

DOI: 10.16078/j.tribology.2016.05.005

单晶硅的纳米力学响应及其相变机制

韩静^{1*}, 孙甲鹏², 方亮³

(1. 中国矿业大学 机电工程学院, 江苏 徐州 221116;

2. 河海大学 力学与材料学院, 江苏 南京 210098;

3. 西安交通大学 金属材料国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 硅在大规模集成电路、MEMS/NEMS、半导体工业中具有不可替代作用, 但是目前对硅的塑性变形及其相变机制的理解远未成熟. 采用大规模分子动力学模拟研究(100)面的单晶硅在球形金刚石压头纳米压入过程中的纳米力学响应、相变过程和相分布规律. 结果表明: 在弹性变形阶段载荷-压深曲线与Hertz接触理论预测结果相吻合. 两者的分离点准确地预示了塑性变形的发生. 金刚石结构的Si-I相向体心结构的BCT5相转变导致了单晶硅初始的塑性变形. 初始形成的BCT5相在次表面形成了一个倒置的金字塔形结构. Si-II相的形成则稍微滞后一些. 在较大的载荷下BCT5在压入面上形成一个四重对称的图案分布. 相对于小压头条件下大的BCT5相区, 大压头更有利于Si-II相的发展. 卸载后生成的高压Si-II相和BCT5相全部转变为非晶硅. 研究结果确认了单晶硅纳米压入中BCT5相的存在; 揭示了单晶硅塑性变形的相变机理, 即Si-I转变为BCT5和Si-II相; 并强调了Si-I相向BCT5相转变对于单晶硅塑性变形的重要作用.

关键词: 单晶硅; 纳米压入; 相变; 塑性变形

中图分类号: O344

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2016)05-0562-09

Nano-Mechanical Behavior and Phase Transformation Mechanism of Monocrystalline Silicon

HAN Jing^{1*}, SUN Jiapeng², FANG Liang³

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, China University of Mining and Technology,
Jiangsu Xuzhou 221116, China

2. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Jiangsu Nanjing 210098, China

3. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University,
Shaanxi Xi'an 710049, China)

Abstract: Silicon (Si) plays an irreplaceable role in large scale integrated circuit, micro/nanoelectromechanical systems (MEMS/NEMS), and semiconductor industry. Its nanomechanical behavior and pressure phase transformation are always of immense interest and have been a focus of extensive experimental and theoretical researches for a few decades. We performed a large-scale molecular dynamics simulation of the nanoindentation on Si(100) surface to examine

Received 6 November 2015, revised 30 April 2016, accepted 18 May 2016, available online 28 September 2016.

*Corresponding author. E-mail: hanjing@cumt.edu.cn, hanjingcumt@gmail.com, Tel: +86-18751510158.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973)(2007CB607605) and National Natural Science Foundation of China (51375480, 4E158300), Jiangsu Natural Science Foundation of China (6E158195), China Postdoctoral Science Foundation (2014M551686), and the talent recruitment project of China University of Mining and Technology. And the high performance computer provided by modern analysis and computing center of China University of Mining and Technology. 国家重点基础研究发展规划项目(973)(2007CB607605)、国家自然科学基金(51375480, 4E158300)、江苏省自然科学基金(6E158195)、中国博士后基金(2014M551686)和中国矿业大学人才引进计划的资助, 以及中国矿业大学现代分析与计算中心所提供的高性能计算机时。

the nano-mechanical behavior and phase transformation mechanism of monocrystalline silicon. In the simulations, a large indenter with radius of $\sim 21.73\text{nm}$ was utilized in order to approach the experimental indenter size. Benefit from the large indenter, the detailed phase transformation process and phase distribution were analyzed, and the structure of the high pressure phase was characterized by radial distribution function (RDF) and bond angle distribution function (ADF). The results showed that the load-depth curve in elastic stage was agreed well with the prediction of the Hertz contact theory. The mismatch between simulated load-depth curve and Hertz contact accurately indicated the onset of plastic deformation, which was corresponding with the initial phase transition from Si-I phase with diamond structure to bct5 phase with body-centered cubic (bcc). The initial bct5 phase generated an inverted pyramid on the subsurface. Increasing the indentation load, the Si-II phase was generated from the Si-I phase, and enlarged beneath the indenter. The bct5 phase formed a fourfold pattern along the indentation orientation. Compared with the small indenter, the large indenter prompted the grown of the Si-II phase, which is the one reason why the BCT5 phase almost cannot be probed in experiment. After unloading, both the Si-II and bct5 phases transformed into amorphous phase. The results validated the existence of bct5 in the nano-indentation process of monocrystal silicon; and revealed the phase transformation mechanism of the plastic deformation.

Key words: nonocrystalline silicon; nano-indentation; phase transformation; plastic deformation

作为研究小尺度材料纳米力学性能的标准工具, 在过去10年, 纳米压入已经广泛的应用于单晶硅及其他材料纳米力学行为的研究中^[1-2]. 大量的试验和分子动力学模拟表明纳米压入过程中随着压头尺寸的减小, 材料呈现出显著的尺寸效应. 纳米压入中, 单晶硅的变形行为从宏观尺寸下的脆性变形转变为纳米尺寸下的韧性变形, 变形机制也从宏观尺寸下的微裂纹、位错^[3-4]转变为纳米尺寸下相变机理^[5]. 最近, Dariusz^[6]采用压缩试验和分子动力学模拟测试了单晶硅纳米球形粒子的力学性能, 结果发现随着纳米粒子直径的增大, 纳米粒子塑性变形机制将从位错塑性转变为相变塑性. 原位电测量试验则显示, 在纳米压入中金刚石结构的单晶硅会转变为类金属的新相, 研究人员一直相信这种相就是金刚石对顶砧试验中出现的Si-II^[7-9]. 但是分子动力学模拟表明纳米压入中金刚石结构的单晶硅不仅生成了类金属的Si-II, 而且生成了具有五重配位数的BCT5相^[10-12]. 鉴于分子动力学模拟中远远高于试验的加载速率以及小至纳秒的时间尺度, 其模拟与试验结果的备受争议. 直到2012年, Gerbig等使用精密的原位拉曼光谱技术, 首次证明了纳米压入中同时存在Si-II和BCT5相^[13], 从而证实了分子动力学预测的正确性. 在载荷释放过程中, 缓慢的释放促使了高压Si-II和BCT5相向BC8与R8混合相的转变, 而快速的释放则导致了非晶的生成^[5, 14-16]. 压头撤回后, 试样中残留相的分布与试样的晶体学朝向、压头的形状等具有密切的关联, 往往呈现出各向异性的分布特征^[17-18]. 但是由于分子动力学模拟空间尺度的限制, 新生成相的体积非常小(几百~几千个原子), 对这些相的表征和识别往往缺乏令人信服的证据. 特

