

# **Einfluss des Legierungsgehaltes und der Temperatur auf das Verformungsverhalten von nanokristallinen PdAu-Legierungen**

Zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor der Ingenieurwissenschaften**

der Fakultät für Maschinenbau

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl.-Ing. Thomas Neithardt

aus Ubstadt-Weiher

Tag der mündlichen Prüfung:	14.06.2017
Hauptreferent:	Prof. Dr. Oliver Kraft
Korreferent:	Prof. Dr. Chris Eberl



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):  
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

## Kurzfassung

Nanokristalline Metalle (Korngröße  $D < 100$  nm) sind durch ihre gesteigerte mechanische Festigkeit eine attraktive Alternative für konventionelle metallische Werkstoffe. Um diese Eigenschaft nutzen zu können, ist das Verständnis der bei der Verformung aktivierten Mechanismen notwendig. Die Steigerung der mechanischen Festigkeit wird aufgrund der durch die reduzierte Korngröße behinderten konventionellen Versetzungsplastizität bewirkt. Demzufolge werden andere Verformungsmechanismen dominant. In der Literatur werden Mechanismen wie das Korngrenzgleiten, die Kornrotation und Kornausrichtung, das spannungsinduzierte Kornwachstum, die Zwillingsbildung sowie komplexe Korngrenzen und Versetzungsinteraktion diskutiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verformungsverhalten von nanokristallinen PdAu-Legierungen mit einer mittleren Korngröße von ca. 30 nm untersucht. Es wurde der Einfluss der Dehnrate, des Legierungsgehaltes sowie der Temperatur betrachtet. Hierzu wurden die mechanischen Eigenschaften mittels Nanoindentation und Mikrodruckversuchen untersucht. Die mikrostrukturellen Änderungen während der Verformung wurden an Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen von Probenquerschnitten, die mit dem Ionenstrahlmikroskop präpariert wurden, analysiert.

Hierbei konnte für die nanokristallinen PdAu-Legierungen eine ausgeprägte Dehnratensensitivität beobachtet werden. Der Legierungsgehalt und die Temperatur zeigen jeweils einen Einfluss auf die Härte, jedoch nicht auf die Dehnratensensitivität. Bei der Mikrostruktur kam es zum Auflösen der in den Proben ausgeprägten (111) Texturen sowie eine Änderung der Korngröße und Kornform. Dies weist auf einen

Verformungsmechanismus auf Basis von Versetzungsbewegungen und die Interaktion zwischen Korngrenzen und Versetzung hin. Für größere Verformungsgrade kommt es zu spannungsinduziertem Kornwachstum, welches zu einem entfestigenden Materialverhalten führt.

## **Abstract**

Nanocrystalline metals (grain size  $D < 100$  nm) are promising alternatives to conventional metallic materials due to their improved mechanical strength. In order to benefit from this improvement, it is essential to understand the mechanisms activated during deformation. Because of the reduced grain size, the conventional dislocation plasticity is hindered resulting the higher mechanical strength and activation of other deformation mechanisms. In the literature, various deformation mechanisms are discussed, i.e. grain boundary sliding, grain rotation and alignment, stress induced grain growth, twinning as well as complex interaction of dislocations with grain boundaries are discussed.

In this research work, the deformation behavior of nanocrystalline PdAu alloys with an average grain size of approximately 30 nm was studied. The effect of the strain rate, the alloying content, and the temperature on the mechanical properties were investigated. The mechanical properties were examined by nanoindentation and micro-compression tests. The microstructural changes after the deformation were analyzed by transmission electron microscopy. A significant strain rate sensitivity of the nanocrystalline PdAu alloys was revealed. Both the alloying content and the temperature were observed to affect the hardness, while the strain rate sensitivity appeared unaffected. After deformation changes of grain size and shape as well as texture were observed, which indicates the presence of dislocation-based deformation mechanisms including dislocation interaction and the interaction of dislocations with grain boundaries. Furthermore, the plastic deformation to high strains was accompanied by stress-induced grain growth, which resulted in material softening behavior.



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als Doktorand am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für angewandte Materialien (IAM). Im Folgenden möchte ich mich bei den Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Oliver Kraft danke ich für die Annahme als Doktorand an seinem Institut, die wertvollen und hilfreichen fachlichen Kommentare und Diskussionen sowie dafür, dass ich an vielen internationalen und nationalen Tagungen teilnehmen konnte.

Herrn Prof. Dr. Chris Eberl danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Frau Dr. Ruth Schwaiger danke ich für die sehr gute fachliche Betreuung, die gute Zusammenarbeit, ihre Diskussionsbereitschaft und Unterstützung. Hierdurch konnte ich viel lernen und für meine Arbeit entscheidend profitieren.

Meinen Kooperationspartnern danke ich für ihre Unterstützung. Ganz besonders möchte ich Dr. Anna Castrup für die Unterstützung bei und mit der Herstellung und Charaktisierung der Proben, Dr. Jens Gibmeier für XRD-Untersuchungen, Dr. Aaron Kobler für die Untersuchungen mittels ACOM/TEM sowie den Mitarbeitern des LEM und Xuemer Luo für die zahlreichen TEM-Aufnahmen danken.

Ich danke allen Kollegen des IAM-WBM für eine angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit.

## Danksagung

---

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung auf meinem Lebensweg und dafür, dass sie mir diese Arbeit ermöglicht hat.

# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung .....	III
Abstract .....	V
Danksagung .....	VII
Inhaltsverzeichnis .....	IX
Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen .....	XII
1. Einleitung.....	1
2. Grundlagen .....	3
2.1 Nanokristalline Metalle .....	3
2.1.1 Mechanische Eigenschaften von nc Metallen .....	3
2.1.2 Einfluss von Legierungselementen .....	6
2.1.3 Dehnratenabhängigkeit und Aktivierungsvolumen... ..	8
2.2 Verformungsmechanismen .....	10
2.3 Indentation bei erhöhter Temperatur.....	14
2.4 Offene Fragen und Ziel der Arbeit.....	16

3.	Experimentelle Details.....	19
3.1	Herstellung und Charakterisierung der Proben.....	19
3.1.1	Schichtabscheidung und Konzentrationsbestimmung 19	
3.1.2	Mikrostruktur .....	21
3.2	Nanoindentation.....	24
3.2.1	Grundlagen .....	24
3.2.2	Temperaturabhängige Indentation .....	26
3.3	Mikrodruckversuch.....	32
3.3.1	Präparation und Geometrie.....	32
3.3.2	Test- und Auswerteroutine.....	35
4.	Ergebnisse.....	38
4.1	Probencharakterisierung.....	38
4.2	Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften .....	43
4.3	Untersuchung des Temperatureinflusses auf die mechanischen Eigenschaften .....	51
4.4	Untersuchung des Spannung-Dehnungs-Verhaltens.....	58
4.5	Mikrostrukturelle Veränderungen.....	63

5. Diskussion .....	74
5.1 Mikrostrukturelle Veränderung .....	74
5.2 Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften .....	78
5.3 Einfluss der Temperatur auf die mechanischen Eigenschaften .....	84
5.4 Verformungsmechanismen .....	89
6. Zusammenfassung.....	92
A Anhang.....	94
A.1 Röntgenographische Werte (Voigtsche Notation) für die Auswertung der Spannungsanalyse .....	94
B Abbildungsverzeichnis .....	95
C Tabellenverzeichnis .....	103
D Literaturverzeichnis .....	105

## Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

nc	nanokristallin
ufg	ultrafeinkörnig
mc	mikrokristallin
kfz	kubisch-flächenzentriert
$\sigma_y$	Fließspannung
$\sigma_0$	Spannung für den Start der Versetzungsbewegung
k	Materialkonstante für die Stärke der Korngrößenabhängigkeit
d	Korngröße
V	Aktivierungsvolumen
m	Dehnratensensitivität
b	Burgersvektor
$k_B$	Boltzmannkonstante
T	Temperatur
B	geometrischer Kopplungsfaktor
$\sigma$	Fließspannung
P	Kraft
h	Verschiebung (Eindringtiefe)
t	Zeit
E	Elastizitätsmodul

H	Härte
$P_0$	Kraft
$h_0$	Verschiebung
S	Steifigkeit
A	Kontaktfläche
$E_{\text{red}}$	reduzierter Elastizitätsmodul
$E_i$	Elastizitätsmodul der Indenterspitze
$\nu$	Querkontraktionszahl
$\nu_i$	Querkontraktionszahl Indenterspitze
$C_0 \dots C_3$	Koeffizienten der Spitzenkalibrierung
$P_D$	Kraft beim Mikrodruckversuch
$A_D$	Fläche des Probenquerschnittes beim Mikrodruckversuch
$\sigma_w$	wahre Spannung
$\varepsilon_w$	wahre Dehnung
$\sigma_t$	technische Spannung
$\varepsilon_t$	technische Dehnung
$\varepsilon_p$	Dehnung parallel zum Substrat
$\varepsilon_s$	Dehnung senkrecht zum Substrat
$D_U$	unterer Durchmesser
$D_O$	oberer Durchmesser
$D_m$	mittlerer Durchmesser
$H_m$	mittlere Höhe

## Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

---

e	Breite unverformt
e'	Breite verformt
f	Höhe unverformt
f'	Höhe verformt
F	Fläche unverformt
F'	Fläche verformt
CSM	„continuous stiffness measurement“
REM	Rasterelektronenmikroskopie
FIB	Fokussiertes Ionenstrahlmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XRD	Röntgenbeugung
ACOM	Automated Crystal Orientation and Phase Mapping
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie

# 1. Einleitung

Die Aussage „There´s Plenty of Room at the Bottom“ von Richard P. Feynman [1], die er 1959 während eines Vortrages in Caltech machte, kann als die Geburtsstunde der Nanotechnologie betrachtet werden. In diesem postulierte er, dass wenn der verfügbare Platz und die Dimensionen näher in Richtung der Größenordnungen der kleinsten Atomeinheiten verschoben werden, andere Kräfte, Effekte und Gesetze wirken, als wir sie von der Makrowelt kennen. Der Begriff „Nanotechnology“ wurde hingegen erstmals 1974 von Norio Taniguchi verwendet. Heutzutage versteht man unter dieser Bezeichnung Strukturen, bei denen mindestens eine Dimension im Bereich zwischen der Größe eines einzelnen Atoms und bis zu 100 nm liegt. Durch die Arbeiten und Bemühungen zur Herstellung von nanokristallinen Metallen von Herbert Gleiter [2] und Rainer Birringer [3] in den frühen Achtzigern hielt die Nanotechnologie ebenfalls Einzug in die Materialwissenschaft. Dabei gelten die Ideen von Herbert Gleiter [4] als bahnbrechend, was sich an den weit über 1300 Zitaten dieser Arbeit erkennen lässt.

Seitdem werden in der Materialwissenschaft metallische Werkstoffe unter anderem aufgrund ihrer Korngröße klassifiziert. Zu den nanokristallinen Materialien (nc) zählen alle, bei denen der Mittelwert der Korngröße kleiner 100 nm ist. Materialien mit einer mittleren Korngröße zwischen 100 nm und 1000 nm werden ultrafeinkörnig (ufg) und die mit einer mittleren Korngröße größer 1 µm mikrokristallin (mc) genannt [5].

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der nc Metalle ausführlicher erläutert. Eine Eigenschaft ist beispielsweise die gesteigerte mechanische Festigkeit der nc Metalle gegenüber den konventionellen Metallen. Solche Eigenschaften führen dazu, dass die nc Metalle eine interessante Alternative zu den klassischen Werkstoffen darstellen. Die nc Metalle

weisen aber nicht nur positive Eigenschaften auf. Ein Problem dieser Werkstoffe ist beispielsweise die Stabilität der Kornstruktur, welche durch die Belastung und die Temperatur beeinflusst wird.

Um diese Eigenschaften gezielt für Produkte und Anwendungen nutzen zu können, ist es nicht nur notwendig die Eigenschaften der Werkstoffe zu kennen, sondern auch die Mechanismen, die zu diesen Eigenschaften führen, zu verstehen und zu untersuchen, wie diese beeinflusst werden können. Denn nur wenn es möglich ist die Probleme, wie beispielsweise die Stabilität der Kornstruktur zu beeinflussen, besteht die Möglichkeit die Potentiale eines Werkstoffes vollständig zu nutzen.

Aufgrund dessen wird in dieser Arbeit der Einfluss des Legierungsgehaltes und der Temperatur auf das Verformungsverhalten von nc PdAu-Legierungen untersucht.

## 2. Grundlagen

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die grundsätzlichen Eigenschaften von nanokristallinen Metallen näher beschrieben, wobei hier der Fokus auf den mechanischen Eigenschaften und dem Einfluss von Legierungselementen liegt. Im Anschluss daran werden die verschiedenen Verformungsmechanismen, vor dem Hintergrund der geringen Korngrößen, vorgestellt. Bevor abschließend die für diese Arbeit resultierenden Fragestellungen beschrieben werden, wird noch der Stand der Technik bei der Indentation unter erhöhter Temperatur beschrieben.

### 2.1 Nanokristalline Metalle

#### *2.1.1 Mechanische Eigenschaften von nc Metallen*

Es wurde schon früh für die Härte und Festigkeit von Metallen ein „Größeneffekt“ beobachtet. Bei diesem Effekt nimmt die Härte und die Festigkeit eines Metalls mit abnehmender Korngröße zu. Hall [6, 7] und Petch [8] haben dieses Verhalten, welches seitdem als „Hall-Petch-Effekt“ bezeichnet wird, mit der folgenden Gesetzmäßigkeit beschrieben:

$$\sigma_y = \sigma_o + kd^{-1/2} \quad (2.1)$$

Hierbei stehen  $\sigma_y$  für die Fließspannung und  $\sigma_o$  für die Spannung beim Start der Versetzungsbewegung im Einkristall. Die Variable  $k$  beschreibt die Stärke der Korngrößenabhängigkeit und ist eine vom Material abhängige Konstante,  $d$  ist bei polykristallinen Werkstoffen die Korngröße. Demzufolge steigt die Streckgrenze für kleiner werdende Körner an. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass für den Korngrößenbereich, für den diese Beziehung aufgestellt wurde, die Versetzungsplastizität der dominante Mechanismus ist und die Streckgrenze für Versetzungen eine

Barriere darstellt. Durch die Abnahme von  $d$  nimmt auch der Raum für die Versetzungsbewegung ab. Eine gängige Modellvorstellung ist, dass es zum Aufstauen von Versetzungen an den Korngrenzen kommt. Zusätzlich übt dieser Aufstau eine Rückspannung auf die Versetzungsquellen aus. Das führt zu einem abnehmenden  $d$  sinkenden Platzangebot und die dadurch behinderte Versetzungsverfestigung führen häufig zu einer Reduktion der Duktilität [9].

Bei den nanokristallinen Metallen befindet man sich in einem Bereich, in dem der mittlere Abstand von Versetzungen und die Korngröße in der gleichen Größenordnung liegen. Somit wird die Verformung durch die Interaktion, die Multiplikation sowie die Bewegung einzelner Versetzungen getragen. Dieser Effekt wird für die nanokristallinen Metalle noch weiter verstärkt, wodurch es zum Wechsel der dominanten Verformungsmechanismen kommt, welche im zweiten Abschnitt dieses Kapitels detaillierter erläutert werden.

Die Arbeiten von Meyer [10], Kumar und Suresh [5] sowie von Koch [11] geben einen breiten Überblick über das Verformungsverhalten von feinkörnigen, kubisch flächenzentrierten (kfz) Metallen. In Abbildung 2.1 ist der Verlauf der Fließspannung für die verschiedenen Korngrößenbereiche (nach Gleichung 2.1) schematisch dargestellt. Der Verlauf der Fließspannung folgt im Bereich der nanokristallinen Metalle nicht mehr der Hall-Petch-Beziehung, sondern weist deutlich unterschiedliche Steigungen auf.

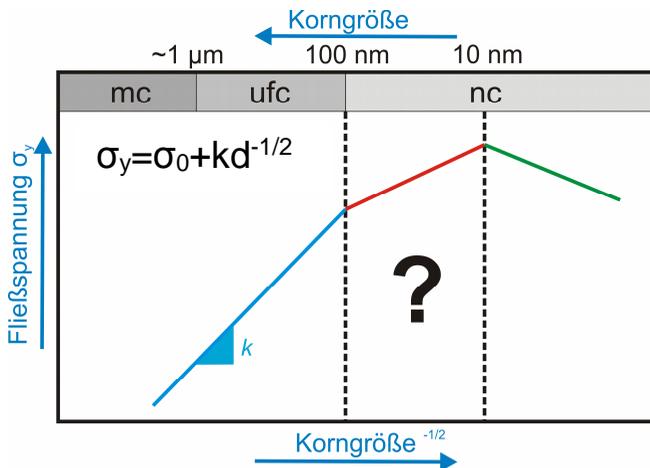


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Änderung der Fließspannung als Funktion der Korngröße für mc, ufc und nc Metalle und Legierungen nach [5].

Der mit grün skizzierte Verlauf der Fließspannung wird in der Literatur als „Hall-Petch-breakdown“ [12-15] oder „inverser Hall-Petch-Effekt“ [16, 17] bezeichnet. Hierbei ist zu erwähnen, dass dieser nicht immer bzw. eigentlich nur selten beobachtet wird und eher ein Plateau auftritt, wie in Abbildung 2.2 zu sehen ist. Gu et al. [18] und Dae et al. [19] beschreiben den schwächeren Anstieg der Streckgrenze sowie die Reduktion der Versetzungsverfestigung für Körner kleiner 100 nm mit Hilfe des „partial dislocation extension“ Modells, bei dem man von einer Bewegung nicht vollständiger Versetzungen ausgeht. Die Abbildung 2.2 zeigt bei a) eine Zusammenfassung der Arbeiten für nc Nickel und Nickellegierungen und bei b) für nc Kupfer und Kupferlegierungen in Form von Hall-Petch-Diagrammen. In beiden Diagrammen ist für das jeweilige Materialsystem bei einer abnehmenden Korngröße eine Änderung des Härte- und Fließspannungsverlaufes zu beobachten.

## 2.1 Nanokristalline Metalle

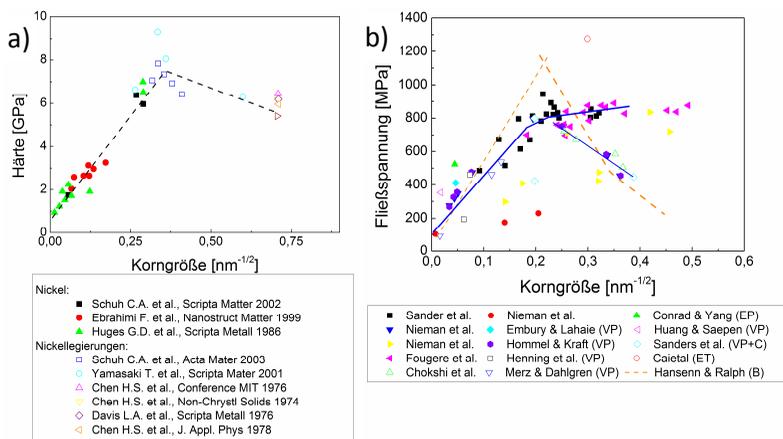


Abb. 2.2: Hall-Petch-Diagramm für nc Ni und Nickellegierungen a) nach [20] und nc Cu und Kupferlegierungen b) nach [10] und Kupferlegierungen.

### 2.1.2 Einfluss von Legierungselementen

Die Legierungselemente haben einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften von nc Metallen. So wurde beispielsweise an nc Cu, welches mittels inerte Gaskondensation (IGC) hergestellt wurde und eine Reinheit von 99,99% besitzt, bei Raumtemperatur spontanes Kornwachstum beobachtet. Für das auf dem gleichen Wege erzeugte nc Cu, mit einer Reinheit von 99,96%, war die Korngröße von 20 nm hingegen stabil [21]. Der Effekt des Kornwachstums für kfz nc Metalle wurde ebenfalls in den Arbeiten von Ames und Birringer [22, 23] gezeigt, indem ausgeprägtes Kornwachstum an nc Pd nachgewiesen wurde. Dies wurde ebenfalls mittels IGC-Verfahren hergestellt. In Abbildung 2.3 ist dieses Kornwachstum bei Raumtemperatur, in Abhängigkeit der Zeit, dargestellt. Dass schon die

Zugabe von kleinen Mengen Fremdatomen stabilisierend auf die Korngröße wirkt, wurde von Koch [24] nachgewiesen.

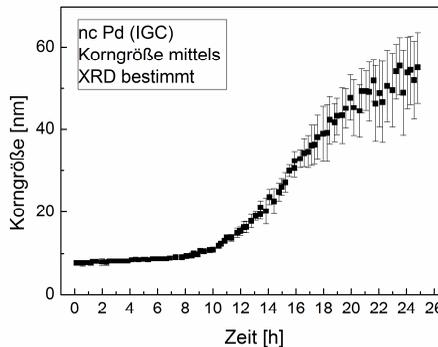


Abb. 2.3: Mittlere Korngröße sowie die Standardabweichung einer mittels IGC-Verfahren hergestellten nc Pd-Probe als Funktion der Zeit bei Raumtemperatur nach [22].

Neben dem Effekt der Stabilisierung der Korngrenzen durch die Zugabe von Fremdatomen, werden auch Verformungsmechanismen sowie die mechanischen Eigenschaften signifikant beeinflusst. [5, 16]. Durch die Zugabe von Legierungselementen kann es zur Mischkristallverfestigung kommen. Dass diese auch für nc Metalle vorhanden sein kann, wurde von Scattergood [24] gezeigt. Ein weiterer Effekt bei Zugabe von Legierungselementen ist die Reduktion der Stapelfehlerenergie, welche einen Einfluss auf die Verformung von nc Metallen hat [25, 26], da eine Reduktion der Stapelfehlerenergie das Quergleiten von Versetzungen behindert und die Bildung von Partialversetzungen begünstigt. Die Abnahme der Stapelfehlerenergie führt dazu, dass sich bei der plastischen Verformung an den Korngrenzen Partialversetzungen bilden [27].

Die Arbeiten von Choi et al. [28] an ufg Pd-Ag-Legierungen und von Rupert et al. [29] an nc Ni-W-Legierungen zeigen, dass bei zunehmendem

Legierungsgehalt die Härte und der Elastizitätsmodul zunehmen. Zudem wurde in diesen Arbeiten gezeigt, dass die beobachtete Zunahme der Härte nicht durch die konventionelle Mischkristallverfestigung, bei der wie in [30] beschrieben, lokale Versetzungen blockiert werden, erklärt werden kann. Vielmehr muss die Legierung als globale Mischung betrachtet werden, bei der die Korngrenzen als solche Blockadepunkte für Versetzungen wirken.

Monnier et al. [31] und Schäfer et al. [26] haben beschrieben, wie durch das Zulegieren die Stapelfehlerenergie signifikant gesenkt werden kann. Da eine geringere Stapelfehlerenergie die Bildung von Partialversetzungen begünstigt, hat dies direkten Einfluss auf den dominanten Verformungsmechanismus.

### ***2.1.3 Dehnratenabhängigkeit und Aktivierungsvolumen***

Die Dehnratensensitivität  $m$  und das Aktivierungsvolumen  $V$  gelten als Indikatoren für den dominanten Verformungsmechanismus [32]. Wie in [32, 33] beschrieben, ist  $m$  dimensionslos und wie in Gl. 2.2 definiert. Die Dehnratenrate ist ein Maß für die Änderung der Dehnung in Abhängigkeit der Zeit und wird in Kapitel 3.2 näher beschrieben.

$$m = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \quad (2.2)$$

Dabei handelt es sich bei  $k_B$  um die Boltzmann-Konstante und bei  $T$  um die Temperatur in Kelvin. Mit  $\sigma$  ist die Fließspannung und mit  $H$  die Härte, welche üblicherweise mit  $3\sigma$  angenommen wird [34], beschrieben. Die Dehnratenrate wird mit  $\dot{\epsilon}$  bezeichnet.

$$V = \sqrt{3} k_B T \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \right) \quad (2.3)$$

Generell gilt für nc kfz Metalle, dass die Dehnratensensitivität  $m$  um eine Größenordnung höher ist als für die mc Metalle [33, 35-40]. Das Aktivierungsvolumen liegt dabei typischerweise in einem Bereich

zwischen  $3\text{-}10\ b^3$  [32], wobei  $b$  für den Betrag des Burgersvektors steht [41]. In der Arbeit von Choi et al. [28] wurde beispielweise der Einfluss der Legierungskonzentrationen von ufc PdAg-Legierungen auf  $m$  untersucht. Bei dem in Abbildung 2.4 mit a) gekennzeichneten Bereich ist gezeigt, wie bei zunehmendem Ag-Gehalt die Sensitivität der Dehnrates abnimmt. In der Arbeit von Somekawa et al. [42] wurde ebenfalls der Legierungseinfluss auf ufc Metalle untersucht, wobei hier beobachtet wurde, welchen Einfluss die verschiedenen Legierungselemente auf  $m$  haben. In den Arbeiten von Schwaiger et al. [38] werden die Auswirkungen der Korngröße auf Ni analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.4 b) dargestellt. Dabei wird deutlich, dass sowohl die Härte als auch die Dehnratesensitivität bei sinkender Korngröße zunehmen.

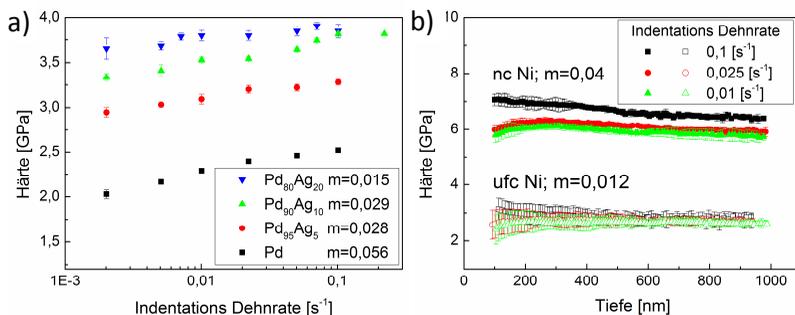


Abb. 2.4: a) zeigt für ufc PdAg-Legierungen die Härte über der Indentationsdehnrates sowie die Dehnratesensitivität nach [28]. b) zeigt die Härte in Abhängigkeit der Eindringtiefe für ufc und nc Ni bei verschiedenen Dehnrates sowie die Dehnratesensitivität [38].

Dass eine Zunahme der Zwillingdichte für ufc Cu zu einem Anstieg von  $m$  führt, wurde von Lu et al. [37] gezeigt. In Abbildung 2.5 a) hat Chen et al. [34] die Abhängigkeit der Sensitivität der Dehnrates als Funktion der

Korngröße für Cu zusammengefasst. Jonnalagadda et al. [43] beobachteten bei nc Au, mit einer Korngröße von 40 nm, eine Änderung von  $m$  als Funktion der Dehnrates, was in Abbildung 2.5 b) dargestellt ist. Dies weist darauf hin, dass in den verschiedenen Dehnratenbereichen verschiedene Verformungsmechanismen, welche im folgenden Abschnitt kurz vorgestellt werden, dominant sind.

