doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2014.05.050

单晶锗各向异性力学性能实验*

杨晓京[1]　刘艳荣[2]　杨小江[2]　方聪聪[2]

(1.昆明理工大学机电工程学院,昆明 650500;2.昆明理工大学现代农业工程学院,昆明 650500)

摘要:通过纳米压痕实验对单晶锗(100)、(110)、(111)晶面进行各向异性力学性能的分析研究。根据纳米压痕过程中获得的载荷-位移曲线并结合 Oliver-Pharr 理论对材料的弹性模量和硬度进行考察。实验结果表明:单晶锗在纳米压痕过程中发生明显的塑性变形,并且(110)晶面塑性最好,(100)晶面其次,(111)晶面塑性最差;硬度与弹性模量变化趋势相一致,在压入深度较小时,材料受表面效应的影响,硬度和弹性模量发生明显波动,而且由于单晶锗各个晶面上的原子密度以及晶面间距有较大的差异,单晶锗表现出稳定的各向异性,硬度和弹性模量大小依次为:(111)晶面、(110)晶面、(100)晶面。随着压入深度增加,硬度和弹性模量逐渐趋于稳定,大小依次为:(110)晶面、(100)晶面、(111)晶面。

关键词:单晶锗　纳米压痕　晶面　各向异性　硬度　弹性模量

中图分类号:TN304.1+1;O733　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-1298(2014)05-0322-05

引言

微机电系统(Microelectromechanical system,MEMS)在汽车、航空航天、通讯、医疗、环境保护等方面具有越来越广阔的应用前景[1]。然而,由于表面和尺寸效应的影响,当器件尺度减小到微纳米量级时,微机电系统中表面力相对体积力增大近千倍,因而与表面相关的摩擦、磨损、粘性阻力和表面张力等对系统的影响比与体积相关的惯性力和电磁力的影响更加显著,表面力成为影响系统性能的关键因素[2-3]。由此,在进行微观器件的结构设计和力学性能分析时,采用传统的力学性能测量方法已不能满足微纳米技术的要求。

随着材料科学的发展,纳米压痕作为一种有效的微尺度材料力学性能检测方法,正在被广泛的应用[4]。该方法不仅可以测量材料硬度,还可以从测试的数据中直接或间接地得到材料的弹性模量、应变-应力等参数,以评价材料的机械力学性能和摩擦性能[5-8]。纳米压痕实验作为在纳米尺度上进行力学性能表征的有效手段,在硬度、弹/塑性形变、应变等研究中已取得了许多重要成果。

锗金属单晶属于第Ⅳ主族元素、金刚石结构,锗具有比较优越的物理和化学性质,主要应用于半导体材料、红外光学材料、化工催化剂、医学应用及其他一些新用途领域[9]。尤其在微电子领域,随着芯片和晶体管的小型化,摩尔定律正面临硅基材料物理尺寸上的限制,需要开发一种新的材料来突破这一限制,锗的优异性使得锗基衬底有可能取代硅而应用于先进纳米电子器件[10-11]。晶体锗力学性能方面的研究也越来越引起各方面专家的重视。

晶体由于其内部原子排列具有规律性,因而在各个不同的方向上,原子排列的疏密程度和排列方式都有着显著不同,导致晶体在不同方向的物理化学性质也不同,即在不同的晶体方向,晶体表现出强烈的各向异性。因此,不同晶面取向的单晶锗具有各向异性。尤其在力学特性方面的各异性表现更为突出,主要体现在弹性模量、硬度等随晶向的变化而变化。因此,有必要应用纳米压痕法对单晶锗各向异性力学性能进行研究。

1　纳米压痕测试理论

纳米压痕测试原理就是压头(一般使用金刚石压头)在一定的正向负载作用下,垂直压入测试材料,通过记录在压入过程中所需的加载力和压头压入测试材料的深度,从而获得加载/卸载过程中的载荷 P 和压深 h 的关系(载荷-位移曲线,如图 1 所示)[12],然后通过该曲线获得测试材料的弹性模量和硬度等参数,完成对该材料的力学性能测试。