别是一些局部区域的相变及详细的相变过程, 目前尚不明确. 同时为了尽可能地反映试验结果, 要求分子动力学模型尽可能的大, 这也是本文中采用大的压头和试样的原因所在, 但是受目前计算机计算能力的限制, 模拟中尚无法采用与试验中相仿的压头尺寸.

本文作者采用大规模分子动力学模拟研究单晶硅在球形金刚石压头纳米压入过程中的力学响应及其弹塑性变形机理, 分析单晶硅纳米压入所致的相变机理、相变过程和相分布规律, 并采用径向分布函数、配位数、键角分布函数表征局部单相区的结构特征, 同时揭示纳米压入中单晶硅的塑性变形机理.

1 计算方法和模型

1.1 分子动力学模型及方法

本文中采用大规模分子动力学模拟单晶硅(100)面的纳米压入过程. 分子动力学模型如图1所示. 单晶硅原子初始置于金刚石结构点阵上, 晶格常数为 5.431\AA . 基体的尺寸为 $814.65\text{\AA}\times 380.17\text{\AA}\times 814.66\text{\AA}$,

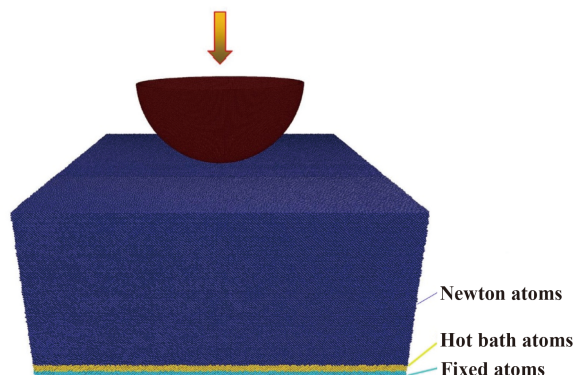


Fig. 1 Molecular dynamics modeling of nanoindentation
图1 纳米压入的分子动力学模型

包含12 645 000个原子. 压头采用直径434.5 Å的球形金刚石压头, 其最下端与单晶硅基体保持5.431 Å的距离, 以消除金刚石对硅单晶初始平衡构型的影响. 模型侧向采用周期性边界条件, 压入方向为自由的边界条件. 基体底部约10 Å厚的原子层被冻结, 用以消除基体沿着压入方向的平移. 紧挨着冻结层的约16 Å的原子层定义为热浴层, 以耗散压入过程中产生的多余热量. 热浴层原子温度的控制采用Langevin方法. 其余的单晶硅原子均为牛顿原子.

硅原子之间的相互作用采用Teroff势函数来描述. Teroff势函数能够准确地反应硅不同相结构的结合能, 广泛应用于硅的相变研究中, 其研究结果已经获得了试验、理论和第一性原理计算的支持. 由于金刚石压头的硬度远高于单晶硅的硬度, 为了减少计算量, 模拟中金刚石压头近似为刚体. 金刚石压头与单晶硅之间采用广泛使用的Morse势.

为了快速获得300 K下单晶硅的平衡构形, 模拟体系先在600 K下弛豫125 ps, 然后在25 ps内将其温度逐渐降至300 K, 最后在300 K下弛豫125 ps. 体系平衡后, 金刚石压头以0.8 Å/ps的速度压入试样. 模拟过程的时间步长取为2.5 fs, 这一时间步长已被广泛应用于单晶硅纳米压入、纳米划痕等分子动力学模拟中. 模拟采用大规模并行分子动力学模拟软件LAMMPS完成, 相关的径向分布函数、键角分布函数、配位数使用自编程实现. 所有的计算均在曙光5 000 A高性能计算机系统上进行, 典型的计算过程使用48个计算核心. 可视化采用Atomeye来实现.

1.2 相结构识别方法

无论是试验还是分子动力学模拟, 纳米压入形成的单相区相对较小, 且多种相混合分布, 这为相结构辨别带来了非常大的困难. 本文作者一方面通过大的压头直径来增大相变区域, 另一方面综合采用径向分布函数(RDF)、配位数(CN)和键角分布函数来辨识不同的相结构, 通过这几种不同结构层面的识别方法系统的反应相结构特征.

常规的配位数方法不能够完全区分纳米压入中常见的Si-I, Si-II, Si-III, Si-XII和BCT5相, 因为Si-I, Si-III和Si-XII三种结构均具有四重配位数. 为了区分这几种相结构, 需要同时考虑最近邻和次近邻原子数. 其中小于2.84 Å时具有4重配位数, 并且小于3.5 Å时无配位原子的原子标识为金刚石结构原子. 若4重配位数的原子在2.84~3.5 Å时, 有一个额外的配位数则为Si-III和Si-XII相原子, 因为理论上Si-III相在2.37 Å

位置具有4重配位数, 在3.41 Å位置有1个额外的非成键原子; Si-XII相在2.39 Å位置具有4重配位数, 在3.36 Å位置亦有1个额外的非成键原子; 而金刚石结构在3.83 Å位置具有12个非成键原子. 如果小于2.84 Å时若有5重配位数, 则为BCT5相原子, 若有6重配位数则为Si-II相原子.