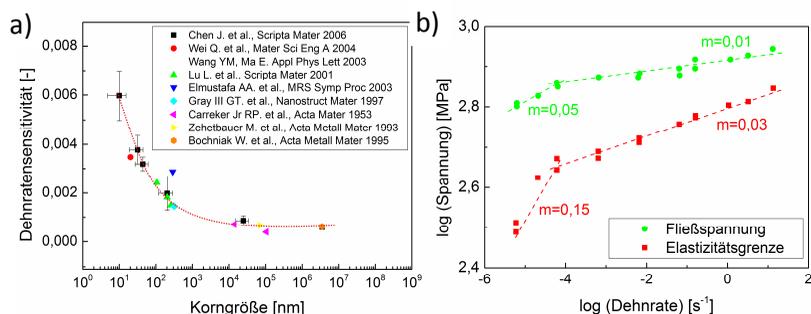


Abb. 2.5: a) zeigt die Variation der Dehnratesensitivität als Funktion der Korngröße für Cu nach [34] und b) zeigt ein Dehnratesensitivitäts-Diagramm für Au nach [43].

## 2.2 Verformungsmechanismen

Die Versetzungsplastizität basiert auf der Bewegung, der Interaktion und Multiplikation von Versetzungen. Der daraus resultierende Aufstau der Versetzungen an den Korngrenzen gilt als Erklärung für den klassischen Hall-Petch-Effekt [6-8], welcher in Kapitel 2.1.1 erstmals benannt wurde. Wird jedoch nun die Korngröße immer weiter reduziert, nimmt bei gleicher Spannung die Anzahl an Versetzungen, die sich an einer Korngrenze aufstauen können, immer weiter ab [10], da die Kräfte, die für die Aktivierung von Versetzungsquellen notwendig sind, ansteigen [44]. Dies hat zur Folge, dass dieser Mechanismus der Versetzungsplastizität ab einer

kritischen Korngröße nicht mehr aktiv sein kann. Wadsworth und Nieh [45] beschreiben diese Dimension als den Punkt, an dem jedes individuelle Korn nur noch eine Versetzung aufweist. Die Arbeit von Chen et al. [46] zeigt, dass es in diesem Übergangsbereich von der sich einstellenden kritischen Schubspannung abhängt, ob sich eine vollständige Versetzung oder eine Partialversetzung bildet. Für Ni liegt dieser Übergangsbereich zwischen 11 und 22 nm und für Al zwischen 10 und 15 nm [47]. Die molekulardynamischen Simulationen [48, 49] zeigten, dass für Korngrößen im Nanometerbereich die Korngrenzen als Versetzungsquellen und Versetzungsempfänger wirken. Die von den Korngrenzen gebildeten Partialversetzungen wandern durch das gesamte Korn und werden meist an einer der gegenüberliegenden Grenzen absorbiert.

Ein weiterer Verformungsmechanismus ist die Zwillingsbildung. Die Zwillinge werden gebildet, wenn mehrere Partialversetzungen auf benachbarten Ebenen eines kfz Kristalls wandern [50]. Dieser Mechanismus ist für mc kfz Metalle mit niedriger Stapelfehlerenergie, wie beispielsweise Cu [51], bekannt, wenn diese bei niedriger Temperatur oder hoher Dehnrates verformt werden. Die Arbeiten von Meyers et al. [52], Venables et al. [53] und Huang et al. [54] haben gezeigt, dass bei kfz Metallen die für die Zwillingsbildung notwendige Spannung direkt mit der Stapelfehlerenergie zusammenhängt und mit dieser zunimmt. Für kfz Metalle bei denen die Energie höher ist, wie beispielsweise Al, gilt es als Lehrbuchwissen, dass sich dieses nicht unter Zwillingsbildung verformen [50]. Molekulardynamische Simulationen von Yamakov et al. [55, 56] sagen jedoch für nc Al eine Zwillingsbildung bei der Verformung voraus. Auch die experimentellen Transmissionselektronenmikroskop-Arbeiten (TEM) von Chen et al. [46] an nc Al mit einer Korngröße zwischen 10 und 20 nm und die von Rösner et al. [50] an nc Pd mit einer Korngröße von 15 nm zeigen die Bildung von Zwillingen bei der Verformung.

Das Abgleiten von Korngrenzen ist ein weiterer Verformungsmechanismus, wobei dieser meist mit diffusiven Prozessen und einer Rotation von Körnern verbunden ist [57]. Dieser Prozess des Korngrenzgleitens ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt und wird häufig mit dem Begriff der Superplastizität [57] in Verbindung gebracht.

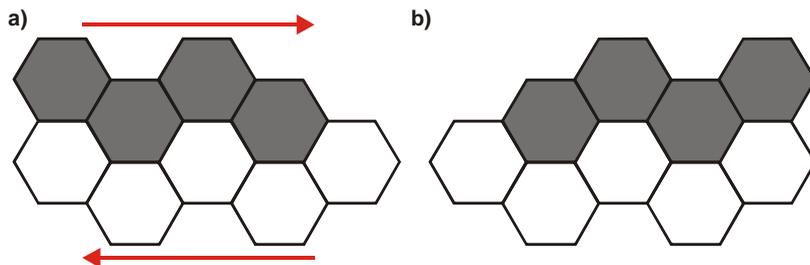


Abb. 2.6: Korngrenzgleitmodell [10]: a) Ausgangssituation mit wirkender Scherspannung; b) Endposition nach Abgleiten der beiden Lagen.

Ball et al. [58] haben gezeigt, dass das Abgleiten von Korngrenzen der dominante Verformungsmechanismus bei der Superplastizität ist. Dieses Verhalten wird üblicherweise bei hohen homologen Temperaturen und niedrigen Verformungsraten beobachtet.

Hahn et al. [59] beschreiben in der Arbeit von 1997 das Korngrenzgleiten und die Formation von mesoskopischen Gleitebenen als dominanten Verformungsmechanismus für *nc* Metalle mit einer Korngröße kleiner 50 nm. Ivanisenko et al. [60] konnten bei den experimentellen Arbeiten an *nc* Pd mit einer Korngröße von 14 nm Gleitbänder nach der Verformung nachweisen.

Die Rotation und das Ausrichten von Körnern kann ebenfalls als Mechanismus bei der Verformung von *nc* Metallen beobachtet werden, wie es in den Arbeiten von Ma et al. [61-63] beschrieben ist. In Abbildung 2.8 ist dieser Vorgang als Modell in drei Teilschritten veranschaulicht. Dabei

geben die schwarzen Linien in den Körnern die Richtung des maximalen Schmid-Faktors an. Bei a) ist zu sehen wie benachbarte Körner durch Wirken einer Scherspannung beginnen zu rotieren. Durch diese Rotation richten sie sich, wie bei b) der Abbildung zu sehen, entlang einer Orientierung aus. Dadurch wirken die Korngrenzen entlang dieser Richtung nicht mehr als Barriere. Wie bei c) dargestellt, bildet sich dadurch ein Pfad für mehr Versetzungsbewegung. Dieser Vorgang läuft jedoch deutlich langsamer als Versetzungsplastizität ab und ist für kleine Korngrößen und hohe Dehnraten eher unwahrscheinlich.

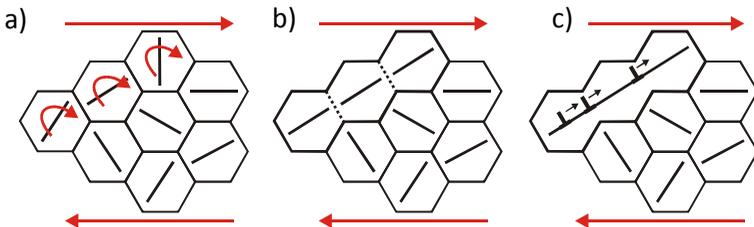


Abb. 2.7: Modell für das Rotieren und Ausrichten von Körnern bei der plastischen Verformung [10].

Ein weiteres Phänomen, das bei der Verformung von  $nc$  Materialien beobachtet wurde, ist inhomogenes Kornwachstum. Die Arbeiten von Gianola et al. [64-67], Rupert et al. [68] und Fan et al. [69] zeigen, dass es sich hierbei um spannungsgetriebenes Kornwachstum handelt. Typisch für dieses Kornwachstum ist, dass einzelne Körner auf Kosten der anderen Körner sehr stark wachsen. Dies führt dazu, dass die Standardabweichung der mittleren Korngröße signifikant zunimmt. Dabei wachsen einzelne Körner so stark, dass in ihnen, nach Überschreiten der kritischen Korngröße, die klassische Versetzungsplastizität Einzug hält [66]. Für diese Art des Kornwachstums wurde der Begriff „coupled motion“ geprägt, da, wie in der Arbeit von Cahn et al. [70] auf Basis von MD-Simulationen gezeigt wurde, Normalbewegungen aufgrund der daraus resultierenden

Scherspannungen zu einer Tangentialbewegung der Korngrenze führen. Um dieses Übersetzungsverhältnis von der Normalbewegung auf die Tangentialbewegung der Korngrenze beschreiben zu können, wurde der geometrische Kopplungsfaktor  $\beta$  eingeführt.

### 2.3 Indentation bei erhöhter Temperatur

Da häufig nur kleine Probenvolumina zur Verfügung standen, ist die Nanoindentation in vielen Studien zur Untersuchung des Verformungsverhaltens nanokristalliner Proben eingesetzt worden. Diese wird klassischerweise bei Raumtemperatur durchgeführt. Um Einflüsse wie die thermische Aktivierung und die Stabilität der Mikrostruktur unter Temperatur untersuchen zu können, wurde dieses Experiment unter erhöhter Temperatur durchgeführt. Die Arbeiten von Schuh et al. [71-73] und Trenkle et al. [74] geben einen Einblick in die Problemstellungen bei der Indentation unter Temperatur. Die Arbeit von Wheeler et al. [75] gibt einen Überblick über die verschiedenen Messaufbauten sowie Mess- und Auswertemethodiken, die während der letzten 20 Jahre entwickelt wurden. Sowohl die kommerziellen Systeme als auch die selbst entwickelten Systeme lassen sich im Wesentlichen in zwei Gruppen einteilen. Indenter bei denen nur die Probe beheizt wird und Indenter bei denen die Probe und die Indenterspitze beheizt werden. Darüber hinaus werden Experimente zum Teil im Vakuum oder unter Formiergasatmosphäre durchgeführt, was insbesondere die Oxidation an der Probenoberfläche reduziert [75].

Maier et al. [76] sowie Wang et al. [77] haben in ihren Arbeiten die mechanischen Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen mittels Indentation untersucht. Der Fokus lag dabei neben den mechanischen Eigenschaften unter Temperatur auf den Verformungsmechanismen und der thermischen Aktivierung. Die hier untersuchten Proben zeigten bei Raumtemperatur kein Kornwachstum. Bei den Untersuchungen konnte mit

zunehmender Temperatur eine steigende Dehnratensensitivität beobachtet werden. Zudem wurde bei den Indentationsexperimenten bei 200°C weniger Pile-up, dafür aber vermehrtes Korngrenzgleiten als bei Raumtemperatur beobachtet [76].

Trelewicz et al. [78] haben an nc NiW-Legierungen mit einer Korngröße zwischen 3 und 80 nm Indentationsexperimente, in einem Temperaturbereich zwischen 23° und 150°C, durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass der Effekt der thermischen Entfestigung für sinkende Korngrößen abnimmt. In Abbildung 2.8 ist in a) das entfestigende Verhalten einer NiW- Legierung, mit einer Korngröße von 18 nm, gezeigt. Es ist zu erkennen, dass bei zunehmender Temperatur für eine gleichbleibende Maximallast eine höhere Eindringtiefe erreicht wird. Bei b) ist dieses Verhalten für verschiedene Korngrößen dargestellt. Dabei kann ein Abnehmen der Steigungen der Härteverläufe bei kleiner werdenden Korngrößen im Diagramm abgelesen werden. Dies zeigt deutlich den Effekt, dass die thermische Entfestigung für kleiner werdende Körner weniger stark ausgeprägt ist.

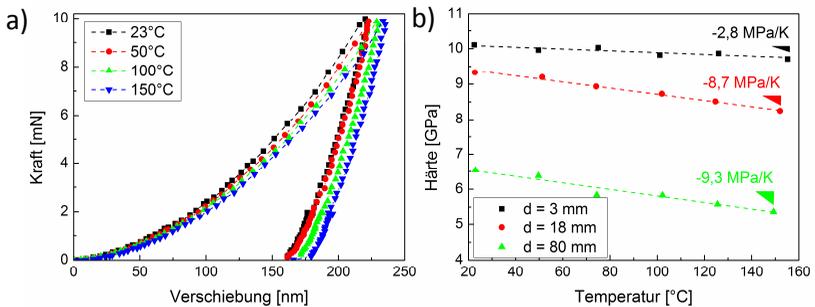


Abb. 2.8: Bei a) sind Kraft-Verschiebungs-Kurven von nc NiW mit einer Korngröße von 18 nm bei verschiedenen Temperaturen dargestellt und bei b) ist die Härte über der Temperatur für drei nc NiW-Legierungen mit unterschiedlichen Korngrößen abgebildet [78].

## 2.4 Offene Fragen und Ziel der Arbeit

Beim Erläutern der verschiedenen Verformungsmechanismen wurde deutlich, dass die klassische Versetzungsbewegung und der damit verbundene Hall-Petch-Effekt ab einer kritischen KorngröÙe seine Dominanz verliert. In Abbildung 2.9 sind die verschiedenen Verformungsmechanismen zusammengefasst und veranschaulicht.

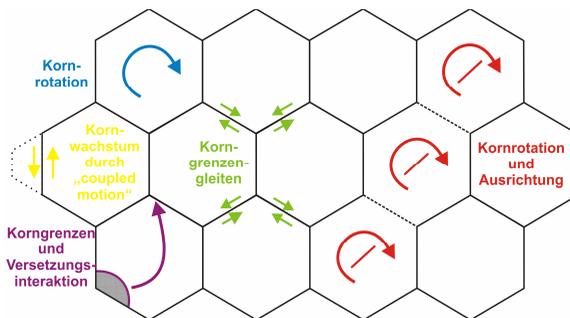


Abb. 2.9: Zusammenfassung und schematische Darstellung der verschiedenen Verformungsmechanismen für nc Metalle.

Die Dehnrage, der Legierungsgehalt sowie die Temperatur beeinflussen die mechanischen Eigenschaften von nc Metallen und somit auch die dominanten Verformungsmechanismen. Weissmüller und Markmann [79] haben auf Basis von Simulationen eine Verformungskarte für Palladium erstellt, welche in Abbildung 2.10 aufgeführt ist. Dabei wird deutlich, dass es nicht nur einen Mechanismus gibt. Selbst im Falle der hier dargestellten Karte, bei der die Temperatur konstant ist und nur reines Pd untersucht wird, sind in Abhängigkeit von der Dehnrage und der KorngröÙe verschiedene Mechanismen dominant. Hierbei wird deutlich, dass bei konstanter KorngröÙe die Dehnrage einen maßgeblichen Einfluss auf den

Verformungsmechanismus hat. Dabei erstreckt sich das Spektrum vom Kriechen bei sehr niedrigen Dehnraten über die Versetzungsbewegung, das Korngrenzgleiten und die Kornrotation bis hin zur Zwillingsbildung. Die rote Markierung beschreibt den Korngrößen- und Dehnratenbereich, der in dieser Arbeit untersucht wurde.

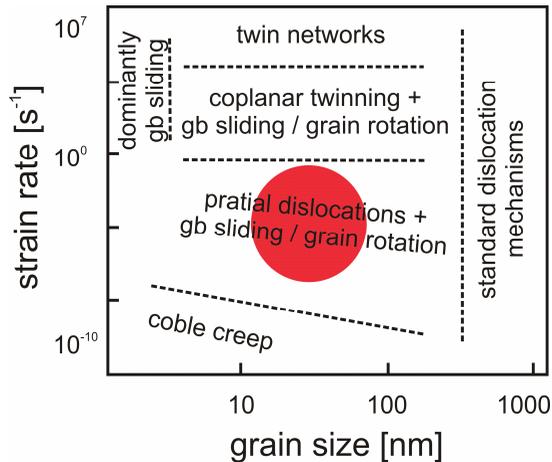


Abb. 2.10: Verformungskarte von Palladium bei einer Temperatur von 300K [79].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nc Pd und PdAu-Legierungen als Modellmaterial untersucht. Obwohl die Existenz verschiedener Verformungsmechanismen mittlerweile akzeptiert ist, ist der Einfluss der Korngröße und der Legierungsgehalte auf die Verformung und Eigenschaften feinkörniger Werkstoffe noch weitgehend ungeklärt.

Deswegen galt es nc PdAu-Legierungen mit unterschiedlichen Au-Konzentrationen, aber einheitlicher Mikrostruktur, herzustellen, um so den Einfluss des Legierungsgehaltes auf die mechanischen Eigenschaften und die Verformungsmechanismen systemtisch untersuchen zu können. Dies

konnte durch die Herstellung der Proben mittels hochfrequentem Magnetron Sputtern realisiert werden. Durch die Wahl von PdAu als Modellsystem wurden Proben ohne Segregationen an den Korngrenzen hergestellt. Eine weitere Frage war, wie sich nc Metalle, die bei Raumtemperatur eine stabile Mikrostruktur und eine geringe Menge an Verunreinigungen aufweisen, bei der Verformung verhalten. Wie wirken sich bei diesen Proben der Legierungsgehalt und die Temperatur auf das mechanische Verhalten und die thermische Aktivierung aus? Neben den mechanischen Eigenschaften galt es auch eine mögliche Änderung deren Mikrostruktur während der Verformung zu untersuchen.

### **3. Experimentelle Details**

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden und die daraus resultierenden experimentellen Details beschrieben. Dabei liegt der Fokus, neben der Herstellung und Charakterisierung von nc PdAu-Schichten, auf den zur Untersuchung dieser Proben angewendeten Verfahren. Hierzu wurden die Nanoindentation bei Raumtemperatur sowie bei geregelter Temperatur und Druckversuche an Mikrosäulen angewandt.

#### **3.1 Herstellung und Charakterisierung der Proben**

In diesem Abschnitt werden die Herstellung der Proben mittels Schichtabscheidung sowie die Bestimmung der Legierungsgehalte mittels EDX beschrieben. Im Anschluss daran werden die Methoden, mit denen die Mikrostruktur der Proben untersucht wurden, vorgestellt.

##### ***3.1.1 Schichtabscheidung und Konzentrationsbestimmung***

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden durch Schichtabscheidung hergestellt. Dies wurde mittels hochfrequentem Magnetron Sputtern realisiert. Hierzu wurden Pd- und Au-Substrat mit einer Reinheit von 99,95% bzw. 99,99% verwendet. Durch das Co-Sputtern, bei dem beide Substrate während des Prozesses rotieren, können homogene Schichten mit gewünschter Konzentration hergestellt werden. Der Konzentrationsgehalt der herzustellenden Schichten wird über die jeweils an dem Substrat angelegten Leistungen eingestellt. Für die reinen Pd-Schichten wurde ein unterbrochener Prozess, wie in [80] beschrieben, verwendet. Bei ihm wird die Sputterquelle immer wieder mit einer Blende verschlossen. Die Zeiten hierfür richten sich nach der Zeit, die für die

Herstellung einer 10 nm dicken Schicht notwendig ist. Hierdurch wird sichergestellt, dass sich die gewünschte Mikrostruktur in Form von möglichst runden Körnern einstellt.

Es wurden zwei Probenchargen, die sich durch ihre Schichtdicke sowie das verwendete Substrat unterscheiden, untersucht. Die Proben der ersten Charge haben Schichtdicken zwischen 800 nm und 1  $\mu\text{m}$  und sind auf einen (100) Si-Wafer gesputtert [80]. Die zweite Charge hat Schichtdicken zwischen 1,3 und 2,0  $\mu\text{m}$  und wurde auf oxidierten (111) Si-Wafern hergestellt. Die Substrate wurden vor dem Sputterprozess für eine Stunde bei 350°C und einem Druck von kleiner  $2 \times 10^{-7}$  mbar ausgeheizt. Das Sputtern selbst wurde dann bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei der Druck in der Sputterkammer für alle Proben immer kleiner  $2 \times 10^{-8}$  mbar gewählt wurde. In Tabelle 3.1 sind die weiteren Parameter für die 1,3 bis 2,0  $\mu\text{m}$  dicken Schichten aufgeführt. Auch sind die an den Sputterquellen angelegten Leistungen, die Sputterzeit sowie der eingestellte Ar-Druck aufgeführt. Für die Herstellung der 800 nm und 1,0  $\mu\text{m}$  dicken Schichten wurden bis auf die Sputterzeiten, welche genau halb so lang waren wie die in der Tabelle aufgeführten, dieselben Parameter verwendet.

Tab. 3.1.: Parameter für das Sputtern der nc PdAu-Schichten. In der Spalte Zeit ist die Sputterzeit für eine Schichtdicke von ca. 2  $\mu\text{m}$  angegeben.

Leistung Pd [W]	Leistung Au[W]	Ar-Druck [mbar]	Zeit [s]
60	0	$5,0 \times 10^{-3}$	200 x 50,38 <sup>*)</sup>
60	10	$5,0 \times 10^{-3}$	6600
60	15	$5,0 \times 10^{-3}$	6182
60	20	$5,0 \times 10^{-3}$	5844
60	30	$5,5 \times 10^{-3}$	5732
60	40	$5,5 \times 10^{-3}$	5200
60	50	$5,5 \times 10^{-3}$	4800
60	60	$5,5 \times 10^{-3}$	4096

<sup>\*)</sup> Die reinen Pd-Proben wurden mittels unterbrochenem Sputterprozess hergestellt.

### 3.1.2 Mikrostruktur

Die Schichtdicke wurde an Querschnitten bestimmt, die mittels fokussiertem Ionenstrahl Mikroskop (FIB) hergestellt wurden. Hierzu wurde das Nova NanoLab 200 (FEI Company, Hillsboro, Oregon, USA) verwendet. In Abbildung 3.1 ist ein solcher Querschnitt einer nc Pd-Au-Legierung, welche auf einen oxidierten Si-Wafer gesputtert wurde, zu sehen. Um bei der Herstellung des Querschnittes die Probenoberfläche zu schützen, wurde an dieser Stelle eine Pt-Schicht mit dem Elektronenstrahl abgeschieden. Danach wurde mit dem Ionenstrahl und der Einstellung „cross section“ mit einem Strom von 5 nA der Probenquerschnitt erzeugt. Im Anschluss daran wurde noch eine „cleaning cross section“ mit einem

Strom des Ionenstrahls von 0.1 nA durchgeführt. Diese Aufnahmen wurden mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) unter einem Kippwinkel von  $52^\circ$  hergestellt.

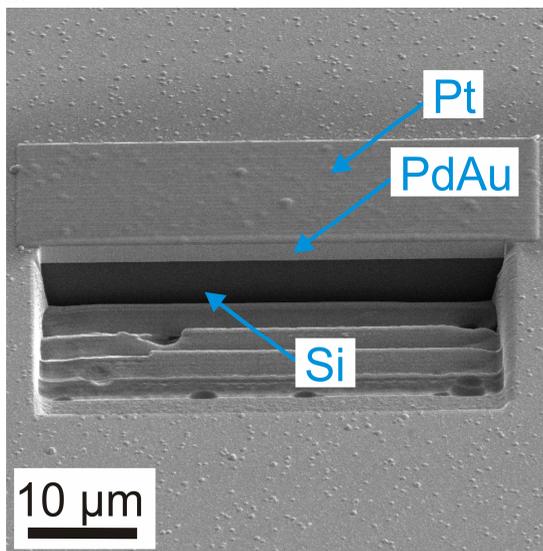


Abb. 3.1: REM-Aufnahme unter einem Kippwinkel von  $52^\circ$ , eines mittels FIB hergestellten Probenquerschnitts einer nc PdAu-Probe mit 12,5 At-% Au, zur Bestimmung der Schichtdicke.

Neben den Schichtdicken geben diese Querschnitte auch Aufschluss über die Struktur der Schichten. Sie geben einen qualitativen Eindruck bezüglich der Korngröße und der Kornform. Für eine quantitative Auswertung dieser Parameter wurden transmissionselektronische Aufnahmen der Probenquerschnitte angefertigt. Für diese Aufnahmen wurden das Tecnai F20 und das Titan 80-300 (FEI Company, Hillsboro, Oregon, USA) verwendet. Die hierzu notwendigen TEM-Lamellen wurden mittels FIB geschnitten und bis zur Elektronentransparenz gedünnt. Dieser Prozess der FIB-Präparation und des Herausnehmens der Proben ist in [81] beschrieben.

An diesen Lamellen wurden dann sowohl Hell- als auch Dunkelfeldbilder aufgenommen. Die Hellfeldaufnahmen vermitteln aufgrund des höheren Auflösungsvermögens, im Vergleich zum REM, einen guten Überblick über die Struktur und die Verteilung der Körner. Das Ausmessen der einzelnen Körner gestaltete sich analog zu den elektronenmikroskopischen Aufnahmen aufgrund des geringen Kontrastes als schwierig. Um dem Abhilfe schaffen zu können, wurden jeweils von der gleichen Position Dunkelfeldaufnahmen, unter verschiedenen Kippwinkeln, aufgenommen. Dies führt dazu, dass die Körner, die in der jeweiligen Kippebene liegen, eindeutig identifiziert werden können. Kombiniert man nun diese Dunkelfeldbilder, kann man die gesamte Kornstruktur der Probe rekonstruieren. Auf Basis dieser Gesamtstruktur wurden die mittleren Korngrößen parallel und senkrecht zum Substrat, mittels des Linienschnittverfahrens [41, 82], bestimmt. Anhand dieser beiden Parameter wurde dann das mittlere Aspektverhältnis errechnet, um so eine Aussage über die Kornform treffen zu können.

Um die Textur der Proben zu bestimmen, wurde mit Unterstützung des Instituts für Nanotechnologie am Karlsruher Institut für Technologie das „Automated Crystal Orientation and Phase Mapping“ (ACOM), an den zuvor beschriebenen TEM-Lamellen, durchgeführt [83]. Hierzu wurde das Tecnai F20 Super Twin (FEI Company, Hillsboro, Oregon, USA) verwendet.

Die Eigenspannungen, der Charge mit den 2  $\mu\text{m}$  dicken Schichten wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Angewandte Materialien am Karlsruher Institut für Technologie mittels Röntgenbeugung (XRD) ermittelt. Hierzu wurde das  $\sin^2\psi$ -Verfahren an einem  $\psi$ -Diffraktometer vom Typ Seifert XRD 3000 PTS verwendet, bei dem der Strahl mit einer Drehanode erzeugt wurde. Dabei erfolgte die Eigenspannungsanalyse an den verschiedenen Proben jeweils an der  $\{311\}$  Gitterebene der Pd-Phase. Bei den Messungen wurde primärseitig eine Doppelochblende mit einem

nominellen Durchmesser von 1 mm eingesetzt. Auf der Sekundärseite wurden die Beugungslinien über einen ortsempfindlichen Detektor (OED) aufgenommen. Die Auswertung der Spannungsanalysen erfolgte unter der Annahme isotropen Materialverhaltens mit den röntgenographischen Werten (Voigtsche Notation)  $\frac{1}{2}s_2^{(311)}$  und  $s_1^{(311)}$  (siehe Anhang A1). Die diffraktionselastischen Konstanten (DEK) wurden unter Verwendung der Einkristallkoeffizienten für Pd, unter Berücksichtigung der Änderung der Gitterkonstanten durch die Au-Beigabe, auf Basis der Modellvorstellung von Kröner berechnet [84]. Das Anpassen der Röntgeninterferenzlinien erfolgte unter Verwendung einer Doppel-Peak Pearson VII-Funktion bei Berücksichtigung des  $K_{\alpha}$ -Doublets zur Separierung des  $K_{\alpha 1}$ -Anteils. Vor der Peak-Anpassung wurden die Messdaten um den Untergrund korrigiert.

