

基于纳米划痕的单晶锆脆塑转变实验研究

杨晓京, 赵彪, 罗良

(昆明理工大学, 云南 昆明 650500)

摘要: 为了考察单晶锆的脆塑转变, 利用纳米压痕仪分别对单晶锆(100)、(110)和(111)晶面进行纳米划痕实验, 并利用原子力显微镜和扫描电子显微镜对划痕形貌进行观察。通过对划痕深度-距离曲线及划痕形貌进行分析, 获取各晶面脆塑转变临界载荷和临界深度。结果表明, 单晶锆具有强烈的各向异性, (100)、(110)和(111)晶面脆塑转变临界载荷分别为 37.6、30.5 和 32.4 mN, 临界深度分别为 594.7、512.5 和 536.6 nm。(100)晶面因其具有最小硬度、最深脆塑转变深度, 在划痕过程中塑性去除最多, 脆塑转变最晚, 而且随着划痕速度的增加, 脆塑转变临界深度和临界载荷也相应增加。最后恒定载荷划痕实验验证了脆塑转变临界载荷和临界深度的正确性。

关键词: 单晶锆; 各向异性; 划痕实验; 脆塑转变; 临界深度

中图分类号: TN304.1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)10-3228-05

单晶锆因其优越的性能被广泛应用在半导体, 红外光学, 高频电子等领域^[1-3]。由于单晶锆是一种典型的硬脆性材料并具有各向异性的特点, 使得它很难获得完美的光学表面, 因此如何控制单晶锆的脆塑转变, 使其可以在塑性域加工, 进而得到高质量的光学表面成为单晶锆等脆性材料研究的重要方向。

脆性材料在加工过程中极易碎裂, 实际加工中很难得到高质量的加工表面。近年来, 已有许多学者对脆性材料的脆塑转变进行研究^[4-6], Blake^[7]和 Yan^[8]等人通过单点金刚石切削实验研究了脆性材料的脆塑转变区域。研究表明, 脆性材料在切削过程中, 存在一个临界切屑厚度, 当切屑厚度低于临界厚度时, 材料的去除方式为塑性去除, 当高于这个临界厚度时, 材料的去除方式为脆性去除, 而且为了保证材料能在塑性域切削, 其材料去除量必须在纳米尺度。Lai^[9]等人利用分子动力学方法模拟了单晶锆的切削过程。研究发现, 单晶锆在切削过程中, 在切削刃附近有相变发生, 并且不同晶面间具有各向异性。由于单点金刚石切削刀具容易磨损而且切削表面容易产生裂纹; 分子动力学模拟的尺度规模较小, 而且不能完全反映实际切削情况; 纳米划痕实验在形式上更加接近实际切削加工, 对材料的去除规律和脆塑转变研究更加直观和方便, 所以近年来越来越多的研究者开始采用纳米划痕的方法研究脆性材料的加工机理^[10,11]。王栋^[12]等通过划痕实验对 KDP 晶体的各向异性进行了研究, 获

得了不同切削方向的临界载荷和临界深度。但对于单晶锆的脆塑转变研究相对较少, 如何控制单晶锆在塑性域加工一直是个难题。

对单晶锆发生脆塑转变的临界深度进行研究, 可以保证单晶锆的表面去除在塑性域进行, 从而提高其表面加工质量。通过纳米划痕实验能很好地模拟实际加工过程, 而且 AFM 探针针尖可以达到纳米量级, 能更好地研究单晶锆的脆塑转变特性。本研究将通过单晶锆(100)、(110)、(111) 3 个晶面进行纳米划痕实验, 研究单晶锆的脆塑转变和影响因素, 为单晶锆的实际切削加工提供参考依据。

1 实验

实验采用的单晶锆片由合肥科晶材料技术有限公司制备。样品尺寸均为 10 mm×10 mm×0.5 mm。在制备过程中, 对样品进行单面化学抛光, 抛光面较亮。选择较亮的面进行实验, 其表面粗糙度低于 50 nm, 便于实验后的观察与分析。

纳米划痕实验在美国 Aglien 公司生产的 Nano indenter G200 纳米压痕仪上进行。采用曲率半径为 50 nm 的 Berkovich 金刚石针尖, 分别取 3 种不同晶面的单晶锆片(100)、(110)和(111)。划痕实验参数如表 1 所示。