径向分布函数给出了整个相区原子结构的统计特征, 反映了以单个原子为中心小于某个截断半径(典型值为5 Å)的球体内原子的统计分布特征. 对于小的相变区域(特征长度小于5 Å), 几乎所有的原子均处于边界上, 其径向分布函数所反映的结构信息, 特别是长程的结构信息是不可靠的. 事实上在分子动力学模拟中要使得相结构在三个空间尺度上的特征长度均大于5 Å, 就要求模型的尺寸足够大, 这也是采用大模型的原因所在. 此外, 为降低相区域边界位置原子的影响, 考虑到不同相界面附近的相结构过渡分布特征, 在RDF计算中, 将j原子的统计区域在三个方向上扩大5 Å, 而i原子的统计区域依然限制在原始的统计区内.

2 计算结果与讨论

2.1 高压相分布

图2解释了最大压入深度约115.68 Å时单晶硅试样中截面上的相分布. 从图2可以看出, 相变区域的中心是一个相对较大的6重配位数的Si-II单相区. 另外在相变区域的四周沿着±[100]和±[010]方向分布着4个几乎贯穿整个相变区域的Si-II单相区. BCT5相则围绕着Si-II相, 并沿着±[101]和±[10-1]方向分布, 将4个Si-II相区分割开来. Si-II相和BCT5相均形成一个四重对称的分布图案. BCT5相与Si-II相的相界面并不规整, 存在一个宽范围的过渡区域, 在这个区域内BCT5相与Si-II相交错分布. 压头正下方几层原子始终保持为原始的金剛石结构与Si-III/Si-XII相原子的混合相. 在整个相变区域并没有发现非晶相的存在, 这表明单晶硅转变为单晶BCT5相与Si-II相是单晶硅(100)面纳米压入中唯一相变机制. 本文中得到的高压相分布规律与文献中和作者之前采用小模型获得的结果基本一致. 相比较而言, 在大的压头下相变区域周围四个Si-II相区更大, BCT5相区域相对Si-II相区较小, 而在小模型下BCT5相区域与Si-II相区则几乎等大. 这一结果表明大的压头尺寸有利于Si-II相的发展. 试验上采用的压头直径往往在500 nm以上, 远大于模拟的压头直径. 因此压头的尺寸差异也是试验上很难发现BCT5相存在的原因之一.

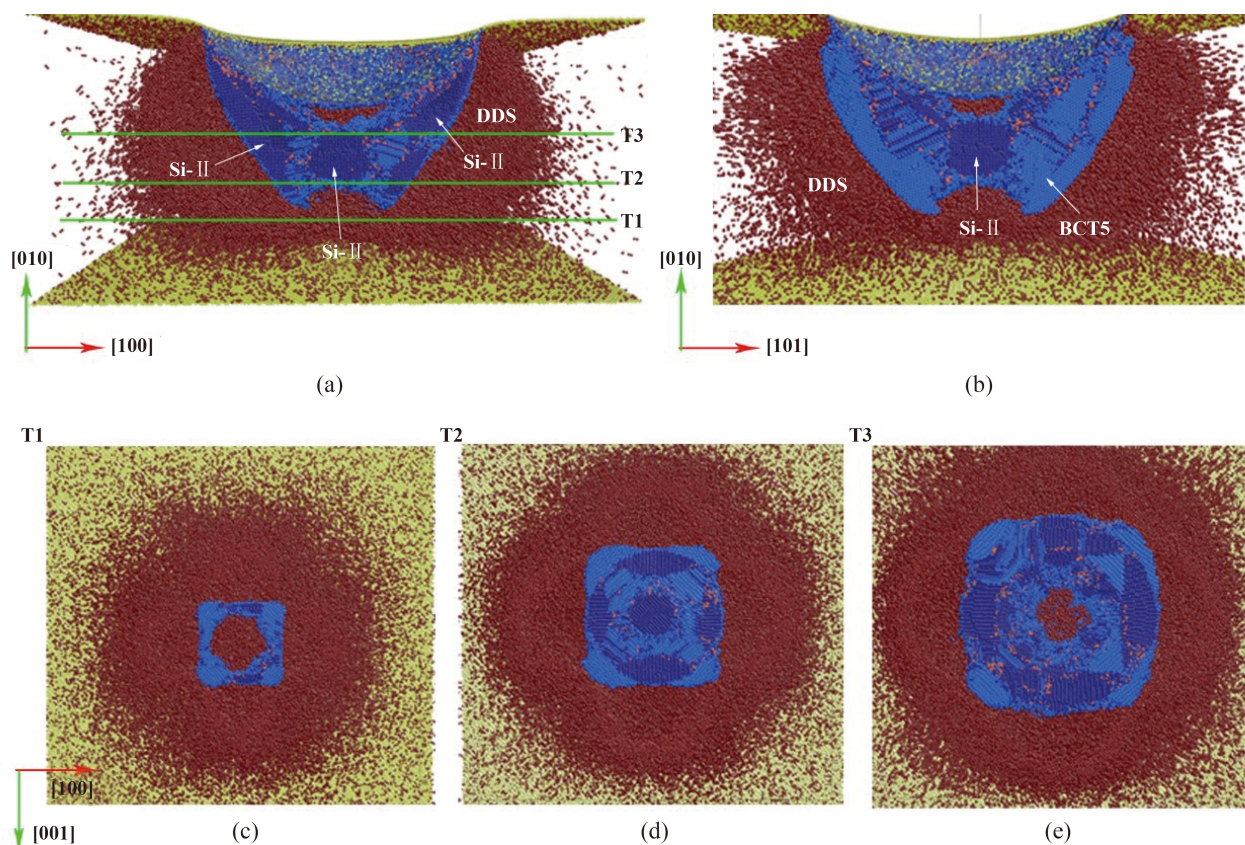


Fig. 2 Distribution of high pressure phase at the indentation depth of 115.68 Å (Red atoms-Si-III/Si-XII, Navy blue atoms-Si-II, Blue atoms-BCT5, Others-surface atoms)

