

# Bewertung der mechanischen Stabilität von Au-Nanodrähten

Zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor der Ingenieurwissenschaften**

der Fakultät für Maschinenbau

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl.-Ing. Charlotte Ensslen

geb. am 21.11.1986

in Pforzheim

Tag der mündlichen Prüfung: 14.07.2017

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Oliver Kraft

Korreferent: Prof. Dr. -Ing. Erik Bitzek



# Kurzfassung

Mikro- und nanoskalige Materialien sind in den letzten Jahrzehnten stark in den Fokus der Wissenschaft gerückt, u. a. aufgrund ihrer besonderen mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu Bulkmaterialien. Während beispielsweise polykristalline kubisch flächenzentrierte (kfz) Bulkmetalle typischerweise Streckgrenzen von einigen zehn MPa aufweisen, wird mit abnehmenden Probenabmessungen oder inneren Längenskalen (z. B. dem Korndurchmesser) ein Anstieg der Streckgrenze um ein bis zwei Größenordnungen beobachtet. Dies wird als mechanischer Größeneffekt bezeichnet. Die Obergrenze wird durch die theoretische (Scher-)Festigkeit festgelegt, also durch die Spannung, bei der die atomaren Gitterebenen durch Bruch der Atombindungen getrennt (bzw. gegeneinander abgeschert) werden. In defektfreien Einkristallen mit Probenabmessungen im sub- $\mu\text{m}$ - oder nm-Bereich können extrem hohe Festigkeiten nahe der theoretischen Festigkeit gemessen werden. Allerdings zeigen diese Materialien auch große Streuungen in den Festigkeitswerten, was oft in Zusammenhang mit initial vorhandenen Defekten, wie etwa Oberflächendefekten, gebracht wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einkristalline nominell versetzungsfreie  $[01\bar{1}]$ -orientierte Au-Nanodrähte mittels eines He-Ionenmikroskops (HIM) gezielt strukturiert, um den Einfluss von Kerben auf das mechanische Verhalten zu untersuchen. Zugversuche an gekerbten und ungekerbten Au-Nanodrähten zeigen, dass die gemessenen Festigkeiten nicht von eingebrachten Kerben beeinflusst werden und nahe der theoretischen Festigkeit im Bereich von 1 – 2.8 GPa liegen. Ferner wurden unabhängig von den eingebrachten Kerben maximale plastische Dehnungen von mehr als 10 % gemessen. Weiterhin wurde anhand von Spannungsrelaxationsexperimenten an ungekerbten Au-Nanodrähten das effektive

Aktivierungsvolumen des geschwindigkeitsbestimmenden Verformungsmechanismus ermittelt, das im Bereich von wenigen Atomvolumen liegt und auf heterogene Nukleation von Partialversetzungen an der Kristalloberfläche hindeutet. Dies ist konsistent mit den gemessenen hohen Festigkeiten und durchgeführten transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen und bietet einen Erklärungsansatz für die beobachtete Kerbunempfindlichkeit bezüglich der Festigkeit und der plastischen Dehnung.

# Danksagung

Diese Arbeit entstand am Institut für Angewandte Materialien – Werkstoff- und Biomechanik (IAM-WBM) des Karlsruher Instituts für Technologie. Weiter wurde diese Arbeit finanziell durch die Robert Bosch Stiftung unterstützt. An dieser Stelle möchte ich mich bei den Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Oliver Kraft bedanken für die Annahme als Doktorandin, die Betreuung während meiner Zeit am IAM-WBM und insbesondere für die zahlreichen fachlichen Diskussionen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Erik Bitzek für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Dr. Christian Brandl danke ich für die Betreuung der Arbeit und die zahlreichen inhaltlichen Anregungen, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ganz besonders möchte ich mich außerdem bei Herrn Dr. Reiner Mönig bedanken für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.

Ich danke Dr. Gunter Richter und Wenting Huang für die Bereitstellung des verwendeten Probenmaterials, die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und die gute Zusammenarbeit.

Ich danke Frau Dr. Schwaiger und Frau Exner für die Unterstützung am HIM. Weiter möchte ich mich bei allen Kollegen am IAM-WBM für die gute Zusammenarbeit und die schöne Zeit bedanken.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mir in dieser Zeit stets Rückhalt und Unterstützung boten. Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Freund Arne, der mich seit wir uns kennen unterstützt und mich vor allem in der letzten Phase immer wieder stark gemacht hat.



# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	i
Danksagung.....	iii
Inhaltsverzeichnis .....	v
A.    Abkürzungsverzeichnis.....	vii
1    Einleitung .....	1
2    Stand der Forschung .....	6
2.1    Plastizität in makroskopischen Metallen .....	6
2.2    Nukleation von Versetzungen in kfz Kristallen .....	11
2.3    Einfluss von Kerben.....	19
2.4    Thermisch aktivierte Versetzungs-prozesse .....	21
3    Experimentelle Methoden .....	29
3.1    Initiale Struktur der Au-Nanodrähte.....	29
3.2    Messaufbau für Zugversuche an Nanodrähten.....	31
3.3    Probentransfer und -positionierung.....	38
3.4    Digitale Bildkorrelation .....	39
3.5    Strukturieren von Nanodrähten mittels He-Ionen ..	40
3.6    Kontaminationseffekte und Fehlerbetrachtung.....	43
4    Zugversuche an Au-Nanodrähten.....	54
4.1    Ungekerbte Au-Nanodrähte .....	54
4.1.1    Einfluss der Probengeometrie .....	59
4.2    Einfluss von Kerben auf die Duktilität und Festigkeit .....	65
4.2.1    Einfluss von runden Kerben .....	67
4.2.2    Einfluss der Anzahl der Kerben.....	77
4.2.3    Einfluss der Kerbgeometrie .....	81
4.3    Diskussion.....	86
4.3.1    Diskussion der gemessenen Zugkurven .....	86

4.3.2	Entwicklung der Mikrostruktur und Kaltverfestigung .....	91
4.3.3	Unterschiede im Verformungsverhalten zwischen gekerbten und ungekerbten Au-Nanodrähten .....	100
4.3.4	Kerbunempfindlichkeit im Vergleich zu anderen Materialien .....	102
5	Thermisch aktivierte Plastizität in Au-Nanodrähten.....	105
5.1	Thermisch aktivierte Fließspannung.....	105
5.2	Spannungsrelaxationsversuche.....	107
5.3	Aktivierungsvolumen vs. Spannung.....	115
5.4	Diskussion .....	116
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	125
A	Anhang.....	128
A1	Ermittlung der Federkonstanten des Kraftsensors .....	128
A2	Zugversuche .....	130
A3	Ermittlung der Querschnittsfläche gekerbter Au-Nanodrähte .....	133
A4	Relaxationsversuche.....	134
	Literaturverzeichnis .....	136



## A. Abkürzungsverzeichnis

DIC	Digitale Bildkorrelation
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIB	Fokussierte Ionenstrahltechnik
HIM	He-Ionenmikroskop
IAM	Institut für Angewandte Materialien
kfz	kubisch flächenzentriert
MD	Molekulardynamisch
MEMS	Mikro-Elektro-Mechanische-Systeme
NEMS	Nano-Elektro-Mechanische-Systeme
Pt-GIS	Pt-Gasinjektionssystem
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie



# 1 Einleitung

In den vergangenen Jahrzehnten ist das Interesse an den mechanischen, elektrischen, optischen und magnetischen Eigenschaften von kleinskaligen Materialien stark gewachsen. Auf der technologischen Seite wird die Entwicklung beispielsweise durch die Verbreitung von mikroelektronischen Komponenten, wie mikro- und nanoelektromechanischen Systemen (MEMS/NEMS), stark voran getrieben. Diese Komponenten finden mittlerweile Anwendung in vielen Bereichen, u. a. in leistungsfähigen Mikrochips für mobile Unterhaltungs- und Kommunikationsgeräte, Computern, industriellen Steuergeräten bis hin zu Sensoren und Aktuatoren für biomedizinische Anwendungen.<sup>[1, 2]</sup> Diese Entwicklung erfordert stetig sinkende Bauteilabmessungen, höhere Anschlusszahlen<sup>1</sup>, sowie eine kostengünstige Produktion und somit die Entwicklung neuer Konzepte für das Materialdesign oder eine Miniaturisierung bestehender Fertigungskonzepte.<sup>[4]</sup> Um die beobachteten herausragenden mechanischen Eigenschaften von kleinskaligen Materialien jedoch auch technologisch zugänglich zu machen (wie beispielsweise in MEMS oder NEMS- Anwendungen) müssen grundlegende Verformungsmechanismen untersucht und Festigkeiten und Lebensdauern abgeschätzt werden. Letzteres schließt insbesondere auch den Einfluss von zeitabhängigen Belastungsszenarien und den Einfluss von Defekten und Kerben ein. Eine weitere technologische Triebkraft ist die Nutzung der herausragenden Eigenschaften kleinskaliger Materialien zur Entwicklung neuer Hochleistungsmaterialien, z. B. Verbundwerkstoffe, die kleinskalige Komponenten enthalten.<sup>[2]</sup>

