

Получение, структура, свойства

УДК 620.178.1:54-31

С. Н. Дуб* (г. Киев)

В. В. Бражкин** (г. Троицк, Россия)

В. А. Белоус, Г. Н. Толмачева,

П. В. Коневский (г. Харьков)

*sergey-dub@bigmir.net

**brazhkin@hppi.troitsk.ru

Сравнительное наноиндентирование монокристаллов твердых и сверхтвердых оксидов

Рассмотрены результаты исследования зарождения пластического течения в монокристаллах твердых и сверхтвердых оксидов при наноиндентировании. Установлено, что переход от упругого к упруго-пластическому деформированию в сверхтвердых хрупких оксидах сопровождается образованием существенно меньшего (на порядок) числа дислокаций, чем в металлах. Наиболее твердыми оксидами являются сапфир, стишовит и субоксид бора (B_6O). Надежные результаты при наноиндентировании пока получены лишь для сапфира и стишовита. При этом твердость стишовита значительно выше, чем у сапфира (38 и 28 ГПа соответственно). Вместе с тем, если в нанокристаллическом сапфире можно надеяться поднять твердость до предельных значений 48 ГПа, то в нанокристаллическом стишовите существенного роста твердости ожидать не следует из-за сдвигового смягчения решетки при давлениях 40–45 ГПа.

Ключевые слова: наноиндентирование, упруго-пластический переход, оксиды, стишовит, сапфир, теоретическая прочность на сдвиг.

ВВЕДЕНИЕ

Огромный интерес к физико-механическим свойствам материалов на наноуровне стимулировал развитие новых подходов к механическим испытаниям, которые пригодны для образцов с размерами в несколько микрометров [1–3]. Проведенные исследования указывают на то, что прочность металлов растет с уменьшением размеров образца. Однако разработанные методы деформирования миниатюрных образцов чрезвычайно сложны с экспериментальной точки зрения, сталкиваются с серьезными проблемами при анализе полученных данных и могут применяться только к пластичным

материалам, в первую очередь металлам. Такие методы не применимы к твердым и сверхтвердым оксидам, образцы из которых хрупко разрушаются при нагружении до начала пластического течения в образце.

Альтернативным подходом к исследованию механических свойств материалов на наноуровне является метод наноиндентирования (НИ) [4]. В этом случае уменьшаются не размеры образца, а размер деформированной области. При НИ большинство твердых и сверхтвердых неметаллических материалов деформируется упруго-пластически, что позволяет характеризовать такие механические свойства, как твердость, модуль упругости и предел текучести. При внедрении индентора в поверхность монокристаллов металлов на глубине около 20–30 нм происходит “pop-in” – резкий упруго-пластический переход в наноконтакте в результате зарождения дислокаций в ранее бездефектной области под отпечатком [5–8]. Таким образом, метод НИ позволяет оценить механические свойства хрупких монокристаллов с квазисовершенной кристаллической структурой. Ранее подобные исследования были возможны только при испытаниях нитевидных кристаллов (“усы”) пластичных материалов. Механические свойства металлов на наноуровне методом НИ в настоящее время хорошо изучены. Для оксидов такие исследования выполнены только для отдельных материалов (в основном окись магния и сапфир).

Цель данной работы – систематическое исследование зарождения пластического течения при наноконтактном взаимодействии в монокристаллах твердых и сверхтвердых оксидов методом НИ и получение сопоставимых значений твердости, модуля упругости и предела текучести этих материалов, измеренных в нанометровом диапазоне.

ТЕОРИЯ. ТВЕРДОСТЬ ИДЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Предел упругости на сдвиг бездефектного кристалла обычно называют теоретической прочностью на сдвиг. Это минимальное напряжение, необходимое для начала пластической деформации в бездефектном кристалле и максимальный предел текучести для реального кристалла [9]. Дефекты кристаллической структуры (в первую очередь дислокации) вызывают пластическое течение в образце при приложении напряжений, которые на несколько порядков ниже теоретической прочности на сдвиг. В кристаллических материалах (периодическая решетка) теоретическая прочность на сдвиг $\tau_{\text{теор}} = G/2\pi$, где G – модуль сдвига [10]. Это верхний предел теоретической прочности. Из сопоставления с экспериментальными результатами для бездислокационных нитевидных монокристаллов металлов можно считать реальными значения теоретической прочности на сдвиг, равные $G/(10–15)$ [11]. При внедрении индентора в поверхность идеального кристалла пластическая деформация начнется только при сдвиговых напряжениях, близких к теоретической прочности на сдвиг. При таких напряжениях происходит гомогенное зарождение дислокаций в идеальном кристалле в области контакта, после чего начинается пластическая деформация [9].

При испытаниях на твердость применяются, как правило, индентора двух видов – “острые” (пирамидальные, острый конус) и “тупые” (сферические). У каждого из этих видов есть свои преимущества и недостатки. Пирамидальные инденторы оставляют подобные отпечатки. Для таких отпечатков отношение нагрузки к площади отпечатка (твердость) должно быть постоянным, что и имеет место при испытании металлов и керамик при нагрузках больше 5 кГ. При меньших нагрузках наблюдается размерный эффект твердости, вызванный зарождением, размножением и движением дислокаций в области

контакта. Также не зависит от нагрузки (глубины отпечатка) и средняя деформация в отпечатке. Она определяется геометрией индентора и равна $\sim 7\%$ для индентора Виккерса и $\sim 9\%$ для индентора Берковича. Твердость металлов по Виккерсу равна $2,8Y$, где Y – предел текучести при деформации равной 7% [12]. Для твердых материалов (стекло, керамика) коэффициент пропорциональности заметно ниже, чем $2,8$ [13]. В упругий материал пирамидальный индентор будет внедряться при постоянном среднем контактном давлении (СКД), величина которого определяется геометрией индентора (углом θ между осью и боковой поверхностью, рис. 1, а) и модулем сдвига образца. В частности, для конического индентора [14]

$$H_{\text{упр}} = E \frac{\text{ctg}\theta}{(1-\nu^2)}, \quad (1)$$

где $H_{\text{упр}}$ – упругая твердость; E – модуль упругости; ν – коэффициент Пуассона.

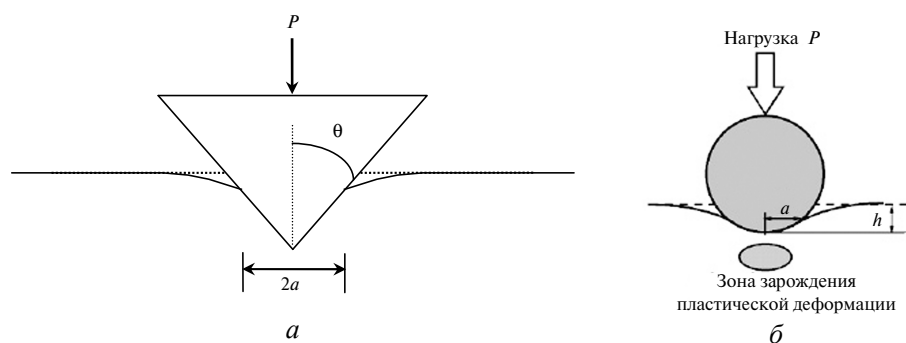


Рис. 1. Схема контакта пирамидального (а) и сферического (б) инденторов с плоской поверхностью: R – радиус сферы; a – радиус контакта; h – перемещение индентора; h_c – глубина контакта (для сферического индентора $h_c = 0,5h$).

Эквивалентный индентору Берковича конический индентор имеет полуугол θ равный $70,3^\circ$ [15]. Из уравнения (1) следует, что упругая твердость сапфира (при отсутствии пластической деформации) в случае индентора Берковича равна $76,4$ ГПа.