图2 压深115.68 Å时的高压相分布(红色原子-Si-III/Si-XII, 深蓝色原子-Si-II, 蓝色原子-BCT5, 其他颜色-表面原子)

我们计算了相变区域中心位置的Si-II相及周围BCT5相集中区域的径向分布函数、键角分布函数、配位数(图3、图4)。Si-II相的第一个主峰位置约2.51 Å。理论上Si-II相第一主峰和第二个主峰在2.42 Å和2.57 Å, 由于这两个峰距离非常近, 轻微的热振动或者原子的轻微弹性变形都会导致这两个峰的混合, 这正是我们的分子动力学模拟未能区分这两个峰的原因所在。BCT5相第一个主峰位置为2.39 Å, 位于理论上第一主峰2.31 Å与第二主峰2.44 Å之间。Si-II相的键角分布函数在75°、104°位置有2个主峰, 另外在149°, 176°位置有两个小峰。BCT5相在81.9°、110°和136°位置有3个峰。拓宽的径向分布函数和键角分布函数峰表明晶格经历了大弹性变形。径向分布函数和键角分布函数峰均确认了Si-II和BCT5相的存在。图5显示了部分生成的Si-II相和BCT5相的原子结构。从图中可以清楚地发现Si-II相的四元环和BCT5相的六元环结构, 进一步确认了Si-II相和BCT5相的存在。

在相变区域的周围及压头的正下方可以发现大面积的介稳相原子沿着±[100]和±[010]方向分布, 如图2所示。依据配位数判断这些原子应为具有4重配位

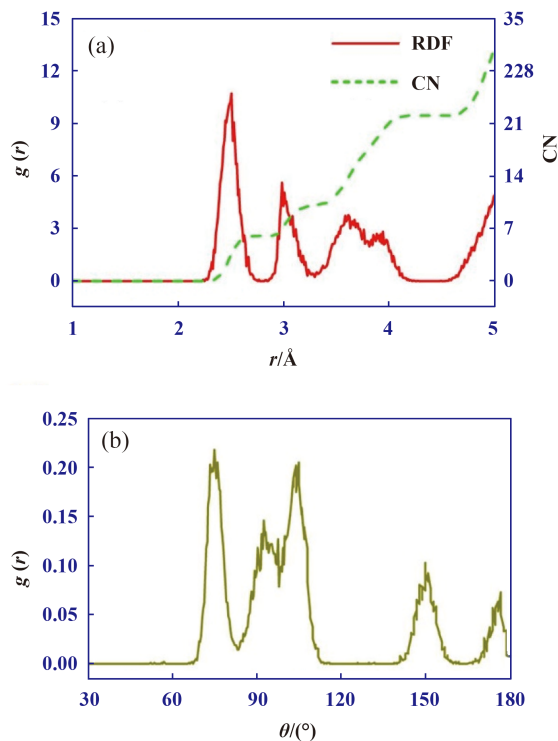


Fig. 3 Radial distribution function (a) bond angle distribution function of Si-II (b)

图3 Si-II径向分布函数(a)键角分布函数(b)

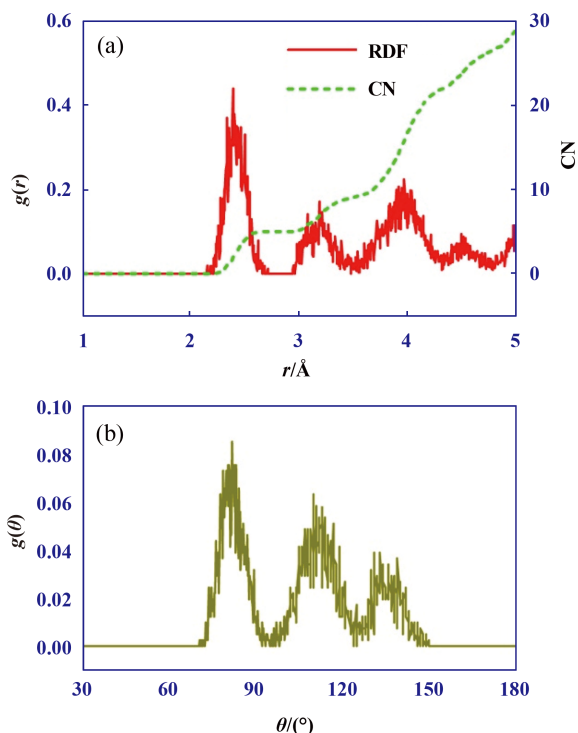


Fig. 4 Radial distribution function (a) bond angle distribution function of BCT5 (b)

图4 BCT5相的径向分布函数(a)键角分布函数(b)

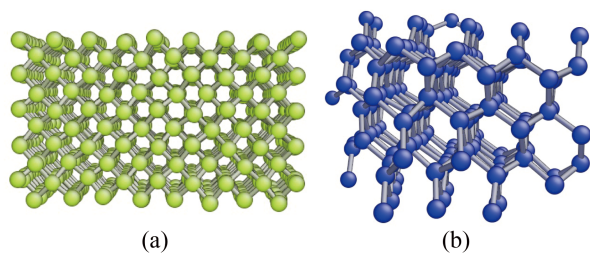


Fig. 5 Si-II (a) and BCT5 (b) structure

图5 Si-II(a)相和BCT5(b)相的结构

数的Si-III/Si-XII相原子. 以往的试验研究表明, Si-III/Si-XII相只出现在载荷释放过程, 在加载过程尚未发现这两相的存在. Kim等^[10]的分子动力学研究也发现了这两相的存在, 他认为这两种介稳相原子是Si-I相转变为Si-II和BCT5相的过渡相. 仔细观察发现, 这些介稳相原子是孤立存在的, 与金刚石结构原子交叉排列, 并没有发现连成片的介稳原子存在, 也就是说这种介稳原子并没有形成稳定的相区. 这些介稳原子在载荷释放后会恢复到金刚石结构. 这与试验中只在卸载后存在Si-III/Si-XII相的发现不符. 压入中Si-III/Si-XII相领先于Si-II相和BCT5相出现, 但是在未形成Si-II和BCT5相前加载卸载过程是可逆的. 所有这些证据表明模拟发现的这些孤立的Si-III/Si-XII相原子并不是真正的Si-III/Si-XII相, 我们之前的研究表明这些