## 3.2 Nanoindentation

In diesem Abschnitt wird zuerst kurz auf die Grundlagen der Indentation eingegangen. Im Anschluss daran werden die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Heizvorrichtung und die verwendete Mess- und Auswertemethodik, die angepasst wurde, vorgestellt.

### 3.2.1 Grundlagen

Sowohl für die Indentation der Proben als auch für die Druckversuche an den Mikrosäulen wurde der Nano Indenter XP (MTS, Eden Praire, MN, USA), welcher in [85] detailliert beschrieben wird, verwendet. Bei diesem Messsystem wird ein Prüfkörper in das zu charakterisierende Material eingedrückt. Hierbei werden die Kraft  $P$ , die Eindringtiefe  $h$  und die Zeit  $t$  gemessen. Auf Basis dieser Messgrößen können dann die Härte  $H$  und der Elastizitätsmodul  $E$  bestimmt werden.

Die Auswertung dieser Experimente wurde nach der „Continuous Stiffness Measurement“ (CSM) Methode [86], mit der die Materialparameter kontinuierlich während des Eindringens bestimmt werden können, durchgeführt. Bei ihr wird während der Belastung eine harmonische Kraftamplitude aufgebracht. Über diese Kraft  $P_o$  und die dazugehörige Verschiebung  $h_o$  sowie den Phasenwinkel  $\phi$  zwischen diesen beiden Größen können die Steifigkeit und somit die Materialparameter kontinuierlich bei der Belastung bestimmt werden.

Die Steifigkeit  $S$  aus der Entlastungskurve kann mittels Gleichung 3.1 ermittelt werden.

$$S = \frac{dP}{dh} \quad \text{für} \quad \left. \frac{dP}{dh} \right|_{P=P_{max}} \quad (3.1)$$

Die Härte  $H$  lässt sich über die Gleichung 3.2 bestimmen, wobei hier  $A$  für die Kontaktfläche steht. Diese lässt sich aus der Geometrie des Eindringkörpers und der Verschiebung  $h$  berechnen.

$$H = \frac{P}{A} \quad (3.2)$$

Der reduzierte Elastizitätsmodul  $E_{red}$  besteht aus der Reihenschaltung des Elastizitätsmoduls  $E$  des zu messenden Materials und des Elastizitätsmoduls des Spitzenmaterials  $E_i$  sowie den Querkontraktionszahlen  $\nu$  und  $\nu_i$  der Probe und der Spitze. Der reduzierte Elastizitätsmodul kann über die Gleichung 3.3 ermittelt werden. Mit der Gleichung 3.4 kann damit der Elastizitätsmodul  $E$  der zu untersuchenden Probe bestimmt werden.

$$E_{red} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{E_{red}} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu^2}{E} \quad (3.4)$$

Die Kontaktfläche  $A$  kann, wie in [87] beschrieben, über die Gleichung 3.5 angenähert werden.

$$A = C_0 h^2 + C_1 h + C_2 h^{1/2} + C_3 h^{1/4} \quad (3.5)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Ausnahme der Mikrodruckversuche ausschließlich Berkovichspitzen aus Diamant und Saphir verwendet. Bei ihnen handelt es sich um dreiseitige Pyramiden. Durch die Verwendung selbstähnlicher Spitzen kann die Dehnrate  $\dot{h}/h$  während der Indentation konstant gehalten werden. Für diese gilt der in Gleichung 3.6 beschriebene Zusammenhang [88] für die Dehnrate  $\dot{h}/h$  und Lastrate  $\dot{P}/P$ .

$$\frac{\dot{h}}{h} = 2 \frac{\dot{P}}{P} \quad (3.6)$$

### ***3.2.2 Temperaturabhängige Indentation***

Um mittels des Nano Indenter XP temperaturabhängige Indentationsexperimente durchführen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein entsprechender Versuchsaufbau entwickelt und die Test- und Auswertemethodik modifiziert. Nach der Beschreibung des Designs und der Funktion des Heiztisches, wird dann die Charakterisierung und Validierung und abschließend die angepasste Test- und Auswertemethodik beschrieben.

Die wichtigste Anforderung an das Design des Heiztisches ist es, die thermische Ausdehnung in Richtung der Indenterbewegung zu minimieren. Des Weiteren musste der Heizaufbau dieselbe Dimension wie der Standardprobenhalter aufweisen. Da es, wie in [22, 23] beschrieben, für nc Metalle schon bei Raumtemperatur zu Kornwachstum kommen kann, jedoch trotzdem ein möglichst breiter Temperaturbereich abgedeckt werden sollte, musste der Heiztisch sowohl über eine Heiz- als auch eine Kühlfunktion, mit Regelbarkeit der Temperatur, verfügen.

Die Heizvorrichtung wurde als eigenständiger Probenhalter ausgeführt, welcher anstatt des Standardprobenhalters eingesetzt werden kann. Dabei wurden die bereits bekannten Aufbauten [73] als Ideengeber verwendet. Um die geforderte Heiz- und Kühlfunktion sicherzustellen, wurde ein

zweistufiges Peltier Element der Firma QUICK-OHM ausgewählt. Die technischen Daten sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Tab. 3.2: Technische Daten des für den Heiztisch verwendeten Peltier Elements von Quick-Ohm.

Bezeichnung	U <sub>max</sub> [V]	Q <sub>cmax</sub> [W]	I <sub>max</sub> [A]	DT <sub>max</sub> [K]	Abmessungen [mm]
2QC-127-31-5.0M	15,5	17,0	5,0	95	40 x 40

In Abbildung 3.2 sind eine Schnittdarstellung des entwickelten Designs sowie die Schemazeichnung des gesamten Aufbaus dargestellt. Um die Eigenschaften eines Peltier Elements nutzen zu können, ist neben dem Probenhalter a) auf der Oberseite und auf der Unterseite des Peltier Elements eine Kühlung notwendig. Diese ist bei diesem Design über eine Wasserkühlung realisiert. Hierzu wurde ein Wasserkühlkörper b) für Computerprozessoren der Firma Aquacomputer verwendet. Der Passivkühlkörper c), die Pumpe d) sowie der Ausgleichsbehälter e) sind ebenfalls von Aquacomputer und befinden sich außerhalb der Indenterbox. Durch die Zwischenschaltung des Ausgleichsbehälters, von dem aus das Kühlwasser nur aufgrund seiner potentiellen Energie durch den Kühlkörper fließt, werden die Vibrationen der Pumpe entkoppelt. Die geforderte Regelung der Temperatur des Probenhalters wurde mittels eines (f) PID-Reglers realisiert. Dies wurde mit dem Programm LabVIEW von National Instruments umgesetzt. Die hierzu notwendige Temperaturmessung wurde mit einem (g) Pt100 Thermowiderstand durchgeführt.

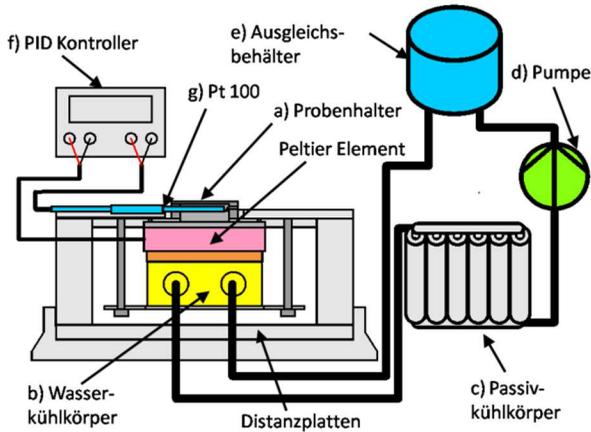


Abb. 3.2: Schnittdarstellung des Designs für den Heiz- bzw. Kühltisch sowie die Schemazeichnung des gesamten Aufbaus.

Da die thermische Ausdehnung der Komponenten Probenhalter, Peltier Element und Kühlkörper unvermeidlich ist, wurde konstruktiv sichergestellt, dass sich die Probenoberfläche immer auf derselben Höhe befindet. Hierfür wurde die Oberseite des Probenhalters als fester Bezugspunkt gewählt. Der gesamte Heiz- bzw. Kühlblock wurde von unten mit einer Feder gegen den ortsfesten Rahmen gespannt. Damit in diesen Rahmen möglichst keine Wärme des Heiz- bzw. Kühlblockes eingeleitet wird, wurde dazwischen eine thermische Isolierung angebracht. Der Probenhalter wurde zweiteilig ausgeführt. Im unteren Teil befindet sich der Pt100 Thermowiderstand für die Temperaturmessung. Der obere Teil nimmt die zu charakterisierende Probe auf und wird mittels der drei Schrauben über eine Nut im unteren Teil auf diesen gepresst. Die geforderte Höhenverstellung zwischen Probenoberfläche und Indenter Spitze wurde über austauschbare Distanzplatten erreicht.

Bei der technischen Validierung des Heizaufbaus lag das Hauptaugenmerk auf der Charakterisierung des Temperaturgradienten, der sich zwischen der

Probenoberfläche und dem für die Temperaturregelung verwendeten Pt100-Temperaturwiderstand einstellt. Zur Verifizierung dieses Temperaturgradienten wurde eine Referenzmessung mit einer Dauer von ca. 50 Stunden durchgeführt. Hierzu wurde auf der Probenoberfläche ein zusätzlicher Pt100-Temperaturwiderstand mit Kieselzement befestigt. Zusätzlich wurde bei dieser Messung ein Datalogger in der geschlossenen Indenterbox angebracht, mit dem parallel die Temperatur, die relative Luftfeuchtigkeit sowie der Taupunkt aufgezeichnet wurden. Für diese Validierung wurde eine Probe mit einer Schichtdicke von  $2\ \mu\text{m}$  verwendet, welche auch für die temperaturabhängigen Indentationsexperimente verwendet wurde. In Abbildung 3.3 sind die Ergebnisse des schrittweisen Aufheizens bis zur maximal möglichen Temperatur sowie des anschließenden Kühlvorgangs zusammengefasst. Dabei ist mit schwarz die Temperatur im Probenhalter, mit rot die auf der Probenoberfläche, mit grün die in der Indenterbox und mit blau die Temperatur des Taupunktes dargestellt. Die relative Luftfeuchte ist dabei in magenta dargestellt.

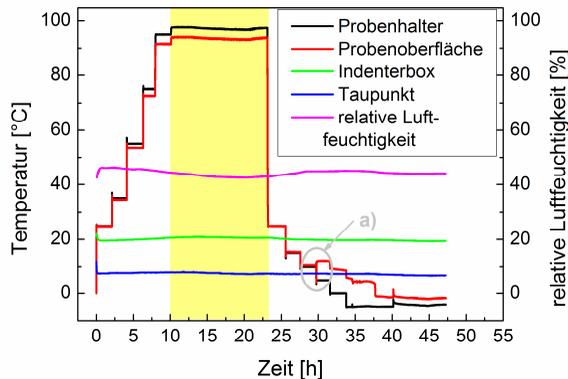


Abb. 3.3: Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsverlauf der Referenzmessung zwischen den Temperaturen am Probenhalter, an der Probenoberfläche und in der Indenterbox.

Während der ersten 10 Stunden wurde die Temperatur stufenweise bis zu einer Temperatur von 95°C erhöht. Im Anschluss daran wurde dann zwischen 10 und 23 Stunden (gelber Bereich) nicht auf eine Temperatur geregelt, sondern am Peltier Element die maximale Leistung angelegt. Während dieses Prozesses war der Temperaturverlauf an der Probenoberfläche und am Probenhalter nicht konstant, da diese Messung über Nacht durchgeführt wurde und währenddessen die Umgebungstemperatur und somit die Kühlwassertemperatur leicht abgesunken sind. Nach 23 Stunden wurde die Probe dann gekühlt. Hierbei zeigte sich, dass die Temperatur an der Probenoberfläche der Probenhaltertemperatur bis zu einer Temperatur von unter 10°C folgt. An diesem Punkt a) kommt es dann zu einem Anstieg der Temperatur an der Probenoberfläche. An dieser Stelle wurde die Temperatur des Taupunktes unterschritten, wodurch sich Flüssigkeit gebildet hat, die zum Abplatzen des Zements am Temperaturfühler auf der Probenoberfläche führte. Eine Charakterisierung des Temperaturverlaufes unterhalb des Taupunktes ist nicht notwendig, da bei Indentationsexperimenten keine Flüssigkeit auf der Probenoberfläche sein darf.

Für die Messungen bei geregelter Temperatur musste die Methodik modifiziert werden. Die wesentliche Frage ist, wie während der Messung und der Auswertung mit dem Einfluss der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen, aufgrund der eingebrachten thermischen Energie, umzugehen ist. In den hier aufgeführten Arbeiten [73, 74, 78, 89-91] ist gezeigt, welchen Einfluss diese thermische Ausdehnung hat und wie damit umgegangen werden kann. Dabei versuchen alle das thermische Ungleichgewicht möglichst weit zu reduzieren. Dies wurde beispielsweise dadurch realisiert, dass sowohl die Probe als auch die Indenterspitze beheizt wurden und die Umgebung mittels Hitzeschutzschildern abgeschirmt wurde. Zudem wurden Versuche im Vakuum oder unter Schutzgas zur Reduktion der Oxidation durchgeführt. Bei dem

vorgestellten Aufbau wird nur die Probe geheizt bzw. gekühlt. Um trotzdem zu verhindern, dass während des Indentationsexperiments thermische Energie über die Probenspitze abfließt, wurden isolierte Diamantspitzen (Synton-MDP, Nidau, Schweiz) verwendet. Bei diesen Spitzen ist zwischen der eigentlichen Diamantspitze und dem Schaft eine Isolationssicht eingebracht. Hierdurch ist sichergestellt, dass die Spitze bei Kontakt mit der Probe möglichst schnell die Probentemperatur annimmt und behält. Um sicherzustellen, dass die Messspitze die gleiche Temperatur wie die Probe annimmt, wurde die Testroutine angepasst. Hierbei wird aufgrund der Temperaturunterschiede zuerst eine Messung der thermischen Ausdehnung des Lastrahmens neben der eigentlichen Messstelle durchgeführt. Im Anschluss daran wird die Spitze zur Messstelle verfahren und eine weitere Messung der thermischen Ausdehnung vorgenommen, bevor dann die eigentliche Messung beginnt.

Die Analyse der Messdaten wird auf Basis der Annahme des konstanten Elastizitätsmoduls durchgeführt [92-95]. Hierbei wird vorausgesetzt, dass die zu untersuchenden Proben bei Raumtemperatur sowie über den gesamten untersuchten Temperaturbereich einen konstanten Elastizitätsmodul aufweisen. Für die Auswertung wurde für jede Probe im gesamten untersuchten Dehnratenbereich der Elastizitätsmodul bei Raumtemperatur unter Verwendung der CSM-Methode ermittelt. Auf Basis dieser Werte wurde dann unter der Annahme des konstanten Elastizitätsmoduls die Härte  $H$  bestimmt. Hierzu ist neben den Gleichungen 3.2 und 3.4 die Steifigkeit  $S$ , welche sich, wie in Gleichung 3.7 beschrieben, berechnen lässt, notwendig.

$$S = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} E_{red} \sqrt{A} \quad (3.7)$$

Mit diesen Beziehungen lässt sich die Härte  $H$  in Abhängigkeit des reduzierten Elastizitätsmoduls  $E_{red}$ , der Last  $P$  sowie der Steifigkeit  $S$  nach Gleichung 3.8 bestimmen.

$$H = \frac{4\beta^2}{\pi} E_{red} \frac{P}{S^2} \quad (3.8)$$

### **3.3 Mikrodruckversuch**

In diesem Bereich werden die Mikrodruckversuche an nc PdAu-Legierungen vorgestellt. Diese Art von Experimenten wurde ursprünglich von M. D. Uchic et al. [96] eingeführt. Sie eignen sich gut um kleine Probenvolumen und Größeneffekte zu untersuchen [97]. Aufgrund dieser Eignung ist diese Methode sehr weit verbreitet und hat zu einer Vielzahl von Veröffentlichungen geführt. Im Zuge dessen hat sich eine große Anzahl von Verfahren zur Herstellung der Säulen etabliert [98]. Diese Säulen werden dann mittels Indenter verformt. Hierzu wird typischerweise ein Stempel verwendet. Wie in [87, 96, 98, 99] beschrieben, kann auf Basis dieses Experiments die technische Spannungs-Dehnungskurve sowie der Elastizitätsmodul bestimmt werden. Wird dieses Experiment in situ in einem Mikroskop durchgeführt, kann man zusätzlich die wahre Spannungs-Dehnungskurve ermitteln [100]. Im Folgenden werden nun die Herstellung der Säulen, das Experiment selbst sowie die Analyse beschrieben.

#### ***3.3.1 Präparation und Geometrie***

Sämtliche für diese Arbeit hergestellten Proben wurden mittels FIB (Nova NanoLab 200, FEI Company, Hillsboro, Oregon, USA) präpariert. Die Säulen wurden in zwei Stufen geschnitten. Zuerst wurde ein Vorschnitt mit einem Strahlstrom von 5 nA durchgeführt. Bei diesem wird, wie in Abbildung 3.4 (a) zu sehen, ein Kreisring in das Material geschnitten. Dieser ist notwendig, da später um die eigentliche Säule genügend Platz sein muss, damit die Indenterspitze nicht mit der umliegenden Probenoberfläche kollidiert. Ausgehend davon wurde dann, wie in Abbildung 3.4 (b) veranschaulicht, im Feinschnitt mit einem Strahlstrom von 0,1 nA die eigentliche Säule präpariert. Dies wird mit einer möglichst

geringen Stromstärke und der sogenannten „single pass“ Einstellung [101] durchgeführt. Bei ihr wird der Ionenstrahl spiralförmig von außen nach innen geführt. Dabei ist die Vorschubgeschwindigkeit so gewählt, dass die gewünschte Schnitttiefe bei einmaligem Durchlaufen dieser Spirale erreicht wird. In Tabelle 3.3 sind die für beide Schnitte verwendeten Parameter des Ionenstrahls aufgeführt.

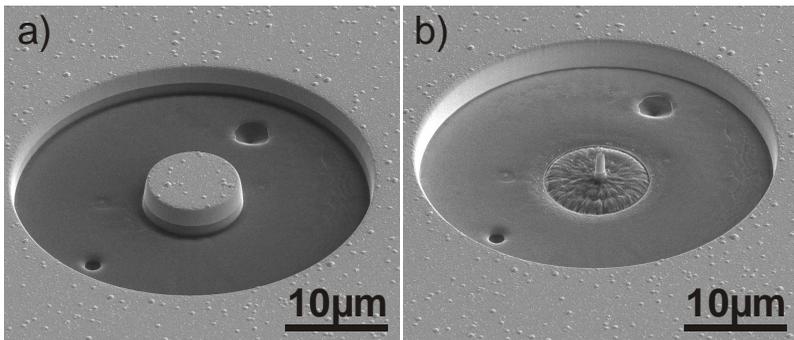


Abb. 3.4: Schrittweiser Ablauf der Präparation von Säulen mittels FIB. In a) ist der Vorschnitt und in b) der finale Feinschnitt zur eigentlichen Säule abgebildet. REM-Aufnahme unter einem Kippwinkel von  $52^\circ$ .

Tab. 3.3.: Schnittparameter des Ionenstrahls zum Präparieren der Säulen.

	Vorschnitt	Feinschnitt
Strom	5 nA	0,1 nA
Außendurchmesser	35 $\mu\text{m}$	10,55 $\mu\text{m}$
Innendurchmesser	10 $\mu\text{m}$	0,9 $\mu\text{m}$
Verweildauer	1 $\mu\text{s}$	2 ms

Diese Präparationsmethode führt zu Säulen mit Kegelwinkeln und nicht zu zylindrischen Säulen. Typische Kegelwinkel für auf diesem Wege erzeugte

Säulen sind kleiner als  $5^\circ$ . In Abbildung 3.5 ist eine REM-Aufnahme einer fertig präparierten Säule unter einem Kippwinkel von  $52^\circ$  gezeigt. In der Abbildung sind die Säulenhöhe  $H_m$  sowie der obere  $D_o$ , der mittlere  $D_m$  und der untere Durchmesser  $D_u$  eingezeichnet. Die Säule ist durch die gesputterte Schicht bis ins Substrat geschnitten. Dieser Übergang ist mit  $D_u$  gekennzeichnet. Hierdurch befindet sich ein eindeutig definiertes Probenvolumen des zu untersuchenden Materials auf einem signifikant steiferen Substrat. Durch den eindeutig zuweisbaren Übergang zwischen Schicht und Substrat ist die Höhe  $H_m$  des zu untersuchenden Probenvolumens eindeutig definiert. Sie liegt für die zu untersuchenden Säulen zwischen  $1,3$  und  $2 \mu\text{m}$ . Der mittlere Säulendurchmesser  $D_m$  ist als Durchmesser der Säule bei  $H_m/2$  festgelegt und liegt bei ca.  $500 \text{ nm}$ . Über den Quotienten von  $H_m$  durch  $D_m$  ist das Aspektverhältnis der Säulen definiert. Im Rahmen dieser Arbeit war es das Ziel Säulen mit einem Aspektverhältnis zwischen  $1,5$  und  $2$  herzustellen.

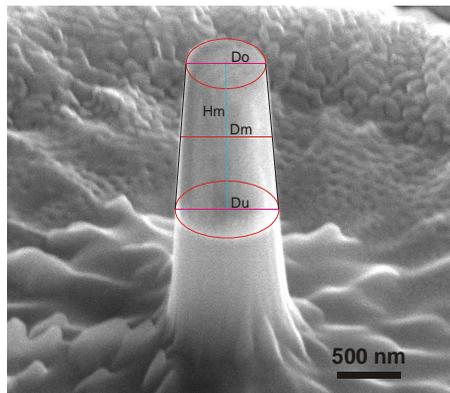


Abb. 3.5: REM-Aufnahme einer mittels FIB präparierten Säule unter einem Kippwinkel von  $52^\circ$ , mit den für die geometrische Beschreibung notwendigen Parametern.

Der Kegelwinkel entsteht aufgrund der Intensitätsverteilung des Ionenstrahls über dessen Durchmesser und ist über die Beziehung von Gleichung 3.9 festgelegt.

$$\tan(\text{Kegelwinkel}) = \frac{\frac{D_u - D_o}{2}}{H_m} \quad (3.9)$$

### 3.3.2 Test- und Auswerteroutine

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Säulen wurden mit dem Nano Indenter XP unter Verwendung eines Stempels verformt. Hierzu wurde ein Stempel mit einem Durchmesser von 5  $\mu\text{m}$  benutzt. Die einzelnen Mikrodruckversuche wurden immer mit einer konstanten Verschiebungsgeschwindigkeit durchgeführt. Der untersuchte Verformungsgeschwindigkeitsbereich lag zwischen 1 und 10 nm/s, was in etwa einem Dehnratenbereich von 0,01 bis 0,1  $\text{s}^{-1}$  entspricht.

Die Druckversuche bestanden, wie in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt, aus mehreren Be- und Entlastungszyklen. Zuerst wurde bis zu einer Verschiebung von 50 nm belastet. Danach wurde entlastet und bis zu einer Verschiebung von 200 nm belastet, bevor nochmals entlastet und bis zur maximalen Verschiebung von 400 nm belastet und entlastet wurde.

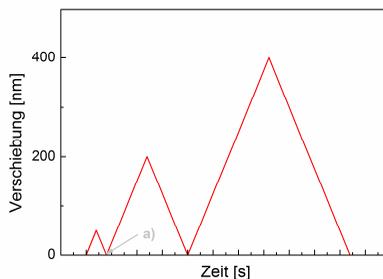


Abb. 3.6: Schematische Darstellung des Verschiebungs-Zeit-Verlaufes der Mikrodruckversuche.

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden aus den Kraft-Verschiebungs-Kurven des Druckversuches die Spannungs-Dehnungs-Diagramme bestimmt. Um dies durchführen zu können, musste der Zeitpunkt des Kontaktes des Stempels mit der Probenoberfläche definiert werden. Dieser wurde, wie in Abbildung 3.6 mit a) gekennzeichnet, für den Beginn der zweiten Belastung festgelegt. Darauf basierend wurden die technischen Spannungs-Dehnungs-Kurven mittels der Gleichungen 3.10 und 3.11 bestimmt. Hierbei steht  $A_D$  für die Fläche des Probenquerschnittes und  $P_D$  für die wirkende Kraft.

$$\sigma_t = \frac{P_D}{A_D} \quad (3.10)$$

$$\varepsilon_t = \frac{\Delta h}{h} 100\% \quad (3.11)$$

Neben den technischen Spannungs-Dehnungs-Kurven wurden unter Annahme der Formeln 3.12 und 3.13 [102] die wahren Spannungs-Dehnungs-Kurven abgeschätzt.

$$\sigma_w = \sigma_t(1 - \varepsilon_t) \quad (3.12)$$

$$\varepsilon_w = \ln(1 + \varepsilon_t) \quad (3.13)$$

Neben den mechanischen Eigenschaften wurde auch die lokale Gestaltänderung der Säulen aufgrund der plastischen Dehnungen analysiert. Dies wurde auf Basis von TEM-Lamellen der verformten Säulen durchgeführt. Setzt man für die plastische Verformung die hierfür übliche Volumenkonstanz voraus, können auf Basis der Annahme einer rotationssymmetrischen Probengeometrie mit den Gleichungen 3.14 und 3.15 die Dehnungen parallel und senkrecht zum Substrat bestimmt werden.

$$\varepsilon_p = \frac{e_t - e_t'}{e_i} 100\% \quad (3.14)$$

$$\varepsilon_s = \frac{f_t - f_t'}{f_i} 100\% \quad (3.15)$$

Mit diesen Annahmen wurden die unverformten Säulen, wie in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt, in zehn Teile mit gleicher Höhe unterteilt. Für

den Schnitt durch die verformte Säule wurde angenommen, dass die einzelnen Abschnitte mit der Form eines Trapezes beschrieben werden können. Nun wurden die Höhen  $f'$  der verformten Säule auf Grundlage von bekannten Durchmessern und unter der Voraussetzung gleicher Flächen des Probenquerschnittes bestimmt. Dies ist unter der Bedingung des konstanten Volumens der unverformten und verformten Probe, wie in Gleichung 3.16 beschrieben, zulässig.

$$e^2 f = e'^2 f' \quad (3.16)$$

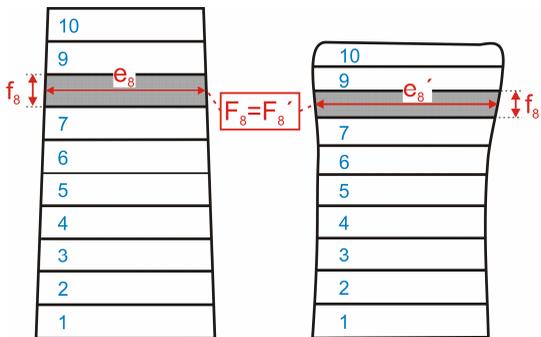


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der Unterteilung einer unverformten und verformten Säule zur Bestimmung der Dehnungen in den einzelnen Bereichen.