图 1 中 h_f 是完全卸载后的压痕深度;h_{max} 是压痕过程的最大压痕深度;P_{max} 是最大载荷;S 是卸载曲线顶部的斜率,为系统的接触刚度。与传统实验中直接测量压痕几何尺寸计算力学性能不同,纳米

收稿日期:2013-12-06　修回日期:2013-12-23

*国家自然科学基金资助项目(11062003)

作者简介:杨晓京,教授,主要从事微机电系统研究,E-mail:xjyang@vip.sina.com

压痕必须经过经验公式推算出接触面积，进而计算出材料的力学性能。

在纳米压痕实验中，较经典的理论分析方法为 Oliver－Pharr 方法[13]，主要是利用卸载部分的载荷－压深关系曲线计算出等效接触面积，从而可求出材料的压痕硬度。

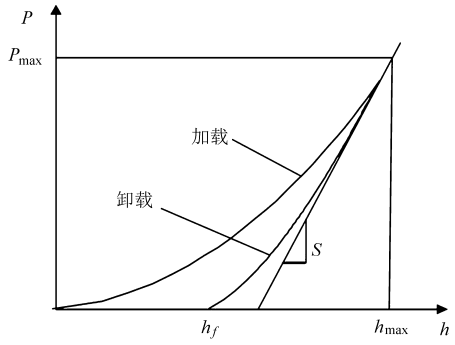

图 1　典型的纳米压痕载荷－位移曲线

Fig. 1　Typical nanoindentation load-displacement curves

首先，卸载深度和载荷的关系，可以采用公式来拟合载荷－压深曲线的卸载部分[14]

$$P = \alpha (h - h_f)^m \tag{1}$$

式中 α 是与几何常数、试件材料和压头各自的弹性模量和泊松比有关的常数，指数 m 与压头的几何外形有关。

对式(1)微分得到试件材料的接触刚度

$$S = \left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}h}\right)_{h=h_{\max}} = \alpha m (h_{\max} - h_f)^{m-1} \tag{2}$$

试件和压头抵抗变形能力的约化弹性模量与接触压痕曲线卸载部分的关系为

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta}\frac{S}{\sqrt{A}} \tag{3}$$

式中　A——压头与试件的接触面积

E_r——试件和压头抵抗变形能力的约化弹性模量

β——与压头形状有关的修正系数，Berkovich 压头 $\beta = 1.034$[13]

尽管用作压头材料的单晶金刚石硬度极高，但在压头与试件的接触过程中，理论上压头和试件均会发生不同程度的塑性变形，故定义弹性模量关系为[14]

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \tag{4}$$

式中　E_s——试件的弹性模量

E_i——压头的弹性模量

ν_s——试件的泊松比

ν_i——压头的泊松比

对于金刚石压头 $E_i = 1\,141$ GPa，$\nu_i = 0.07$，对于一般金属 $\nu_i = 0.25$。

在 Oliver－Pharr 方法中，通过卸载曲线计算得到等效接触深度

$$h_c = h - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \tag{5}$$

式中　ε——与压头形状有关的参数

对于圆锥压头，$\varepsilon = 0.72$，对于棱锥压头，$\varepsilon = 0.75$。

对于理想的 Berkovich 压头，压痕接触投影面积可以表示为[15]

$$A = 24.56h_c^2 + \alpha_1 h_c + \alpha_2 h_c^{1/2} + \cdots + \alpha_8 h_c^{1/128} \tag{6}$$

定义试件材料的硬度 H 为

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \tag{7}$$

综合式(1)～(7)由材料的载荷－位移曲线就可以计算出测试材料的硬度和弹性模量。

2　纳米压痕实验

实验采用美国 Aglient 公司生产的 Nano indenter G200 型纳米压痕仪，其最大载荷 500 mN，载荷分辨力 50 nN，位移分辨率小于 0.01 nm。实验采用曲率半径为 50 nm 的 Berkovich 压头对单晶锗(100)、(110)、(111)晶面进行纳米压痕实验，实验仪器如图 2。