Doch auch aus wissenschaftlicher Sicht sind kleinskalige Materialien von großem Interesse. Bei abnehmenden Probenabmessungen

---

<sup>1</sup> Nach dem sog. Mooreschen Gesetz verdoppelt sich die Komplexität integrierter Schaltkreise alle 12 – 24 Monate.<sup>[3]</sup>

oder inneren Längenskalen unter  $\sim 1 \mu\text{m}$  können sich die physikalischen Eigenschaften, insbesondere die mechanischen Eigenschaften, drastisch ändern und es werden sog. mechanische Größeneffekte beobachtet.<sup>[5-9]</sup> Beispielsweise zeigen Zug- und Druckversuche an mikro- und nanoskaligen Proben wie Drähten oder Säulen eindrucksvoll, dass die Fließspannungen und Festigkeiten mit abnehmendem Probendurchmesser steigen und die Werte von makroskopischen Proben um ein Vielfaches übertreffen können. Abbildung 1.1 zeigt eine Übersicht experimentell gemessener Fließspannungen kleinskaliger einkristalliner Au-Proben.

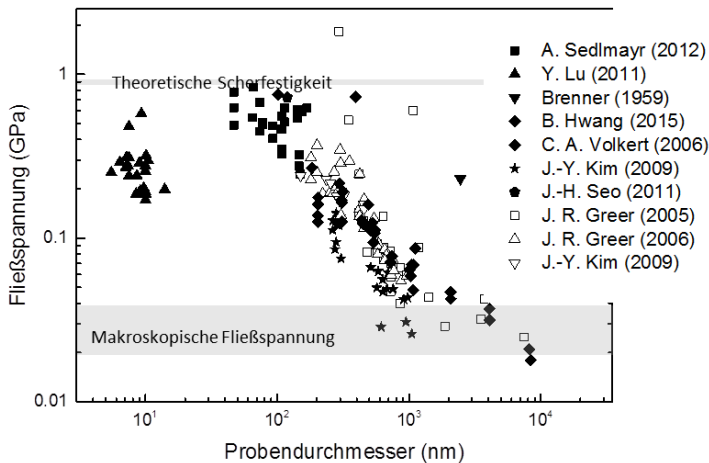


Abbildung 1.1 Experimentell ermittelte Fließspannungen (wirkende Schubspannungen auf den Gleitsystemen vom Typ  $\{111\}\langle 112\rangle$  in Au-Kristallen.<sup>[10-18]</sup> Die Daten wurden anhand von Zugversuchen (geschlossenen Symbolen) und Druckversuchen (offene Symbole) ermittelt.

Die obere Grenze bilden hierbei Au-Einkristalle, die Fließspannungen nahe der theoretischen Scherfestigkeit besitzen. Weiterhin zeichnen sich diese Au-Einkristalle durch hohe Duktilität, d. h. plas-

tischen Dehnungen von bis zu mehr als 10 %<sup>[19, 20]</sup> aus. Diese mechanischen Eigenschaften ergeben sich durch die Struktur dieser Materialien: Die Kristalle werden oftmals als defektfrei bezeichnet, da sie initial versetzungsfrei sind und definierte Oberflächenfacetten aufweisen.<sup>[21]</sup> Plastische Deformation kann in diesem Fall durch die Nukleation von Versetzungen<sup>[16, 22-24]</sup> starten, was hohe Spannungen erfordert und zu den außerordentlich hohen Festigkeiten im Bereich der theoretischen Scherfestigkeit führt. Die in der Literatur berichteten Zugfestigkeiten und Streckgrenzen zeigen typischerweise große Streuungen. Dies kann zum einen dadurch bedingt sein, dass die Proben unregelmäßige Querschnittsflächen besitzen. Dadurch ist die Berechnung der tatsächlichen Spannungswerte aus den Kraftwerten aufgrund des variierenden Durchmessers entlang der Proben recht ungenau. Beispielsweise weisen Au-Nanodrähte mit sehr unregelmäßigen Oberflächen vergleichsweise geringe Streckgrenzen auf (vgl. Daten von Y. Lu in Abbildung 1.1). Zum anderen wurden in der Literatur weitere Einflussfaktoren auf das mechanische Verhalten defektfreier Nanodrähte wie die Probengröße und Geometrie<sup>[25-27]</sup> sowie die Oberflächenfacettierung<sup>[16, 25, 28]</sup> diskutiert.

