я.Акимов, В.И.Зайцев, В.А.Стрельцов*, ДАН СССР **247**, N 5, 1140 (1979).
6. *В.И.Зайцев, Е.И.Ляфер, В.В.Токий*, ФТТ **17**, N6, 1866 (1975).
7. *В.И.Барбашов, Ю.Б.Ткаченко, В.П.Попов*, ФТВД **2**, N 1, 108 (1992).
8. *В.И.Барбашов, Т.В.Родзина*, УФЖ **35**, N 6, 942 (1990).
9. *С.А.Ерофеева, Ю.А.Осипьян*, ФТТ **15**, N 3, 772 (1973).
10. *В.И.Барбашов, В.А.Стрельцов, Ю.Б.Ткаченко*, ФТТ, **24**, N 4, 1187 (1982).
11. *Ю.А.Концевой, Ю.М.Литвинов, Э.А.Фаттахов.* Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. – М.: Радио и связь, 1982. – 239 с.
12. *М.И.Вальковская, Б.М.Пушкаш, Э.Е.Мирончук.* Пластичность и хрупкость полупроводниковых материалов при испытаниях на микротвердость. – Кишинев: Штиинца, 1984. – 107 с.
13. *В.И.Никитенко, М.М.Мышляев, В.Г.Еременко.* Динамика дислокаций. – Харьков, 1968. – С.139 – 150.
14. *J.Robier, A.George*, Rev. Phys. Appl., **22**, N 11, 1327 (1987).
15. *V.V.Tokii*, Phys. Stat. Sol.(a), **44**, N 2, 767 (1977).
16. *В.И.Барбашов, Ю.Б.Ткаченко*, ФТТ **33**, N 9, 2765 (1991).
17. *И.Н.Францевич, Ф.Ф.Воронов, С.А.Бакута.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. – К.: Наукова думка, 1982. – 286с.
18. *Е.Ю.Тонков.* Фазовые превращения при высоком давлении. Справочник. – М.: Металлургия, 1988. – 358с.
19. *I.V.Gridneva, Yu.V.Milman, V.I.Trefilov*, Phys. Stat. Sol.(a) **14**, N1, 177 (1972).
20. *В.И.Барбашов, Ю.Б.Ткаченко*, ФТВД №4, 53 (1991).