Отпечатки от сферического индентора не подобны. Следовательно, с ростом глубины отпечатка растут напряжения и деформации в контакте. Поэтому для сферического индентора можно построить зависимость СКД от деформации ($\epsilon = 0,2 \frac{a}{R}$, где a – радиус контакта; R – радиус сферы, см. рис. 1, б)

и определить предел текучести. Это большое преимущество перед пирамидальными инденторами, которые позволяют измерить только твердость. Твердость, в отличие от предела текучести, не есть механическое свойства материала в строгом смысле этого слова. Величина твердости для одного и того же материала зависит от формы пирамидального индентора (см. рис. 1, а).

При использовании сферического индентора максимальное контактное давление p_{max} и среднее контактное давление p_{mean} (твердость по Мейеру) равны [16]

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

где E_r – приведенный модуль упругости; P – нагрузка, приложенная к индентору; R – радиус сферического индентора (см. рис. 1, б). Максимальное сдвиговое напряжение в контакте равно [16]:

$$\tau_{\max} = \frac{1}{2} |\sigma_1 - \sigma_3|, \quad (3)$$

где σ_1 и σ_3 – главные напряжения. Величина τ_{\max} достигает наибольшего значения (τ_c) прямо под центром контакта ($r = 0$) на расстоянии равном 0,48 радиуса контакта a под поверхностью образца (см. рис. 1, б) [16]:

$$\tau_c = [0,61 - 0,23(1 + \nu)] p_{\max} \approx 0,31 p_{\max} \approx 0,47 p_{\text{mean}}. \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что СКД равно $\sim 2,2\tau_c$. Сдвиговые напряжения τ_c не могут превышать теоретическую прочность на сдвиг $\tau_{\text{теор}}$. Следовательно, теоретическая твердость $H_{\text{теор}}$ (СКД при сдвиговых напряжениях, равных теоретической прочности на сдвиг) в случае сферического индентора для монокристаллов равна $\sim 2,2\tau_{\text{теор}}$. Это максимальная твердость кристаллического материала в том случае, когда в контакте отсутствует пластическая деформация при испытаниях сферическим индентором. Например, упругая твердость сапфира равна 57 ГПа, тогда как после начала пластической деформации она снижается до 28 ГПа [17].

Пирамидальные инденторы, используемые при испытаниях на твердость, не являются идеально острыми – в вершине индентора всегда имеется затупление. Трехгранная пирамида Берковича имеет минимальный размер затупления, поэтому именно этот индентор применяется в методе НИ. Известно, что форма затупления в вершине индентора Беркович близка к сферической [5], т. е. на наномасштабном уровне пирамидальный индентор Берковича переходит в свою противоположность – сферический индентор.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Материалы

Монокристаллы сапфира выращивали методом Чохральского в Институте монокристаллов НАН Украины (плотность ростовых дислокаций $\sim 10^2 - 10^3 \text{ см}^{-2}$). После порезки и механической полировки часть образцов отжигали в вакууме при температуре 1850 °С в течение 2 ч для удаления дислокаций, образовавшихся в приповерхностном слое при порезке и полировке. Таким образом, были получены образцы монокристаллического сапфира как с низкой (отжиг), так и с высокой (механическая полировка) плотностью дислокаций в приповерхностном слое.

Высококачественные прозрачные монокристаллы стишовита были выращены в Институте физики высоких давлений (Троицк, Россия) гидротермальным методом в системе $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при давлении 9–9,5 ГПа в температурном интервале 900–500 °С. Испытания проводили на зеркально гладких ростовых гранях (110) площадью около 0,5 мм². Монокристаллы V_6O размерами 60×80 мкм, толщиной ~ 20 мкм с прямоугольной гранью были выращены в Национальном институте материаловедения (NIMS, Tsukuba, Japan) в лаборатории Т. Танигучи. Для сравнения также были испытаны монокристаллы твердых оксидов (MgO , LiNbO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, BeO , кварц), металлов (Al , W) и

сверхтвердых материалов (B_4C , cBN, природный алмаз типа Ia). Данные по НИ монокристаллов c-ZrO₂, Y₂O₃, SrTiO₃ и ZnO были взяты из литературы [18–20].

Для наблюдения эффекта pop-in при НИ необходимы монокристаллы с низкой плотностью дислокаций. Обычно для подготовки поверхности образцов к испытаниям на твердость применяется механическая полировка абразивами, которая вызывает образование приповерхностного слоя с высокой плотностью дислокаций [21]. Поэтому испытания проводили на ростовых гранях монокристаллов (алмаз, BeO, cBN, B₆O, стишовит) и на сколах по плоскости спайности (LiNbO₃, MgO). Образцы монокристаллов сапфира и кубической двуокиси циркония после механической полировки отжигали в вакууме при высоких температурах. Испытания карбида бора проводили на поликристаллическом образце с размером зерен около 50 мкм, границы зерен были выявлены химическим травлением. Образцы монокристалла вольфрама чистотой 99,99 % получались электроискровой резкой, после которой проводили глубокое электролитическое травление образца в водном растворе NaOH.

Наноиндентирование

Механические испытания проводили на приборе Nano Indenter G200 (Nano Instruments Innovation Center, USA). Применяли трехгранный индентор Берковича с радиусом затупления около 230 нм. Нагрузку на индентор увеличивали до тех пор, пока не достигали глубины 200 нм. Это соответствовало нагрузке ~ 22 мН для сапфира. Нагрузка на индентор увеличивалась таким образом, чтобы скорость деформации в отпечатке ($\dot{\epsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt}$, где h – перемещение вершины индентора) была равной 0,05 с⁻¹. Испытания проводили с применением приставки CSM (continuous stiffness measurement) для непрерывного контроля жесткости контакта, что позволяло получать зависимость твердости от перемещения индентора h [22]. На каждом образце наносилось минимум по 10 отпечатков. Эффект pop-in в монокристаллах исследуется довольно давно, но, как правило, в режиме обычного НИ без непрерывного контроля жесткости контакта. Имеется лишь несколько работ с применением приставки CSM, которая позволяет определять не только нагрузку, но и СКД образования pop-in на кривой внедрения индентора в образец.

НИ монокристаллов MgO, кварца, LiNbO₃, Li₂B₄O₇, BeO и алмаза проводили на приборе Nano Indenter II (Nano Instruments Innovation Center, USA) индентором Берковича с радиусом затупления ~ 400 нм. В этом случае расчет СКД для кривой внедрения проводился по методике [23]. В результате испытаний определяли зависимости $P-h$ и СКД- h .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сапфир

Типичная диаграмма внедрения индентора для монокристалла (0001) сапфира с низкой плотностью дислокаций приведена на рис. 2. Для всех отпечатков в сапфире на кривой внедрения наблюдается резкое увеличение глубины отпечатка на 8–10 нм (pop-in) при перемещении вершины индентора равном ~ 75 нм (см. рис. 2). Критическая нагрузка образования ступеньки P_c изменяется в пределах от 4,6 до 6,0 мН, в среднем она равна $5,2 \pm 0,6$ мН. Зависимость СКД от перемещения индентора для монокристалла сапфира приведена на рис. 2, где видно, что СКД растет от нуля до 47,5 ГПа при нагрузке 4,6 мН и пере-