原子只是一些变形的金刚石结构原子(distorted diamond cubic structure, DDS).

2.2 纳米压入的力学响应与相变过程

图6给出了模拟获得的载荷-压深曲线及BCT5和Si-II原子加卸载过程的演化. 从图6(a)可以看出, 压入过程中载荷随着压深的增加连续增加. 卸载后载荷并未可逆的恢复到初始状态, 表明了塑性变形的发生. 在弹性范围内, 载荷-压深度曲线与Hertzian理论完全符合:

$$F = \frac{4}{3}Md^{3/2}\sqrt{R} \quad (1)$$

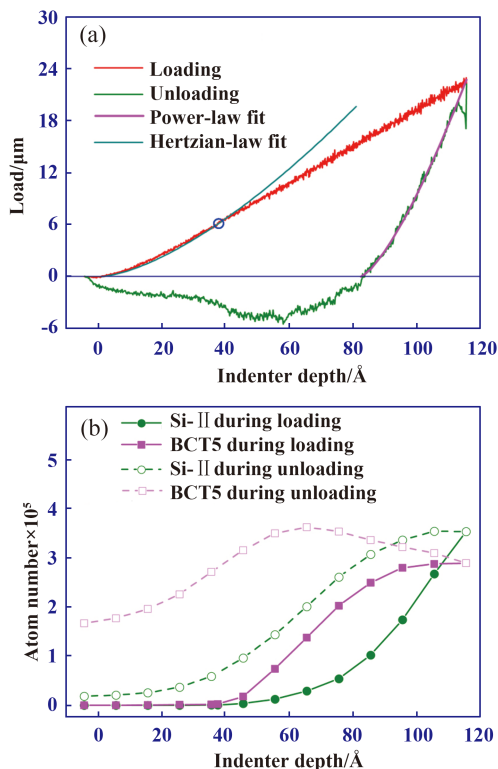


Fig. 6 Load-depth curve and evolution of Si-II and BCT5 atoms

图6 载荷-压深曲线和Si-II和BCT5相原子演化

其中 F 为载荷, d 为压入深度, R 为压头半径, M 为表征材料弹性响应的材料常数即压印模量. M 的拟合值为139.0 GPa, 稍微大于试验结果125 GPa^[19]. 载荷-压深曲线与Hertzian理论预测结果的偏离, 预示了塑性变形的发生. 值得注意的是Hertzian理论预测结果与模拟结果的一致仅仅限于载荷-压入深度曲线, 并不能说明在试样内部应力分布上也吻合. 和金属材料不同的是, 单晶硅在弹塑性转变的瞬间并没有出现载荷-压深曲线的突变(未出现pop-in现象). 而试验上往往可以观察到载荷突变现象. 模拟与试验的差异主要来源于模拟中采用的高压入速度.

图7(a)解释了初始塑性发生时的相分布. 从图中可以看出, 在压入深度约为37.68 Å时, 发生了金刚石结构向BCT5相的转变, 形成的BCT5相成倒金字塔分布在试样的次表面, 如图7(b)所示. 另外大量的Si-III/Si-XII相原子分布在相变区域的周围以及压头正下方, 表明了压头下方单晶硅经历了大的弹性变形. 增大载荷, Si-II相首先出现在倒金字塔BCT5相的顶点位置[见图7(c)], 然后逐渐向锥体内部扩展, 如图7(d)所示. 这表明单晶硅纳米压痕中BCT5相领先于Si-II相出现. BCT5和Si-II原子的演化曲线也清晰反应了BCT5相的领先出现, 如图6(b)所示. 另外, 从图6(b)可以看出塑性变形开始后Si-II和BCT5原子的数量随着压入深度的增加持续增加, 当压入深度达到约95.68 Å后趋于稳定.