Weiterhin wurde von einem sehr variablen Spannungs-Dehnungsverhalten von  $[01\bar{1}]$ -orientierten Au-Nanodrähten berichtet. Einerseits wurden hohe Dehnungen bis zu 41 % ohne Kaltverfestigung<sup>[16, 19, 22, 25, 29]</sup> gemessen, andererseits wurden in einigen Arbeiten Kaltverfestigung und Dehnungen bis zu  $\sim 10$  % beobachtet.<sup>[19, 20]</sup> In der Arbeit von Sedlmayr et al.<sup>[19]</sup> wurden sogar zwei verschiedene Spannungs-Dehnungs-Kurventypen von Au-Einkristallen derselben Probencharge beobachtet (vgl. Abbildung 1.2). Als Ursache für die großen Streuungen der mechanischen Eigenschaften wurden bereits vorhandene Defekte, wie die Oberflächenrauigkeit diskutiert.<sup>[19, 26]</sup> Der Einfluss von einzelnen Defekten in derart „perfekten“ Strukturen konnte jedoch bislang nicht gezielt experimentell untersucht werden, vermutlich aufgrund mangelnder experimenteller Techniken.

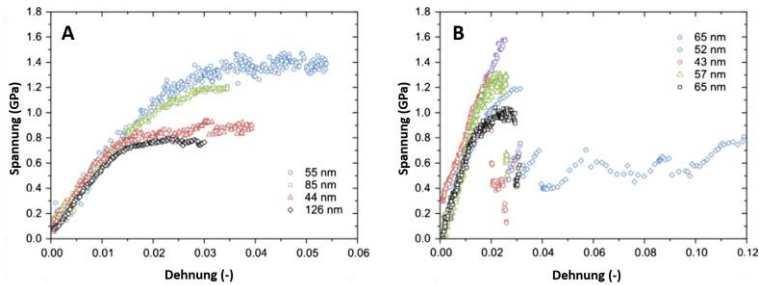


Abbildung 1.2 Verschiedene Typen von Spannungs-Dehnungs-Kurven von Au-Nanodrähten aus Referenz.<sup>[19]</sup> Die Kurven in (A) zeigen unterschiedlich stark ausgeprägte Kaltverfestigung, während die Kurven in (B) Spannungsabfälle bei ca. 3 % Dehnung gefolgt von plastischer Verformung auf einem niedrigeren Spannungsniveau zeigen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die mechanische Stabilität von Au-Nanodrähten bewertet. Das bedeutet, dass die Einflussfaktoren auf das Verformungsverhalten, insbesondere der Einfluss von initialen Defekten, erstmalig untersucht und bewertet werden. Dies erfolgt durch gezielte Strukturierung der Au-Nanodrähte mithilfe eines He-Ionenmikroskops (HIM), wodurch definierte nanoskalige Kerben eingebracht werden können. Darüber hinaus wird die thermische Aktivierung der plastischen Deformation der Au-Nanodrähte erstmalig anhand von Spannungsrelaxationsexperimenten untersucht. Dies ermöglicht die Ermittlung des Aktivierungsvolumens in Abhängigkeit der Spannung und lässt eine Interpretation des ablaufenden geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus zu.

Das verwendete Probenmaterial sind einkristalline und versetzungsfreie  $[01\bar{1}]$ -orientierte Au-Nanodrähte. Die Bezeichnung „Nanodrähte“ beschreibt allgemein kleine Strukturen, die langgestreckte, fadenförmige Morphologien aufweisen. Die Probendurchmesser liegen im Bereich von  $\sim 20 - 500$  nm, während die Probenlängen einige  $\mu\text{m}$  bis mm aufweisen können. Die Bezeichnung „Whisker“ bezieht sich speziell auf einkristalline Nanodrähte. Der Einfachheit halber wird in dieser Arbeit terminologisch nicht

unterschieden zwischen Whiskern und Nanodrähten und stattdessen der Begriff Nanodrähte verwendet. Die verwendeten Au-Nanodrähte wurden am Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme, Stuttgart, von G. Richter und W. Huang mittels physikalischer Gasphasenabscheidung hergestellt.<sup>[30]</sup> Die Nanodrähte sind einkristallin, initial versetzungsfrei und weisen keinerlei mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) sichtbare Defekte auf.<sup>[21]</sup> Ein großer Vorteil dieser Proben liegt zudem in der Eigenschaft, keine native Oxidschicht auszubilden, die das Materialverhalten insbesondere bei nanoskaligen Proben mit entsprechend großen Oberfläche-zu-Volumenverhältnissen stark beeinflussen könnte. Dieser äußerst definierte Ausgangszustand der Au-Nanodrähte liefert somit die Grundlage zur Erforschung ihrer mechanischen Eigenschaften.