## **4. Ergebnisse**

Dieses Kapitel ist in fünf Bereiche gegliedert. Es werden die Ergebnisse der Probencharakterisierung, des Einflusses der Legierungsanteile sowie der Temperatur auf die mechanischen Eigenschaften, das Spannungs-Dehnungs-Verhalten und die mikrostrukturellen Veränderungen vorgestellt.

### **4.1 Probencharakterisierung**

In Tabelle 4.1 sind die mittels EDX bestimmten Legierungsgehalte sowie die Eigenspannungen, die mittels XRD und dem  $\sin^2\psi$ -Verfahren an einem  $\psi$ -Diffraktometer bestimmt wurden, aufgelistet. Zusätzlich sind noch die Schichtdicken der jeweiligen nc PdAu-Proben aufgeführt. Diese wurden, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, an Probenquerschnitten, die mittels FIB erzeugt wurden, ermittelt. Bei a) ist die Probe mit einem heraus präparierten Querschnitt, sowie dem zum Schutz der Probenoberfläche abgeschiedenen Platin zu sehen. Die Vergrößerung des Probenquerschnittes sowie die Messstrecke für die Schichtdicke sind bei b) abgebildet.

Tab. 4.1: Pd- und Au-Konzentrationsgehalt, Eigenspannungen sowie Schichtdicken der nc PdAu-Proben. Herstellung<sup>1</sup> und Charakterisierung<sup>2</sup>.

		Pd [At-%]	Au [At-%]	Eigenspannung [MPa]	Schichtdicke [μm]
Probenset 1	Pd 60W	100	0	340	0,901
	PdAu 6010W	93,5	6,5	164	0,923
	PdAu 6015W	90,0	10,0	214	0,902
	PdAu 6020W	83,5	16,5	73	0,895
	PdAu 6060W	47,0	53,0	41	0,842
	PdAu 4060W	26,0	74,0	34	0,839
Probenset 2	Pd 60W	100	0	320	1,83
	PdAu 6010W	93,5	6,5	175	1,33
	PdAu 6015W	87,5	12,5	207	1,42
	PdAu 6020W	80,4	19,6	9 <sup>*)</sup>	1,44
	PdAu 6030W	71,0	29,0	65	1,86
	PdAu 6040W	63,5	36,5	90	1,89
	PdAu 6050W	56,1	43,9	39	1,93
	PdAu 6060W	51,2	48,8	37	1,98
*) Die Eigenspannung dieser Probe ist deutlich niedriger und entsprach nicht den Erwartungen.					

<sup>1</sup> Herstellung und Charakterisierung des Probensets 1 durch Anna Castrup INT, KIT.

<sup>2</sup> Bestimmung der Eigenspannungen am Probenset 2 durch Jens Gibmeier IAM, KIT.

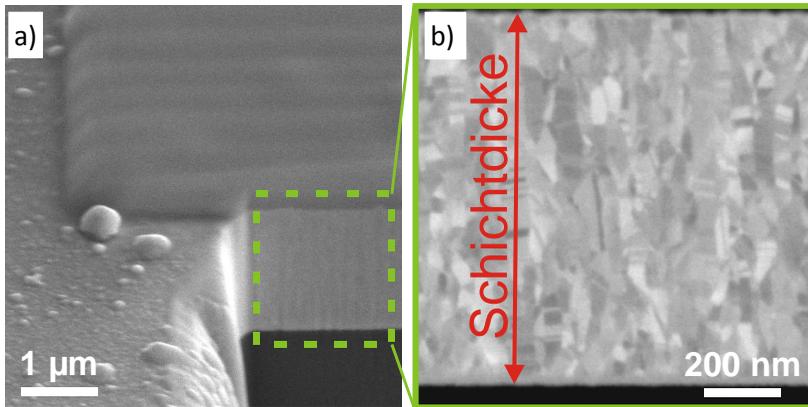


Abb. 4.1: REM Aufnahme eines präparierten Probenquerschnittes unter einem Kippwinkel von  $52^\circ$ . a) zeigt einen Überblick des mittels FIB präparierten Querschnittes. Bei b) ist die Messstrecke für die Bestimmung der Schichtdicke eingezeichnet.

Die Abbildung 4.2 zeigt TEM-Aufnahmen von zwei nc PdAu-Legierungen mit einer Au-Konzentration von 12,5 At-% 1) und 29 At-% 2). Dabei sind diese beiden Bildreihen nach demselben Muster aufgebaut. Es wurde bei allen Abbildungen einer Probe immer die gleiche Position, nur unter verschiedenen Bedingungen, aufgenommen. Mit a) ist jeweils die Hellfeldaufnahme und mit b) bis e) sind die Dunkelfeldaufnahmen, welche unter verschiedenen Kippwinkeln erzeugt wurden, gekennzeichnet.

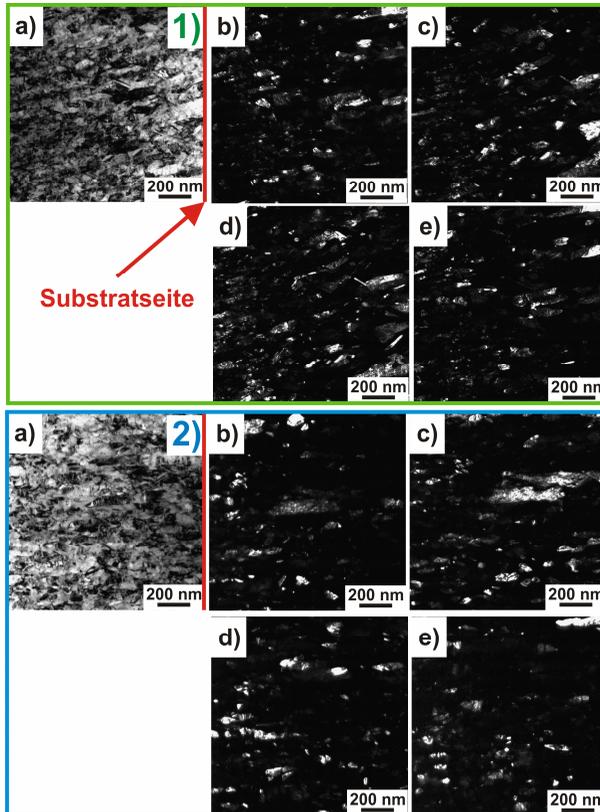


Abb. 4.2: TEM-Untersuchungen<sup>3</sup> zur Bestimmung der Korngröße und Kornform der 1) 12,5At-% und der 2) 29 At-% PdAu-Probe.

Bei der Auswertung der Korngröße und Kornform wurde das Linienschnittverfahren senkrecht und parallel zur Probenoberfläche angewandt. Hierbei zeigte sich, dass die Körner eine kolumnare Form aufweisen. Um die Form quantitativ beschreiben zu können, wurde das Aspektverhältnis aus dem Quotienten der mittleren Korngröße senkrecht

<sup>3</sup> TEM-Aufnahmen durch LEM, KIT.

und parallel zum Substrat gebildet. Abbildung 4.3 zeigt in Form von Histogrammen die Verteilung der Korngrößen in die jeweilige Richtung. Dabei ist analog zu Abbildung 4.3 die Probe mit 12,5 At-% Au mit 1) und die mit 29 At-% Au mit 2) gekennzeichnet. Bei a) befinden sich jeweils die Ergebnisse der Korngrößen senkrecht zum Substrat und bei b) die Ergebnisse der Korngrößen parallel zum Substrat.

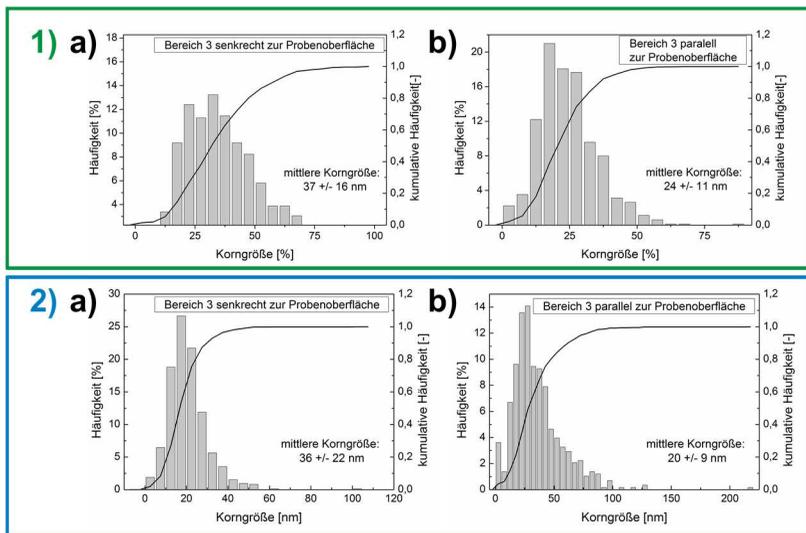


Abb. 4.3: Histogramme der mittels Linienschnittverfahren ermittelten Verteilung der Korngrößen senkrecht und parallel zum Substrat für die Proben mit 12,5 At-% 1) und 29 At-% 2).

Tabelle 4.2 zeigt die Ergebnisse für die jeweils mittleren Korngrößen  $d$  sowie das daraus resultierende Aspektverhältnis. Es zeigte sich, dass bei zunehmender Au-Konzentration die Aspektverhältnisse und somit die säulenförmige Ausbildung der Körner zunimmt.

Tab. 4.2: Median der Korngrößen senkrecht  $d_s$  und parallel  $d_p$  zum Substrat sowie das resultierende Aspektverhältnis.

	$d_s$ [nm]	$d_p$ [nm]	Aspekt- verhältnis [-]
$\text{Pd}_{87,5}\text{Au}_{12,5}$	34	23	1,5
$\text{Pd}_{71}\text{Au}_{29}$	33	18	1,8

## 4.2 Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften

Der Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften wurde am Probenst 1, welches ungefähr eine Schichtdicke von  $1\ \mu\text{m}$  aufweist, untersucht. Abbildung 4.4 zeigt die typischen Kraft-Verschiebungs-Kurven, die an der Pd-Referenzprobe bestimmt wurden. Bei der Pd-Referenzprobe handelt es sich um eine massive Pd-Probe mit einer mittleren Korngröße von  $1,5\ \mu\text{m}$ . Bei ihr kann mit zunehmender Dehnrates nur ein sehr leichter Anstieg der benötigten Kraft zum Erreichen der jeweiligen Eindringtiefe beobachtet werden.

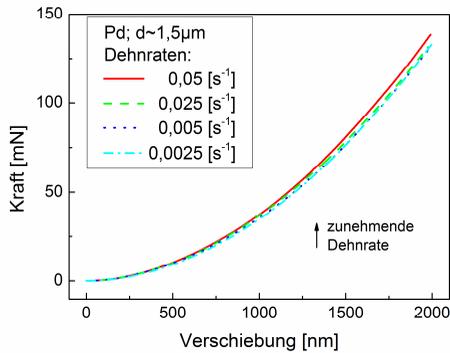


Abb. 4.4: Kraft-Verschiebungs-Kurven der Pd-Referenzprobe mit einer mittleren Korngröße von  $1,5 \mu\text{m}$  für verschiedene Dehnraten  $\dot{h}/h$ .

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, können damit die Härte sowie der Elastizitätsmodul des untersuchten Materials bestimmt werden. In Abbildung 4.5 wird jeweils eine typische Kurve der Härte und des Elastizitätsmoduls, in Abhängigkeit der Verschiebung für eine Dehnrates von  $0,025 \text{ s}^{-1}$ , gezeigt. Für die Untersuchungen an der Pd-Referenzprobe wurde die Spitzenkalibrierung für Eindringtiefen von größer als  $500 \text{ nm}$  durchgeführt. Somit ist sichergestellt, dass die Oberflächengüte der Probe keinen Einfluss auf das Messergebnis hat. Hierbei zeigt sich, dass die Härte und der Elastizitätsmodul über eine Verschiebung von  $500 \text{ nm}$  einen nahezu konstanten Verlauf haben. Die leichte Abnahme der Kurven für höhere Eindringtiefen ist auf den „Indentation-Size Effekt“ [103] zurückzuführen.

## 4.2 Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften

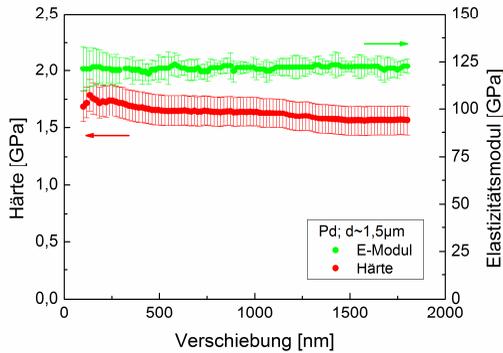


Abb. 4.5: Verlauf der Härte und des Elastizitätsmoduls in Abhängigkeit der Verschiebung der Pd-Referenzprobe bei einer Dehnrates  $\dot{h}/h$  von  $0,025 \text{ s}^{-1}$ . Die Mittelwerte wurden jeweils aus 10 Messungen in einem Intervall von 20 nm bestimmt. Als Fehlerbalken sind die Standardabweichungen dargestellt.

In Abbildung 4.6 ist die Härte für verschiedene Dehnraten gezeigt. Sie wurde in einem Bereich zwischen 500 bis 1000 nm über 10 Messkurven gemittelt. Der Fehlerbalken repräsentiert dabei die dazugehörige Standardabweichung. Die Dehnratensensitivität wurde dabei nach Gleichung 2.2 bestimmt und ist in Abbildung 4.6 als Inset eingefügt. Für die Pd-Referenzprobe ergibt sich eine Dehnratensensitivität  $m$  von 0,01.

## 4.2 Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften

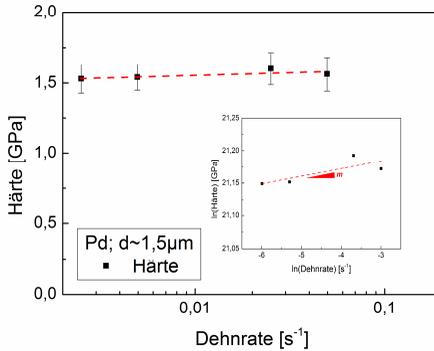


Abb. 4.6: Härte als Funktion der Dehnrate der Pd-Referenzprobe. Die Dehnratesensitivität wurde nach Gleichung 2.2 bestimmt, siehe Inset.

In Abbildung 4.7 sind die typischen Kraft-Verschiebungs-Kurven der nc PdAu-Legierung mit 6,5 At-% Au für Dehnraten zwischen 0,005 und 0,25 s<sup>-1</sup> dargestellt. Hierbei ist ersichtlich, dass die aufzubringende Kraft zum Erreichen der gewünschten Verschiebung mit zunehmender Dehnrate deutlich zunimmt.

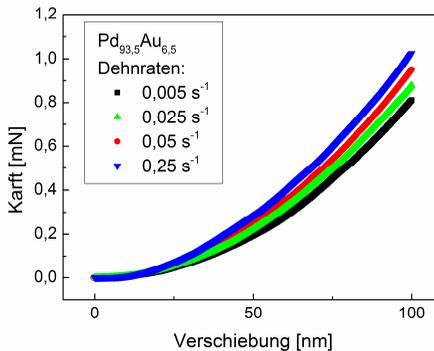


Abb. 4.7: Typische Kraft-Verschiebungs-Kurven der Belastungsphase von nc PdAu-Proben mit 6,5 At-% Au für verschiedene Dehnraten  $\dot{h}/h$ .

#### 4.2 Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften

Die Abbildung 4.8 zeigt bei a) den typischen Verlauf der Härte über der Eindringtiefe und bei b) den typischen Verlauf des Elastizitätsmoduls der nc PdAu-Probe mit 6,5 At-% Au. Hierbei ist erkennbar, dass die Härte signifikant dehnratenabhängig ist. Zwischen 70 und 90 nm stellt sich ein plateauförmiger Verlauf ein. Für Eindringtiefen größer als 100 nm würde das Substrat das Ergebnis beeinflussen. Für Eindringtiefen kleiner als 60 nm können Effekte wie Regelgeschwindigkeit und die Rauheit der Probe die Ergebnisse beeinflussen. Der Einfluss der Regelgeschwindigkeit ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Hier sind die vorgegebenen Lastraten  $\dot{P}/P$  sowie die tatsächliche Lastrate in Abhängigkeit der Verschiebung dargestellt. Dabei zeigt sich, dass je nach gewünschten Lastraten  $\dot{P}/P$  eine Verschiebung von rund 70 nm benötigt wird, bevor diese erreicht werden. Aufgrund dessen wurde die Härte für alle weiteren Betrachtungen der PdAu-Legierungen mit einer Schichtdicke von ungefähr 1  $\mu\text{m}$ , im Bereich zwischen 70 und 90 nm (gelbe Markierung), gewählt. Im Gegensatz zur Härte ist für den Elastizitätsmodul in diesem Bereich keine Dehnratenabhängigkeit beobachtbar.

## 4.2 Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften

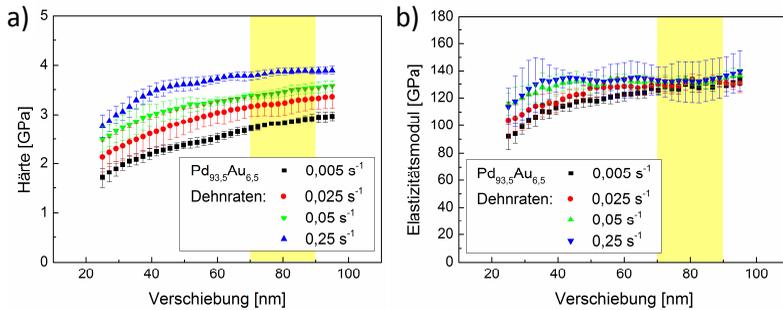


Abb. 4.8: a) zeigt die Härte in Abhängigkeit von der Verschiebung und b) zeigt den Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Verschiebung der nc PdAu-Probe mit 6,5 At-% Au für verschiedene Dehnraten  $\dot{h}/h$ . Die Mittelwerte wurden jeweils aus 10 Messungen in einem Intervall von 2,5 nm bestimmt. Als Fehlerbalken sind die Standardabweichungen dargestellt.

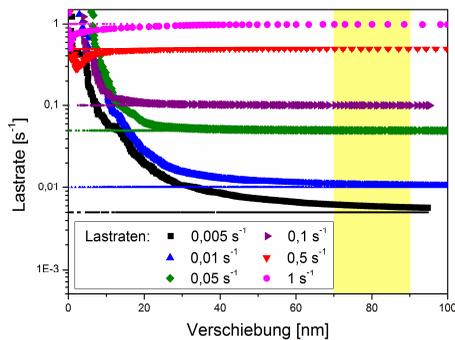


Abb. 4.9: Die vorgegebenen sowie die tatsächlichen Lastraten  $\dot{P}/P$  in Abhängigkeit der Verschiebung für die Indentationsexperimente mit dem Nanoindenter XP.

## 4.2 Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften

Bei den in Abbildung 4.8 gezeigten Kurven handelt es sich um die Daten der nc PdAu-Probe mit 6,5 At-% Au. Wie bei der Charakterisierung der Proben gezeigt wurde, wurden im Rahmen dieser Arbeit nc PdAu-Proben mit Au-Konzentrationen zwischen 0 und 74 At-% Au untersucht. Diese weisen alle ein qualitativ vergleichbares Verhalten auf, weshalb nur die Probe mit 6,5 At-% Au exemplarisch gezeigt wurde.

In Abbildung 4.10 sind die typischen Kraft-Verschiebungs-Kurven der Belastungsphase von sechs nc PdAu-Legierungen mit unterschiedlicher Au-Konzentration bei einer Dehnrade von  $0,025 \text{ s}^{-1}$  dargestellt. Dabei handelt es sich bei der in schwarz dargestellten Kurve um eine reine Pd-Probe. Bei ihr ist die niedrigste Kraft zum Erreichen der jeweiligen Eindringtiefe notwendig. Bei der roten bis türkisen Kurve handelt es sich um die entsprechenden nc PdAu-Legierungen mit verschiedenen Au-Konzentrationen.

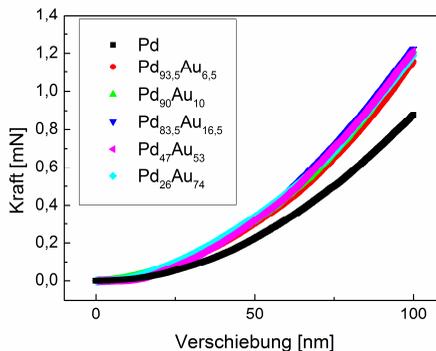


Abb. 4.10: Typische Kraft-Verschiebungs-Kurven der Belastungsphase von nc PdAu-Legierungen mit Au-Konzentrationen zwischen 0 und 74 At-%

Au bei einer Dehnrade  $\dot{h}/h$  von  $0,025 \text{ s}^{-1}$ .

Die Abbildung 4.11. zeigt bei a) die Elastizitätsmodule und bei b) die Härte werte als Funktion der Dehnrade der nc PdAu-Legierungen mit einer

Au-Konzentration zwischen 0 und 74 At-% Au sowie die Pd-Referenzprobe mit einer mittleren Korngröße von 1,5  $\mu\text{m}$ . Die farbliche Codierung ist analog zur Abbildung 4.10. Es sind jeweils die Mittelwerte aus zehn Messwerten sowie die dazugehörigen Standardabweichungen dargestellt. Ausgewertet wurde auch hier in dem Bereich zwischen 70 und 90 nm. Für die Elastizitätsmodule zeigte sich, dass zwischen der reinen mc und der nc Pd-Probe sowie den nc PdAu-Legierungen mit niedriger Au-Konzentration ( $\leq 16,5$  At-% Au) kein messbarer Unterschied des Elastizitätsmoduls zu beobachten ist. Für die Proben mit einer Au-Konzentration von mehr als 50 At-% ist ein deutlicher Anstieg des Elastizitätsmoduls zu erkennen. Für die Härteverläufe kann zwischen der Pd-Referenzprobe mit einer mittleren Korngröße von 1,5  $\mu\text{m}$  und der nc Pd-Probe ein deutlicher Zuwachs der Härte beobachtet werden. Für sämtliche dargestellten nc PdAu-Legierungen ist eine signifikante Dehnratenabhängigkeit der Härte erkennbar. Des Weiteren führt bei den nc PdAu-Legierungen das Zulegen von Au zu einer Steigerung der Härte. Die Zunahme der Härte mit steigender Dehnraten ist für alle hier gezeigten nc PdAu-Proben nicht signifikant unterschiedlich ausgeprägt.

## 4.2 Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften

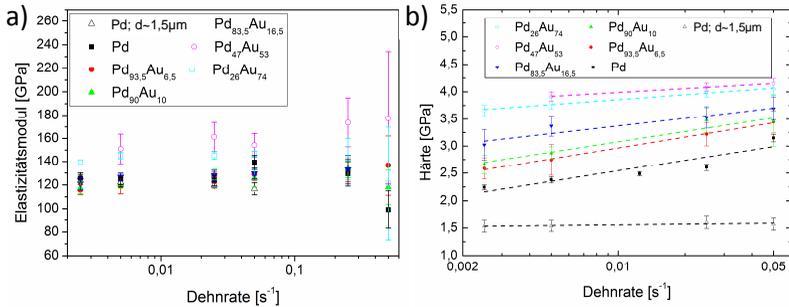


Abb. 4.11: a) zeigt die Elastizitätsmodule und b) die Härtewerte als Funktion der Dehnrates  $\dot{h}/h$  der nc PdAu-Legierungen mit einer Au-Konzentration zwischen 0 und 74 At-% Au sowie die Pd-Referenzprobe mit einer mittleren Korngröße von 1,5  $\mu$ m.

### 4.3 Untersuchung des Temperatureinflusses auf die mechanischen Eigenschaften

Der Einfluss der Temperatur und der thermischen Aktivierung wurde am Probenstet 2 untersucht. Hier wurden an den nc PdAu-Proben mit 0 At-%, 12,5 At-% sowie 29 At-% Au Referenzmessungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die typischen Kraft-Verschiebungs-Kurven der nc PdAu-Probe mit 12,5 At-% Au sind für Dehnrates im Bereich zwischen 0,0025 s<sup>-1</sup> und 0,25 s<sup>-1</sup> in Abbildung 4.12 dargestellt. Hierbei zeigte sich, dass mit zunehmender Dehnrates die zum Erreichen der Verschiebung notwendige Kraft ansteigt.

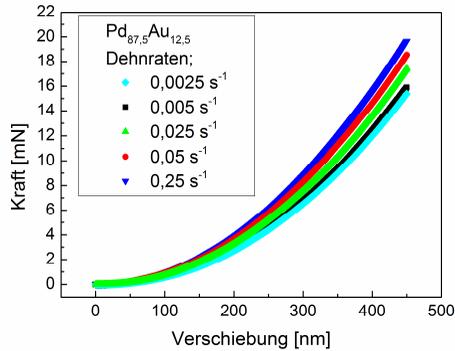


Abb. 4.12: Typische Kraft-Verschiebungs-Kurven der Belastung der nc PdAu-Probe mit 12,5 At-% Au für verschiedene Dehnraten  $\dot{h}/h$ .

Die Abbildung 4.13 zeigt bei a) die typischen Verläufe der Härte über der Verschiebung und bei b) die typischen Verläufe des Elastizitätsmoduls der nc PdAu- Probe mit einer Au-Konzentration von 12,5 At-% Au. Die Härte wurde für die Proben des zweiten Probensets immer im Bereich zwischen 160 und 180 nm ausgewertet. Dabei ist eine deutliche Zunahme der Härte für höhere Dehnraten zu beobachten. Für den Elastizitätsmodul ist keine Dehnratenabhängigkeit sichtbar. Hier liegen die Unterschiede im Bereich des Fehlerbalkens der Standardabweichung.

### 4.3 Untersuchung des Temperatureinflusses auf die mechanischen Eigenschaften

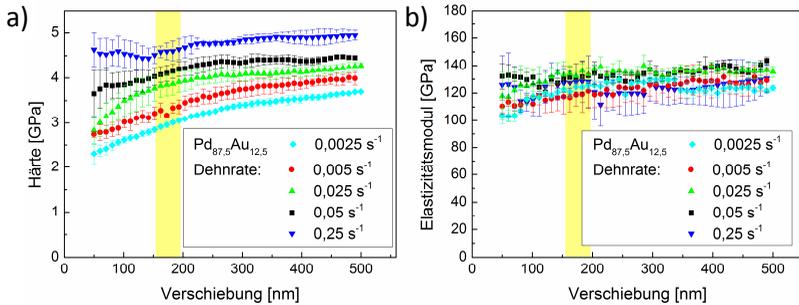


Abb. 4.13: a) zeigt die Härte und b) den Elastizitätsmodul als Funktion der Verschiebung der nc PdAu-Probe mit 12,5 At-% Au für verschiedene Dehnraten  $\dot{h}/h$ . Es wurde immer über 5 Kurven in einem Intervall von 5 nm gemittelt. Die Standardabweichung ist als Fehlerbalken dargestellt.

Die typischen Kraft-Verschiebungs-Kurven der nc PdAu-Proben mit einer Au-Konzentration zwischen 0 At-% und 29 At-% Au sind in Abbildung 4.14 für eine Dehnrade von 0.025 s<sup>-1</sup> gezeigt. Hierbei ist ein signifikanter Anstieg der Kraft bei zunehmender Au-Konzentration erkennbar.