在纳米划痕实验后, 利用 MonoCL 阴极荧光光谱仪扫描透射电子显微镜, 在低真空环境下对划痕表面形貌进行观察。

收稿日期: 2017-10-05

基金项目: 国家自然科学基金(51365021, 51765027)

作者简介: 杨晓京, 男, 1971 年生, 博士, 教授, 昆明理工大学机电工程学院, 云南 昆明 650500, 电话: 0871-65938828, E-mail: xjyang@vip.sina.com

表 1 划痕实验参数

Table 1 Scratch test parameters

Scratch test parameters	Value
Scratch crystal plane	(100), (110), (111)
Scratch distance/ μm	420
Scratch velocity/ $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	2, 5, 10, 20
Rate of load change/ $\text{mN}\cdot\mu\text{m}^{-1}$	0.33
Load on sample/ mN	0~100

在单晶锗材料的去除中，样品随划痕深度变化的过程如图 1 所示^[13]。从图 1 可以看到，随着划痕过程的进行，首先在样品表面发生弹性去除，去除的表面呈犁犁状；随着载荷的增大，划痕深度逐渐增加，开始产生塑性去除，去除表面碎屑呈小而细的颗粒或粉末状，表面质量光滑，没有崩碎颗粒和裂纹；随着去除过程的继续进行，划痕深度继续增大，去除方式由塑性去除向脆性去除转变，去除表面开始出现碎屑颗粒和少量裂纹；随着划痕深度逐渐增大，碎屑颗粒逐渐增大，裂纹逐渐增多，最终转化为脆性去除，出现大块崩碎颗粒，样品表面被严重破坏。

由于变载划痕实验的载荷变化范围大，每一个载荷作用时间都较短，使得实验结果会有所偏差，为此通过恒定载荷的划痕实验可以确定脆塑转变的临界深度和临界载荷的变化范围，所以设定了单晶锗(100)晶面在划痕速度为 $10\ \mu\text{m}/\text{s}$ ，恒定载荷分别为 10、30 和 50 mN 时的划痕实验，进而保证变载划痕实验结果的准确性。

2 结果及分析

2.1 单晶锗脆塑转变各向异性

图 2a~2c 分别为单晶锗(100)、(110)、(111)晶面在

恒斜率载荷变化范围为 0~100 mN，划痕速度为 $2\ \mu\text{m}/\text{s}$ 时的划痕前预扫描、划痕中扫描和划痕后扫描的深度-距离曲线图。为了更好地对纳米划痕实验结果进行进一步分析，采用扫描电子显微镜(SEM)对实验结果进行分析。单晶锗(100)、(110)、(111)晶面扫描电镜照片如图 3a~3c 所示。其中左边为 3 个晶面的划痕扫描全貌图，右边为 A、B、C 脆塑转变处的局部放大图。

由图 2 和图 3 可以看出，在划痕初始阶段载荷较小，划痕深度较浅，划痕深度随着载荷的增加而逐渐增加且深度变化平稳，此时样品表面的去除方式为塑性去除，去除颗粒细小均匀或呈粉末状；随着划痕过程的逐渐进行，载荷逐渐增大，划痕深度进一步增加，并开始出现剧烈波动，样品表面的去除方式从塑性去除向脆性去除转变，去除的表面颗粒开始逐渐增大并出现崩碎颗粒；随着划痕的继续进行，划痕深度变化

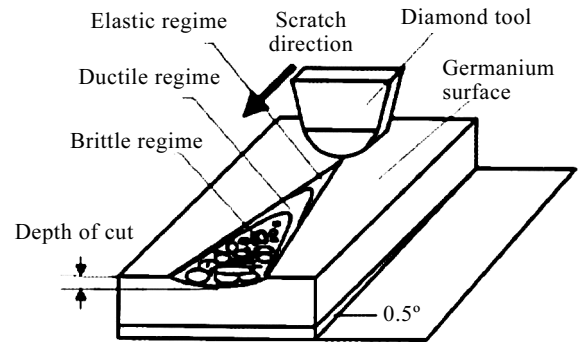


图 1 划痕过程示意图

Fig.1 Schematic diagram scratch process^[13]