мещении 75 нм. После образования ступеньки СКД падает до 28 ГПа и затем не изменяется при дальнейшем росте нагрузки в исследованном диапазоне перемещений. Если нагрузить индентор до нагрузки ниже критической, то кривые внедрения и разгрузки индентора накладываются друг на друга (остаточный отпечаток отсутствует). 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 – нагрузка, мН; h – перемещение, нм. Таким образом, показатель степенной зависимости перемещения индентора от нагрузки равен 1,54, что близко к значению показателя степени в уравнении, описывающем кривую нагружения сферического индентора – 1,5 [14]. Следовательно, при перемещениях индентора $h < 75$ нм деформирование поверхности образца осуществляется сферическим затуплением в вершине пирамидального индентора Берковича. Поэтому авторы применяли решение задачи об упругом контакте сферы с полупространством (задача Герца, уравнения (2)–(4)) для анализа упругого участка кривой внедрения индентора до ступеньки. Предположение о сферической форме вершины индентора Берковича подтверждают прямые исследования методом атомно-силовой микроскопии. Радиус затупления вершины индентора Берковича, который применяли в данном исследовании, по результатам атомно-силовой микроскопии равен ~ 230 нм [24]. Как было отмечено выше, СКД в момент упруго-пластического перехода ($P = P_c$) для монокристалла сапфира равно 47,5 ГПа (см. рис. 2). Из уравнения (4) получаем, что сдвиговые напряжения τ_c при $P = P_c$ для сапфира в среднем равны 23,8 ГПа. Для сапфира теоретическая прочность на сдвиг равна 26 ГПа (модуль сдвига G сапфира равен 164 ГПа), а теоретическая твердость при применении сферического индентора – 57 ГПа. Таким образом, сдвиговые напряжения в контакте в момент упруго-пластического перехода приближаются к теоретической прочности сапфира на сдвиг, а СКД – к теоретической (упругой) твердости.

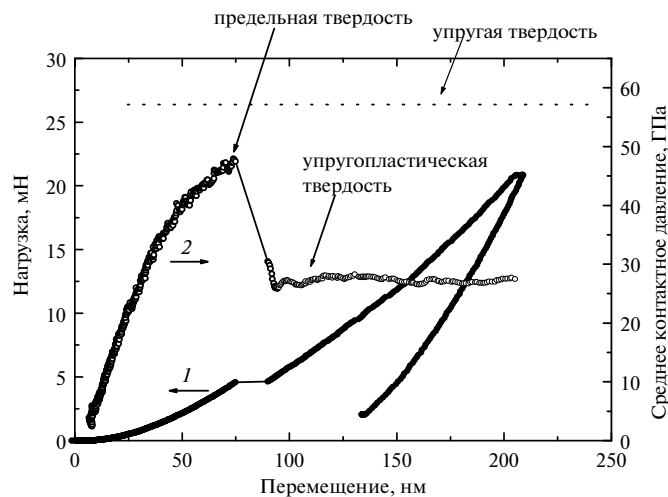


Рис. 2. Диаграмма внедрения индентора (1) и зависимость СКД от перемещения вершины индентора (2) для монокристалла (0001) сапфира с низкой плотностью дислокаций (отжиг после механической полировки). Пунктиром показана теоретическая твердость плоскости базиса сапфира ($H_{\text{теор}} = 2.2\tau_{\text{теор}}$), равная 57,3 ГПа.

Резкий упруго-пластический переход уже наблюдался ранее для монокристалла сапфира [25–28] и типичен для монокристаллов металлов, полупроводников и тугоплавких соединений [29]. Обычно для монокристаллов такой упруго-пластический переход связывают с гетерогенным или гомогенным зарождением дислокаций в контакте. В монокристаллах с плотностью дислокаций меньше 10^6 см^{-2} размер отпечатка при перемещении индентора $< 100 \text{ нм}$ становится намного меньше среднего расстояния между дислокациями в образце. В этом случае велика вероятность, что в области контакта нет дислокаций – носителей пластической деформации. Поэтому при росте нагрузки на индентор сдвиговые напряжения в контакте растут, а пластическая деформация не начинается. Лишь при нагрузке P_c , 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. Для монокристалла сапфира ситуация несколько сложнее – начало пластического течения при внедрении индентора может быть вызвано как зарождением первой дислокационной петли в области контакта, так и образованием первого механического двойника. Конкретный механизм зависит как от скорости роста нагрузки на индентор, так и от ориентации индентора на испытываемой плоскости [30].

Близость сдвиговых напряжений в момент упруго-пластического перехода при внедрении индентора в сапфир к теоретической прочности на сдвиг позволяет предположить, что на плоскости базиса при скорости деформации, которую применяли в данном исследовании ($0,05 \text{ с}^{-1}$), в сапфире при СКД равном $47,5 \text{ ГПа}$ происходит гомогенное зарождение дислокаций под отпечатком. После образования ступеньки твердость снижается до 28 ГПа . Это твердость сапфира, когда в области отпечатка уже есть дислокации, образовавшиеся при упруго-пластическом переходе в отпечатке. СКД в момент образования ступеньки позволяет сделать экспериментальную оценку максимально возможной для монокристалла сапфира твердости (предельной). Такой бы она была, если бы не 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 в пределе поднять твердость сапфира до 48 ГПа .

Предположение о том, что начало пластического течения в сапфире вызвано гомогенным зарождением дислокаций в области контакта подтверждается результатами испытаний плоскости (0001) образца сапфира, подготовленного механической полировкой алмазными пастами (рис. 3). Видно, что в этом случае *pop-in* на кривой внедрения индентора отсутствует, а глубина проникновения индентора монотонно растет с ростом нагрузки на индентор. На зависимости СКД от перемещения индентора (см. рис. 3) видно, что упруго-пластический переход в этом случае происходит плавно при СКД, которое ниже твердости образца. Известно, что механическая полировка плоскости (0001) сапфира создает приповерхностный слой толщиной $\sim 250 \text{ нм}$ с высокой плотностью дислокаций [21]. Поэтому даже при глубине контакта $20\text{--}30 \text{ нм}$ среднее расстояние между дислокациями будет намного меньше размера контакта. Просвечивающей электронной микроскопией поверхностного слоя плоскости (0001) сапфира после механической полировки выявлено в нем высокую плотность дислокаций, но не двойников. Поэтому можно утверждать, что в механически полированном образце сапфира пластическое

течение в контакте зарождается в результате движения и размножения уже существующих в области контакта дислокаций. Создание поверхностного слоя с высокой плотностью дислокаций также вызвало повышение твердости до $32,0 \pm 2,9$ ГПа по сравнению с $27,8 \pm 1,5$ ГПа для этого же образца после отжига, для которого наблюдается pop-in (см. рис. 2). Это указывает на то, что деформационное упрочнение при комнатной температуре возможно даже в таком малопластичном материале, как монокристалл сапфира.

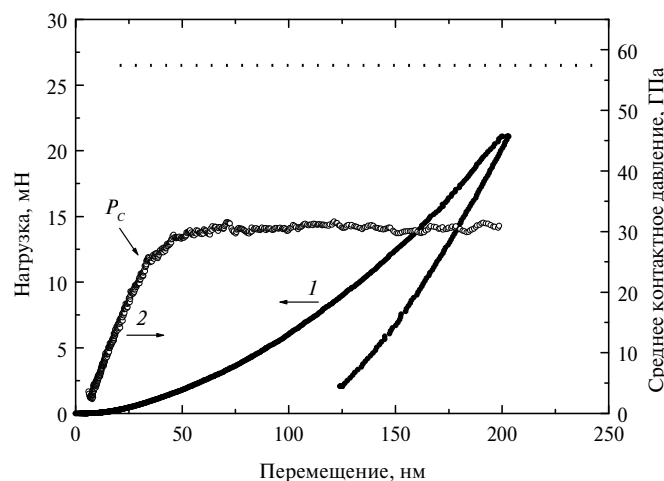


Рис. 3. Диаграмма внедрения индентора (1) и зависимость СКД от перемещения вершины индентора (2) для плоскости (0001) монокристалла сапфира с высокой плотностью дислокаций в поверхностном слое (механическая полировка алмазными пастами); P_c – начало пластического течения в контакте.