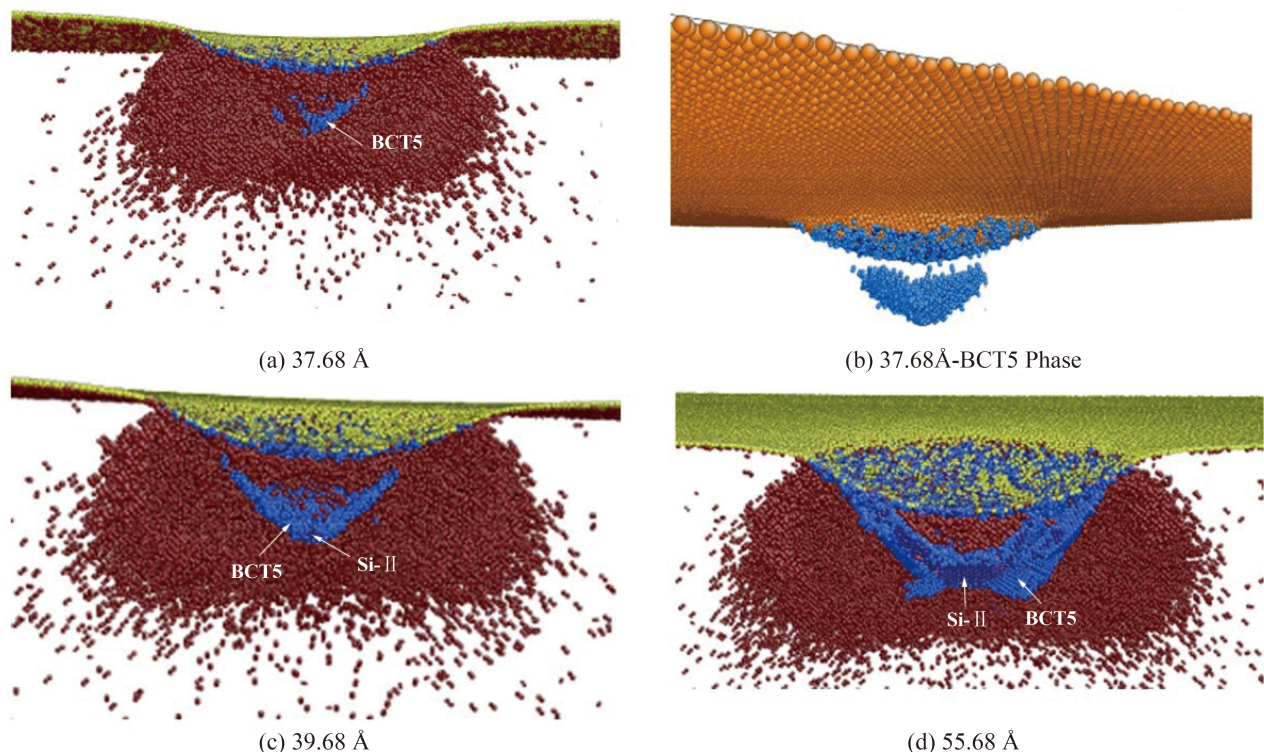


Fig. 7 Phase evolution during loading at different indentation depth. Red atoms-Si-III/Si-XII, Navy blue atoms-Si-II, Blue atoms-BCT5, others-surface atoms.

图7 不同压深下加载过程相转变. 红色原子-Si-III/Si-XII, 深蓝色原子-Si-II, 蓝色原子-BCT5, 其他颜色-表面原子

为了计算纳米压入过程中单晶硅的转变压力, 我们计算了相变发生前(压入深度为35.68 Å)每个原子的原子应力. 原子的应力值采用围绕该原子半径为5 Å的球体内所有原子的平均值以消除原子应力振荡. 结果发现原子压力在压头下方形成显著的集中区域. 应力集中区域以压力4.5 GPa为界与试样其他部分区分出来, 如图8所示. 以更大的压力为界可以获得范围更小的应力集中区域. 我们将这一应力集中区域作为相变区域, 对该区域所有原子压力取平均值即可获得相变压力. 当相变区域的区分压力在4.5~7.0 GPa范围内变化时, 获得纳米压入中单晶硅的初始相变压力(即金刚石结构转变为BCT5相的相变压力)为8.78~11.30 GPa. 同样计算压入深度为39.68 Å时的原子应力, 我们获得纳米压入中金刚石结构的单晶硅转变为Si-II相的转变

压力为8.90~11.37 GPa. 这一转变应力小于等静压压缩下Si-II相的转变压力(试验结果11~12.5 GPa^[20], Tersoff预测结果11~12 GPa^[21]), 这也确认了已有的结论: 剪切应力的存在降低了单晶硅的相变压力^[22]. 为了与已有的试验结果对比, 我们计算了金刚石结构转变为BCT5和Si-II相的平均接触压力(载荷除以接触圆投影面积), 分别为8.16和8.22 GPa. 这一结果小于已有的试验结果9.9~13.3 GPa^[23]. 这可能是由本文中的模拟条件与试验条件的差别造成的.

2.3 卸载过程

如图6所示, 单晶硅在初始的卸载过程中(零载荷以上), 卸载曲线很好地反映了幂函数规律:

$$F = \alpha(h - h_r)^m \quad (2)$$

其中 F 为载荷, h 为压入深度, h_r 为残余压深, α 、 m 为材

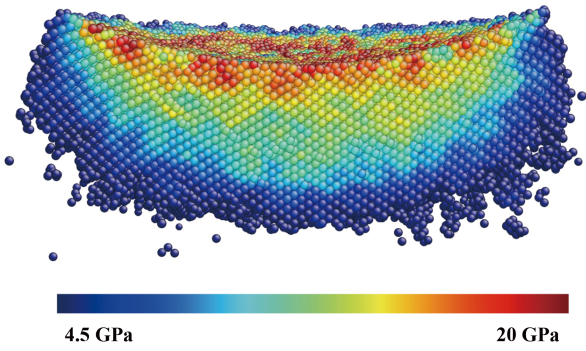


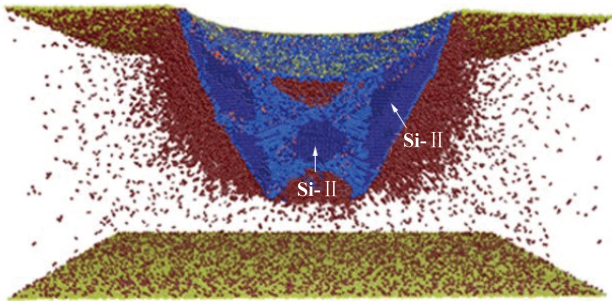
Fig. 8 Pressure distribution at indentation depth of 35.68 Å. Pressure are averaged over a 5 Å spherical volume around each atom, and the atoms of which pressure is below 4.5 GPa is invisible