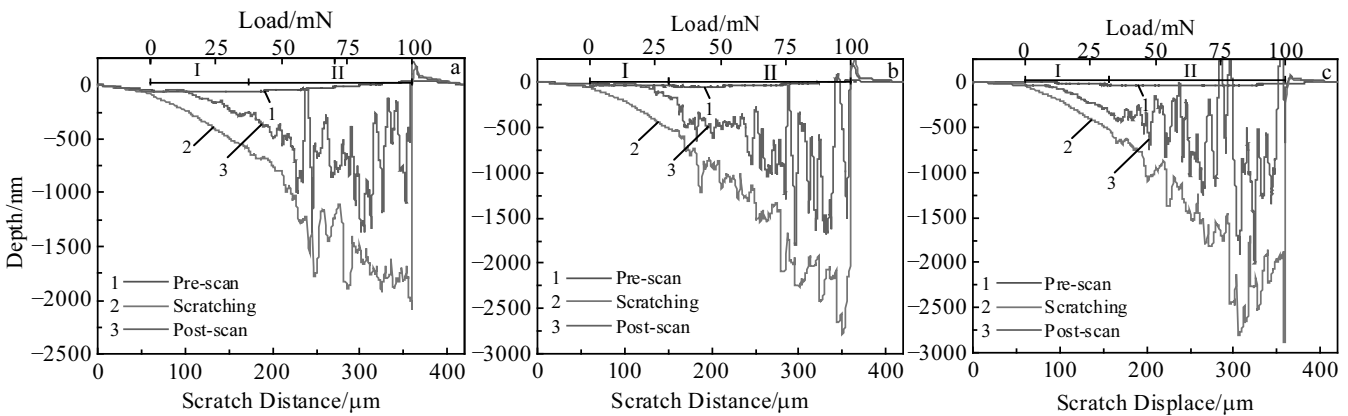


图 2 不同晶面的划痕深度-划痕距离曲线图

Fig.2 Scratch depth-scratch distance curves of different crystal planes: (a) (100), (b) (110), and (c) (111)

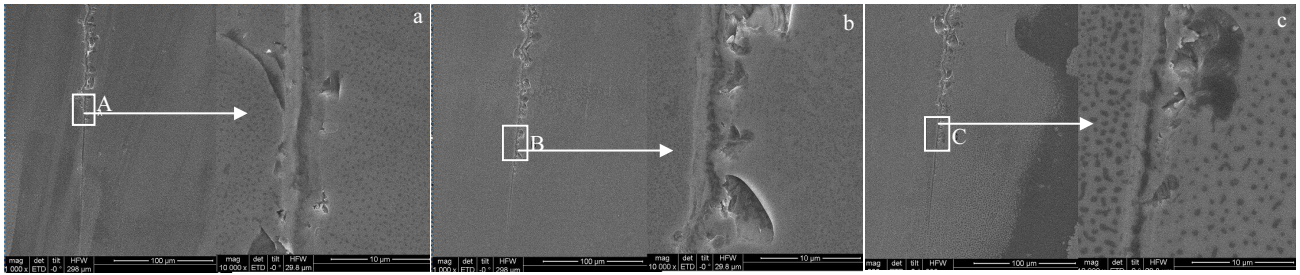


图 3 不同晶面的划痕形貌及局部放大图

Fig.3 Scratch topography and local amplification figure of different planes: (a) (100), (b) (110), and (c) (111)

更加剧烈，去除方式变为完全的脆性去除，去除的表面碎屑呈较大的块状崩碎颗粒，样品表面破坏严重。不同晶面的 3 个样品经过纳米划痕实验，表现出明显的各向异性。图 2 中 I、II 分别表示 3 个晶面在划痕过程中的塑性去除和脆性去除区域。3 个晶面样品发生脆塑转变的位置以及对应的临界深度和临界载荷列于表 2 中。

由表 2 可知，在单晶锆(100)、(110)、(111)晶面脆塑转变的临界载荷分别是 37.6、30.5 和 32.4 mN，临界深度分别是 594.7、512.5 和 536.6 nm。

由图 2 和图 3 可知，在样品划痕过程中，单晶锆(100)晶面发生脆塑转变最晚，塑性去除最多，崩碎去除在划痕过半才产生；(110)晶面发生脆塑转变最早，在划痕开始不久即出现块状崩碎去除现象，崩碎处有大量裂纹和沟痕出现，其发生脆性去除最多；(111)晶面居中，在(110)晶面脆塑转变后不久开始发生脆塑转变，并伴有少量崩碎现象和较浅裂纹出现。不同晶面间之所以表现出脆塑转变的各向异性，主要因为单晶锆材料在不同晶面取向上的原子排列以及间距上存在差异，因此其不同晶面取向的硬度以及弹性模量也不相同，(110)晶面原子排列密度最大并且表面显微硬度最大，其次是(111)，而(100)晶面原子排列密度最小且表面显微硬度也最小，所以单晶锆各晶面表现出不同的脆塑转变特性。