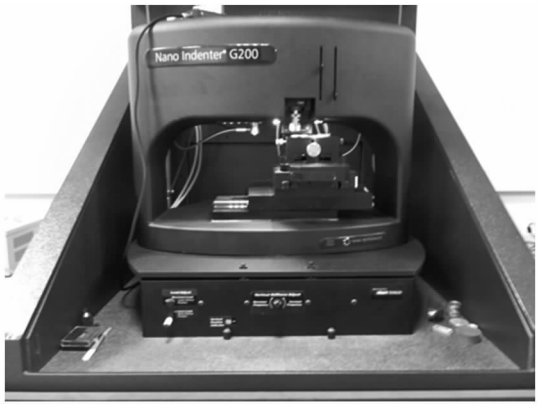

图 2　G200 型纳米压痕仪

Fig. 2　Nano indenter G200

Nano indenter G200 纳米压痕仪采用固定压入深度法在单晶锗(100)、(110)、(111)晶面上加载，加载深度分别为 30、70、100、500、1 000、2 000 nm，应变速率为 0.05 s^{-1}。在实验过程中，仪器自动记录压入位移、载荷、时间等参量的变化。根据前面的理论方法计算出测试材料的硬度、弹性模量。

3　实验结果及分析

3.1　同一晶面取向单晶锗的压痕载荷－位移曲线

图 3 为单晶锗(100)晶面不同压入深度下的载

荷-位移曲线,从图中可以看出压痕过程加载阶段中不同载荷下的曲线变化趋势相同,即随着压入载荷的增大,压头的压入深度也随之非线性增大,这说明单晶锗材料内部变形机制与压入最大载荷无关。在卸载过程中,单晶锗虽然有弹性恢复,但并没能按照压入时的接触曲线变回到原有的状态,压入深度为30 nm 时,卸载后压痕残余深度约为 15.8 nm,70 nm 时约为 32.4 nm,100 nm 时约为 38.6 nm,500 nm 时约为 262.1 nm,说明单晶锗材料接触区域在被压头加载荷压入的过程中发生了塑性变形,而且随着压入载荷的增大,压痕残余深度也随着增大。

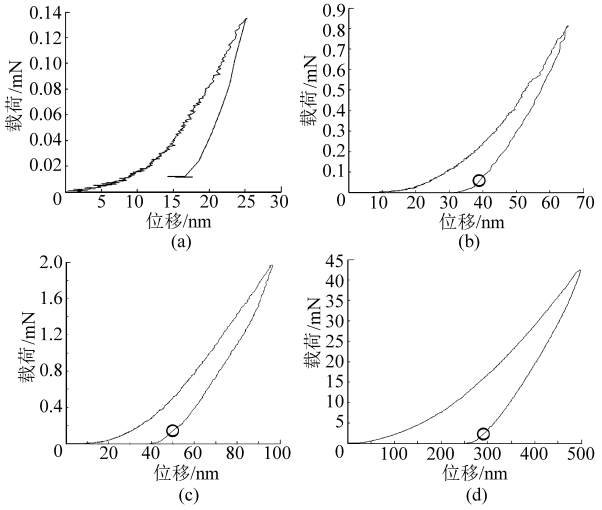

图 3 不同压深下的载荷-位移曲线

Fig. 3 Load-displacement curves of different indentation depths

(a)压入深度 30 nm (b)压入深度 70 nm

(c)压入深度 100 nm (d)压入深度 500 nm

同时,从图中可以看出,卸载过程中最大压深为70 nm、100 nm、500 nm(即最大载荷为 0.835 mN、1.926 mN、42.86 mN)时,卸载曲线有卸载突退(即 pop-out)现象出现,而最大压深为 30 nm(即最大载荷为 0.375 mN),卸载曲线没有突退现象。导致曲线出现上述现象的原因可能是随着压入载荷的增大,单晶锗内部发生滑移或者局部断裂。