# 2 Stand der Forschung

Im Folgenden werden zunächst einige grundlegende Aspekte zur Beschreibung der Plastizität in Metallen in Bezug auf die ablaufenden Verformungsmechanismen beschrieben. Außerdem wird auf die Besonderheiten des Verformungsverhaltens von versetzungsfreien kubisch flächenzentrierten (kfz) Nanokristallen eingegangen. Anschließend werden der Einfluss von Kerben auf das mechanische Verhalten und thermisch aktivierte Versetzungsprozesse beschrieben.

## 2.1 Plastizität in makroskopischen Metallen

In makroskopischen Metallen erfolgt plastische Verformung typischerweise durch die Bewegung von Versetzungen.<sup>[31-33]</sup> In der Regel weisen Metalle Versetzungsdichten von  $10^{-12}$  bis  $10^{-16} \text{ m}^{-2}$  auf. Versetzungen können sich u. a. bei der Herstellung (Erstarrung aus der Schmelze), aufgrund vorherrschender Eigenspannungen oder durch die plastische Verformung selbst bilden. Versetzungen können sich grundsätzlich durch **Gleiten** auf einem Gleitsystem und durch Klettern bewegen. Im Folgenden wird der Prozess des Gleitens näher beschrieben.

Gleitsysteme werden durch die Gleitrichtung, die im Allgemeinen der Richtung des Burgersvektors oder dem kürzesten Atomabstand entspricht, und die Gleitebene, die im Allgemeinen der dichtest gepackten oder belegten Gitterebenen entspricht, definiert. In kfz Metallen liegen die kürzesten Atomabstände entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen ( $1/2 a_0 \langle 110 \rangle$ ). Dabei ist  $a_0$  der Gitterparameter. Die dichtest belegten Ebenen sind die  $\{111\}$ -Ebenen. Da es insgesamt 4 äquivalente  $\{111\}$ -Ebenen gibt, in denen jeweils 3 äquivalente  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen liegen, kann man  $4 \cdot 3 = 12$  unabhängige Gleitsysteme definieren.



Die Aktivierung eines solchen Gleitsystems erfolgt bei Erreichen der kritischen Schubspannung. Die auf ein Gleitsystem wirkende Schubspannung  $\tau$  lässt sich mithilfe des Schmid'schen Schubspannungsgesetzes aus der äußeren angelegten Spannung  $\sigma$  berechnen. Dabei geben  $\kappa$  und  $\lambda$  jeweils die Winkel zwischen Zugrichtung und Gleitebenennormalen und Zugrichtung und Gleitrichtung an. Der Faktor  $m_{SF}$  wird als Schmidfaktor bezeichnet.

$$\tau = \sigma \cos \kappa \cdot \cos \lambda = m_{SF} \sigma \quad (2.1).$$

Da die regelmäßige Anordnung der Atome in einem Kristallgitter durch Versetzungen entlang der Versetzungslinie (dem sog. Versetzungskern) gestört wird und das umgebende Kristallgitter entsprechend elastisch verzerrt ist, bedeuten Versetzungen immer auch Orte erhöhter Energie. Die Energie pro Versetzungssegment setzt sich aus dem Anteil des Versetzungskerns (ca. 10 – 30 % der Gesamtenergie<sup>[34]</sup>) und der elastischen Verzerrungsenergie zusammen. Die elastische Verzerrungsenergie ist dabei proportional zum Schubmodul und dem Quadrat des Betrags des Burgersvektors ( $E_{el} \sim 0.5 G \cdot b^2$ ).<sup>[32]</sup> Daher ist es energetisch von Vorteil, dass sich volle Versetzungen mit dem Burgersvektor  $\vec{b}$  in zwei **Partialversetzungen**, auch Shockley-Partialversetzungen genannt, mit den Burgersvektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  gemäß dem folgenden Prinzip aufspalten:

$$\frac{a_0}{2} [\bar{1}10] = \frac{a_0}{6} [\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a_0}{6} [\bar{2}11] \quad (2.2).$$