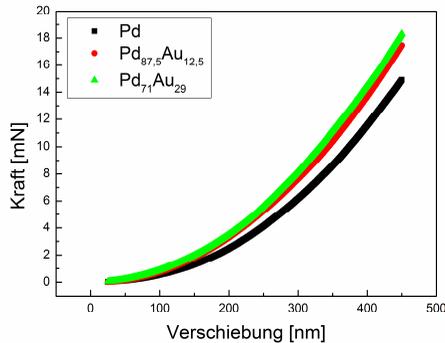


Abb. 4.14: Typische Kraft-Verschiebungs-Kurven der Belastung von nc PdAu-Legierungen mit einer Au-Konzentration zwischen 0 At-% und 29 At-% Au bei einer Dehnrade  $\dot{h}/h$  von  $0,025 \text{ s}^{-1}$ .

In Abbildung 4.15 a) ist die Härte als Funktion der Dehnrade und bei b) der Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Dehnrade für die nc PdAu-Legierungen mit Au-Konzentrationen im Bereich zwischen 0 At-% Au und 29 At-% Au sowie die Pd-Referenzprobe mit einer mittleren Korngröße von  $1,5 \mu\text{m}$  dargestellt. Dabei werden immer der Mittelwert von zehn Messkurven sowie die entsprechende Standardabweichung gezeigt. Für die nc Pd-Probe ist im Vergleich zur Pd-Referenzprobe ein deutlicher Anstieg der Härte sichtbar. Durch das Zulegieren von Au ist ebenfalls ein Anstieg der Härte beobachtbar. Die nc PdAu-Legierungen mit einer Au-Konzentration zwischen 0 At-% und 29 At-% Au zeigen eine Zunahme der Härte für höhere Dehnraten. Für den Elastizitätsmodul lässt sich keine Abhängigkeit der Dehnrade beobachten.

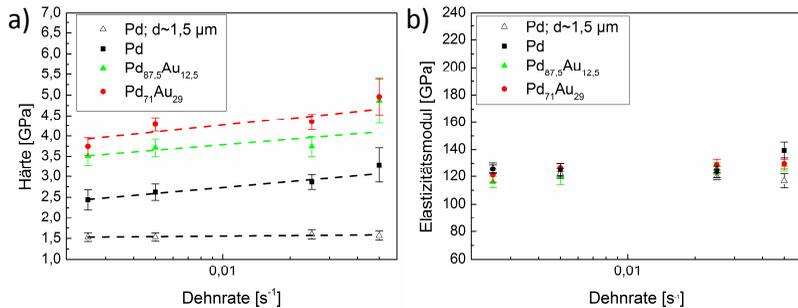


Abb. 4.15: a) stellt die Härte als Funktion der Dehnrate und b) den Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Dehnrate  $\dot{h}/h$  für die nc PdAu-Legierungen mit Au-Konzentrationen im Bereich zwischen 0 At-% Au und 29 At-% Au sowie die Pd-Referenzprobe mit einer mittleren Korngröße von 1,5 μm dar.

Die Abbildung 4.16 zeigt bei a) die typischen Kraft-Verschiebungs-Kurven für Temperaturen zwischen 15° und 103°C und bei b) die Härte über der Temperatur der Pd-Referenzprobe mit einer mittleren Korngröße von 1,5 μm. Bei beiden Diagrammen wurde eine Dehnrate von 0,25 s<sup>-1</sup> verwendet. Die Bestimmung der Eindringtiefe bzw. Verschiebung aus der Kontakttiefe wurde analog zur Arbeit von Maier [104] durchgeführt. Hierbei zeigt sich bei a), dass bei zunehmender Temperatur die Kraft, die zum Erreichen der Eindringtiefe notwendig ist, abnimmt. Bei b) sind jeweils die Mittelwerte aus fünf Messkurven und die dazugehörigen Standardabweichungen dargestellt. Die Härtewerte wurden dabei unter der Annahme eines konstanten Elastizitätsmoduls berechnet. Hierbei kann eine signifikante Abnahme der Härte mit zunehmender Temperatur beobachtet werden.

### 4.3 Untersuchung des Temperatureinflusses auf die mechanischen Eigenschaften

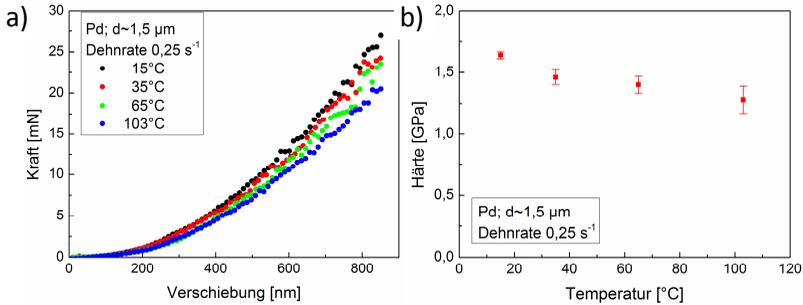


Abb. 4.16: a) stellt die typischen Kraft-Verschiebungs-Kurven für Temperaturen zwischen 15° und 103°C und b) die Härte über der Temperatur der Pd-Referenzprobe mit einer mittleren Korngröße von 1,5 $\mu\text{m}$  bei einer Dehnrade  $\dot{h}/h$  von 0,25 s<sup>-1</sup> dar.

In Abbildung 4.17 sind bei a) die typischen Kraft-Verschiebungs-Kurven für Temperaturen zwischen 18° und 93°C und bei b) die Härte in Abhängigkeit der Temperatur der nc PdAu-Legierung mit 12,5 At-% Au bei einer Dehnrade von 0,25 s<sup>-1</sup> dargestellt. Hierbei zeigt sich bei a) der gleiche Effekt wie bei der Pd-Referenzprobe. Die aufzubringende Kraft nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Für b) kann eine signifikante Abnahme der Härte, deren Mittelwert und Standardabweichung aus 5 Messkurven bestimmt wurde, bei sinkender Temperatur beobachtet werden.

### 4.3 Untersuchung des Temperatureinflusses auf die mechanischen Eigenschaften

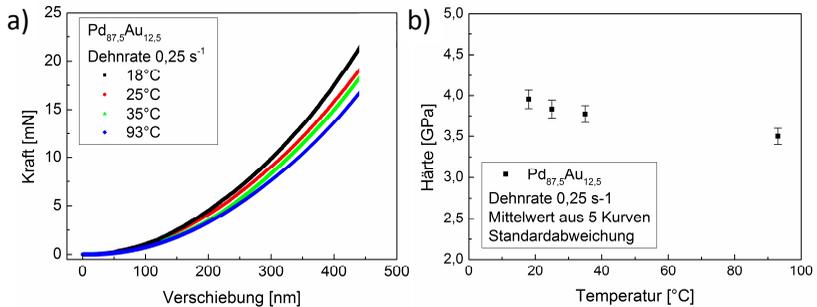


Abb. 4.17: a) zeigt die Mittelwerte aus 5 Kraft-Verschiebungskurven für Temperaturen zwischen 18° und 93°C und b) die Härte in Abhängigkeit der Temperatur der nc PdAu-Legierung mit 12,5 At-% Au bei einer Dehnrade  $\dot{h}/h$  von 0,25 s<sup>-1</sup>.

Die Härte über der Dehnrade im Temperaturbereich zwischen 18° und 93°C für die Probe mit 12,5 At-% Au ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Hier sind ebenfalls die Mittelwerte aus 5 Messkurven und der dazugehörigen Standardabweichung eingezeichnet.

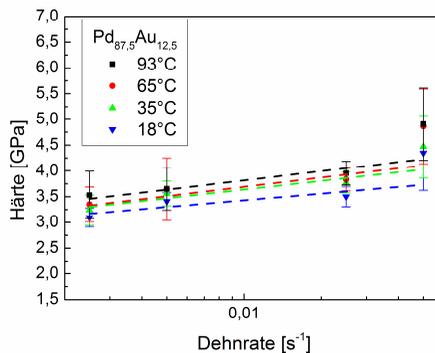


Abb. 4.18: Härte als Funktion der Dehnrade  $\dot{h}/h$  in Abhängigkeit von der Temperatur für die nc PdAu-Legierung mit 12,5 At-% Au.

### 4.3 Untersuchung des Temperatureinflusses auf die mechanischen Eigenschaften

In Abbildung 4.19 ist die Härte als Funktion der Dehnrates in Abhängigkeit der Temperatur für nc PdAu-Legierungen zwischen 0 At-% und 29 At-% Au eingezeichnet. Hierbei zeigt sich, dass die Härte mit zunehmender Au-Konzentration zunimmt.

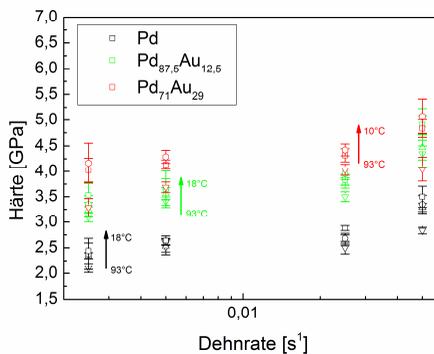


Abb. 4.19: Härte als Funktion der Dehnrates  $\dot{h}/h$  in Abhängigkeit von der Temperatur für nc PdAu-Legierungen zwischen 0 At-% und 29 At-% Au.

### 4.4 Untersuchung des Spannung-Dehnungs-Verhaltens

Sämtliche Druckversuche an Säulen wurden an Proben aus dem Probenstet 2 durchgeführt. Die aus den Druckversuchen resultierenden typischen Kraft-Verschiebungs-Kurven sind in Abbildung 4.20 für nc PdAu-Legierungen mit Au-Konzentrationen im Bereich zwischen 6,5 At-% und 43,9 At-% Au für die Verformungsgeschwindigkeiten 1 nm/s und 5 nm/s dargestellt. Dies entspricht einem Dehnratesbereich zwischen 0,1 und 0,01  $s^{-1}$ . Hierbei zeigt sich für alle Proben, dass mit zunehmender Verformungsgeschwindigkeit die aufzubringende Kraft zum Erreichen der gewünschten Verschiebung zunimmt. Neben dem Einfluss der Verformungsgeschwindigkeit, wird auch der Einfluss des Legierungsgehaltes sichtbar. Es ist erkennbar, dass mit zunehmender Au-

Konzentration die aufzubringende Kraft zum Erreichen der gewünschten Verschiebung ansteigt. Die typischen Spannungs-Dehnungs-Kurven der nc PdAu-Legierungen mit einer Au-Konzentration zwischen 6,5 At-% und 43,9 At-% Au sind für die verschiedenen Verformungsgeschwindigkeiten in Abbildung 4.21 dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass mit zunehmender Verformungsgeschwindigkeit die sich bei gleicher Dehnung einstellende Spannung zunimmt. Zusätzlich kann eine zunehmende Spannung, bei 5% plastischer Dehnung, für steigende Au-Konzentrationen beobachtet werden.

#### 4.4 Untersuchung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens

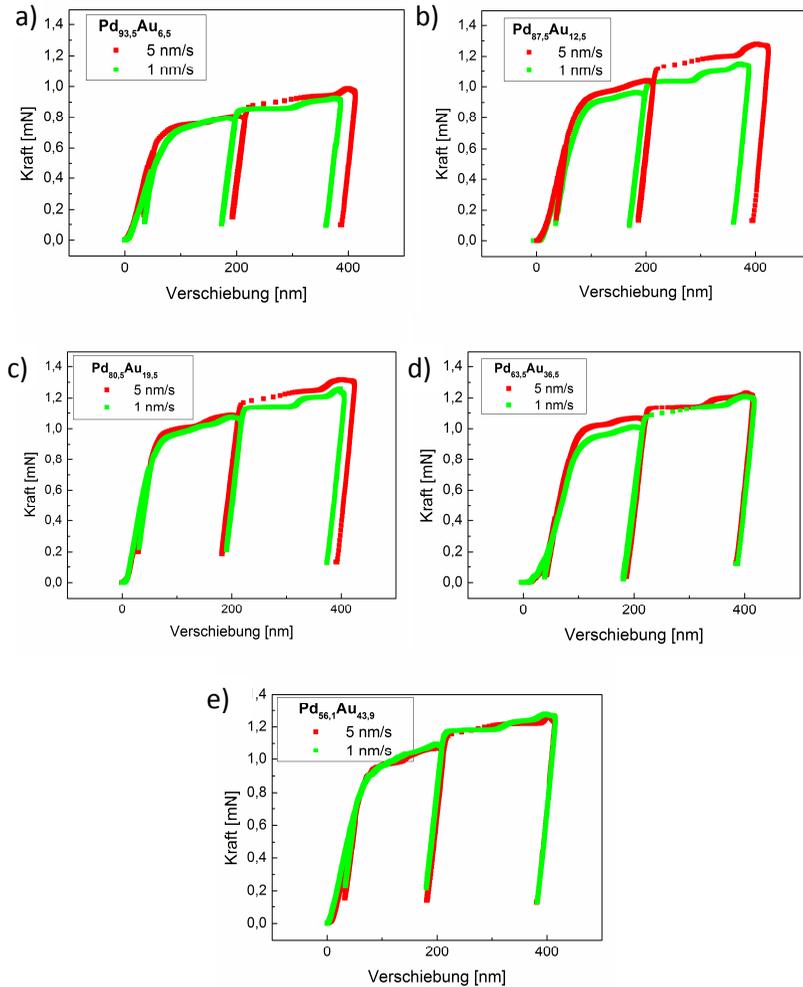


Abb. 4.20: Typische Kraft-Verschiebungs-Kurven von Mikrodruckversuchen von nc PdAu-Legierungen mit einer Au-Konzentration zwischen 6,5 At-% und 43,9 At-% Au für verschiedene Verformungsgeschwindigkeiten.

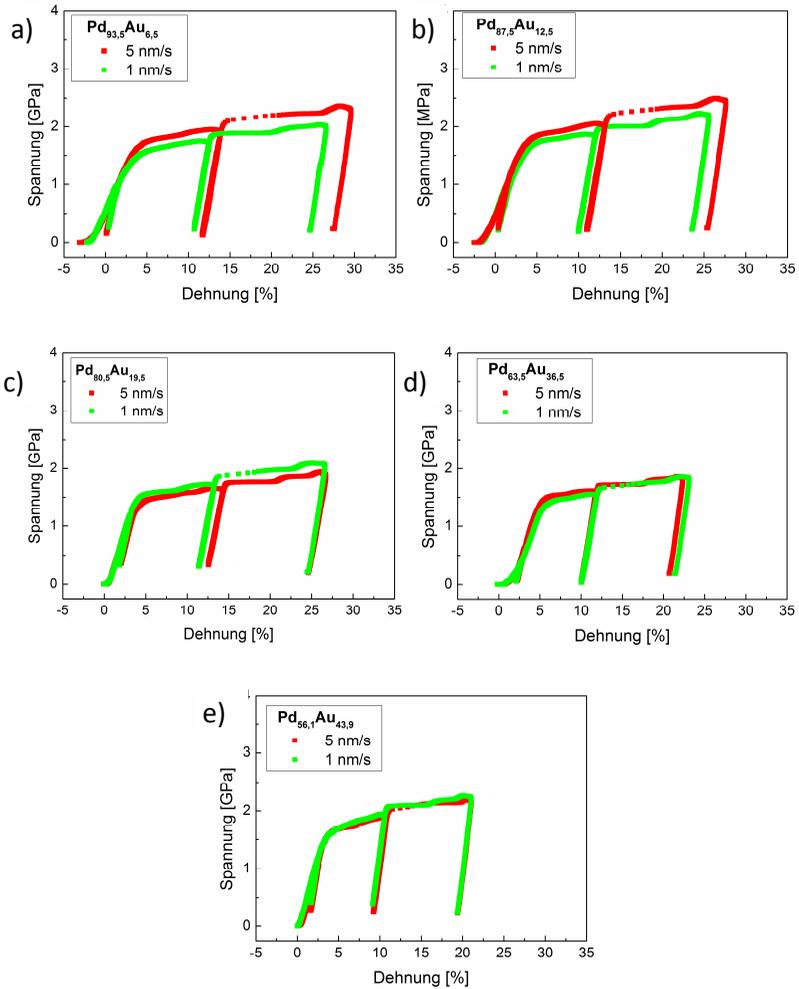


Abb. 4.21: Typische technische Spannungs-Dehnungs-Kurven von Mikrodruckversuchen von nc PdAu-Legierungen mit einer Au-Konzentration zwischen 6,5 At-% und 43,9 At-% Au für verschiedene Verformungsgeschwindigkeiten.

#### 4.4 Untersuchung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens

Um die Dehnratenabhängigkeit der Mikrodruckversuche bestimmen zu können, wurden die wahre Spannung bei 5% plastischer Dehnung sowie die Dehnraten zu diesem Zeitpunkt bestimmt. Diese Ergebnisse der nc PdAu-Legierungen mit einer Au Konzentration zwischen 6,5 At-% und 43,9 At-% Au, sind in Abbildung 4.22 zusammengefasst.

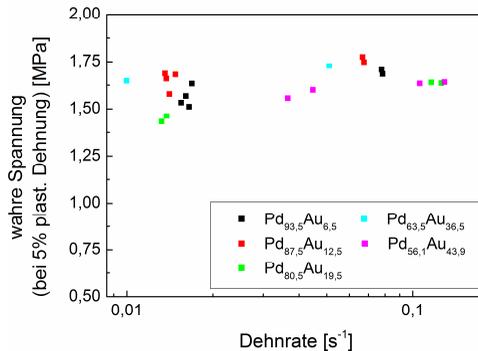


Abb. 4.22: Wahre Spannungen bei 5% plastischer Dehnung in Abhängigkeit der Dehnraten für nc PdAu-Legierungen zwischen 6,5 At-% und 43,9 At-% Au.

Es kann für alle Proben eine Zunahme der wahren Spannung bei 5% plastischer Dehnung für steigende Dehnraten beobachtet werden. Mit Ausnahme der beiden nc PdAu-Legierungen mit 19,5 At-% und 43,9 At-% Au ist für einen zunehmenden Legierungsgehalt auch eine Zunahme der wahren Spannung bei 5% plastischer Dehnung zu erkennen. Diese beiden Proben weisen, wie in Tabelle 4.1 gezeigt, niedrigere Eigenspannungen auf. Dies zeigt, dass diese beiden Proben andere Eigenschaften haben, welche bei der Verformung zu niedrigeren Spannungen führen.

## 4.5 Mikrostrukturelle Veränderungen

Im Inset von Abbildung 4.22 ist die Position des mit FIB präparierten Probenquerschnittes durch den nach der Indentation zurückbleibenden Eindruck gezeigt. In der Abbildung 4.23 ist die TEM-Aufnahme einer mittels Ionenstrahl präparierten TEM-Lamelle, dargestellt. Bei dieser Probe handelt es sich um eine nc PdAu-Legierung mit einer Au-Konzentration von 12,5 At-% Au, die bei einer Temperatur von 93 °C indentiert wurde.

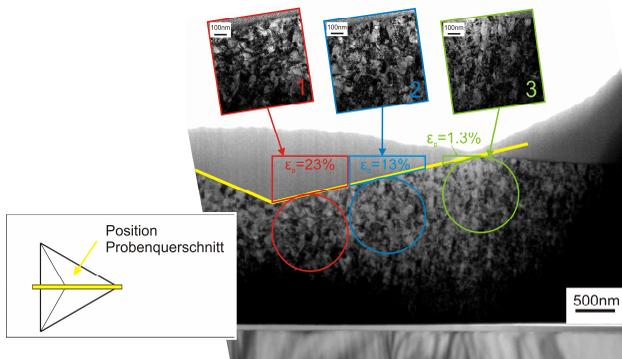


Abb. 4.23: TEM-Aufnahme<sup>4</sup> einer mittels Ionenstrahl präparierten TEM-Lamelle einer nc PdAu-Legierung mit einer Au-Konzentration von 12,5 At-%, die bei einer Temperatur von 93 °C indentiert wurde.

Die gelbe Markierung stellt die Indenterspitze dar. Aufgrund der Spitzengeometrie entstehen unterschiedlich stark plastisch verformte Bereiche. Für die Untersuchung der Mikrostruktur wurden die drei eingezeichneten Bereiche betrachtet. Die plastische Dehnung in Richtung der Indenterachse nimmt vom Rand des Indents zum Zentrum hin zu. Die mittlere Korngröße wurde für alle drei Bereiche parallel und senkrecht zur Probenoberfläche bestimmt. Die Ergebnisse sind in Form von

<sup>4</sup> TEM-Aufnahme von Xuemer Luo, SYNL.

Histogrammen in Abbildung 4.24 dargestellt. Dabei ist der Bereich 1 mit a) bis b), der Bereich 2 mit c) bis d) und der Bereich 3 mit e) bis f) gekennzeichnet. Die daraus resultierenden Werte für die mittlere Korngröße sowie die daraus bestimmten Aspektverhältnisse und die resultierenden plastischen Dehnungen sind in Tabelle 4.3 gegenübergestellt.

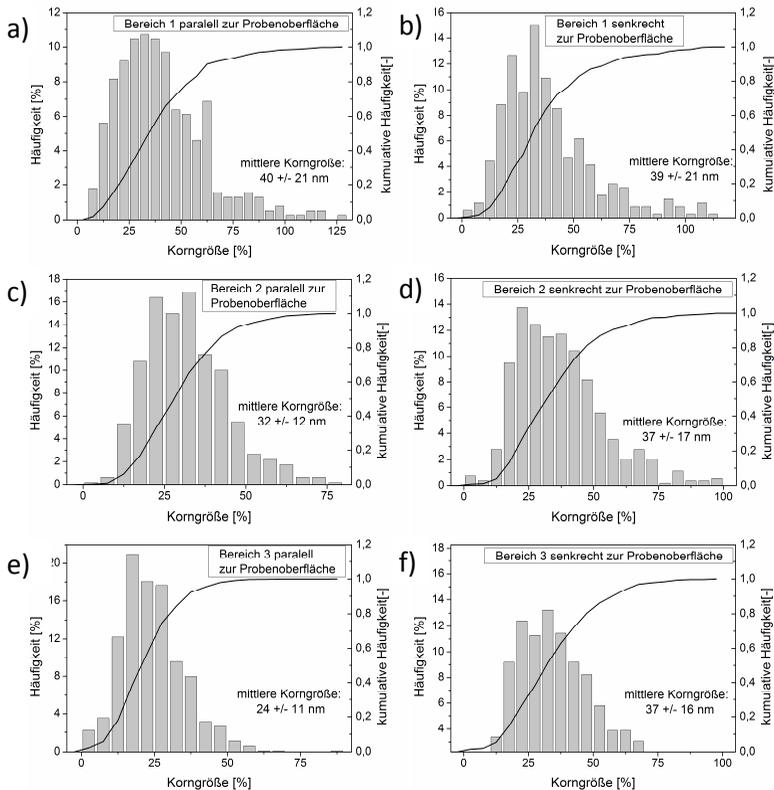


Abb. 4.24: Korngrößenverteilung, senkrecht und parallel zur Probenoberfläche des Indents, der in Abbildung 4.23 dargestellten nc PdAu-Probe mit einer Au-Konzentration von 12,5 At-% Au und einer Temperatur von 93°C.

Tab. 4.3: Median der Korngröße parallel und senkrecht zur Probenoberfläche sowie das daraus resultierende Aspektverhältnis und die resultierenden plastischen Dehnungen des in Abbildung 4.22 dargestellten Indents mit einer Au-Konzentration von 12,5 At-% Au und einer Probentemperatur von 93°C.

	plastische Dehnung [%]	Median der Korngröße [nm]		Aspekt- verhältnis [-]
		parallel	senkrecht	
Bereich 1	23	36	35	1,0
Bereich 2	13	30	34	1,1
Bereich 3	1,3	23	34	1,5

Hierbei wird beim Vergleich mit den Ergebnissen der unverformten Probe (Tabelle 4.2) deutlich, dass senkrecht zur Probenoberfläche keine signifikante Änderung der Korngröße zu beobachten ist. Parallel zur Oberfläche ist jedoch eine deutliche Zunahme der Korngröße für eine zunehmende plastische Dehnung zu erkennen.

Neben der Korngröße wurde auch die Textur des unverformten und stark verformten Bereiches analysiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.25 als Polarkoordinaten dargestellt. Bei a) ist die Textur des unverformten Probenbereiches mit der charakteristischen (111) Vorzugsrichtung zu erkennen und bei b) befindet sich die Textur des stark plastisch verformten Bereiches. Beim Vergleich der beiden Texturen wird deutlich, dass für den verformten Bereich die stark ausgeprägten (111) Vorzugsrichtungen verloren gehen.

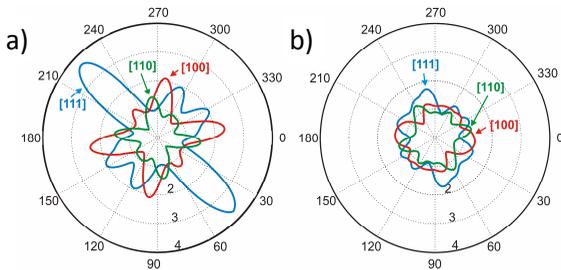


Abb. 4.25: Polarkoordinatendarstellung<sup>5</sup> der Textur des unverformten Bereichs a) und des stark verformten Bereiches im Zentrum des Indents b) des in Abbildung 4.23 dargestellten Indents mit einer Au-Konzentration von 12,5 At-% Au und einer Temperatur von 93°C.

In Abbildung 4.26 sind drei REM-Aufnahmen, unter einem Kippwinkel von 52°, von Mikrodruckproben nach der Verformung abgebildet. Dabei sind bei a) bis c) nc PdAu-Legierungen mit zunehmender Au-Konzentration zwischen 6,5 und 19,5 At-% Au dargestellt.

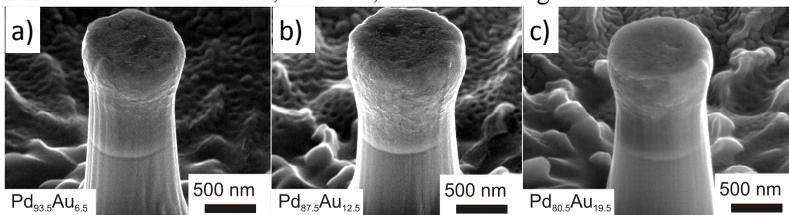


Abb. 4.26: REM-Aufnahmen (Kippwinkel 52°) von nc PdAu-Proben mit einer Au-Konzentration von 6,5 At-% a), 12,5 At-% b) und 19,5 At-% c) Au nach der Verformung.

<sup>5</sup> Durchführung und Auswertung der Texturmessung durch Aaron Kobler INT, KIT.

Abbildung 4.27 zeigt den Querschnitt einer Mikrodruckprobe aus einer nc PdAu-Probe mit 19,5 At-% Au. Diese wurde mittels Ionenstrahl erzeugt und mit dem REM unter einem Kippwinkel von  $52^\circ$  aufgenommen.

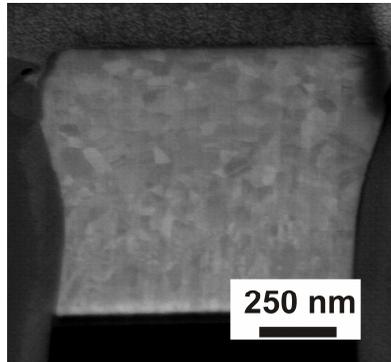


Abb. 4.27: REM-Aufnahme (Kippwinkel  $52^\circ$ ) des Probenquerschnittes einer nc PdAu-Probe mit 19,5 At-% Au, welcher mittels Ionenstrahl präpariert wurde.