СТИШОВИТ

Стишовит был впервые получен из кварца методом твердофазного синтеза при давлении 10 ГПа и температуре 1200–1400 °С [31]. Координационное число кремния по кислороду N в кварце равно 4, 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 , которое для стишовита становится равным 6, а каждый атом кислорода имеет три соседних атома кремния. В результате плотность стишовита на 60 %, а модуль сдвига в 4 раза выше, чем у кварца. Микротвердость стишовита равна 32–33 ГПа [32–34], что намного выше микротвердости сапфира (22 ГПа при нагрузке 1 Н [35]). Стишовит является одним из наиболее твердых оксидов. Сравнимую микротвердость имеет лишь субоксид бора (B_6O) [36].

Проведенные испытания показали, что нанотвердость плоскости (110) стишовита равна 38 ГПа на глубине 200 нм и скорости деформации $0,05 \text{ с}^{-1}$. Нанотвердость плоскости (0001) сапфира при тех же условиях испытаний существенно ниже (~ 28 ГПа). Модуль упругости стишовита, измеренный методом НИ, также выше, чем для сапфира – 581 и 470 ГПа соответственно. В [37] НИ стишовита проводили на поликристаллическом образце с размером зерен 20–100 мкм, полученном твердофазным синтезом при давлении 14 ГПа и температуре 1000 °С. Было установлено, что нанотвердость такого образца стишовита изменяется от 30 до 34 ГПа, а модуль упругости находится в пределах от 390 до 500 ГПа в зависимости от кристаллографической ориентации зерен, т. е. существенно более низкие значения H и E , чем полученные в дан-

ной работе. Вероятно, такое расхождение вызвано тем, что твердофазный синтез в [37] проводился при недостаточно высоких p , T -параметрах. Известно, что для завершения фазового превращения кварца в стишовит при твердофазном синтезе давление должно быть не ниже 20 ГПа [32]. Отсюда можно предположить, что образец поликристаллического стишовита в [37], полученный при давлении 14 ГПа, содержал включения (например, в межзеренных границах) фаз низкого давления кремнезема, что и обусловило получение заниженных значений твердости и модуля упругости.

Механическое поведение монокристалла стишовита на наноуровне отличается как от сапфира с низкой плотностью дислокаций (образец после отжига, см. рис. 2), так и сапфира с высокой плотностью дислокаций (механическая полировка, см. рис. 3). Для монокристалла стишовита также как и для сапфира наблюдается образование pop-in (рис. 4) при перемещении равном 29 нм и нагрузке на индентор – $0,74 \pm 0,15$ мН. Такую ступеньку наблюдали для девяти отпечатков из одиннадцати. В момент образования ступеньки СКД равно $34,0 \pm 3,9$ ГПа, сдвиговые напряжения τ_c 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. 4). Самое необычное в механическом поведении стишовита заключается в том, что СКД продолжает расти и после образования pop-in на кривой внедрения индентора (см. рис. 4). Обычно в твердых монокристаллах СКД резко снижается после образования ступеньки и затем не изменяется при дальнейшем росте нагрузки (см. рис. 2). В монокристалле стишовита упругопластический переход завершается (напряжения перестают расти) только на глубине 60 нм при СКД равном 40 ГПа (рис. 4). Следовательно, образование ступеньки на кривой внедрения индентора в стишовите не вызвано зарождением дислокаций под отпечатком, как это имеет место для сапфира и других монокристаллов. Известно, что при гидростатическом давлении около 50 ГПа происходит фазовое превращение стишовита в постстишовитную фазу кремнезема со структурой CaCl_2 [38–40]. 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 процента), и задолго до перехода, при существенно более низких давлениях (~ 40 ГПа),

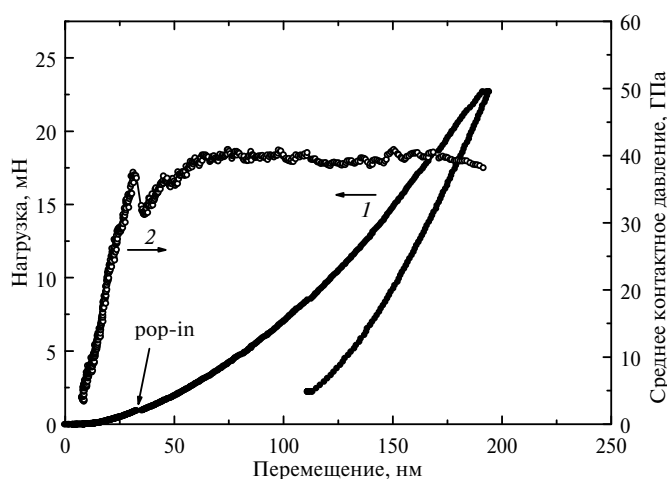


Рис. 4. Диаграмма внедрения индентора (1) и зависимость СКД от перемещения вершины индентора (2) для плоскости (011) монокристалла стишовита. Пластическое течение в наноконтакте начинается после образования pop-in на кривой внедрения индентора.

наблюдается резкое снижение упругих модулей и напряжения пластического течения [40]. Можно предположить, что возникновение ступеньки на кривой внедрения индентора в стишовите является предвестником образования пост-стишовитной фазы. Именно при давлениях 35–40 ГПа начинается “катастрофическое” смягчение решетки стишовита и резкое падение упругих модулей (рис. 5, [40]). Ранее фазовые превращения под действием высокого давления в отпечатке наблюдали только для монокристаллов кремния [41] и германия [42]. Образование фазы высокого давления в этих материалах сопровождается уплотнением материала образца в отпечатке. Это ярко выраженные представители фазовых переходов 1-го рода с большими скачками объема и без существенного смягчения упругих характеристик перед превращениями. Для окончательного выяснения механизма начала пластического течения в стишовите нужны дальнейшие исследования.

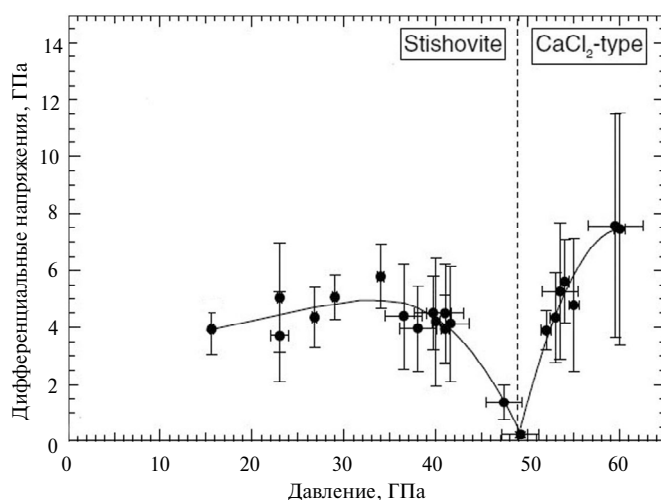


Рис. 5. Зависимость дифференциальных напряжений в стишовите от давления [40].

Недавно был получен массивный образец нанокристаллического стишовита, твердость по Виккерсу которого в диапазоне нагрузок от 50 до 300 Н равна 29 ГПа [43]. Вполне вероятно, что относительно невысокая твердость нанокристаллического стишовита вызвана сдвиговым размягчением решетки при давлениях 40–45 ГПа.