3.2 不同晶面取向单晶锗的载荷-位移曲线

图 4 所示为单晶锗(100)、(110)、(111)晶面加载和卸载载荷-位移曲线,最大压入深度为 2 000 nm,各晶面的加载条件相同。通过该曲线可以确定压入的弹性模量和硬度。在载荷加载初期,单晶锗材料制备过程中残留的表面硬化作用和弹性-塑性转变等原因,使载荷随着位移的增大非线性增长。图中加载-卸载曲线包围的面积代表压入的塑性功,因此从曲线包围面积的大小可分析单晶锗材料塑性的高低[16]。从图中可以看出单晶锗(110)晶面的压入曲线包围面积最大,(111)晶面的面积最小,这从一定程度上可以表明晶体单晶锗(110)晶面塑性最好,(100)其次,(111)塑性最差。

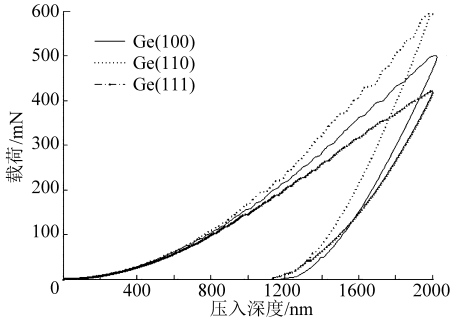

图 4 2 000 nm 压深下各晶面单晶锗的载荷-位移曲线

Fig. 4 Load-displacement curves of each crystal orientation of the single-crystal germanium under 2 000 nm indentation depth

3.3 不同晶面取向单晶锗的硬度、弹性模量与最大压入深度的曲线

图 5 和图 6 所示为用 Oliver-Pharr 方法测得的纳米压痕过程中单晶锗不同晶面的硬度、弹性模量与压入深度(即压入载荷)的变化关系。如图 5 所示,硬度随着最大载荷的增加而降低并逐渐趋于稳定。说明在压痕测试中出现了尺寸效应,目前虽有很多解释来寻求出现压痕尺寸效应的原因,但由于在纳米压痕测试中的影响因素很多,还没有一种方法能完全解释在纳米压痕测试中出现尺寸效应的原因。在压入深度较小时,由于表面颗度、氧化层的影响,硬度较大,且出现明显的波动现象。晶体各个晶面、晶向上的原子密度都具有较大的差距,这造成了

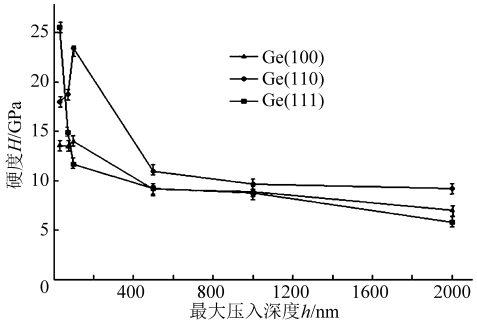

图 5 硬度与最大压入深度曲线

Fig. 5 Hardness-displacement curves

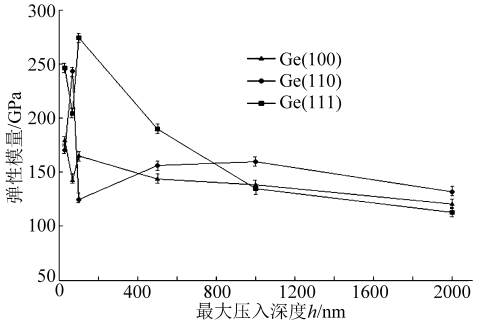

图 6 弹性模量与最大压入深度曲线

Fig. 6 Elastic modulus-displacement curves

晶体力学特性具有各向异性。由图 7 可以看出单晶锗(111)晶面的密度最大,(110)晶面其次,(100)晶面最小,这与实验中单晶锗(111)晶面硬度最大,(110)晶面次之,(100)晶面硬度最小相符。当压入深度大于 500 nm 时,晶体锗发生脆性断裂,随着压入深度的增加硬度逐渐趋于稳定,此时单晶锗(110)晶面硬度最大,(100)晶面次之,(111)晶面硬度最小,分别为 9.18 GPa、6.99 GPa 和 5.8 GPa。图 6中弹性模量的变化趋势与硬度相一致,这正与硬度与弹性模量之间往往存在密切的联系理论相符合[17]。