Unabhängig von der Au-Konzentration bauchen sämtliche Proben im oberen Bereich, in den durch die flache Indenterspitze die Kraft eingeleitet wird, aus. Des Weiteren wirkt die Oberfläche der Mikrodrucksäulen als ob eine Kornstruktur sichtbar würde. Durch die Tatsache, dass die Druckproben bis ins Substrat geschnitten sind und dieses eine deutlich höhere Festigkeit hat, ist die plastische Verformung nur auf das nc Probenvolumen beschränkt. Dabei lässt sich im Übergangsbereich zwischen Substrat und nc Probe keine Änderung der Säulengeometrie beobachten. Um die plastischen Verformungen der Säulen nach dem Mikrodruckversuch bestimmen zu können, wurden diese, wie in Abbildung 3.7 dargestellt, jeweils in 10 Bereiche unterteilt. In Abbildung 4.28 ist dies an der verformten Säule eine nc PdAu-Legierung mit 29 At-% Au aufgezeigt.

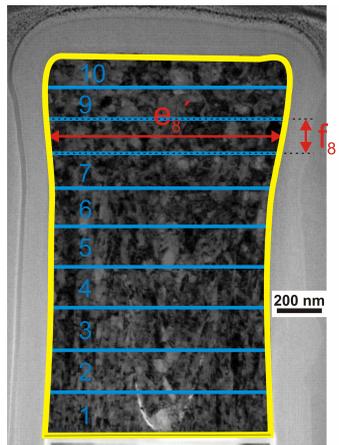


Abb. 4.28: Einteilung des Querschnittes einer verformten Mikrodruckprobe in 10 Bereiche an der TEM-Aufnahme<sup>6</sup> unter einem Kippwinkel von  $52^\circ$  einer nc PdAu-Legierung mit 29 At-% Au.

Die resultierenden plastischen Dehnungen für die in Abbildung 4.28 dargestellte nc PdAu-Legierung mit 29 At-% Au sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

---

<sup>6</sup> TEM-Aufnahme von Xuemer Luo, SYNL.

Tab. 4.4: Plastische Längs- und Querdehnung der in Abbildung 4.27 dargestellten nc PdAu-Probe mit 29 At-% Au nach der Verformung.

	Längsdehnung [%]	Querdehnung [%]
Bereich 1	0,0	0,0
Bereich 2	0,0	0,0
Bereich 3	0,20	0,40
Bereich 4	0,38	0,76
Bereich 5	1,0	2,0
Bereich 6	2,8	5,4
Bereich 7	5,62	10,4
Bereich 8	8,9	15,7
Bereich 9	11,7	19,8
Bereich 10	14,7	24,0

Die Abbildung 4.29 zeigt die TEM-Aufnahme der nc PdAu-Legierung mit 29 At-% Au unter einem Kippwinkel von  $52^\circ$  einer mittels Ionenstrahl aus einer Mikrodruckprobe präparierten TEM-Lamelle. An dieser Probe wurden die Stellen 1) bis 3), die unterschiedlich starke plastische Verformungen aufweisen, untersucht. Die plastische Verformung nimmt entlang der Längsachse der Säule vom Substrat zur Säulenoberfläche hin zu.

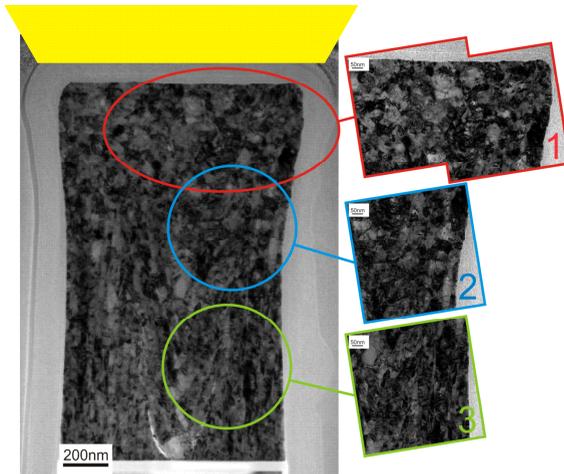


Abb. 4.29: TEM-Aufnahme<sup>7</sup> einer mittels Ionenstrahl präparierten TEM-Lamelle einer nc PdAu-Mikrodruckprobe mit einer Au-Konzentration von 29 At-%.

Für die in Abbildung 4.28 heraus vergrößerten Bereiche 1) bis 3) wurden die plastischen Verformungen längs zur Säulenachse bestimmt, welche in Tabelle 4.5 aufgelistet sind.

Analog zur Analyse der Mikrostruktur der Indents sind in Abbildung 4.30 die Ergebnisse der Korngrößen parallel und senkrecht zur Probenoberfläche dargestellt. Dabei ist der Bereich 1 mit a) bis b), der Bereich 2 mit c) bis d) und der Bereich 3 mit e) bis f) gekennzeichnet.

---

<sup>7</sup> TEM-Aufnahme von Xuemer Luo, SYNL.

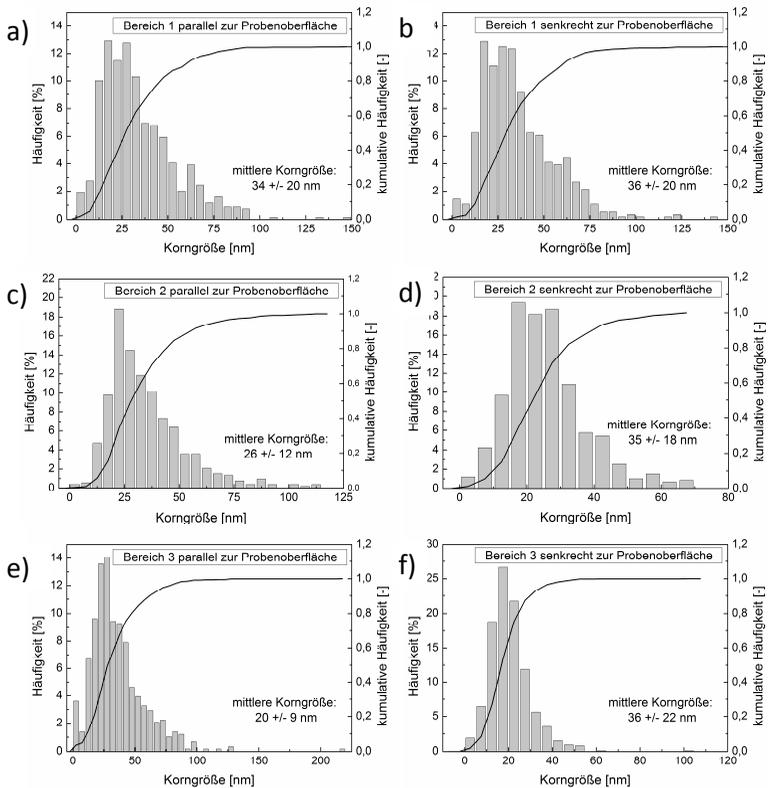


Abb. 4.30: Korngrößenverteilung, senkrecht und parallel zur Probenoberfläche der Mikrodrucksäule, der in Abbildung 4.28 dargestellten nc PdAu-Probe mit einer Au-Konzentration von 29 At-% Au.

In Tabelle 4.5 sind die mittleren Korngrößen sowie die daraus resultierenden Aspektverhältnisse der drei unterschiedlich stark verformten Bereiche aufgeführt (die Ergebnisse der unverformten Probe sind in Tabelle 4.2 dargestellt). Dabei lässt sich senkrecht zur Probenoberfläche keine signifikante Änderung der mittleren Korngröße beobachten.

Hingegen lässt sich parallel zur Probenoberfläche bei zunehmender plastischer Verformung eine Zunahme der mittleren Korngröße erkennen.

Tab. 4.5: Median der Korngröße parallel und senkrecht zur Probenoberfläche sowie das daraus resultierende Aspektverhältnis und die plastische Dehnung längs der Säulenachse der in Abbildung 4.29 dargestellten Mikrodruckprobe mit einer Au-Konzentration von 29 At-% Au.

	Median der Korngröße [nm]		Aspekt- verhältnis [-]	plastische Dehnung [%]
	parallel	senkrecht		
Bereich 1	32	33	1,0	20
Bereich 2	25	32	1,3	5
Bereich 3	19	33	1,7	< 1

Neben der Korngröße wurde auch für die Mikrodruckversuche die Änderung der Textur untersucht. Hierzu wurden die Bereiche 1 und 3 der Abbildung 4.28 sowie eine zusätzliche, unverformte Probe untersucht. In Abbildung 4.31 sind die Polarkoordinaten der Texturuntersuchungen dargestellt. Hierbei zeigen sich für den unverformten Bereich a) die ausgeprägten (111) Texturen. Dies kann auch für die Position 3 b) beobachtet werden. In der stark plastisch verformten Region c) kann eine Auflösung dieser Textur beobachtet werden.

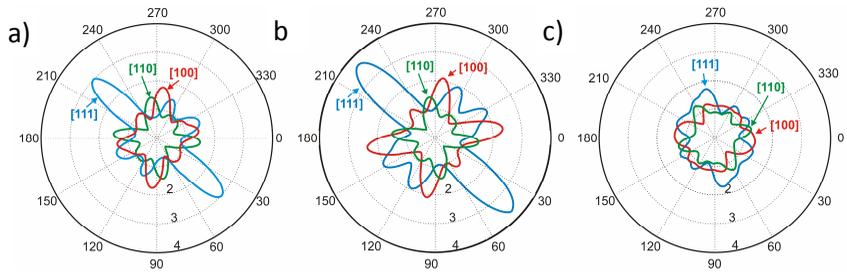


Abb. 4.31: Polarkoordinaten<sup>8</sup> der Textur des unverformten Probenbereiches a), des Bereiches 3 b) sowie des Bereiches 1 c), der in Abbildung 4.28 dargestellten Mikrodruckprobe mit einer Au-Konzentration von 29 At-%.

<sup>8</sup> Durchführung und Auswertung der Texturmessungen durch Aaron Kobler INT, KIT.

## 5. Diskussion

In diesem Abschnitt werden die in Kapitel 4 vorgestellten Ergebnisse mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen verglichen und diskutiert. Hierzu ist dieses Kapitel in vier Bereiche gegliedert.

### 5.1 Mikrostrukturelle Veränderung

In dieser Arbeit wurde eine Veränderung der Mikrostruktur beobachtet. Wie in der Literatur gezeigt wurde, tritt Kornwachstum bei hochreinen Pd-Schichten auf [22]. Dies lässt sich auch an Cu [105] beobachten.

An mittels IGC-Verfahren hergestellten nc Cu-Proben wurde der Einfluss der Reinheit der Probe und der Einfluss der Temperatur während des Indentationsexperimentes untersucht [105]. Hierbei hat sich gezeigt, dass für reine nc Cu-Proben bei Raumtemperatur spontanes Kornwachstum einsetzt. Des Weiteren wiesen sie spannungsinduziertes Kornwachstum während der Indentation bei  $-190^{\circ}\text{C}$  nach. Hierzu wurde ein Kriechversuch mit einer Haltezeit von 30 Minuten durchgeführt.

Der stabilisierende Einfluss von Verunreinigungen auf die Stabilität der Mikrostruktur wurde von Gianola et al. [66] gezeigt. Es wurden nc Al-Schichten untersucht, deren Verunreinigungsgrad durch Variation des Druckes in der Vakuumkammer bei der Abscheidung eingestellt wurde. Diese Proben zeigten kein spontanes Kornwachstum, während jedoch bei der Verformung eine mikrostrukturelle Veränderung beobachtet wurde.

Es wurde mittels MD-Simulationen [27, 106-108] und TEM-Untersuchungen [46, 109] gezeigt, dass die Kombination aus Korngrenzgleiten und Versetzungsplastizität für nc Metalle der dominante Verformungsmechanismus sein kann. In diesem Fall werden die Versetzungen von der Korngrenze ausgesendet und durchlaufen dann das Korn ohne weitere Versetzungsinteraktion, bevor sie dann an der

gegenüberliegenden Korngrenze aufgenommen werden. Die aufgrund der fehlenden Versetzungsinteraktion geringe Zahl an Versetzungen ist ein Grund für die geringe Duktilität vieler nc Metalle [110]. Hingegen wurde mittels Zugversuch an nc Al-Proben Kornwachstum während der Verformung nachgewiesen [66]. Dabei wurde beobachtet, dass die Proben mit Kornwachstum während der Verformung bei Raumtemperatur eine signifikant höhere Duktilität aufweisen. Dieses Kornwachstum lässt sich nicht mit den klassischen Triebkräften für Kornwachstum erklären. Es wurde gezeigt, dass es sich um Kornwachstum, das spannungsinduziert ist, handelt [66]. So nimmt beispielweise die Anzahl und die Größe der großen Körner, die in kleinere Körner eingebettet sind, mit zunehmender plastischer Verformung zu. In den großen Körnern konnten mittels TEM Versetzungsnetzwerke nachgewiesen werden. Auch wurden die Proben zyklisch innerhalb des plastischen Bereiches belastet. Dabei wurde mittels Röntgenstrahlung eine reversible Peak-Verbreiterung beobachtet. Dies deckt sich mit den Ergebnissen an nc Ni und wird als Nachweis für das Nichtvorhandensein von Versetzungsplastizität gesehen [110]. Mit zunehmender plastischer Dehnung wurde eine irreversible Peak-Verbreiterung gefunden. Diese ist bei größeren plastischen Dehnungen ein Indiz für das parallele Vorhandensein von spannungsinduziertem Kornwachstum und von Versetzungsplastizität [66]. Die (111) Orientierung, die für kubisch flächenzentrierte Metalle zur Reduktion der Oberflächenenergie führt [111], bildete sich bei diesen Untersuchungen nicht aus. Vielmehr bildete sich bei diesen Untersuchungen eine zufällig verteilte Textur aus.

Die Abbildung 5.1 zeigt die Zusammenfassung der mikrostrukturellen Veränderungen während des Indentationsexperimentes bei 93°C. Dabei ist mit 1) der Bereich mit maximaler plastischer Dehnung im Zentrum des Eindrucks und mit 3) der Bereich mit minimaler plastischer Dehnung am Rand des Indents gekennzeichnet. Es zeigte sich das mit zunehmender

plastischer Dehnung auftretende Kornwachstum sowie die Änderung des Aspektverhältnisses der Körner bis hin zu runden Körnern für die maximal auftretenden plastische Dehnung.

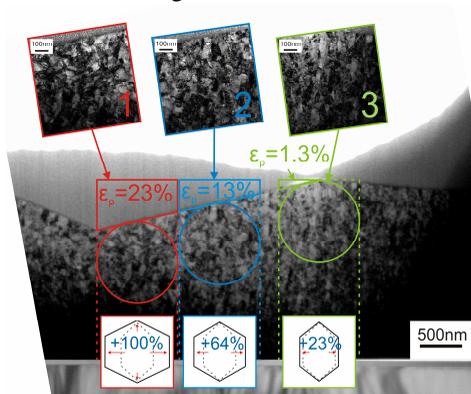


Abb. 5.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchungen der Indentationsexperimente bei 93°C in Form einer TEM-Aufnahme<sup>9</sup> an einer mittels FIB präparierten Probe.

Im Vergleich hierzu sind die Ergebnisse der Untersuchungen an den Mikrodruckproben bei Raumtemperatur in Abbildung 5.2 zusammengefasst. Hierbei ist in schwarz die Geometrie der unverformten und in rot die Geometrie der verformten Probe dargestellt. Darüber hinaus sind auch hier die sich in Abhängigkeit des Verformungsgrades einstellenden Kornformen schematisch dargestellt.

<sup>9</sup> TEM-Aufnahme von Xuemer Luo, SYNL.

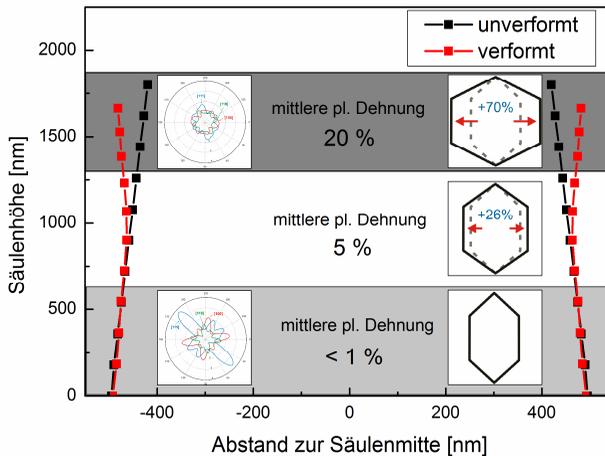


Abb. 5.2: Zusammenfassung der Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchungen der Mikrodruckproben.

Auch für die Mikrodruckversuche sind ein mit zunehmender plastischer Dehnung auftretendes Kornwachstum sowie die Änderung des Aspektverhältnisses zu runderen Körnern beobachtbar. Zusätzlich wurde bei diesen Untersuchungen die Veränderung der Textur analysiert (siehe Ergebnisteil Abb. 4.31). Hier zeigte sich, dass sich die im unverformten Bereich ausgeprägte (111) Textur immer weiter auflöst. Für die Experimente bei Raumtemperatur und bei 93°C konnte im unverformten Bereich kein Kornwachstum beobachtet werden. Die Stabilität der Korngröße in diesem Temperaturbereich passt aufgrund des ähnlichen Herstellungsprozesses und ähnlichen Drücken in der Vakuumkammer (siehe Kapitel 3.1, Tabelle 3.1) zu den vorgestellten Ergebnissen von Gianola et al. [66]. Das bei der Indentation und den Mikrodruckversuchen aufgrund der Verformung auftretende Kornwachstum deckt sich ebenfalls mit den vorgestellten Beobachtungen an nc NiW und nc Al [66, 112].

In der vorliegenden Arbeit konnte für beide Arten von Experimenten während der Verformung bei 93°C sowie bei Raumtemperatur Kornwachstum beobachtet werden. Dabei nimmt das Kornwachstum mit zunehmender plastischer Verformung zu. Dies sowie das Auflösen der (111) Orientierung während der Verformung decken sich mit den Ergebnissen von Gianola et al. [66] an nc Al. Sie führten dies auf das Vorhandensein von spannungsinduziertem Kornwachstum und von Versetzungsplastizität zurück. Spontanes Kornwachstum kann sowohl für die Experimente bei Raumtemperatur als auch bei 93°C ausgeschlossen werden, da Castrup [113] an nach der gleichen Methode hergestellten Proben die Temperaturstabilität bis 115°C nachgewiesen hat. Die Oberflächentopographie der Mikrodrucksäulen, bei der es, wie in Abbildung 4.26 gezeigt, aussieht, als würden einzelne Körner nach außen gedrückt, ist ein Indiz für zusätzliches Vorhandensein von Korngrenzgleiten während der Verformung. Dies wurde auch an feinkörnigen Al-Proben nach Indentationsversuchen gezeigt [104].

## 5.2 Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften

Bei den Untersuchungen der nc PdAu-Proben konnte sowohl für die Indentationsexperimente als auch für die Mikrodruckversuche ein signifikanter Legierungseinfluss auf die Festigkeit der einzelnen Proben beobachtet werden. Sowohl die Härte als auch die Fließgrenze zeigen eine deutliche Zunahme mit zunehmendem Au-Gehalt (Kapitel 4.2). Der Zusammenhang zwischen Härte und Dehnrate ist für alle Legierungszusammensetzungen in Abbildung 5.3 logarithmisch dargestellt. Die Abbildung 5.4 zeigt für die Mikrodruckversuche den Logarithmus der Spannungen bei der wahren plastischen Dehnung von 5% in Abhängigkeit des Logarithmus der Dehnrate. Zusätzlich ist in beiden Diagrammen die

Dehnratensensitivität eingezeichnet, die im Anschluss an die Festigkeit näher erläutert wird. Für die nc PdAu-Legierungen mit niedrigem Au-Gehalt zeigt sich eine Zunahme der Festigkeit mit steigenden Au-Konzentrationen. Dieser Anstieg der Festigkeit lässt sich auf die Mischkristallverfestigung und auf die mit steigendem Legierungsanteil sinkende Stapelfehlerenergie zurückführen. Dieses Materialverhalten wurde ebenfalls an nc NiW-Legierungen von Rupert et al. [114] sowie an nc PdAg-Proben von Choi et al. [28] beobachtet. Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit untersuchten PdAu-Legierungen handelte es sich hierbei um segregierende Legierungen. Durch die Mischkristallverfestigung wird die Bewegung der Versetzungen gehemmt. Eine niedrigere Stapelfehlerenergie erschwert das Quergleiten von Versetzungen und begünstigt die Bildung von Partialversetzungen [115]. Für nc PdAu-Legierungen mit hoher Au-Konzentration ist entsprechend wieder eine Reduktion der Härte zu beobachten. Die Ergebnisse der Mikrodruckversuche an der nc PdAu-Probe mit 19,5 At-% Au passen nicht zu dem Trend, dass die Festigkeit mit zunehmender Au-Konzentration steigt. Für diese ist die Spannung bei der wahren plastischen Dehnung von 5% niedriger. Wie in Tabelle 4.1 ersichtlich, haben diese Proben eine deutlich niedrigere Eigenspannung. Dies weist darauf hin, dass diese Proben andere Eigenschaften haben.

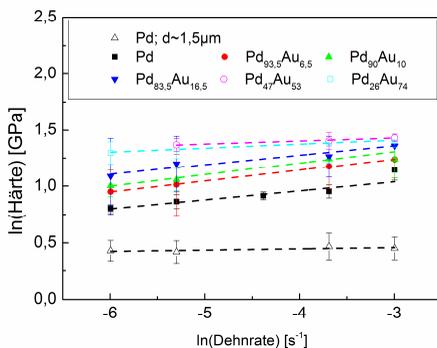


Abb. 5.3: Logarithmus der Härte als Funktion des Logarithmus der Dehnrade in Abhängigkeit von der Au-Konzentration der nc PdAu-Legierungen sowie die Steigungen  $m$  der Dehnradesensitivität zwischen 0 At-% und 74 At-% Au und der mc Pd-Probe.

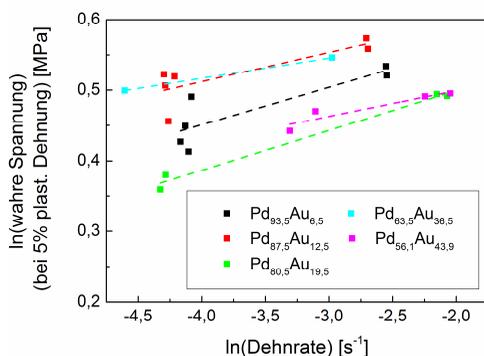


Abb. 5.4: Logarithmus der wahren Spannung bei 5% plastischer Dehnung als Funktion des Logarithmus der Dehnrade sowie der Steigung  $m$  der Dehnradesensitivität für nc PdAu-Legierungen mit unterschiedlichen Au-Konzentrationen.

## 5.2 Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften

Neben dem Legierungseinfluss auf die Festigkeit kann in den Abbildungen 5.3 und 5.4 auch der Legierungseinfluss auf die Dehnratensensitivität beobachtet werden. Die zu diesen Abbildungen gehörenden Zahlenwerte für die Dehnratensensitivität, die nach Gleichung 2.2 bestimmt wurden, sind für die Indentationsexperimente und die Mikrodruckversuche in Tabelle 5.1 gegenübergestellt. Hierbei zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse, die mit den beiden verschiedenen Methoden gewonnen wurden. Für die nc PdAu-Legierungen mit niedriger Au-Konzentration kann eine konstante Dehnratensensitivität festgestellt werden.

Tab. 5.1: Dehnratensensitivität  $m$  der Indentationsexperimente sowie der Mikrodruckversuche an nc PdAu-Legierungen bei Raumtemperatur.

	$m$ [-] Mikrodruckversuch	$m$ [-] Indentation
Pd		0,08
Pd <sub>93,5</sub> Au <sub>6,5</sub>	0,09	0,09
Pd <sub>90</sub> Au <sub>10</sub>		0,08
Pd <sub>87,5</sub> Au <sub>12,5</sub>	0,07	0,08
Pd <sub>83,5</sub> Au <sub>16,5</sub>		0,08
Pd <sub>80,5</sub> Au <sub>19,5</sub>	0,09	
Pd <sub>71</sub> Au <sub>29</sub>		0,07
Pd <sub>63,5</sub> Au <sub>36,5</sub>	0,07	
Pd <sub>56,1</sub> Au <sub>43,9</sub>	0,06	0,06
Pd <sub>74</sub> Au <sub>26</sub>		0,06

In Abbildung 5.5 sind für die Indentationsexperimente das Aktivierungsvolumen und die Aktivierungsenergie dargestellt. Diese

weisen analog zur Dehnratensensitivität für die Proben mit niedriger Au-Konzentration kaum Unterschiede auf. Dies erklärt sich dadurch, dass sie neben den Materialparametern im Wesentlichen von der Dehnratensensitivität abhängen (Gleichung 2.3). Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wurde für jede Temperatur das Produkt aus Aktivierungsenergie und Scherspannung gebildet. Dies wurde dann als Funktion der Temperatur dargestellt. Die daraus resultierende Steigung ergibt die Aktivierungsenergie [77].

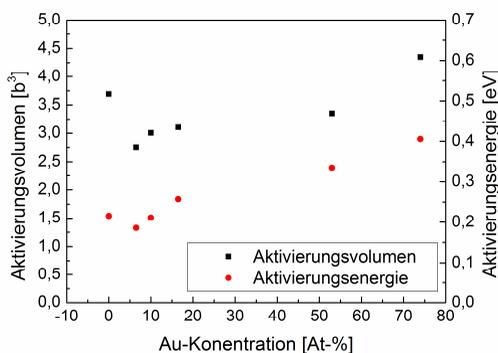


Abb. 5.5: Aktivierungsvolumen und Aktivierungsenergie der Indentationsexperimente bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der Au-Konzentration von nc PdAu-Legierungen bei Raumtemperatur.

Die Werte der Dehnratensensitivität liegen im Vergleich zu konventionellen Werkstoffen relativ hoch. Sie stimmen jedoch mit Ergebnissen aus der Literatur überein. So finden sich in der Literatur Ergebnisse von nc Cu, welche mittels Indentation gewonnen wurden. Dabei ergab sich eine Dehnratensensitivität von 0,06 [34]. An nc Au-Proben wurde mittels Zugversuchen eine Dehnratensensitivität von 0,03 ermittelt [43]. In Tabelle 5.2 sind die Werte der Dehnratensensitivität und

des Aktivierungsvolumens aus der Literatur, die mittels Nanoindentation an nc Ni bestimmt wurden, dargestellt.

Tab. 5.2: Gegenüberstellung der aus der Literatur für nc Ni bekannten und mittels Indenter bestimmten Dehnratensensitivitäten  $m$  und der Aktivierungsvolumina  $V$ .