图8 压入深度35.68 Å时的压力云图。原子压力值取围绕该原子半径为5 Å的球体内所有原子的平均值；图中隐藏掉了压力小于4.5 GPa的原子

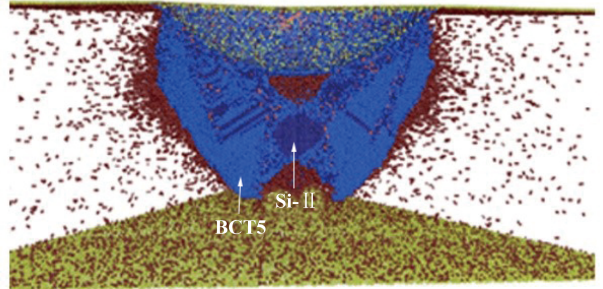
料常数。一般认为初始阶段幂函数法则的卸载过程是弹性卸载过程，并没有发生相变。显著相变则发生在卸载曲线偏离幂函数法则时^[10]。但是，我们发现在卸载过程中Si-II相原子的数量线性的迅速降低，而BCT5相原子的数量反而增加，如图6(b)所示。对比图2和图9可以发现，卸载过程中并未发现明显的Si-II相和BCT5相区域的缩小，仅仅是在Si-II相和BCT5相界

面附近出现非晶相。在卸载过程中，压头下方压力迅速的降低导致Si-II相和BCT5相逐渐转变为非晶相，相变区域的体积逐渐膨胀，高配位数的Si-II相原子转变为配位数较低的BCT5相原子和金刚石结构原子，从而导致如图6所示的BCT5原子数量的逐渐升高。

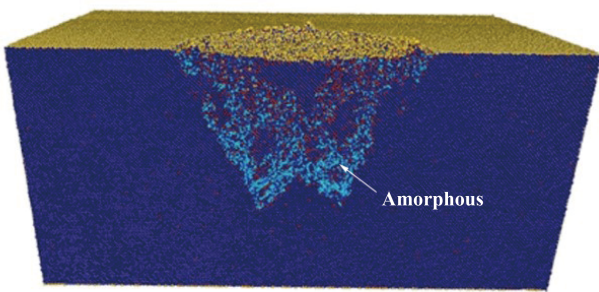
在进一步的卸载中，高压Si-II相和BCT5相逐渐转变为非晶相；且相变中心区域的Si-II相先于周围的Si-II相转变为非晶相，最终获得完全卸载后的相分布，如图9(c~d)所示。这意味着在卸载的初期，高压相并没有快速转变为其他相，而是稳定地存在，这与已有的试验结果相吻合。试验发现，在卸载的初期高压相也是稳定存在的，直到卸载曲线偏离幂函数规律。快速的卸载过程会形成肘状的卸载曲线，缓慢卸载则会出现载荷的突变(pop-out)现象。但我们的模拟结果表明，显著的卸载相变发生在0载荷附近，远远小于试验发现的7~8 GPa。这是由于模拟采用的卸载速度80 m/s远大于试验的卸载速度。另外，压入初期和卸载后期的负荷载是压头与基体间的黏着力造成的，如图5(b)所示。卸载后期大范围的负荷载区表明了相变导致了压头下方基体体积膨胀，使基体与压头的间距缓慢增加，而不是像加载过程压头与基体间距快速降低从而形成窄的负荷载区域。



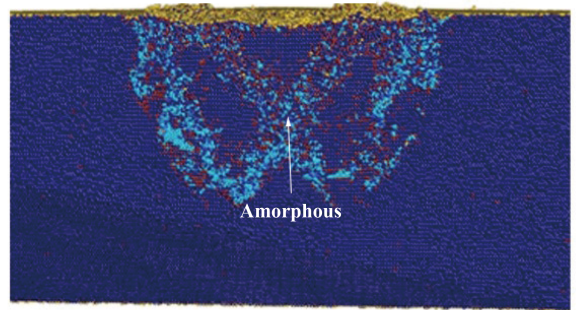
(a) (100) cross section, indent depth 83.67 Å



(b) (101) cross section, after unloading



(c) (100) cross section, after unloading



(d) (101) cross section, indent depth -84.32 Å

Fig. 9 Phase evolution during unloading. Red atoms-Si-III/Si-XII, Navy blue atoms-(a)(b)Si-II/(c)(d)Si, Blue atoms-(a)(b)BCT5, DeepSkyBlue-(c)(d) BCT5, Others-Surface atoms

图9 卸载过程相转变。红色原子-Si-III/Si-XII，深蓝色原子-(a)(b)Si-II/(c)(d)Si，蓝色原子-(a)(b)BCT5，深天蓝-(c)(d) BCT5，其他颜色-表面原子

尽管本文中作者采用了较大的压头尺寸(直径为43.45 nm),但是与试验中采用的压头尺寸(直径一般在500 nm以上)依然有非常大的差距。同样模拟所采用的加卸载速度远远大于试验中的加卸载速度。受分子动力学巨大计算量的限制,目前进行试验条件下的模拟尚无法实现。即便如此,本文中的分子动力学模拟得到的单晶硅高压相变类型与试验结果相吻合,相变过程、相分布和高压相的结构特征则很好地补充和完善了试验结果。但是过快的加卸载速度使得载荷-压入深度曲线与试验结果差别较大,尤其在卸载过程表现的更为突出。

3 结论

本文作者采用大规模分子动力学模拟研究了单晶硅纳米压入过程中的力学行为、相变过程和相分布特征;并采用径向分布函数、配位数、键角分布函数表征了局部高压相的结构特征。结果发现加载初期载荷-压深曲线与Hertzian接触理论预测结果相吻合。载荷-压深曲线与Hertzian接触理论预测结果的分离点很好地对应了塑性变形的发生。在整个压入过程中,载荷单调的增加,没有发现载荷突变现象,这可能与采用的高加载率有关。卸载过程在零载荷之前很好的遵循幂函数规律,表明这一过程为弹性卸载。即便如此,在高压相区边界依然可以发现少量的非晶化。继续卸载,卸载曲线将偏离幂函数规律。