2.2 划痕速度对单晶锆脆塑转变的影响

表 2 各划痕晶面的载荷范围及临界载荷与深度

Table 2 Load range, critical load and critical depth of different scratch planes

Crystal plane	Stage I / mN	Stage II / mN	Critical load/mN	Critical depth/nm
(100)	0~37.6	37.6~100	37.6	594.7
(110)	0~30.5	30.5~100	30.5	512.5
(111)	0~32.4	32.4~100	32.4	536.6

图 4a~4c 分别为单晶锆(100)晶面在恒斜率载荷变化范围为 0~100 mN，划痕速度为 5、10 和 20 $\mu\text{m/s}$ 时的划痕深度-距离曲线图。

由图 4 可以看出，单晶锆(100)晶面在划痕过程中，随着划痕速度的增加，发生脆塑转变的临界载荷和临界深度也随之增加，在划痕速度分别为 5、10 和 20 $\mu\text{m/s}$ 时，发生脆塑转变的临界深度分别为 610.5、694.8 和 803.8 nm，临界载荷分别为 39.1、43.2 和 47.3 mN。这说明随着划痕速度的增加，样品表面塑性去除区域增加，在划痕速度为 20 $\mu\text{m/s}$ 时，直到划痕过半才发生脆性去除，而且划痕深度波动较小，直至划痕最后才发生较大波动。这是因为随着划痕速度的增加，针尖与样品的接触时间减少，单晶锆材料内部运动及其演化的时间减少，产生塑性去除的区域增大。可见在一定的条件下，适当的增大划痕速度可以延缓脆塑转变的发生从而增大塑性去除量。

2.3 载荷对单晶锆脆塑转变的影响

图 5a~5c 分别为单晶锆(100)晶面在划痕速度为 10 $\mu\text{m/s}$ ，恒定载荷分别为 10、30 和 50 mN 时的划痕深度-距离曲线图；图 6 和图 7 分别为单晶锆(100)晶面在相应载荷下的 AFM 图像和纳米划痕的原位扫描图像。

从图 5、图 6 和图 7 可以看出，探针加载到指定载荷后开始滑动，0~40 μm 和 240~280 μm 分别是探针准备压入和脱离的阶段。当载荷为 10 mN 时，划痕深度在 130 nm 附近波动，起伏波动较小且趋于平稳，此时样品表面的去除方式为塑性去除，去除表面质量较好，没有崩碎颗粒出现。当载荷为 30 mN 时，划痕深度约为 450 nm，开始出现很小的波动，此时样品表面的去除方式仍为塑性去除，但已经开始出现少量的崩碎颗粒，开始向脆性去除转变。当载荷为 50 mN 时，划痕深度在 900 nm 附近剧烈波动，此时的去除方式已经变成完全的脆性去除，去除表面有大量崩碎颗粒和裂纹出现。综上所述，单晶锆(100)晶面的脆塑转变临界载荷为 30~50 mN，临界深度为 450~900 nm，这与