	$m$ [-]	$V$ [b <sup>3</sup> ]
Maier [116]	0,019	14
Gu [117]	0,033	7
Schwaiger [38]	0,03	
Shen [118]	0,026	10
Vehoff [119]	~0,04	10-12
Mueller [120]	0,035-0,075	-

Es wurde gezeigt, dass sich die Unterschiede in den Ergebnissen teilweise auf die unterschiedlichen experimentellen Methoden bei der Bestimmung der Dehnratensensitivität zurückführen lassen [116]. So konnte an den gleichen nc Ni-Proben mittels Indentation mit „strain rate jump test“ eine Dehnratensensitivität von 0.019 und mittels Indentation bei konstanter Dehnrate eine Sensitivität von 0.052 beobachtet werden. Dies wurde auf einen „sink-in“ ähnlichen Effekt zurückgeführt. Bei den Kriechversuchen handelt es sich um langsame Versuche. Durch die lange Versuchszeit kann „sink in“ auftreten. Dies hat zur Folge, dass es zum Unterschätzen der Härte kommt, wodurch dann die Steigung  $m$  der Dehnratensensitivität zunimmt. Das kann erklären, warum die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Dehnratensensitivitäten am oberen Rand der aus der Literatur bekannten Werte liegen. Für den Elastizitätsmodul konnte

erwartungsgemäß keine Dehnratensensitivität beobachtet werden (Abbildung 4.11).

### 5.3 Einfluss der Temperatur auf die mechanischen Eigenschaften

Die Untersuchungen der Mikrostruktur nach der Verformung haben keinen Einfluss des Legierungsgehaltes auf die Stabilität der Mikrostruktur gezeigt. Die thermische Stabilität hingegen verbessert sich durch die Zugabe von Legierungselementen. So wurde an vergleichbar hergestellten nc PdAu-Legierungen eine Stabilität der Mikrostruktur bis 115°C [113] festgestellt. Bei den Heizexperimenten konnte neben dem bereits beschriebenen Legierungseinfluss auf die Härte zusätzlich eine Reduktion dieser mit zunehmender Temperatur beobachtet werden. Dieses wurde auch von Trelewicz und Schuh [78] an nc NiW-Legierungen gezeigt.

Der Einfluss der Temperatur auf die Dehnratensensitivität, auf das Aktivierungsvolumen sowie auf die Aktivierungsenergie wurde für verschiedene Materialien untersucht. Dabei zeigte sich, wie in Tabelle 5.3 für ncNi zusammengestellt, dass mit zunehmender Temperatur die Dehnratensensitivität zunimmt [76, 77].

Tab. 5.3: Zusammenfassung der Dehnratensensitivitäten  $m$ , der Aktivierungsvolumina  $V$ , der Korngröße  $d$  sowie der verwendeten Methode zur Untersuchung von nc Ni in Abhängigkeit von der Indentationstemperatur.

	Temperatur [°C]	$m$ [-]	$V$ [-]	D [nm]	Methode
Wang, Hamza, Ma [77]	-196	0,0025	-	~30	strain rate jump test
	3	0,0156	-		
	21	0,0189	-		
	50	0,0226	-		
	70	0,028	-		
	90	0,034	-		
Maier [76]	22	0,047	5,6	20-40	Kriechversuch
	200	0,128	5,4		

In Abbildung 5.6 ist die Härte in Abhängigkeit von der Dehnrate und der Temperatur der nc PdAu-Legierungen zwischen 0 At-% und 29 At-% Au dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind jeweils nur die Dehnratensensitivitäten für die Ergebnisse bei 18°C eingezeichnet. Den vollständigen Überblick über die einzelnen Werte liefert die Tabelle 5.4. In ihr sind die Dehnratensensitivitäten sowie die Aktivierungsvolumina und Aktivierungsenergien der in Abbildung 5.6 gezeigten Proben über den gesamten Temperaturbereich aufgelistet.



Tab. 5.4: Dehnratensensitivitäten, die Aktivierungsvolumina und die Aktivierungsenergie der nc PdAu-Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur für nc PdAu-Legierungen mit einer Au-Konzentration zwischen 0 At-% und 29 At-% Au.

	Temperatur [°C]	m [-]	V [b <sup>3</sup> ]	Aktivierungs- energie [eV]
Pd	18	0,08	3,6	0,23
	35	0,09	3,9	0,25
	65	0,09	4,7	0,29
	93	0,08	6,4	0,36
Pd <sub>87,5</sub> Au <sub>12,5</sub>	18	0,08	4,4	0,40
	25	0,08	3,2	0,28
	35	0,08	4,3	0,38
	93	0,08	3,3	0,26
Pd <sub>71</sub> Au <sub>29</sub>	10	0,07	3,3	0,35
	18	0,07	3,5	0,25
	93	0,07	5,2	0,49

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Temperaturbereiche lässt sich kein Einfluss der Temperatur auf die Dehnratensensitivität beobachten. Dies deckt sich nicht mit den vorgestellten Untersuchungen an nc Ni-Proben. Es passt aber zu den in Kapitel 5.1 diskutierten Ergebnissen der während der Verformung auftretenden mikrostrukturellen Änderungen. Hier konnte gezeigt werden, dass die bei der Verformung auftretenden mikrostrukturellen Änderungen bei Raumtemperatur und 93°C keinen Unterschied aufweisen. Maier et al. [121] haben gezeigt, dass bei der Indentation bei 200°C vermehrt Korngrenzgleiten sowie ein Netzwerk an Rissen an der Oberfläche des Indents auftreten. Wie in Abbildung 5.7

ersichtlich, konnte dies bei den Untersuchungen der Mikrostruktur bei den Indentationsexperimenten nicht beobachtet werden.

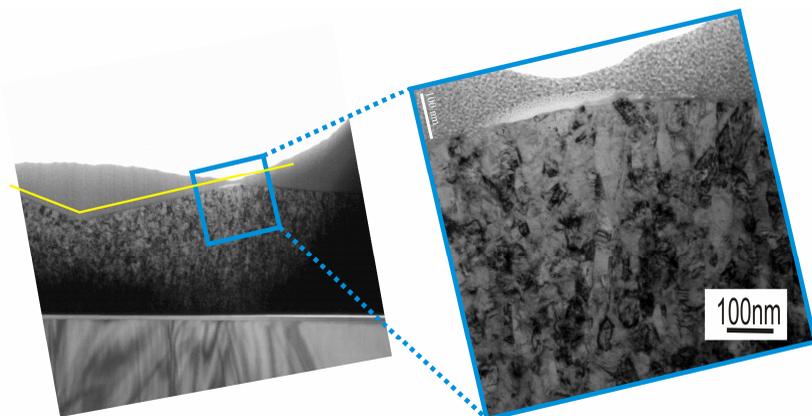


Abb. 5.7: REM-Aufnahme einer mittels Ionenstrahl präparierten TEM-Lamelle einer nc PdAu-Legierung, mit einer Au-Konzentration von 12,5 At-%, die bei einer Temperatur von 93 °C indentiert wurde.

Dies ist eine mögliche Erklärung dafür, warum im untersuchten Temperaturbereich keine Änderung der Dehnratensensitivität beobachtet werden konnte. Die bei den Untersuchungen bestimmten Aktivierungsvolumina passen von der Größe gut zu denen, die in [76] beobachtet wurden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus [76] nehmen die Werte für das Aktivierungsvolumen der nc PdAu-Proben aus dieser Arbeit mit zunehmender Temperatur ab, was auf die konstante Dehnratensensitivität zurückzuführen ist.

## 5.4 Verformungsmechanismen

Wie bereits in Kapitel 2.3 an der Verformungskarte für nc Pd von Weissmüller et al. [79] beschrieben, gibt es für nc Metalle nicht den „einen“ Verformungsmechanismus. Schäfer und Albe [122] haben mittels MD Simulation für nc Metalle und Legierungen den Wettbewerb zwischen den beiden Verformungsmechanismen „coupled motion“ und Korngrenzgleiten untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass ein steigender Anteil an Fremdatomen zum Blockieren der Korngrenzen führt. Hierdurch kommt es zu einer Reduktion des „coupled motion“, bei dem das Korngrenzgleiten mit einer tangentialen Verschiebung der Korngrenzen gekoppelt ist und eine Scherverformung bewirkt, sowie zu einer Verfestigung des Materials. Lohmiller et al. [112] haben systematisch das Verformungsverhalten von nc Ni untersucht. Sie wiesen die Existenz mehrerer Verformungsmechanismen in Abhängigkeit der aufgebrachten Dehnung nach. Dabei wurde, wie in Tabelle 5.5 dargestellt, in drei Bereiche, in denen die unterschiedlichen Mechanismen dominant sind, eingeteilt.

Tab. 5.5: Die für die Verformung von nc Ni in Abhängigkeit der Dehnung in Druckrichtung dominanten Verformungsmechanismen nach Lohmiller et al. [112].

Bereiche (Dehnung nimmt von I nach III zu)	Dominanter Verformungsmechanismen
I	inhomogene elastische Dehnung
II	Korngrenzgleiten Versetzungplastizität
III	Spannungsgetriebenes Kornwachstum

Die in Tabelle 5.3 gezeigten Aktivierungsvolumina für nc Ni lassen sich auf eine versetzungs-basierte Verformung zurückführen [116].

Die Abschätzung, welcher Anteil des Kornwachstums, welches bei den Mikrodruckversuchen an den ncPdAu-Proben beobachtet wurde, auf „coupled motion“ basieren kann, wurde über das Verhältnis der Querdehnung der Mikrodruckprobe und dem Kornwachstum in entlang dieser Richtung bestimmt. Im oberen Bereich der Probe beträgt die plastische Dehnung in Querrichtung 20% und das Kornwachstum entlang dieser Richtung 70%. Somit könnte auf Basis dieser Betrachtung das gesamte Kornwachstum auf Basis von „coupled motion“ stattfinden.

Die aus der Literatur vorgestellten Ergebnisse stehen im Einklang mit den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen. Die für die nc PdAu bestimmten Aktivierungsvolumina befinden sich im gleichen Bereich wie die von nc Ni. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Verformung aufgrund von Versetzungsbewegungen eine der dominanten Verformungsmechanismen ist. Lohmiller schreibt [123], dass bei nc Pd für die intergranulare Versetzungsbewegung vollständige Versetzungen verantwortlich sind. Im Gegensatz hierzu sind es für nc Ni Partialversetzungen [27]. Er führt dies auf das von Schäfer et al. [115] gezeigte unterschiedliche Blockierungsverhalten der Korngrenzen zurück. Dieses beruht darauf, dass das Verhältnis zwischen stabiler und instabiler Stapelfehlerdichte von nc Pd höher ist als von nc Ni. Neben der Versetzungsplastizität als dominantem Verformungsmechanismus zeigen die Ergebnisse der mikrostrukturellen Veränderung bei der Verformung ebenfalls Kornwachstum, wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben. Bei diesem Kornwachstum handelt es sich aufgrund der makroskopischen Dehnung um dehnungsinduziertes Kornwachstum. Die Triebkraft für das Kornwachstum, welches auf „coupled motion“ basiert, ist dabei jedoch spannungsinduziert [66]. Des Weiteren weist die Oberflächentopographie der Mikrodruckproben auf das Vorhandensein von Korngrenzgleiten hin.

Neben der Topographie der Mikrodruckproben gibt auch deren Geometrie nach der Verformung Aufschluss über das Materialverhalten. Die Geometrie der Proben nach den Mikrodruckversuchen deckt sich mit Beobachtungen an feinkörnigem Ni von Schwaiger et al. [100]. Durch den Vergleich von Experimenten mit FE Simulationen wurde gezeigt, dass sich eine solche Geometrie nur für entfestigendes Materialverhalten einstellt, welches sich im Fall der hier untersuchen PdAu-Proben durch Kornwachstum erklären ließe.

## 6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es einen Beitrag zum Verständnis der Eigenschaften von nc Metallen zu leisten. Hierbei lag der Fokus auf dem Einfluss des Legierungsgehaltes und der Temperatur auf die aktivierten Verformungsmechanismen. Hierzu wurde systematisch das Verformungsverhalten von nc PdAu-Legierungen mit einem Legierungsgehalt zwischen 0 und über 40 At-% Au untersucht. Durch die Wahl von PdAu als Modellsystem konnten über einen weiten Legierungsbereich Proben mit einer vergleichbaren Mikrostruktur hergestellt werden. Die mittlere Korngröße lag dabei im Bereich von 30 nm. Es wurden alle untersuchten Proben mittels hochfrequentem Magnetron Sputtern hergestellt. Dies hat den Vorteil, dass die Proben im Vergleich zu den elektrolytisch erzeugten Proben eine signifikant höhere Reinheit besitzen. Die Reinheit der Proben liegt leicht unter der Reinheit der mittels Inertgas Kondensation hergestellten Proben. Dies führt dazu, dass die Kornstruktur bis über 100°C thermisch stabil ist und so kein temperaturbedingtes Kornwachstum auftritt.

Neben der Herstellung und der Charakterisierung der Proben lag der besondere Fokus auf der Untersuchung des Verformungsverhaltens. Hierzu wurden Mikrodruckversuche an mittels Ionenstrahl geschnittenen Säulen sowie dehnraten- und temperaturabhängige Indentationsexperimente durchgeführt. Neben den mechanischen Eigenschaften wurde auch die Mikrostruktur vor und nach der Verformung mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht.

Die Indentationsexperimente und Mikrodruckversuche haben gezeigt, dass die nc Metalle gegenüber den mc Metallen eine signifikant höhere Dehnratensensitivität und Härte bzw. Spannung bei gleicher plastischer Dehnung aufweisen. Der Legierungsgehalt zeigte einen Einfluss auf die Härte aber nicht auf die Dehnratensensitivität. Die Temperatur hatte im

untersuchten Temperaturbereich ebenfalls keinen Einfluss auf die Dehnratensensitivität. Jedoch führte eine Zunahme der Temperatur zu einer Reduktion der Härte. Die mittels dieser Experimente bestimmten Dehnratensensitivitäten zeigten, dass ein Teil der Verformung auf Versetzungsbewegungen basiert.

Die Analyse der Mikrostruktur ergab, dass es während der Verformung zum inhomogenen Kornwachstum, welches dehnungsinduziert ist, kommt. Dieses Kornwachstum kann mit einem Anteil von bis zu 100 % dem „coupled motion“ zugeordnet werden. Des Weiteren konnte bei der Analyse der Mikrostruktur ein Auflösen der (111) Vorzugsorientierung beobachtet werden. Hierdurch kann die Reduktion der Oberflächenenergie als Triebkraft für das Kornwachstum ausgeschlossen werden. Die Topographie der Oberflächen der Mikrodruckproben weist darauf hin, dass bei der Verformung zusätzlich Korngrenzgleiten aktiviert wird. Die Tatsache, dass bei den Indentationsexperimenten unter erhöhter Temperatur keine Rissstrukturen an den Rändern der Materialeindrücke gefunden werden konnten, weist darauf hin, dass die Temperatur im untersuchten Temperaturbereich nicht zu einer weiteren Aktivierung des Korngrenzgleitens führt. Die Form der Mikrodruckproben nach der Verformung sowie das dehnungsinduzierte Kornwachstum zeigen, dass das Material bei der Verformung entfestigt.

## A Anhang

### A.1 Röntgenographische Werte (Voigtsche Notation) für die Auswertung der Spannungsanalyse

	DEK [ $10^{-6}$ MPa $^{-1}$ ]	DEK [ $10^{-6}$ MPa $^{-1}$ ]
	$\frac{1}{2} s_2$	$s_1$
Pd 60W	10,481	-2,92165
PdAu 6010W	11,5899	-3,27551
PdAu 6015W	12,0745	-3,42967
PdAu 6020W	12,6089	-3,60018
PdAu 6030W	13,4215	-3,86027
PdAu 6040W	14,0175	-4,05161
PdAu 6050W	14,6113	-4,2427
PdAu 6060W	14,9962	-4,36678

## B Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Änderung der Fließspannung als Funktion der Korngröße für  $m_c$ ,  $u_{fc}$  und  $n_c$  Metalle und Legierungen nach [5].

Abb. 2.2: Hall-Petch-Diagramm für  $n_c$  Ni und Nickellegierungen a) nach [20] und  $n_c$  Cu und Kupferlegierungen b) nach [10] und Kupferlegierungen.

Abb. 2.3: Mittlere Korngröße sowie die Standardabweichung einer mittels IGC-Verfahren hergestellten  $n_c$  Pd-Probe als Funktion der Zeit bei Raumtemperatur nach [22].

Abb. 2.4: a) zeigt für  $u_{fc}$  PdAg-Legierungen die Härte über der Indentationsdehnrate sowie die Dehnratensensitivität nach [28]. b) zeigt die Härte in Abhängigkeit der Eindringtiefe für  $u_{fc}$  und  $n_c$  Ni bei verschiedenen Dehnraten sowie die Dehnratensensitivität [38].

Abb. 2.5: a) ist die Variation der Dehnratensensitivität als Funktion der Korngröße für Cu nach [34] und b) zeigt ein Dehnratensensitivitäts-Diagramm für Au nach [43].

Abb. 2.6: Korngrenzgleitmodell [10]: a) Ausgangssituation mit wirkender Scherspannung; b) Endposition nach Abgleiten der beiden Lagen.

Abb. 2.7: Modell für das Rotieren und Ausrichten von Körnern bei der plastischen Verformung [10].

Abb. 2.8: Bei a) sind Kraft-Verschiebungs-Kurven von  $n_c$  NiW mit einer Korngröße von 18 nm bei verschiedenen Temperaturen dargestellt und bei b) ist die Härte über der Temperatur für drei  $n_c$  NiW-Legierungen mit unterschiedlichen Korngrößen abgebildet [78].

Abb. 2.9: Zusammenfassung und schematische Darstellung der verschiedenen Verformungsmechanismen für nc Metalle.

Abb. 2.10: Verformungskarte von Palladium bei einer Temperatur von 300K [79].

Abb. 3.1: REM-Aufnahme unter einem Kippwinkel von  $52^\circ$ , eines mittels FIB hergestellten Probenquerschnittes einer nc PdAu-Probe mit 12,5 At-% Au, zur Bestimmung der Schichtdicke.

Abb. 3.2: Schnittdarstellung des Designs für den Heiz- bzw. Kühltisch sowie die Schemazeichnung des gesamten Aufbaus.

Abb. 3.3: Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsverlauf der Referenzmessung zwischen den Temperaturen am Probenhalter, an der Probenoberfläche und in der Indenterbox.

Abb. 3.4: Schrittweiser Ablauf der Präparation von Säulen mittels FIB. In a) ist der Vorschnitt und in b) der finale Feinschnitt zur eigentlichen Säule abgebildet. REM-Aufnahme unter einem Kippwinkel von  $52^\circ$ .

Abb. 3.5: REM-Aufnahme einer mittels FIB präparierten Säule unter einem Kippwinkel von  $52^\circ$ , mit den für die geometrische Beschreibung notwendigen Parametern.

Abb. 3.6: Schematische Darstellung des Verschiebungs-Zeit-Verlaufes der Mikrodruckversuche.

Abb. 3.7: Schematische Darstellung der Unterteilung einer unverformten und verformten Säule zur Bestimmung der Dehnungen in den einzelnen Bereichen.

Abb. 4.1: REM-Aufnahme eines präparierten Probenquerschnittes unter einem Kippwinkel von  $52^\circ$ . a) zeigt einen Überblick des mittels FIB präparierten Querschnittes. Bei b) ist die Messstrecke für die Bestimmung der Schichtdicke eingezeichnet.

Abb. 4.2: TEM-Untersuchungen<sup>10</sup> zur Bestimmung der Korngröße und Kornform der 1) 12,5At-% und der 2) 29 At-% PdAu-Probe.

Abb. 4.3: Histogramme der mittels Linienschnittverfahren ermittelten Verteilung der Korngrößen senkrecht und parallel zum Substrat für die Proben mit 12,5 At-% 1) und 29 At-% 2).

Abb. 4.4: : Kraft-Verschiebungs-Kurven der Pd-Referenzprobe mit einer mittleren Korngröße von 1,5  $\mu\text{m}$  für verschiedene Dehnraten  $\dot{h}/h$ .

Abb. 4.5: Verlauf der Härte und des Elastizitätsmoduls in Abhängigkeit der Verschiebung der Pd-Referenzprobe bei einer Dehnrates  $\dot{h}/h$  von 0,025  $\text{s}^{-1}$ . Die Mittelwerte wurden jeweils aus 10 Messungen in einem Intervall von 20 nm bestimmt. Als Fehlerbalken sind die Standardabweichungen dargestellt.

Abb. 4.6: Härte als Funktion der Dehnrates der Pd-Referenzprobe. Die Dehnratesensitivität wurde nach Gleichung 2.2 bestimmt, siehe Inset.

Abb. 4.7: Typische Kraft-Verschiebungs-Kurven der Belastungsphase von nc PdAu-Proben mit 6,5 At-% Au für verschiedene Dehnrates  $\dot{h}/h$ .

Abb. 4.8: a) zeigt die Härte in Abhängigkeit von der Verschiebung und b) zeigt den Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Verschiebung der nc PdAu-Probe mit 6,5 At-% Au für verschiedene Dehnrates  $\dot{h}/h$ . Die Mittelwerte wurden jeweils aus 10 Messungen in einem Intervall von 2,5 nm bestimmt. Als Fehlerbalken sind die Standardabweichungen dargestellt.

Abb. 4.9: Die vorgegebene sowie die tatsächlichen Lastrates  $\dot{P}/P$  in Abhängigkeit der Verschiebung für die Indentationsexperimente mit dem Nanoindenter XP.

Abb. 4.10: Typische Kraft-Verschiebungs-Kurven der Belastungsphase von nc PdAu-Legierungen mit Au-Konzentrationen zwischen 0 und 74 At-% Au bei einer Dehnrates  $\dot{h}/h$  von 0,025  $\text{s}^{-1}$ .

---

<sup>10</sup> TEM-Aufnahmen durch LEM, KIT.

Abb. 4.11: a) zeigt die Elastizitätsmodule und b) die Härtewerte als Funktion der Dehnrates  $\dot{h}/h$  der nc PdAu-Legierungen mit einer Au-Konzentration zwischen 0 und 74 At-% Au sowie die Pd-Referenzprobe mit einer mittleren Korngröße von 1,5  $\mu\text{m}$ .

Abb. 4.12: Typische Kraft-Verschiebungs-Kurven der Belastung der nc PdAu-Probe mit 12,5 At-% Au für verschiedene Dehnrates  $\dot{h}/h$ .

Abb. 4.13: a) zeigt die Härte und b) den Elastizitätsmodul als Funktion der Verschiebung der nc PdAu-Probe mit 12,5 At-% Au für verschiedene Dehnrates  $\dot{h}/h$ . Es wurde immer über 5 Kurven in einem Intervall von 5 nm gemittelt. Die Standardabweichung ist als Fehlerbalken dargestellt.

Abb. 4.14: Typische Kraft-Verschiebungs-Kurven der Belastung von nc PdAu-Legierungen mit einer Au-Konzentration zwischen 0 At-% und 29 At-% Au bei einer Dehnrates  $\dot{h}/h$  von 0,025  $\text{s}^{-1}$ .

Abb. 4.15: a) stellt die Härte als Funktion der Dehnrates und b) den Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Dehnrates  $\dot{h}/h$  für die nc PdAu-Legierungen mit Au-Konzentrationen im Bereich zwischen 0 At-% Au und 29 At-% Au sowie die Pd-Referenzprobe mit einer mittleren Korngröße von 1,5  $\mu\text{m}$  dar.

Abb. 4.16: a) stellt die typischen Kraft-Verschiebungs-Kurven für Temperaturen zwischen 15° und 103°C und b) die Härte über der Temperatur der Pd-Referenzprobe mit einer mittleren Korngröße von 1,5  $\mu\text{m}$  bei einer Dehnrates  $\dot{h}/h$  von 0,25  $\text{s}^{-1}$  dar.

Abb. 4.17: a) zeigt die Mittelwerte aus 5 Kraft-Verschiebungs-Kurven für Temperaturen zwischen 18° und 93°C und b) die Härte in Abhängigkeit der Temperatur der nc PdAu-Legierung mit 12,5 At-% Au bei einer Dehnrates  $\dot{h}/h$  von 0,25  $\text{s}^{-1}$ .

Abb. 4.18: Härte als Funktion der Dehnrates  $\dot{h}/h$  in Abhängigkeit von der Temperatur für die nc PdAu-Legierung mit 12,5 At-% Au.

Abb. 4.19: Härte als Funktion der Dehnrates  $\dot{h}/h$  in Abhängigkeit von der Temperatur für nc PdAu-Legierungen zwischen 0 At-% und 29 At-% Au.

Abb. 4.20: Typische Kraft-Verschiebungs-Kurven von Mikrodruckversuchen von nc PdAu-Legierungen mit einer Au-Konzentration zwischen 6,5 At-% und 43,9 At-% Au für verschiedene Verformungsgeschwindigkeiten.

Abb. 4.21: Typische technische Spannungs-Dehnungs-Kurven von Mikrodruckversuchen von nc PdAu-Legierungen mit einer Au-Konzentration zwischen 6,5 At-% und 43,9 At-% Au für verschiedene Verformungsgeschwindigkeiten.

Abb. 4.22: Wahre Spannungen bei 5% plastischer Dehnung in Abhängigkeit der Dehnrates für nc PdAu-Legierungen zwischen 6,5 At-% und 43,9 At-% Au.

Abb. 4.23: TEM-Aufnahme<sup>11</sup> einer mittels Ionenstrahl präparierten TEM-Lamelle einer nc PdAu-Legierung mit einer Au-Konzentration von 12,5 At-%, die bei einer Temperatur von 93 °C indentiert wurde.

Abb. 4.24: Korngrößenverteilung, senkrecht und parallel zur Probenoberfläche des Indents, der in Abbildung 4.23 dargestellten nc PdAu-Probe mit einer Au-Konzentration von 12,5 At-% Au und einer Temperatur von 93°C.

Abb. 4.25: Polarkoordinatendarstellung<sup>12</sup> der Textur des unverformten Bereichs a) und des stark verformten Bereiches im Zentrum des Indents b) des in Abbildung 4.23 dargestellten Indents mit einer Au-Konzentration von 12,5 At-% Au und einer Temperatur von 93°C.

Abb. 4.26: REM-Aufnahmen (Kippwinkel 52°) von nc PdAu-Proben mit einer Au-Konzentration von 6,5 At-% a), 12,5 At-% b) und 19,5 At-% c) Au nach der Verformung.

---

<sup>11</sup> TEM-Aufnahme von Xuemer Luo, SYNL.

<sup>12</sup> Durchführung und Auswertung der Texturmessung durch Aaron Kobler INT, KIT.

Abb. 4.27: REM-Aufnahme (Kippwinkel  $52^\circ$ ) des Probenquerschnittes einer nc PdAu-Probe mit 19,5 At-% Au, welcher mittels Ionenstrahl präpariert wurde.

Abb. 4.28: Einteilung des Querschnittes einer verformten Mikrodruckprobe in 10 Bereiche an der TEM-Aufnahme<sup>13</sup> unter einem Kippwinkel von  $52^\circ$  einer nc PdAu-Legierung mit 29 At-% Au..

Abb. 4.29: TEM-Aufnahme<sup>14</sup> einer mittels Ionenstrahl präparierten TEM-Lamelle einer nc PdAu-Mikrodruckprobe mit einer Au-Konzentration von 29 At-%.

Abb. 4.30: Korngrößenverteilung, senkrecht und parallel zur Probenoberfläche der Mikrodrucksäule, der in Abbildung 4.28 dargestellten nc PdAu-Probe mit einer Au-Konzentration von 29 At-% Au.