纳米压入中,相变是单晶硅塑性变形的唯一机制,没有发现位错和微裂纹的存在。(100)面的单晶硅在球形金刚石压头纳米压入过程中,金刚石结构的单晶硅转变为体心结构的单晶Si-II和BCT5相是唯一的相变机制,在整个压入过程中没有发现非晶硅的出现。BCT5相的出现稍微领先于Si-II相。初始BCT5相在剪切应力最大的次表面形成一个倒置的金字塔形结构。在较大的载荷下BCT5相在压入面上形成一个四重对称的图案分布。卸载后生成的高压Si-II和BCT5相全部转变为非晶硅。由于BCT5和Si-II相在电导率、红外光谱特征等方面的相似性,加之这两相交叉混合在一起,试验上区分这两项非常困难。相对于文献中小压头条件下大的BCT5相区,大压头更有利于Si-II相的发展。因此压头的尺寸差异造成试验上Si-II相远大于BCT5相也是BCT5很难被发现的原因之一。

参考文献

[1] Kiran M S R N, Haberl B, Bradby J E, et al. Semiconductors and semimetals[M]. Elsevier, 2015:165-203.

- [2] Huang Jianmeng, Chen Jingjing, Li Ning. Analysis of the contact and friction force behaviour between different indenter shape and substrate on atomic scale[J]. Tribology, 2015, 35(3): 308-314(in Chinese)[黄健萌, 陈晶晶, 李凝. 两种不同形状压头与单晶铜基体间接触力和摩擦力的纳观分析[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(3): 308-314].
- [3] Zhao Zegang, Tian Daxi, Zhao Jian, et al. Effect of prior stress-relief on the gliding of indentation dislocations on silicon wafers[J]. Acta Phys Sin, 2015, 64(20): 208101-1-6(in Chinese)[赵泽钢, 田达晰, 赵剑, 等. 应力预释放对单晶硅片的压痕位错滑移的影响[J]. 物理学, 2015, 64(20): 208101-1-6].
- [4] Bradby J E, Williams J S, Wong-Leung J, et al. Mechanical deformation in silicon by micro-indentation[J]. Journal of Materials Research, 2001, 16(5): 1500-1507.
- [5] Jang J I, Lance M J, Wen S Q, et al. Indentation-induced phase transformations in silicon: influences of load, rate and indenter angle on the transformation behavior[J]. ACTA Materialia, 2005, 53(6): 1759-1770.
- [6] Chrobak D, Tymiak N, Beaber A, et al. Deconfinement leads to changes in the nanoscale plasticity of silicon[J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(8): 480-484.
- [7] Ruffell S, Bradby J E, Williams J S, et al. An in situ electrical measurement technique via a conducting diamond tip for nanoindentation in silicon[J]. Journal of Materials Research, 2007, 22(3): 578-586.
- [8] Gupta M C, Ruoff A L. Static compression of silicon in the[100] and in the[111] directions[J]. Journal of Applied Physics, 1980, 51(2): 1072-1075.
- [9] Bradby J E, J S Williams, M V Swain. In situ electrical characterization of phase transformations in Si during indentation[J]. Physical Review B, 2003, 67(8):283-287.
- [10] Eyben P, Clemente F, Vanstreels K, et al. Analysis and modeling of the high vacuum scanning spreading resistance microscopy nanocontact on silicon[J]. Journal of Vacuum Science and Technology B, 2010, 28(2): 401-406.
- [11] Kim D E, S I Oh. Deformation pathway to high-pressure phases of silicon during nanoindentation[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 4(1):013502-1-013502-6.
- [12] Kim D E, S I Oh. Atomistic simulation of structural phase transformations in monocrystalline silicon induced by nanoindentation[J]. Nanotechnology, 2006, 17(9): 2259-2265.
- [13] Gerbig Y B, Michaels C A, Forster A M, et al. In situ observation of the indentation-induced phase transformation of silicon thin films[J]. Physical Review B, 2012, 85(10):1092-1097.
- [14] Gerbig Y B, S J Stranick, R F Cook. Direct observation of phase transformation anisotropy in indented silicon studied by confocal raman spectroscopy[J]. Physical Review B, 2011, 83(20):5314-5317.
- [15] Domnich V, Gogotsi Y. Phase transformations in silicon under

- contact loading[J]. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2002, 76(1):1015–1028.
- [16] Zarudi I, Zhang L C, Cheong W, et al. The difference of phase distributions in silicon after indentation with berkovich and spherical indenters[J]. *ACTA Materialia*, 2005, 53(18): 4795–4800.
- [17] Piltz R O, Maclean J R, Clark S J, et al. Structure and properties of silicon-XII: -a complex tetrahedrally bonded phase[J]. *Physical Review B*, 1995, 52(6): 4072–4085.
- [18] Chang L, Zhang L C. Mechanical behaviour characterisation of silicon and effect of loading rate on pop-in: A nanoindentation study under ultra-low loads[J]. *Material Science and Engineering A*, 2009, 506: 125–129.
- [19] Gerbig Y B, Stranick S J, Morris D J, et al. Effect of crystallographic orientation on phase transformations during indentation of silicon[J]. *Journal of Materials Research*, 2009, 24(3): 1172–1183.
- [20] J Z Hu, I L Spain. Phases of silicon at high pressure[J]. *Solid State Communications*, 1984, 51(5): 263–266.
- [21] Ivashchenko, V I, P E A. Turchi and V I Shevchenko, simulations of indentation-induced phase transformations in crystalline and amorphous silicon[J]. *Physical Review B*, 2008, 78(3): 035205.
- [22] M C Gupta, A L Ruoff. Static compression of silicon in the[100] and in the[111] directions[J]. *J Appl Phys*, 1980, 51:1072.
- [23] Gerbig Y B, Stranick S J, Morris D J, et al. Effect of rystallographic orientation on phase transformations during indentation of silicon[J]. *Journal of Materials Research*, 2009, 24(3): 1172–1183.