Dabei ist  $a_0$  die Gitterkonstante. Für die Beträge  $b_1$  und  $b_2$  gilt dann entsprechend:

$$b^2 > b_1^2 + b_2^2 \quad (2.3).$$

Da der volle Burgersvektor dem kürzesten Gittervektor entspricht, bilden die partiellen Burgersvektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  jeweils das Gitter nicht wieder ab, sondern beranden einen Stapelfehler. Anschaulich

## 2.1 Plastizität in makroskopischen Metallen

---

kann die Aufspaltung und Bewegung von Partialversetzungen wie folgt verstanden werden: Ein kfz Kristall kann beschrieben werden durch das sog. Harte-Kugelschalen-Modell. Hierbei werden in diesem Kristallgitter harte Kugelschalen in dicht gepackten Ebenen in der Stapelfolge ABCABCABC... gestapelt (vgl. Abbildung 2.1). Der volle Burgersvektor verschiebt das Gitter von Position B auf Position B und bildet es somit wieder auf sich selbst ab. Diese Bewegung kann jedoch auch in zwei Teilschritte zerlegt werden, nämlich die Verschiebung von Position B auf Position C und anschließend von Position C auf Position B, entsprechend der partiellen Burgersvektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$ . Nach Ableiten der ersten Partialversetzung (der sog. vorlaufenden Partialversetzung) um  $\vec{b}_1$  entsteht zunächst ein intrinsischer Stapelfehler (ABCACABC...), der nach Ableiten der zweiten Partialversetzung (der sog. nachlaufenden Partialversetzung) um  $\vec{b}_2$  wieder annihiliert wird.

Die damit verbundene intrinsische Stapelfehlerenergie  $\gamma_{SF}$  ist materialabhängig (vgl. Tabelle 2.2). Da durch Versetzungsaufspaltung also einerseits die Verzerrungsenergie verringert werden kann (entsprechend stoßen sich die Partialversetzungen ab) aber dadurch andererseits ein Stapelfehler entsteht, stellt sich ein Gleichgewichtsabstand der Partialversetzungen ein. Dieser Gleichgewichtsabstand ist spannungsabhängig.<sup>[35]</sup>

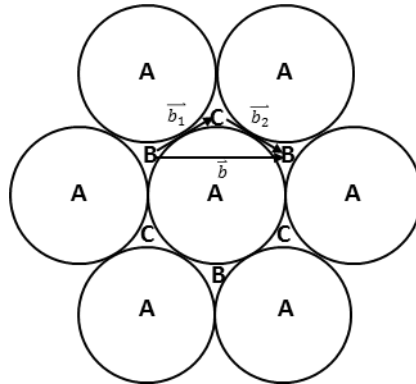


Abbildung 2.1 Veranschaulichung des Gleitprozesses in einem kfz Kristall. Die  $\{111\}$ -Gleitebene ist hierzu als dichtest gepackte Ebene aus harten Kugelschalen dargestellt. Die Buchstaben symbolisieren die Positionen benachbarter Ebenen. Gezeichnet nach Referenz.<sup>[31]</sup>

Ein geometrisches Hilfsmittel zur eindeutigen systematischen Indizierung von Partialversetzungen ist der sog. **Thompsonetraeder**. Die 4 gleichseitigen Dreiecksflächen entsprechen dabei den  $\{111\}$ -Gleitebenen, die Kanten jeweils den  $\langle 110 \rangle$ -Gleitrichtungen und die Verbindungslinien der Eckpunkte mit den Mittelpunkten den  $\langle 211 \rangle$ -Gleitrichtungen der Partialversetzungen. Konventionsgemäß werden die Ecken mit den Buchstaben A, B, C, D, die Mittelpunkte der gegenüberliegenden Flächen entsprechend mit  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  und die gegenüberliegenden Flächen mit a, b, c, d beziffert. Entsprechend können Burgersvektoren durch ihren Start und Endpunkt definiert werden.<sup>[31, 32]</sup> Ein auseinander gefalteter Thompsonetraeder ist in Abbildung 2.2 gezeigt.