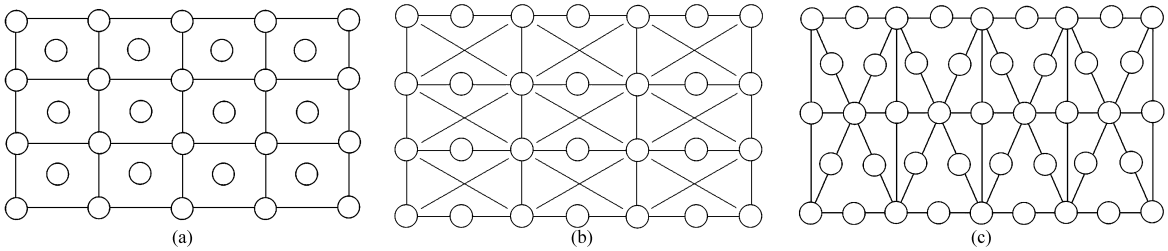

图 7　单晶锗各个晶面的原子排列状况

Fig. 7　Atomic arrangement position of each crystal orientation of the single crystal germanium

(a) (100)　(b) (110)　(c) (111)

4　结论

应用纳米压痕仪,根据 Oliver－Pharr 理论对单晶锗(100)、(110)、(111)晶面进行纳米压深实验。通过单晶锗在纳米压痕实验加、卸载过程中的载荷-位移曲线,研究了不同压入深度下的变形机理,测量了不同晶面单晶锗的硬度和弹性模量,得出以下结论:

(1)由载荷-位移曲线可看出,晶体锗在压痕实验过程中发生了塑性变形,当压入深度大于 30 nm 时,卸载过程出现了 pop-out 现象,导致这种现象的原因可能是随着压入载荷的增大,导致单晶锗内部发生滑移或者局部断裂。根据压痕功的方法可知,加-卸载曲线包围的面积代表压入的塑性功,因此从曲线包围面积的大小可分析出单晶锗材料塑性的高低:单晶锗(110)晶面塑性最好,(100)晶面其次,(111)晶面塑性最差。

(2)由于压痕尺寸效应的原因,硬度和弹性模量随着最大载荷的增加而降低并逐渐趋于稳定。在压入深度较浅时,由于测单晶锗表面硬化效应的影响,硬度和弹性模量误差明显。单晶锗各个晶面原子密度的较大差距,使得单晶锗的硬度和弹性模量表现出明显的各向异性,其中大小依次为:(111)晶面、(110)晶面、(100)晶面。当压入深度大于 500 nm,随着压入深度的增加,硬度和弹性模量逐渐趋于稳定,且大小依次为:(110)晶面、(100)晶面、(111)晶面。

参　考　文　献

1　徐相杰. 不同接触尺度下单晶硅的摩擦磨损性能研究[D]. 成都:西南交通大学,2012.
Xu Xiangjie. Study on friction and wear behavior of moncystalline silicon under various contact size[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2012. (in Chinese)

2　温诗铸, 黄平. 界面科学与技术[M]. 北京:清华大学出版社,2011:142－151.

3　Maboudian R. Adhesion and friction issues associated with reliable operation of MEMS[J]. MRS Bulletin, 1998, 23(6):47－51.

4　陈隆庆,赵明皑,张统一. 薄膜的力学测试技术[J]. 机械强度,2001,23(4):413－429.
Chen Longqing, Zhao Minghao, Zhang Tongyi. The testing method of mechanical properties of thin films[J]. Journal of Mechanical Strength, 2001, 23(4):413－429. (in Chinese)

5　Bhushan B, Koinkar V N. Nanoindentation hardness measurements using atomic force microscopy[J]. Applied Physics Letters, 1994, 64(13): 1653－1655.

6　Bhowmick S, Cha H, Jung Y G, et al. Fatigue and debris generation at indentation-induced cracks in silicon[J]. Acta Materialia, 2009, 57(2): 582－589.

7　Shen Weidian, Jiang Bin, Han Baoshan, et al. Investigation of the radial compression of carbon nanotubes with a scanning probe microscope[J]. Physical Review Letters, 2000, 84(16):3634－3637.