Abb. 4.31: Polarkoordinaten<sup>15</sup> der Textur des unverformten Probenbereiches a), des Bereiches 3 b) sowie des Bereiches 1 c), der in Abbildung 4.28 dargestellten Mikrodruckprobe mit einer Au-Konzentration von 29 At-%.

Abb. 5.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchungen der Indentationsexperimente bei  $93^\circ\text{C}$  in Form einer TEM-Aufnahme<sup>16</sup> an einer mittels FIB präparierten Probe.

Abb. 5.2: Zusammenfassung der Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchungen der Mikrodruckproben.

Abb. 5.3: Logarithmus der Härte als Funktion des Logarithmus der Dehnrate in Abhängigkeit von der Au-Konzentration der nc PdAu-Legierungen sowie die Steigungen  $m$  der Dehnratsensitivität zwischen 0 At-% und 74 At-% Au und der mc Pd-Probe.

---

<sup>13</sup> TEM-Aufnahme von Xuemer Luo, SYNL.

<sup>14</sup> TEM-Aufnahme von Xuemer Luo, SYNL.

<sup>15</sup> Durchführung und Auswertung der Texturmessungen durch Aaron Kobler INT, KIT.

<sup>16</sup> TEM-Aufnahme von Xuemer Luo, SYNL.

Abb. 5.4: Logarithmus der wahren Spannung bei 5% plastischer Dehnung als Funktion des Logarithmus der Dehnrate sowie der Steigung  $m$  der Dehnratensensitivität für nc PdAu-Legierungen mit unterschiedlichen Au-Konzentrationen.

Abb. 5.5: Aktivierungsvolumen und Aktivierungsenergie der Indentationsexperimente bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der Au-Konzentration von nc PdAu-Legierungen bei Raumtemperatur.

Abb. 5.6: Härte als Funktion der Dehnrate in Abhängigkeit von der Au-Konzentration und Temperatur der nc PdAu-Legierungen zwischen 0 At-% und 29 At-% Au. Verlauf der Dehnratensensitivität bei 18°C.

Abb. 5.7: REM-Aufnahme einer mittels Ionenstrahl präparierten TEM-Lamelle einer nc PdAu-Legierung, mit einer Au-Konzentration von 12,5 At-%, die bei einer Temperatur von 93 °C indentiert wurde.



## C Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1.: Parameter für das Sputtern der  $n_c$  PdAu-Schichten. In der Spalte Zeit ist die Sputterzeit für eine Schichtdicke von ca.  $2\ \mu\text{m}$  angegeben.

Tab. 3.2: Technische Daten des für den Heiztisch verwendeten Peltier Elements von Quick-Ohm.

Tab. 3.3.: Schnittparameter des Ionenstrahls zum Präparieren der Säulen.

Tab. 4.1: Pd- und Au-Konzentrationsgehalt, Eigenspannungen sowie Schichtdicken der  $n_c$  PdAu-Proben. Herstellung<sup>17</sup> und Charakterisierung<sup>18</sup>.

Tab. 4.2: Median der Korngrößen senkrecht  $d_s$  und parallel  $d_p$  zum Substrat sowie das resultierende Aspektverhältnis.

Tab. 4.3: Median der Korngröße parallel und senkrecht zur Probenoberfläche sowie das daraus resultierende Aspektverhältnis und die resultierenden plastischen Dehnungen des in Abbildung 4.22 dargestellten Indents mit einer Au-Konzentration von 12,5 At-% Au und einer Proben temperatur von  $93^\circ\text{C}$ .

Tab. 4.4: Plastische Längs- und Querdehnung der in Abbildung 4.27 dargestellten  $n_c$  PdAu-Probe mit 29 At-% Au nach der Verformung.

Tab. 4.5: Median der Korngröße parallel und senkrecht zur Probenoberfläche sowie das daraus resultierende Aspektverhältnis und die plastische Dehnung längs der Säulenachse der in Abbildung 4.29 dargestellten Mikrodruckprobe mit einer Au-Konzentration von 29 At-% Au.

Tab. 5.1: Dehnratensensitivität  $m$  der Indentationsexperimente sowie der Mikrodruckversuche an  $n_c$  PdAu-Legierungen bei Raumtemperatur.

---

<sup>17</sup> Herstellung und Charakterisierung des Probensets 1 durch Anna Castrup INT, KIT.

<sup>18</sup> Bestimmung der Eigenspannungen am Probenset 2 durch Jens Gimmeier IAM, KIT.

Tab. 5.2: Gegenüberstellung der aus der Literatur für nc Ni bekannten und mittels Indenter bestimmten Dehnratensensitivitäten  $m$  und der Aktivierungsvolumina  $V$ .

Tab. 5.3: Zusammenfassung der Dehnratensensitivitäten  $m$ , der Aktivierungsvolumina  $V$ , der Korngröße  $d$  sowie der verwendeten Methode zur Untersuchung von nc Ni in Abhängigkeit von der Indentationstemperatur.

Tab. 5.4: Zusammenfassung der Dehnratensensitivitäten  $m$ , der Aktivierungsvolumina  $V$ , der Korngröße  $d$  sowie der verwendeten Methode zur Untersuchung von nc Ni in Abhängigkeit von der Indentationstemperatur.

Tab. 5.5: Die für die Verformung von nc Ni in Abhängigkeit der Dehnung in Druckrichtung dominanten Verformungsmechanismen nach Lohmiller et al. [112].

## D Literaturverzeichnis

1. Feynman, R.P., *There's Plenty of Room at the Bottom*. Engineering and Science, 1960. **23**: p. 22-36.
2. Gleiter, H. and P. Marquardt, *Nanocrystalline Structures - an Approach to New Materials*. Zeitschrift Fur Metallkunde, 1984. **75**(4): p. 263-267.
3. Birringer, R., et al., *Nanocrystalline Materials an Approach to a Novel Solid Structure with Gas-Like Disorder*. Physics Letters A, 1984. **102**(8): p. 365-369.
4. Gleiter, H., *Nanocrystalline Materials*. Progress in Materials Science, 1989. **33**(4): p. 223-315.
5. Kumar, K.S., H. Van Swygenhoven, and S. Suresh, *Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys*. Acta Materialia, 2003. **51**(19): p. 5743-5774.
6. Hall, E.O., *The Deformation and Ageing of Mild Steel .2. Characteristics of the Luders Deformation*. Proceedings of the Physical Society of London Section B, 1951. **64**(381): p. 742-&.
7. Hall, E.O., *The Deformation and Ageing of Mild Steel .3. Discussion of Results*. Proceedings of the Physical Society of London Section B, 1951. **64**(381): p. 747-753.
8. Petch, N.J., *The Cleavage Strength of Polycrystals*. Journal of the Iron and Steel Institute, 1953. **174**(1): p. 25-28.
9. Zhang, X., et al., *Studies of deformation mechanisms in ultra-fine-grained and nanostructured Zn*. Acta Materialia, 2002. **50**(19): p. 4823-4830.
10. Meyers, M.A., A. Mishra, and D.J. Benson, *Mechanical properties of nanocrystalline materials*. Progress in Materials Science, 2006. **51**(4): p. 427-556.
11. Koch, C.C., *Structural nanocrystalline materials: an overview*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(5): p. 1403-1414.
12. Trelewicz, J.R. and C.A. Schuh, *The Hall-Petch breakdown in nanocrystalline metals: A crossover to glass-like deformation*. Acta Materialia, 2007. **55**(17): p. 5948-5958.

13. Carlton, C.E. and P.J. Ferreira, *What is behind the inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline materials?* Acta Materialia, 2007. **55**(11): p. 3749-3756.
14. Fan, G.J., et al., *A model for the inverse Hall-Petch relation of nanocrystalline materials.* Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2005. **409**(1-2): p. 243-248.
15. Weertman, J.R., *Hall-Petch Strengthening in Nanocrystalline Metals.* Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1993. **166**(1-2): p. 161-167.
16. Arzt, E., *Overview no. 130 - Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: A comparative review.* Acta Materialia, 1998. **46**(16): p. 5611-5626.
17. Volpp, T., et al., *Grain size determination and limits to Hall-Petch behavior in nanocrystalline NiAl powders.* Nanostructured Materials, 1997. **8**(7): p. 855-865.
18. Gu, P., et al., *A unified mechanistic model for size-dependent deformation in nanocrystalline and nanotwinned metals.* Acta Materialia, 2011. **59**(18): p. 6861-6868.
19. Gu, P., B.K. Kad, and M. Dao, *A modified model for deformation via partial dislocations and stacking faults at the nanoscale.* Scripta Materialia, 2010. **62**(6): p. 361-364.
20. Schuh, C.A., T.G. Nieh, and H. Iwasaki, *The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni.* Acta Materialia, 2003. **51**(2): p. 431-443.
21. Zhang, K., J.R. Weertman, and J.A. Wastman, *Rapid stress-driven grain coarsening in nanocrystalline Cu at ambient and cryogenic temperatures.* Applied Physics Letters, 2005. **87**.
22. Ames, M., et al., *Unraveling the nature of room temperature grain growth in nanocrystalline materials.* Acta Materialia, 2008. **56**(16): p. 4255-4266.
23. Gertsman, V.Y. and R. Birringer, *On the Room-Temperature Grain-Growth in Nanocrystalline Copper.* Scripta Metallurgica Et Materialia, 1994. **30**(5): p. 577-581.
24. Koch, C.C., et al., *Stabilization of nanocrystalline grain sizes by solute additions.* Journal of Materials Science, 2008. **43**(23-24): p. 7264-7272.

25. Scattergood, R.O., et al., *Strengthening mechanisms in nanocrystalline alloys*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2008. **493**(1-2): p. 3-11.
26. Schafer, J., A. Stukowski, and K. Albe, *Plastic deformation of nanocrystalline Pd-Au alloys: On the interplay of grain boundary solute segregation, fault energies and grain size*. Acta Materialia, 2011. **59**(8): p. 2957-2968.
27. Van Swygenhoven, H., P.M. Derlet, and A.G. Froseth, *Stacking fault energies and slip in nanocrystalline metals*. Nature Materials, 2004. **3**(6): p. 399-403.
28. Choi, I.S., et al., *On the effect of Ag content on the deformation behavior of ultrafine-grained Pd-Ag alloys*. Scripta Materialia, 2009. **61**(1): p. 64-67.
29. Rupert, T.J., J.C. Trenkle, and C.A. Schuh, *Enhanced solid solution effects on the strength of nanocrystalline alloys*. Acta Materialia, 2011. **59**(4): p. 1619-1631.
30. Labusch, R., *A Statistical Theory of Solid Solution Hardening*. Physica Status Solidi, 1970. **41**(2): p. 659-&.
31. Crampin, S., D.D. Vvedensky, and R. Monnier, *Stacking-Fault Energies of Random Metallic Alloys*. Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties, 1993. **67**(6): p. 1447-1457.
32. Asaro, R.J. and S. Suresh, *Mechanistic models for the activation volume and rate sensitivity in metals with nanocrystalline grains and nano-scale twins*. Acta Materialia, 2005. **53**(12): p. 3369-3382.
33. Wei, Q., et al., *Effect of nanocrystalline and ultrafine grain sizes on the strain rate sensitivity and activation volume: fcc versus bcc metals*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2004. **381**(1-2): p. 71-79.
34. Chen, J., L. Lu, and K. Lu, *Hardness and strain rate sensitivity of nanocrystalline Cu*. Scripta Materialia, 2006. **54**(11): p. 1913-1918.
35. Dalla Torre, F., H. Van Swygenhoven, and M. Victoria, *Nanocrystalline electrodeposited Ni: microstructure and tensile properties*. Acta Materialia, 2002. **50**(15): p. 3957-3970.

36. Lu, L., S.X. Li, and K. Lu, *An abnormal strain rate effect on tensile behavior in nanocrystalline copper*. Scripta Materialia, 2001. **45**(10): p. 1163-1169.
37. Lu, L., et al., *Nano-sized twins induce high rate sensitivity of flow stress in pure copper*. Acta Materialia, 2005. **53**(7): p. 2169-2179.
38. Schwaiger, R., et al., *Some critical experiments on the strain-rate sensitivity of nanocrystalline nickel*. Acta Materialia, 2003. **51**(17): p. 5159-5172.
39. Wang, Y.M. and E. Ma, *Temperature and strain rate effects on the strength and ductility of nanostructured copper*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(15): p. 3165-3167.
40. Wang, Y.M. and E. Ma, *Strain hardening, strain rate sensitivity, and ductility of nanostructured metals*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2004. **375**: p. 46-52.
41. Macherauch, E., *Praktikum in Werkstoffkunde: Skriptum für 'Ingenieure, Metall- und Werkstoffkundler, Werkstoffwissenschaftler, Eisenhüttenleute, Fertigungs- und Umformtechniker*. Vieweg + Teubner Verlag, 1992.
42. Somekawa, H. and C.A. Schuh, *High-strain-rate nanoindentation behavior of fine-grained magnesium alloys*. Journal of Materials Research, 2012. **27**(9): p. 1295-1302.
43. Jonnalagadda, K., et al., *Strain rate sensitivity of nanocrystalline Au films at room temperature*. Acta Materialia, 2010. **58**(14): p. 4674-4684.
44. von Blanckenhagen, B., P. Gumbsch, and E. Arzt, *Dislocation sources and the flow stress of polycrystalline thin metal films*. Philosophical Magazine Letters, 2003. **83**(1): p. 1-8.
45. Nieh, T.G. and J. Wadsworth, *Hall-Petch Relation in Nanocrystalline Solids*. Scripta Metallurgica Et Materialia, 1991. **25**(4): p. 955-958.
46. Chen, M.W., et al., *Deformation twinning in nanocrystalline aluminum*. Science, 2003. **300**(5623): p. 1275-1277.
47. Shan, Z.W., et al., *Grain boundary-mediated plasticity in nanocrystalline nickel*. Science, 2004. **305**(5684): p. 654-657.
48. Froseth, A.G., H. Van Swygenhoven, and P.M. Derlet, *Developing realistic grain boundary networks for use in*

- molecular dynamics simulations*. Acta Materialia, 2005. **53**(18): p. 4847-4856.
49. Van Swygenhoven, H. and J.R. Weertman, *Deformation in nanocrystalline metals*. Materials Today, 2006. **9**(5): p. 24-31.
50. Rosner, H., J. Markmann, and J. Weissmuller, *Deformation twinning in nanocrystalline Pd*. Philosophical Magazine Letters, 2004. **84**(5): p. 321-334.
51. Gallagher, C.J., *The Influence of Alloying, Temperature, and Related Effects on the Stacking Fault Energy*. Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1970. **1**.
52. Meyers, M.A., O. Vohringer, and V.A. Lubarda, *The onset of twinning in metals: A constitutive description*. Acta Materialia, 2001. **49**(19): p. 4025-4039.
53. Venables, J.A., *Deformation Twinning in Face-Centred Cubic Metals*. Philosophical Magazine, 1961. **6**(63): p. 379-396.
54. Zhang, J.X., et al., *Characteristics of the A/D type twin boundary in 18R martensite in a Cu-Zn-Al alloy*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1998. **251**(1-2): p. 150-156.
55. Yamakov, V., et al., *Deformation twinning in nanocrystalline Al by molecular dynamics simulation*. Acta Materialia, 2002. **50**(20): p. 5005-5020.
56. Yamakov, V., et al., *Dislocation-dislocation and dislocation-twin reactions in nanocrystalline Al by molecular dynamics simulation*. Acta Materialia, 2003. **51**(14): p. 4135-4147.
57. Van Swygenhoven, H. and P.A. Derlet, *Grain-boundary sliding in nanocrystalline fcc metals*. Physical Review B, 2001. **64**(22).
58. Ball, A. and M.M. Hutchison, *Superplasticity in the Aluminium-Zinc Eutectoid*. Metal Science, 1969. **3**(1): p. 7.
59. Hahn, H., P. Mondal, and K.A. Padmanabhan, *Plastic deformation of nanocrystalline materials*. Nanostructured Materials, 1997. **9**(1-8): p. 603-606.
60. Ivanisenko, Y., et al., *Deformation mechanisms in nanocrystalline palladium at large strains*. Acta Materialia, 2009. **57**(11): p. 3391-3401.

61. Jia, D., et al., *Compressive behavior of an electrodeposited nanostructured copper at quasistatic and high strain rates*. Scripta Materialia, 2001. **45**(5): p. 613-620.
62. Jia, D., et al., *Deformation behavior and plastic instabilities of ultrafine-grained titanium*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(5): p. 611-613.
63. Wang, Y.M., E. Ma, and M.W. Chen, *Enhanced tensile ductility and toughness in nanostructured Cu*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(13): p. 2395-2397.
64. Gianola, D.S. and C. Eberl, *Micro- and nanoscale tensile testing of materials*. Jom, 2009. **61**(3): p. 24-35.
65. Gianola, D.S., et al., *Grain-size stabilization by impurities and effect on stress-coupled grain growth in nanocrystalline Al thin films*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2008. **483-84**: p. 637-640.
66. Gianola, D.S., et al., *Stress-assisted discontinuous grain growth and its effect on the deformation behavior of nanocrystalline aluminum thin films*. Acta Materialia, 2006. **54**(8): p. 2253-2263.
67. Gianola, D.S., et al., *Increased strain rate sensitivity due to stress-coupled grain growth in nanocrystalline Al*. Scripta Materialia, 2006. **55**(7): p. 649-652.
68. Rupert, T.J., et al., *Experimental Observations of Stress-Driven Grain Boundary Migration*. Science, 2009. **326**(5960): p. 1686-1690.
69. Fan, G.J., et al., *Grain growth in a bulk nanocrystalline Co alloy during tensile plastic deformation*. Scripta Materialia, 2006. **54**(12): p. 2137-2141.
70. Cahn, J.W., Y. Mishin, and A. Suzuki, *Coupling grain boundary motion to shear deformation*. Acta Materialia, 2006. **54**(19): p. 4953-4975.
71. Schuh, C.A., A.C. Lund, and T.G. Nieh, *New regime of homogeneous flow in the deformation map of metallic glasses: elevated temperature nanoindentation experiments and mechanistic modeling*. Acta Materialia, 2004. **52**(20): p. 5879-5891.

72. Schuh, C.A., J.K. Mason, and A.C. Lund, *Quantitative insight into dislocation nucleation from high-temperature nanoindentation experiments*. *Nature Materials*, 2005. **4**(8): p. 617-621.
73. Schuh, C.A., C.E. Packard, and A.C. Lund, *Nanoindentation and contact-mode imaging at high temperatures*. *Journal of Materials Research*, 2006. **21**(3): p. 725-736.
74. Trenkle, J.C., C.E. Packard, and C.A. Schuh, *Hot nanoindentation in inert environments*. *Review of Scientific Instruments*, 2010. **81**(7).
75. Wheeler, J.M., et al., *High temperature nanoindentation: The state of the art and future challenges*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2015. **19**(6): p. 354-366.
76. Maier, V., et al., *Nanoindentation strain-rate jump tests for determining the local strain-rate sensitivity in nanocrystalline Ni and ultrafine-grained Al*. *Journal of Materials Research*, 2011. **26**(11).
77. Wang, Y.M., A.V. Hamza, and E. Ma, *Temperature-dependent strain rate sensitivity and activation volume of nanocrystalline Ni*. *Acta Materialia*, 2006. **54**(10): p. 2715-2726.
78. Trelewicz, J.R. and C.A. Schuh, *Hot nanoindentation of nanocrystalline Ni-W alloys*. *Scripta Materialia*, 2009. **61**(11): p. 1056-1059.
79. Weissmüller, J. and J. Markmann, *Deforming Nanocrystalline Metals: New Insights, New Puzzles*. *Advanced Engineering Materials*, 2005. **7**(4).
80. Castrup, A., et al., *Microstructure and residual stress of magnetron sputtered nanocrystalline palladium and palladium gold films on polymer substrates*. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2011. **29**(2).
81. Guianuzzi, L.A. and F.A. Stevie, *A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation*. *Micron*, 1999. **30**(3): p. 197-204.
82. Meister, S., M. Funk, and J. Lohmiller, *Grain and particle analysis with line intersection method*. *Mathworks 2012*, 2012. <http://www.mathworks.com/mathlabcentral/fileexchange/35203-grain-and-particle-analysis-with-line-intersection-method>.

83. Kobler, A., et al., *Combination of in situ straining and ACOM TEM: A novel method for analysis of plastic deformation of nanocrystalline metals*. Ultramicroscopy, 2013. **128**: p. 68-81.
84. Macherauch, E. and B. Eigenmann, *Röntgenographische Bestimmung elastischer Spannungen*, in *Forschung mit Röntgenstrahlen: Bilanz eines Jahrhunderts (1895–1995)*, F.H.W. Heuck and E. Macherauch, Editors. 1995, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 473-504.
85. Pharr, G.M. and W.C. Oliver, *Measurement of Thin-Film Mechanical-Properties Using Nanoindentation*. Mrs Bulletin, 1992. **17**(7): p. 28-33.
86. Choi, I.S., et al., *Mechanics of indentation of plastically graded materials - II: Experiments on nanocrystalline alloys with grain size gradients*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2008. **56**(1): p. 172-183.
87. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic-Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(6): p. 1564-1583.
88. Fischer-Cripps, A.C., *Nanoindentation*. Springer, 2004.
89. Beake, B.D. and J.F. Smith, *High-temperature nanoindentation testing of fused silica and other materials*. Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties, 2002. **82**(10): p. 2179-2186.
90. Franke, O., J.C. Trenkle, and C.A. Schuh, *Temperature dependence of the indentation size effect*. Journal of Materials Research, 2010. **25**(7): p. 1225-1229.
91. Lund, A.C., A.M. Hodge, and C.A. Schuh, *Incipient plasticity during nanoindentation at elevated temperatures*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(8): p. 1362-1364.
92. Asif, S.A.S. and J.B. Pethica, *Nanoindentation creep of single-crystal tungsten and gallium arsenide*. Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties, 1997. **76**(6): p. 1105-1118.
93. Asif, S.A.S. and J.B. Pethica, *Nano-scale indentation creep-testing at non-ambient temperature*. Journal of Adhesion, 1998. **67**(1-4): p. 153-165.

- 
94. P., W.T. and P.J. B., *Acoustic emissions during indentation test*. MRS Symp. Proc., 1992: p. 239.
  95. Saha, R. and W.D. Nix, *Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation*. Acta Materialia, 2002. **50**(1): p. 23-38.
  96. Uchic, M.D., et al., *Sample dimensions influence strength and crystal plasticity*. Science, 2004. **305**(5686): p. 986-989.
  97. Greer, J.R. and J.T.M. De Hosson, *Plasticity in small-sized metallic systems: Intrinsic versus extrinsic size effect*. Progress in Materials Science, 2011. **56**(6): p. 654-724.
  98. Kaufmann, D., et al., *Size dependent mechanical behaviour of tantalum*. International Journal of Plasticity, 2011. **27**(3): p. 470-478.
  99. Choi, I.S., et al., *Measurement of Young's modulus of anisotropic materials using microcompression testing*. Journal of Materials Research, 2012. **27**(21): p. 2752-2759.
  100. Schwaiger, R., et al., *Mechanical assessment of ultrafine-grained nickel by microcompression experiment and finite element simulation*. Journal of Materials Research, 2012. **27**(1): p. 266-277.
  101. Kaufmann, D., *Size Effect on the Plastic Deformation of the BCC-Metals Ta and Fe*, in *Karlsruher Institute für Technologie (KIT)2011*, Karlsruhe Institute für Technologie (KIT): Cuviller Verlag Göttingen.
  102. Courtney, T.H., *Mechanical Behavior of Materials*. Waveland Pr Inc, 2005.
  103. Nix, W.D. and H. Gao, *Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1998. **46**(3): p. 411-425.
  104. Maier, V., *Verformungsverhalten von ultrafeinkörnigen Metallen untersucht mittels neu entwickelter Nanoindentierungsmethode*. Dissertation der Technischen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2013.
  105. Zhang, K., J.R. Weertman, and J.A. Eastman, *The influence of time, temperature, and grain size on indentation creep in high-purity nanocrystalline and ultrafine grain copper*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(22): p. 5197-5199.

106. Schiøtz, J. and K.W. Jacobsen, *A Maximum in the Strength of Nanocrystalline Copper*. Science, 2003. **301**(5638): p. 1357.
107. Van Swygenhoven, H., P.M. Derlet, and A. Hasnaoui, *Atomic mechanism for dislocation emission from nanosized grain boundaries*. Physical Review B, 2002. **66**(2): p. 024101.
108. Yamakov, V., et al., *Dislocation processes in the deformation of nanocrystalline aluminium by molecular-dynamics simulation*. Nature Materials, 2002. **1**(1): p. 45-49.
109. Kumar, K.S., et al., *Deformation of electrodeposited nanocrystalline nickel*. Acta Materialia, 2003. **51**(2): p. 387-405.
110. Budrovic, Z., et al., *Plastic Deformation with Reversible Peak Broadening in Nanocrystalline Nickel*. Science, 2004. **304**(5668): p. 273.
111. Thompson, C., *Structure evolution during processing of polycrystalline films*. Annual Review of Materials Science, 2000. **30**.
112. Lohmiller, J., et al., *Untangling dislocation and grain boundary mediated plasticity in nanocrystalline nickel*. Acta Materialia, 2014. **65**: p. 295-307.
113. Castrup, A., *Deformation Process in Magnetron Sputtered Nanocrystalline Palladium and Palladium Gold Films*. Dissertation vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt, 2013.
114. Rupert, T.J., J.R. Trelewicz, and C.A. Schuh, *Grain boundary relaxation strengthening of nanocrystalline Ni-W alloys*. Journal of Materials Research, 2012. **27**(9): p. 1285-1294.
115. Schäfer, J., A. Stukowski, and K. Albe, *Plastic deformation of nanocrystalline Pd-Au alloys: On the interplay of grain boundary solute segregation, fault energies and grain size*. Acta Materialia, 2011. **59**(8): p. 2957-2968.
116. Maier, V., et al., *Nanoindentation strain-rate jump tests for determining the local strain-rate sensitivity in nanocrystalline Ni and ultrafine-grained Al*. Journal of Materials Research, 2011. **26**(11): p. 1421-1430.
117. Gu, C.D., et al., *Experimental and modelling investigations on strain rate sensitivity of an electrodeposited 20 nm grain sized Ni*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(23): p. 7440.

118. Shen, Y.F., et al., *Mechanical properties of nanocrystalline nickel films deposited by pulse plating*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(21): p. 5140-5145.
119. Vehoff, H., et al., *The effect of grain size on strain rate sensitivity and activation volume – from nano to ufg nickel*. International Journal of Materials Research, 2007. **98**(4): p. 259-268.
120. Müller, J., et al., *Local Investigations of the Mechanical Properties of Ultrafine Grained Metals by Nanoindentations*. Mater. Sci. Forum, 2006.
121. Maier, V., et al., *An improved long-term nanoindentation creep testing approach for studying the local deformation processes in nanocrystalline metals at room and elevated temperatures*. Journal of Materials Research, 2013. **28**(9): p. 1177-1188.
122. Schafer, J. and K. Albe, *Competing deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys: Coupled motion versus grain boundary sliding*. Acta Materialia, 2012. **60**(17): p. 6076-6085.
123. Lohmiller, J., *Investigation of deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys by in situ synchrotron X-ray diffraction*. Dissertation der Fakultät für Maschinenbau Karlsruher Institut für Technologie, 2012: p.60-65.