Фазы системы В–О

В настоящее время для оксида бора известны две кристаллические модификации – α - B_2O_3 (фаза низкого давления) и β - B_2O_3 (фаза высокого давления), а также аморфная фаза γ - B_2O_3 [44]. Гексагональная фаза α - B_2O_3 низкого давления кристаллизуется в пространственной группе $P31$, более плотная β -модификация (ромбическая сингония) образуется в результате кристаллизации из расплава при давлениях выше 7 ГПа. В литературе имеются данные только по микротвердости для аморфного B_2O_3 и фазы высокого давления β - B_2O_3 , которая равна 1,5 и 16 ГПа соответственно [44]. Намного более высокую твердость имеет субоксид бора B_6O (структура типа α - V_{12} , тригональная сингония). Этот материал интересен тем, что его можно синтезировать при относительно низких p , T -параметрах, и, следовательно, получать довольно большие образцы. По литературным данным твердость монокристал-

ла субоксида бора равна 38–55 ГПа, а модуль упругости – 470–480 ГПа [36, 45–49]. Считается, что наиболее достоверное значение твердости субоксида при больших нагрузках, при которых она уже не зависит от нагрузки, равно 38 ГПа [49]. Большой разброс значений твердости для субоксида бора указывает на то, что этот вопрос еще недостаточно изучен. Проблема заключается в отсутствии монокристаллов B_6O достаточно больших размеров. Результаты измерения нанотвердости субоксида бора в настоящее время отсутствуют. Авторами при НИ получены низкие значения твердости – около 25 ГПа. Вероятно, образец был слишком мал для испытаний на твердость при НИ – прибор регистрировал не только упруго-пластическое внедрение индентора в образец, но также и упругую деформацию низко модульной державки (алюминиевый сплав) под образцом площадью всего лишь 60×80 мкм. Зависимость СКД от перемещения индентора подтверждает это предположение (рис. 6). Видно, что СКД при внедрении индентора в образец B_6O достигло 40 ГПа уже при перемещении индентора, равном 25 нм и затем начало снижаться при дальнейшем росте перемещения. Следовательно, для корректной оценки твердости и модуля упругости субоксида бора нужен образец значительно большего размера. И крепить его следует на высоко модульную державку ($E \sim 400$ ГПа). Так как твердость, измеренная при НИ, как правило, заметно выше твердости по Виккерсу, измеренной при высоких нагрузках, то можно предположить, что нанотвердость субоксида бора будет выше 40 ГПа.

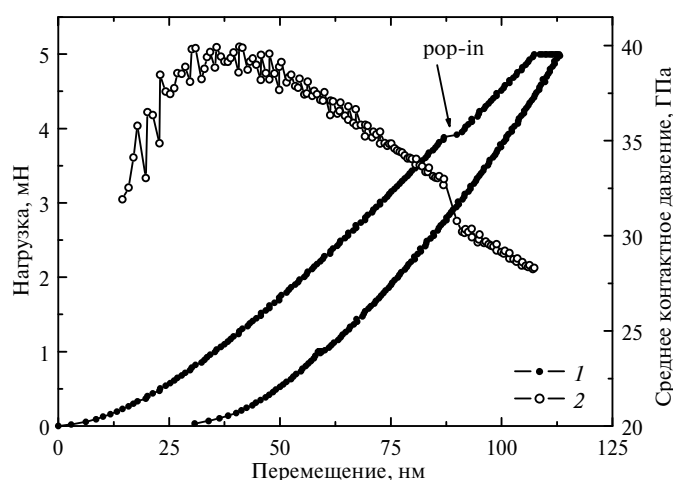


Рис. 6. Упруго-пластический переход при внедрении индентора в монокристалле субоксида бора: диаграмма внедрения индентора (1) и зависимость СКД от перемещения вершины индентора (2).

Твердые оксиды

В монокристалле кварца *pop-in* на кривой внедрения индентора отсутствует (рис. 7). То есть имеет место плавный упруго-пластический переход в наноконтакте. Вероятный механизм начала пластической деформации кварца – начало уплотнения материала в области контакта. Не наблюдали *pop-in* и на ростовой грани призмы для монокристалла BeO (см. рис. 7), возможно из-за высокой шероховатости поверхности.

Для остальных испытанных монокристаллов твердых оксидов на кривой внедрения индентора наблюдали резкий упруго-пластический переход, подобный тому, который имеет место для монокристалла сапфира. Для большинства твердых оксидов резкий упруго-пластический переход в контакте

при внедрении индентора происходит при сдвиговых напряжениях близких к $G/10-G/8$ (таблица), что указывает на гомогенное зарождение дислокаций в области контакта [50]. Таким образом, как и для монокристаллов металлов, предел текучести твердых оксидов на наномасштабном уровне приближается к теоретической прочности на сдвиг. Следовательно, метод НИ можно применять для экспериментальной оценки теоретической прочности и теоретической твердости монокристаллов оксидов.

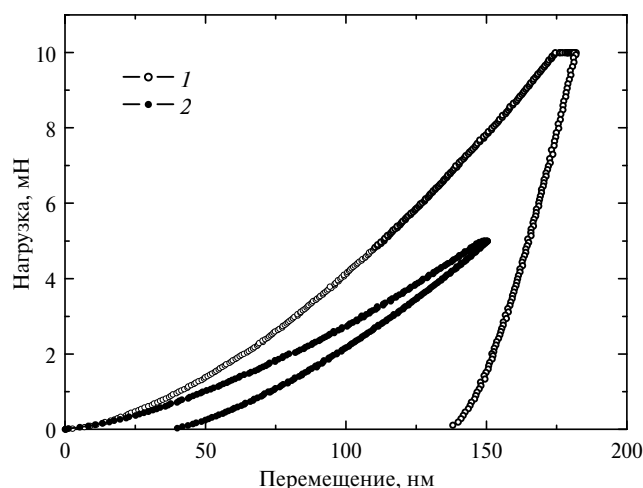


Рис. 7. Диаграммы внедрения индентора для монокристаллов кварца (1) и $(10\bar{1}0)$ BeO (2). При одинаковой (~ 13 ГПа) твердости наблюдается низкое упругое восстановление для окиси бериллия ($E \approx 400$ ГПа) и высокое для кварца ($E \approx 100$ ГПа).

Только для монокристаллов Y_2O_3 и $SrTiO_3$ сдвиговые напряжения в момент образования скачка деформации на кривой внедрения превышали в 1,5 раза теоретическую прочность этих материалов на сдвиг [19]. Это явно завышенные оценки предела упругости на сдвиг, вызванные тем, что радиус затупления в вершине индентора Берковича в [19] не измеряли, а брали равным 50 нм. Это типичная величина радиуса затупления в вершине для нового индентора Берковича. Но опыт показывает, что этот радиус увеличивается до 100–200 нм уже после первого года работы прибора. Особенно это обстоятельство актуально при испытаниях твердых и сверхтвердых материалов. Поэтому допущение, что радиус затупления вершины индентора Берковича остается неизменным после начала эксплуатации прибора, является ошибочным и ведет к получению завышенных значений сдвиговых напряжений в области контакта.

Сверхтвердые материалы

Для большинства испытанных монокристаллов оксидов твердость находится в интервале от 10 до 30 ГПа. И только стишовит (~ 40 ГПа) и субоксид бора (≥ 40 ГПа) можно отнести к сверхтвердым материалам. Но и они существенно уступают по твердости монокристаллам КНБ и алмаза (см. таблицу) и находятся на уровне монокристалла карбида бора.

Как уже отмечалось выше, твердость не есть однозначно определенная характеристика, она зависит от формы индентора (Виккерс, Кнуп, Беркович, угол куба, сфера) и структуры образца (плотности дислокаций, размера зерен, концентрации примесей и т. д.). Кроме того, при малых глубинах отпечатков

наблюдается размерный эффект твердости [54]. Поэтому данные по твердости материалов часто бывают трудно сопоставимы. В данной работе приведены результаты измерения твердости и модуля упругости монокристаллов с низкой плотностью дислокаций с применением индентора Берковича на приборах одного и того же производителя и при близких условиях испытаний (перемещение индентора было ~ 200 нм). Поэтому можно утверждать, что полученные результаты можно корректно и однозначно сравнивать между собой.