8　李德刚,梁迎春,白清顺. 单晶硅各向异性力学性能纳米压痕实验研究[J]. 航空精密制造技术,2008,44(2): 9－12.
Li Degang, Liang Yingchun, Bai Qingshun. Nano-indentaation experiments on anisotropic mechanical properties of single crystal silicon[J]. Aviation Precision Manufacturing Technology, 2008,44(2):9－12. (in Chinese)

9　张玉兰,李延君,吕凯,等. 锗金属单晶材料性能及加工技术研究[J]. 长春理工大学学报,2005,28(4):106－109.
Zhang Yulan, Li Yanjun, Lü Kai, et al. Properties and processing technology of Ge single crystal[J]. Journal of Changchun

University of Science and Technology, 2005, 28(4):106 - 109. (in Chinese)

10 Bouldin K K, Menzel E R, Takatsu M, et al. Diimide-enhanced fingerprint detection with photoluminescent CdS/dendrimer nanocomposites[J]. Journal of Forensic Sciences, 2000, 45(6): 1239 - 1242.

11 张亚萍,席珍强,张瑞丽,等. 锗单晶材料的生长与应用[J]. 材料导报,2009,23(增刊 1):14 - 20.
Zhang Yaping, Xi Zhenqiang, Zhang Ruili, et al. Application and growth of czochralski germanium single crystals[J]. Materials Review, 2009, 23(Supp. 1): 14 - 20. (in Chinese)

12 张晏玮,李述军,郝玉琳,等. Ti-24Nb-4Zr-8Sn 合金单晶纳米压痕研究[J]. 中国有色金属学报,2013,20(1):528 - 532.
Zhang Yanwei, Li Shuda, Hao Yulin, et al. Nanoindentation study on Ti-24Nb-4Zr-8Sn single crystals[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 20(1): 528 - 532. (in Chinese)

13 Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(6): 1564 - 1583.

14 Beegan D, Chowdury S, laugier M T, et al. A nanoindentation study of copper films on oxidised silicon substrates[J]. Surface and Coatings Technoloy, 2003, 176(1): 124 - 130.

15 谭孟曦. 利用纳米压痕加载曲线计算硬度-压入深度关系及弹性模量[J]. 金属学报,2005,41(10):1020 - 1024.
Tan Mengxi. Extracting hardness-displacement relations and elastic modulus using nanoindentation loading curves[J]. Acta Metallurgic Sinica, 2005, 41(10): 1020 - 1024. (in Chinese)

16 Dao M, Chollacoop N, Van Vliet K J, et al. Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented sharp indentation[J]. Acta Materialia, 2001, 49(19): 3899 - 3918.

17 Cheng Y T, Cheng C M. Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2004, 44(4 - 5): 91 - 149.

Experiments on Anisotropic Mechanical Properties of Single Crystal Germanium

Yang Xiaojing[1] Liu Yanrong[2] Yang Xiaojiang[2] Fang Congcong[2]

(1. *Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming* 650500, *China*
2. *Faculty of Modern Agricultural Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming* 650500, *China*)

Abstract: The anisotropic mechanical properties of crystal surface of single crystal germanium, (100), (110) and (111) were studied, through nano indentation experiments. According to the load-displacement curves of nano indentation processes and the theory of Oliver - Pharr, the elastic modulus and the hardness of the materials were investigated. The experimental results show that obvious plastic deformation occurred in single crystal germanium in the process of nano indentation and the plasticity of Ge(110) is the best, Ge(100) is worse than Ge(111), and the Ge(111) is the worst. And the hardness and the elastic modulus have similar change trend. When the indentation depth is shallow, significant fluctuations appeared on the hardness and the elastic modulus, affected by the surface effect. And because the atomic density of each crystal surface and the interplanar spacings are quite different, single-crystal germanium exhibits stable anisotropy, and the hardness and the elastic modulus rank from high to low as follows: (111) crystal plane, (110) crystal plane, (100) crystal plane. As the indentation depth increases, the hardness and the elastic modulus gradually stabilize, and the order from high to low are (110) crystal plane, (100) crystal plane, (111) crystal plane.

Key words: Single crystal germanium Nano-indentation Crystal plane Anistropy Hardness Elastic modulus