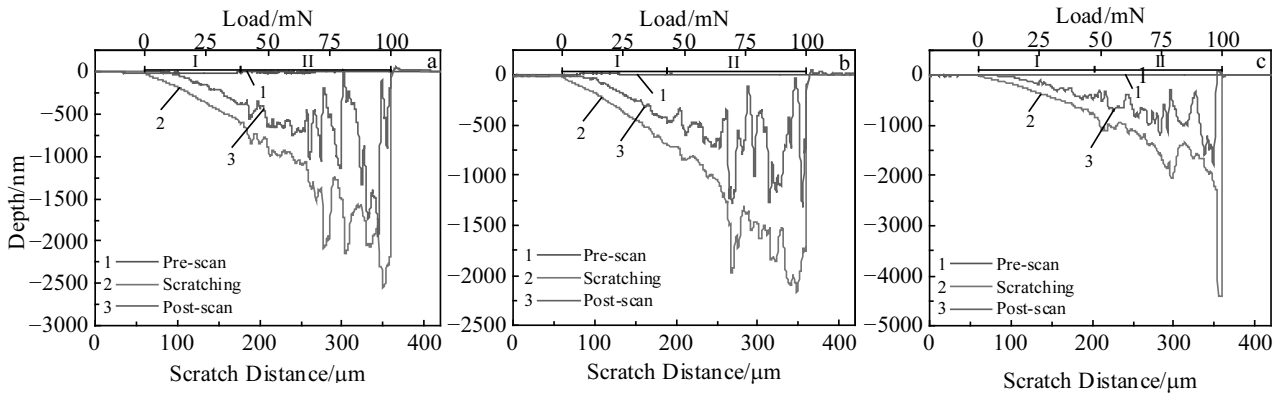


图 4 不同划痕速度时(100)晶面的划痕深度-距离曲线

Fig.4 Scratch depth-scratch distance curves of the (100) crystal plane with different scratch speeds: (a) 5 $\mu\text{m/s}$, (b) 10 $\mu\text{m/s}$, and (c) 20 $\mu\text{m/s}$

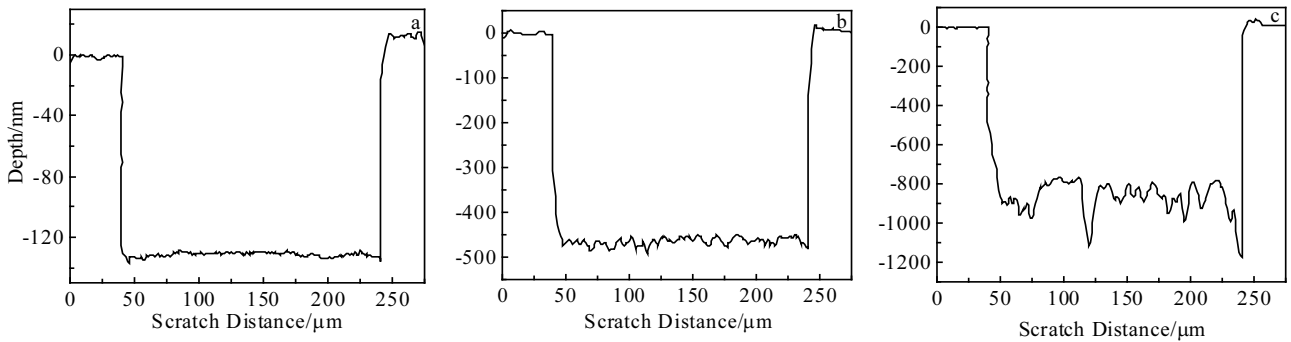


图 5 不同载荷时(100)晶面的划痕深度-距离曲线

Fig.5 Scratch depth-scratch distance curves of the (100) crystal plane under different loads (10 $\mu\text{m/s}$): (a) 10 mN, (b) 30 mN, and (c) 50 mN

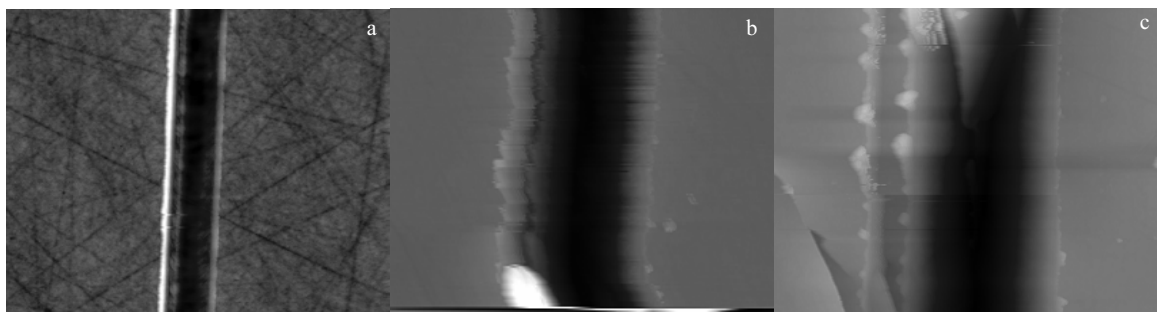


图 6 (100)晶面在不同载荷下划痕形貌的 AFM 扫描图

Fig.6 AFM scanning figures of the (100) crystal plane under different loads: (a) 10 mN, (b) 30 mN and (c) 50 mN