Результаты испытаний монокристаллов твердых и сверхтвердых оксидов методом наноиндентирования

	H , ГПа	E , ГПа	G , ГПа	$H_{\text{пред}}$, ГПа	$H_{\text{теор}}$, ГПа	τ_c , ГПа	$\tau_{\text{теор}}$, ГПа
Металлы							
(111) Al	0,36	72	26 [52]	–	9,1	–	4,1
(001) W	5,7	379	153 [52]	40,7	53,6	18,9 ($G/8$)	24,4
Оксиды							
(0001) ZnO [18]	–	111	45,5 [18]	–	11	4,4 ($G/10$)	5
(011) Li ₄ B ₂ O ₇ [51]	9,6	115	46*	17,7	16,1	8,2 ($G/5,7$)	7,3
Y ₂ O ₃ [19]	–	172	66 [19]	–	–	16,1 ($G/4$)	10,5
(001) MgO	10,9	296	133 [52]	28,0	46,6	13 ($G/10$)	21,2
(10 $\bar{1}0$) BeO	12,8	410	162 [52]	–	56,8	–	25,8
Кварц	13,2	98	44,4*	–	15,6	–	7,1
LiNbO ₃	15,4	218	87 [52]	18,2	30,4	8,5 ($G/10$)	13,9
(111) c-ZrO ₂ [20]	19,5	250	74*	28,0	25,9	13 ($G/5,7$)	11,8
(001) SrTiO ₃ [19]	–	300	125 [19]	–	–	34,1 ($G/3,7$)	19,9
(0001) Al ₂ O ₃	27,8	470	163,5 [52]	51,2	57,3	23,8 ($G/7,4$)	26
B ₆ O	> 40	–	204 [53]	–	71,5	–	32,5
(110) стишовит	38,1	581	197 [53]	–	69,0	–	31,4
СТМ							
B ₄ C	41,3	506	200 [52]	–	70,1	–	31,8
(111) cBN	61,8	960	387 [53]	80,3	135,6	37,3 ($G/10$)	61,6
(111) алмаз	> 80	1309	534 [53]	–	187,1	–	85

Примечание. $H_{\text{пред}}$ – предельная твердость (среднее контактное давление в момент образования pop-in); $H_{\text{теор}}$ – теоретическая твердость ($H_{\text{теор}} = 2,2\tau_{\text{теор}}$) для сферического индентора; τ_c – сдвиговые напряжения в момент образования pop-in.

* G рассчитывали по модулю упругости и коэффициенту Пуассона.

Известно, что чем выше модуль упругости материала, тем выше и твердость (рис. 8). Но есть и отклонения от такой тенденции. Например, монокристаллы кварца и BeO (плоскость призмы) имеют одинаковую (~ 13 ГПа) твердость, но отличаются по модулю упругости – 98 и 410 ГПа соответственно.

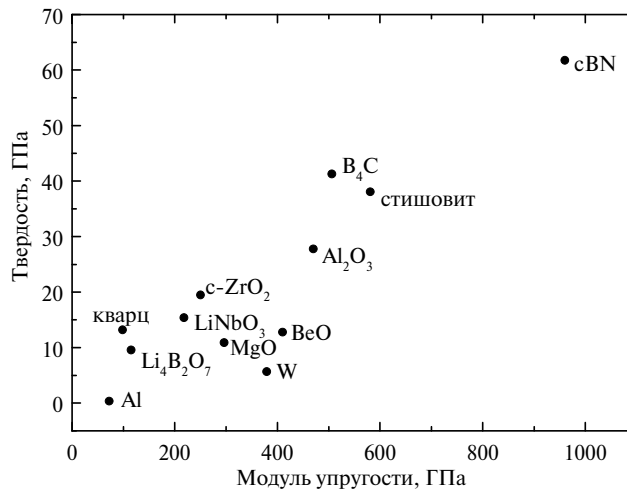


Рис. 8. Зависимость твердости монокристаллов от модуля упругости.

Представляет интерес сравнение механических свойств монокристаллов оксидов и самого твердого материала – алмаза. Ранее метод НИ применяли только для измерения модуля упругости плоскостей (001) и (011) монокристалла природного алмаза типа Ia. Испытания проводили на образцах достаточно большого размера (площадь основания 2×3 мм, высота 2 мм) при нагрузке 60 мН [55], модуль упругости находили при анализе кривой разгрузки индентора. Было получено, что для плоскостей (001) и (011) модуль упругости равен 1090 и 1217 ГПа соответственно. Испытания ростовой грани (111) при нагрузке 5 мН показали, что модуль упругости плоскости (111) алмаза равен 1309±48 ГПа [56]. СКД при максимальной нагрузке было равно 80 ГПа. Хотя контакт был чисто упругим (кривые нагружения и разгрузки совпадают), эту величину нельзя рассматривать как упругую твердость алмаза. Максимальное перемещение вершины индентора при нагрузке 5 мН было равно 45 нм (рис. 9). При таких перемещениях в контакте преобладает сферическое затупление вершины индентора Берковича. Поэтому СКД растет с перемещением индентора, и нет оснований предполагать, что рост СКД в монокристалле алмаза прекратится при перемещении больше 45 нм. Требуется значительно более высокие (> 100 нм) значения перемещения, чтобы в контакте преобладал пирамидальный индентор Берковича. Только в этом случае можно получить значение упругой твердости алмаза, которое определяется его упругими постоянными. Из уравнения (1) следует, что расчетная величина упругой твердости алмаза для индентора Берковича равна 204 ГПа. Микротвердость алмаза по Виккерсу при нагрузке 2 Н (188 ГПа) приближается к теоретической твердости алмаза [57]. Следовательно, в этом случае в области под отпечатком образуется всего несколько дислокаций. Близость твердости алмаза к его упругой твердости при небольших нагрузках объясняется тем, что пластическая деформация в контакте была пренебрежимо мала и сосредоточена в диагоналях отпечатка [58], а остаточный отпечаток показывает размер упругого контакта индентора Виккерса с поверхностью образца алмаза. При нагрузках больше 2 Н в отпечатке и вокруг него образуется большое количество кольцевых и радиальных/медианных трещин [59, 60] Вероятно, именно множественное образование трещин вызывает снижение твердости алмаза до 115 ГПа при нагрузке 5 Н. Дальнейшее повышение нагрузки до 10 Н уже не влияет на твердость алмаза по Виккерсу [57].

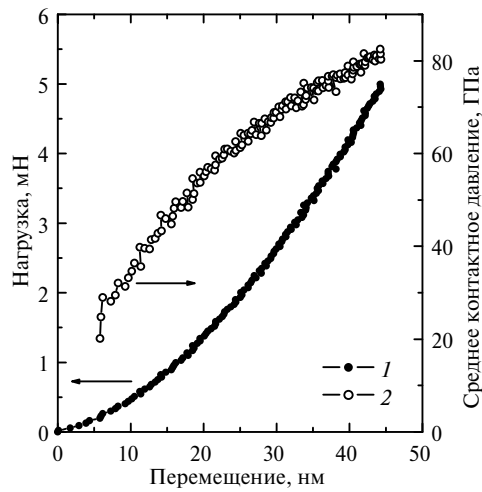


Рис. 9. Кривая внедрения индентора (1) и зависимость СКД от перемещения (2); природный алмаз типа Ia, грань (111).