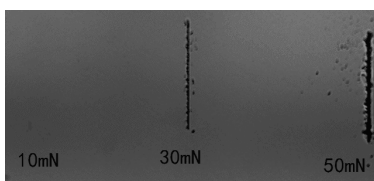


图 7 不同载荷下的纳米划痕原位扫描图

Fig.7 Nano-scratch scans under different loads

变载划痕实验结论相符，同时也验证了变载划痕实验结果的正确性。

3 结 论

1) 单晶锆的脆塑转变具有各向异性, (100)、(110)和(111)晶面脆塑转变的临界载荷分别为 37.6、30.5 和 32.4 mN, 临界深度分别是 594.7、512.5 和 536.6 nm。其中(110)晶面脆塑转变最早, 其次为(111)晶面, (100)

晶面脆塑转变最晚, 塑性去除域最大。

2) 单晶锗(100)晶面随着划痕速度的增加, 发生脆塑转变的临界深度和临界载荷也随之增加, 在一定的条件下, 应当选取较大的划痕速度从而减缓脆塑转变的发生, 增大塑性去除量。

3) 单晶锗(100)晶面的脆塑转变临界载荷为 30~50 mN, 临界深度为 450~900 nm, 这与变载划痕实验结论相符, 同时也验证了变载划痕实验结果的正确性。

参考文献 References

- [1] Wang J S, Fang F Z, Zhang X D. *Precision Engineering*[J], 2015, 39: 220
- [2] Zhu P Z, Fang F Z. *Appl Phys A-Mater*[J], 2012, 108: 415
- [3] Lai M, Zhang X D, Fang F Z *et al. Nanoscale Research Letters* [J], 2013, 8(1): 353
- [4] Ohta T, Yan J, Yajima S *et al. Surface Science and Engineering* [J], 2007, 1(4): 374
- [5] Blackley W S, Scattergood R O. *Precision Engineering*[J], 1991, 13(2): 95
- [6] Lee S H. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*[J], 2012, 61: 71
- [7] Blake P N, Scattergood R O. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1990, 73(4): 949
- [8] Yan J, Maekawa K, Tamaki J *et al. JSME International Journal Series C*[J], 2004, 47(1): 29
- [9] Lai M, Zhang X D, Fang F Z *et al. Nanoscale Research Letters*[J], 2013, 8(1): 1
- [10] Xu Xiangjie(徐相杰), Yu Bingjun(余丙军), Chen Lei(陈磊) *et al. Journal of Mechanical Engineering(机械工程学报)*[J], 2013, 49(1): 108
- [11] Yang Xiaojing(杨晓京), Liu Yanrong(刘艳荣), Yang Xiaojiang(杨小江) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2015, 44(8): 1904
- [12] Wang Dong(王栋), Feng Pingfa(冯平法), Zhang Chenglong(张乘龙) *et al. Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报)*[J], 2012, 41(3): 568
- [13] Lanug P, Lee W B, Lu X M. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 1998, 73(1-3): 42

Experimental Research on Brittle-Ductile Transition of Single Crystal Germanium Based on Nano-Scratch

Yang Xiaojing, Zhao Biao, Luo liang

(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: In order to examine the brittle-ductile transition of single crystal germanium, nano-scratch experiments were conducted on (100), (110) and (111) crystal planes using nano-indenter, and the scratch morphology was observed by atomic force microscopy and scanning electron microscope. The critical load and critical depth of the brittle-ductile transition of each crystal plane were obtained by analyzing the scratch depth-scratch distance curve and the scratch morphology. The results show that single crystal germanium has strong anisotropy, the critical loads of brittle-ductile transition on the (100), (110) and (111) crystal planes are 37.6, 30.5 and 32.4 mN, and the critical depths are 594.7, 512.5 and 536.6 nm, respectively. The largest plastic removal and the latest brittle-ductile transition on the (100) crystal plane during the process of nano-scratch are due to its minimum hardness and deepest depth of brittle-ductile transition, and with the increase of scratch speed, the critical depth and critical load of brittle-ductile transition increase. The correctness of the critical load and the critical depth of the brittle-ductile transition is verified through constant load scratch test.

Key words: single crystal germanium; anisotropy; scratch test; brittle-ductile transition; critical depth

Corresponding author: Yang Xiaojing, Ph. D., Professor, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, P. R. China, Tel: 0086-871-65938828, E-mail: xjyang@vip.sina.com