Проведенные исследования показывают, что упруго-пластический переход в наноконтакте для монокристаллов твердых и сверхтвердых оксидов, заметно отличается от pop-in в монокристаллах металлов. При НИ монокристаллов оксидов упруго-пластический переход происходит при значительно больших глубинах и нагрузках по сравнению с монокристаллами металлов, особенно с ГЦК кристаллической решеткой. Кроме того, величина прироста глубины отпечатка при упруго-пластическом переходе в монокристаллах оксидов намного меньше. Например, для монокристалла вольфрама глубина отпечатка увеличивается на 70–80 нм (образуется около 250 дислокаций, рис. 10). Тогда как для монокристалла сапфира упруго-пластический переход происходит на глубине ~ 75 нм, прирост глубины не превышает 12 нм, что соответствует около 40 векторам Бюргерса (т. е. образовалось ~ 40 дислокаций), что на порядок меньше, чем в вольфраме. Увеличение нагрузки P_c ,

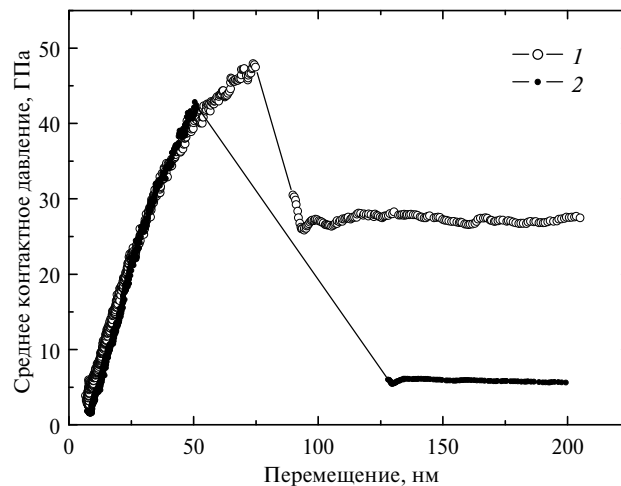


Рис. 10. Зависимость СКД от перемещения индентора для материалов с близким модулем сдвига, но сильно различающихся по подвижности дислокаций – сапфира (1) и вольфрама (2). Приращение перемещения вершины индентора при образовании pop-in в вольфраме равно 77 нм, в сапфире – 14 нм (около 250 и 50 векторов Бюргерса соответственно).

при которой происходит упруго-пластический переход при НИ (0,2 и 15 мН для монокристалла алюминия и сапфира соответственно, при радиусе затупления в вершине индентора Берковича ~ 400 нм), вызвано более высокой теоретической прочностью на сдвиг оксидов по сравнению с металлами с ГЦК-решеткой. Кроме того, если для монокристалла вольфрама СКД в момент pop-in падает в 10 раз, то для монокристалла сапфира упруго-пластическая твердость только в два раза ниже упругой, что вызвано намного более низкой подвижностью дислокаций в сапфире по сравнению с монокристаллом вольфрама (см. рис. 10).

ВЫВОДЫ

Для монокристаллов твердых и сверхтвердых оксидов наблюдается резкий упруго-пластический переход при внедрении индентора Берковича, вызванный гомогенным зарождением дислокаций в ранее свободной от дислокаций области под отпечатком. Это позволяет экспериментально оценить их теоретическую прочность на сдвиг (теоретический предел упругости) и теоретическую твердость. Экспериментальные оценки хорошо совпадают с теоретическими. Следовательно, метод НИ позволяет корректно определять механические свойства на наноуровне как реальных, так и идеальных монокристаллов хрупких оксидов. Показано, что в нанокристаллическом сапфире в результате подавления дислокационной пластичности можно надеяться поднять твердость до предельных значений, равных 48 ГПа.

Авторы благодарят И. К. Засимчука (ИМФ НАН Украины) за предоставленные монокристаллы Al и W, Т. Taniguchi (NIMS, Tsukuba, Japan) – монокристаллы B_2O_3 и крупный (около 1 мм) монокристалл cBN, А. И. Харламова (ИПМ НАН Украины) – образец поликристаллического карбида бора.

Розглянуто результати дослідження зародження пластичної течії в монокристалах твердих та надтвердих оксидів при наноіндентуванні. Встановлено, що перехід від пружного до пружно-пластичного деформування в надтвердих крихких оксидах супроводжується утворенням суттєво меншого (на порядок) числа дислокацій, ніж у металах. Найбільш твердими оксидами є сапфір, стишовіт та субоксид бору (B_2O_3). Надійні результати при наноіндентуванні поки отримані лише для стишовіта та сапфіра. При цьому твердість стишовіта суттєво вища, ніж для сапфіра (38 та 28 ГПа відповідно). Разом з тим, якщо у нанокристалічному сапфірі можливо сподіватися підняти твердість до граничних значень 48 ГПа, то в нанокристалічному стишовіті суттєвого росту твердості очікувати не варто внаслідок зсувного пом'якшення решітки при тисках 40–45 ГПа.

Ключові слова: наноіндентування, пружно-пластичний перехід, оксиди, сапфір, стишовіт, теоретична міцність на зсув.

The results of onset of plasticity studying in single crystals of hard and superhard materials during nanoindentation are summarized in the paper. It was found that transition from elastic to elastoplastic deformation in hard and brittle oxides is attended by formation of much less number of dislocations (an order) as compare with metals. The most hardest oxides are sapphire, stishovite and boron suboxide (B_2O_3). Moreover, the hardness of stishovite is much higher as compare with sapphire (38 and 28 GPa, respectively). At once, if in the nanocrystalline sapphire it is possible to hope to increase the hardness up to ultimate values of 48 GPa, in the case of stishovite doesn't ought to be hope of significant increase of hardness due to shear-induced softening of lattice at pressure of 40–45 GPa.

Keywords: nanoindentation, elastic-plastic transition, oxides, sapphire, stishovite, theoretical shear strength.

1. *Dehm G.* Miniaturized single-crystalline fcc metals deformed in tension: new insights in size dependent plasticity // *Prog. Mater. Sci.* – 2009. – **54**. – P. 664–688.
2. *Nadgorny E. M., Dimiduk D. M., Uchic M. D.* Size effects in LiF micron-scale single crystals of low dislocation density // *J. Mater. Res.* – 2008. – **23**. – P. 2829–2835.
3. *Bei H., Shim S., George E. P. et al.* Compressive strengths of molybdenum alloy micro-pillars prepared using a new technique // *Scripta Mater.* – 2007. – **57**. – P. 397–400.
4. *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**. – P. 1564–1583.
5. *Michalske T. A., Houston J. E.* Dislocation nucleation at nano-scale mechanical contacts // *Acta Mater.* – 1998. – **46**. – P. 391–396.
6. *Bahr D. F., Kramer D. E., Gerberich W. W.* Non-linear deformation mechanisms during nanoindentation // *Ibid.* – 1998. – **46**. – P. 3605–3617.
7. *Shim S., Bei E. P., George E. P., Pharr G. M.* A different type of indentation size effect // *Scripta Mater.* – 2008. – **59**. – P. 1095–1098.
8. *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. 043510.
9. *Krenn C. R., Roundy D., Marvin L. et al.* Connecting atomistic and experimental estimates of ideal strength // *Phys. Rev. B.* – 2002. – **65**, art. 134111.
10. *Frenkel J.* Zur Theorie der Elastizitätsgrenze und der Festigkeit kristallinischer Körper // *Z. Phys.* – 1926. – **37**. – S. 572–609.
11. *Келли А.* Высокопрочные материалы. – М.: Мир, 1976. – 261 с.
12. *Tabor D.* Hardness of metals. – Oxford: Clarendon Press, 1951. – 175 p.
13. *Marsh D. M.* Plastic flow in glass // *Proc. Roy. Soc., London, Ser. A.* – 1964. – **279**. – P. 420–435.
14. *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.
15. *Hay J. L., Pharr G.* Instrumented indentation testing // *Mechanical Testing and Evaluation.* – Ohio: ASM International, Materials Park, 2000. – P. 231–240.
16. *Джонсон К.* Механика контактного взаимодействия. – М.: Мир, 1989. – 510 с.
17. *Дуб С. Н., Бражкин В. В., Новиков Н. В. и др.* Сравнительные исследования механических свойств монокристаллов стишовита и сапфира методом наноиндентирования // *Сверхтв. материалы.* – 2010. – № 6. – С. 55–67.
18. *Bradby J. E., Williams J. S., Swain M. V.* Pop-in events induced by spherical indentation in compound semiconductors // *J. Mater. Res.* – 2004. – **19**. – P. 380–386.
19. *Wang X. T., Padtur N. P.* Shear strength of ceramics // *J. Mater. Sci.* – 2004. – **39**. – P. 1891–1893.
20. *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.
21. *Saitow T., Hirayama T., Yamamoto T., Ikuhara Y.* Lattice strain and dislocations in polished surfaces on sapphire // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – **88**. – P. 2277–2285.
22. *Hay J., Agee P., Herbert E.* Continuous stiffness measurement during instrumented indentation testing // *Exp. Tech.* – 2010. – N 3. – P. 86–94.
23. *Dub S., Novikov N., Milman Y.* The transition from elastic to plastic behaviour in Al–Cu–Fe quasicrystal studied by cyclic nanoindentation // *Phil. Mag. A.* – 2002. – **82**. – P. 2161–2172.
24. *Куц В. И., Дуб С. Н., Литвин П. М.* Определение модуля Юнга по упругому участку кривой нагружения индентора Берковича // *Сверхтв. материалы.* – 2007. – № 4. – С. 40–48.
25. *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**. – P. 450–473.
26. *Nowak R., Sekino T., Maruno S., Niihara K.* Deformation of sapphire induced by a spherical indentation on the (10 $\bar{1}$ 0) plane // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – **68**. – P. 1063–1065.
27. *Basu S., Barsoum M. W., Kalidindi S. R.* Sapphire: a kinking nonlinear elastic solid // *J. Appl. Phys.* – 2006. – **99**, art. 063501.
28. *Lu C., Mai Y.-W., Tam P. L., Shen Y. G.* Nanoindentation-induced elastic–plastic transition and size effect in α -Al₂O₃ (0001) // *Phil. Mag. Lett.* – 2007. – **87**. – P. 409–415.

29. Головин Ю. И., Дуб С. Н. Скачкообразный переход от упругого к упругопластическому деформированию на начальной стадии наноиндентирования // Докл. РАН. – 2003. – **393**, № 2. – С. 180–183.
30. Tymiak N., Chrobak D., Gerberich W. et al. Role of competition between slip and twinning in nanoscale deformation of sapphire // Phys. Rev. B. – 2009. – **79**, art. 174116.
31. Стущов С. М., Попова С. В. Новая плотная модификация окиси кремния // Геохимия. – 1961. – **10**. – С. 923–926.
32. Leger J. M., Haines J., Schmidt M. et al. Discovery of hardest known oxide // Nature. – 1996. – **383**. – P. 401–402.
33. Dubrovinsky L. S., Dubrovinskaia N. A., Swamy V. et al. The hardest known oxide // Ibid. – 2001. – **410**. – P. 653–654.
34. Бражкин В. В., Гримсдич М., Гуэдесс И. и др. Модули упругости и механические свойства монокристаллов стишовита // УФН. – 2002. – **172**. – С. 488–489.
35. Solozhenko V. L., Dub S. N., Novikov N. V. Mechanical properties of cubic BC₂N, a new superhard phase // Diamond Relat. Mater. – 2001. – **10**. – P. 2228–2231.
36. Herrmann M., Sigalas I., Thiele M. et al. Boron suboxide ultrahard materials // Int. J. Refract. Metals Hard Mater. – 2013. – **39**. – P. 53–60.
37. Luo S. N., Swadener J. G., Mac C., Tschauer O. Examining crystallographic orientation dependence of hardness of silica stishovite // Physica B. – 2007. – **399**. – P. 138–142.
38. 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.
39. Andrault D., Fiquet G., Guyot F., Hanfland M. Pressure-induced Landau-type transition in stishovite // Science. – 1996. – **282**. – P. 720–721.
40. Shieh S. R., Duffy T. S. Strength and elasticity of SiO₂ across the stishovite–CaCl₂-type structural phase boundary // Phys. Rev. Lett. – 2002. – **89**, art. 255507.
41. Pharr G. M. The anomalous behavior of silicon during nanoindentation // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1992. – **239**. – P. 301–312.
42. 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**. – P. 871–879.
43. Nishiyama N., Seike T., Hamaguchi T. et al. Synthesis of nanocrystalline bulk SiO₂ stishovite with very high toughness // Scripta Mater. – 2012. – **67**. – P. 955–958.
44. Муханов В. А., Куракевич А. А., Соложенко В. Л. К вопросу о твердости оксида бора (III) // Сверхтв. материалы. – 2008. – № 1. – С. 94–96.
45. Куракевич А. А. Сверхтвердые фазы простых веществ и двойных соединений системы от алмаза до последних результатов (обзор) // Там же. – 2009. – № 3. – С. 3–25.
46. Mukhanov V. A., Kurakevych O. O., Solozhenko V. L. Thermodynamic model of hardness: particular case of boron-rich solids // Там же. – 2010. – № 3. – С. 33–45.
47. Veprek S., Zhang R. F., Argon A. S. Mechanical properties and hardness of boron and boron-rich solids // Там же. – 2011. – № 6. – С. 60–74.
48. Zhang R. F., Lin Z. J., Zhao Y. S., Veprek S. Superhard material with low elastic moduli: three-dimensional covalent bonding as the origin of superhardness in B₆O // Phys. Rev. B. – 2011. – **83**, art. 092101.
49. Kurakevych O. O., Solozhenko V. L. Experimental study and critical review of structural, thermodynamic and mechanical properties of superhard refractory boron suboxide B₆O // Сверхтв. материалы. – 2011. – № 6. – С. 75–83.
50. Дуб С. Н., Засимчук И. К., Матвиенко Л. Ф. Влияние твердорастворного упрочнения иридием на зарождение дислокаций в монокристалле молибдена при наноиндентировании // Физика твердого тела. – 2011. – **53**. – С. 1332–1339.
51. Gurga A., Juliano T., Gogotsi Y. et al. The mechanical properties of lithium tetraborate (100), (011) and (112) faces // Mater. Lett. – 2007. – **61**. – P. 770–773.
52. Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов: Справ. – К.: Наук. думка, 1982. – 144 с.
53. Brazhkin V. V., Alexander G. L., Hemley R. J. Harder than diamond: dreams and reality // Phil. Mag. A. – 2002. – **82**. – P. 231–253.
54. Nix W. D., Gao H. Indentation size effect in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity // J. Mech. Phys. Solids. – 1998. – **46**. – P. 411–425.
55. Sawa T., Tanaka K. Nanoindentation of natural diamond // Phil. Mag. A. – 2002. – **82**. – P. 1851–1856.

56. *Dubrovinskaia N, Dub S, Dubrovinsky L.* Superior wear resistance of aggregated diamond nanorods // *Nano Letters.* – 2006. – **6.** – P. 824–826.
57. *Novikov N. V., Dub S. N.* Fracture toughness of diamond single crystals // *J. Hard Mater.* – 1991. – **2.** – P. 3–10.
58. *Humble P., Hannink R. H. J.* Plastic deformation of diamond at room temperature // *Nature.* – 1978. – **273.** –P. 37–39.
59. *Novikov N. V., Dub S. N., Malnev V. I., Beskrovanov V. V.* Mechanical properties of diamond at 1200 °C // *Diamond Relat. Mater.* – 1994. – **3.** – P. 198–204.
60. *Novikov N. V., Dub S. N.* Hardness and fracture toughness of CVD diamond film // *Ibid.* – 1996. – **5.** – P. 1026–1030.

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

Поступила 18.02.14