## 2.1 Plastizität in makroskopischen Metallen

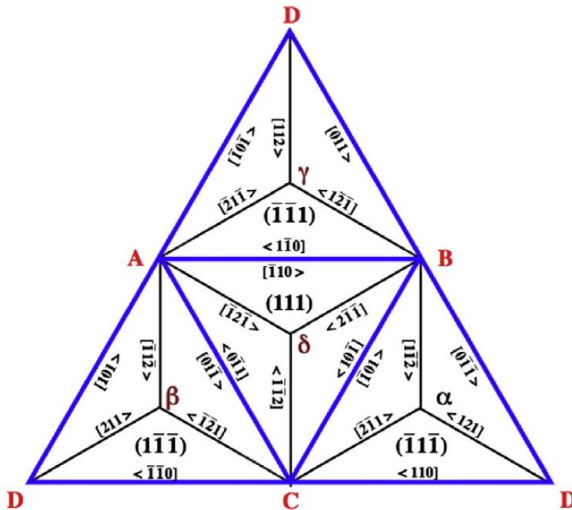


Abbildung 2.2 Auseinandergefalteter Thompson-Tetraeder nach Referenz.<sup>[36]</sup> Die Pfeilspitzen (d.h. das Symbol „>“) zeigt dabei in die jeweiligen Richtungen. Die  $[01\bar{1}]$ - Achse der Nanodrähte liegt entlang der CA-Richtung.

Neben Versetzungsgleiten ist **mechanische Zwillingsbildung** ein weiterer Mechanismus der plastischen Deformation. Dabei wird ein Kristallbereich so abgeschert, dass er zur Matrix eine spiegelsymmetrische Orientierung einnimmt. Zwillingsysteme werden definiert über die Richtung der Scherung und die Zwillingsene, an der der Kristall gespiegelt wurde (vgl. Abbildung 2.3). Im kfz Gitter sind die Zwillingsysteme vom Typ  $\{111\}\langle 112\rangle$ . Mechanische Zwillingsbildung wird bei makroskopischen kfz Metallen im Allgemeinen eher bei tiefen Temperaturen, hohen Spannungen und Dehnraten, d. h. schockartigen Belastungen, beobachtet.<sup>[32, 33]</sup> Jedoch kann mechanische Zwillingsbildung als dominierender Verformungsmechanismus in nanoskaligen Materialien bereits bei Raumtemperatur und gewöhnlichen experimentellen Dehnraten im Bereich von  $10^{-4} - 10^{-2}$  beobachtet werden, insbesondere wenn

die Plastizität durch die Nukleation von Versetzungen an der Probenoberfläche initiiert wird. Dies wurde z. B. für Au-Nanodrähte in experimentellen<sup>[16, 19, 22-24, 37]</sup> und theoretischen Arbeiten<sup>[20, 28, 38, 39]</sup> gezeigt. Der zugrundeliegende Mechanismus wird im nachfolgenden Kapitel 2.2 näher beschrieben.

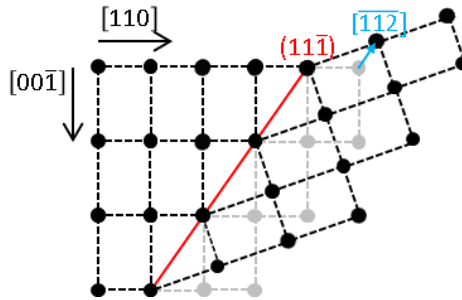


Abbildung 2.3 Veranschaulichung der mechanischen Zwillingsbildung in einem kfz Kristall mit Zwillingssebene (rot) und Richtung der Scherung (blau).

## 2.2 Nukleation von Versetzungen in kfz Kristallen

Die in dieser Arbeit untersuchten Au-Nanodrähte sind initial frei von Versetzungen. Die obere Grenze der Festigkeit solcher Strukturen ist die sog. **theoretische Scherfestigkeit**, d. h. die erforderliche maximale Schubspannung um zwei Kristallebenen (wie in Abbildung 2.4 gezeigt) gegeneinander abzuscheren. Die Schubspannung hängt dabei periodisch von der Ortskoordinate  $x$  ab und kann nach einem einfachen Modell von Frenkel durch folgende Sinusbeziehung<sup>[31]</sup> beschrieben werden:

## 2.2 Nukleation von Versetzungen in kfz Kristallen

---

$$\tau = \frac{Gb}{2\pi a} \sin \frac{2\pi x}{b} \quad (2.4).$$

Dabei ist  $\tau$  die angelegte Schubspannung,  $G$  der Schubmodul,  $b$  der Abstand zwischen den Atomen in Scherrichtung,  $a$ , der Abstand zwischen den Atomreihen und  $x$  die Verschiebung der Atomreihen in Bezug auf den metastabilen Gleichgewichtsabstand bei  $x = 0$ . Die rechte Seite von Gleichung (2.4) kann für kleine Dehnungen  $x/a$  mit der Vereinfachung  $\sin (2\pi x/b) \cong (2\pi x/b)$  umgeschrieben werden zu  $\tau = Gx/a$ . Die theoretische Scherfestigkeit ist somit:

$$\tau_{\text{th}} = \frac{b}{a} \frac{G}{2\pi} \quad (2.5).$$

Da  $b \approx a$  ist, wird die theoretische Scherfestigkeit oftmals in Abhängigkeit von  $G$  angegeben. Dieses einfache Modell kann als obere Grenze der theoretischen Scherfestigkeit angesehen werden. Eine realistischere Beschreibung der Kraft  $F(x)$  führt zu  $\tau_{\text{th}} \approx G/30$ .<sup>[31, 32]</sup> Genauere Werte können mithilfe theoretischer Berechnungen, z. B. unter Anwendung der Dichtefunktionaltheorie, erhalten werden. Unter Berücksichtigung eines relaxierten Spannungstensors ergeben sich im Vergleich zum einfachen Frenkel-Modell niedrigere Werte. Für das Gleitsystem  $\{111\}\langle 11\bar{2}\rangle$  ergibt sich für Au ein Wert von 0.9 GPa.<sup>[40]</sup>

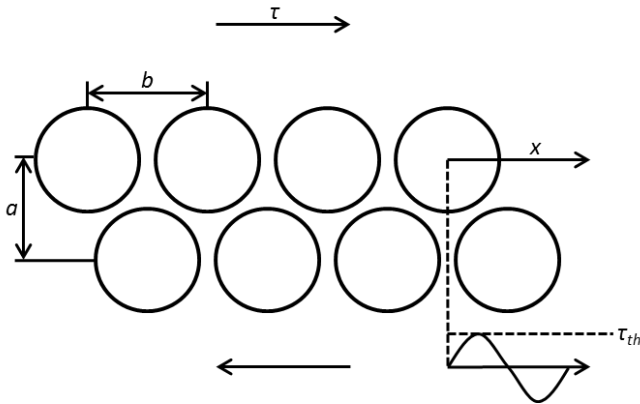


Abbildung 2.4 Schematische Darstellung der Positionen von Atomen in einem Kristall zur Ableitung der theoretischen Scherfestigkeit.

Die theoretische Scherfestigkeit stellt wie bereits erwähnt eine obere Grenze der Festigkeit für versetzungsfreie Kristalle dar. Tatsächlich können Versetzungen jedoch auch an der Kristalloberfläche bei ausreichend hohen Spannungen nahe der theoretischen Scherfestigkeit nukleiert werden.<sup>[37,38, 41-43]</sup> Abhängig vom Gleitsystem der nukleierten Versetzungen können prinzipiell verschiedene Defekte im Kristall entstehen: Wird eine vorlaufende Partialversetzung an der Kristalloberfläche nukleiert und wandert durch den Kristall, so hinterlässt sie zunächst wie oben beschrieben einen intrinsischen Stapelfehler. Wird weiterhin eine vorlaufende Partialversetzung auf einer benachbarten  $\{111\}$ -Ebene nukleiert, so entsteht ein extrinsischer Stapelfehler (Stapelfolge ABCBABC). Durch Nukleation einer weiteren vorlaufenden Partialversetzung auf einer benachbarten  $\{111\}$ -Ebene kann hieraus ein Zwilling (Stapelfolge ABCBACA...) entstehen und wachsen. Werden hingegen nachlaufende Partialversetzungen auf derselben  $\{111\}$ -Ebene nukleiert, so wird der extrinsische Stapelfehler annihiliert. Welche Defektstruktur sich ausbildet hängt demnach vom Typ der nukleierten

## 2.2 Nukleation von Versetzungen in kfz Kristallen

---

Partialversetzungen ab. In der Literatur wurden hierzu verschiedene Einflussfaktoren beschrieben, die im Folgenden näher erläutert werden.

Der Typ der nukleierten Versetzung hängt maßgeblich von der Orientierung des Kristalls ab. In erster Näherung wird demnach erwartet, dass diejenige Versetzung mit dem höchsten **Schmidfaktor** an der Oberfläche gebildet wird.<sup>[39]</sup> Dieser Zusammenhang konnte experimentell bestätigt werden.<sup>[22]</sup> Die Schmidfaktoren der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Au-Nanodrähte sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Da die Schmidfaktoren der vorlaufenden Partialversetzungen auf den beiden primären Gleitsystemen ( $\alpha C(a)$  und  $\gamma A(c)$ ), größer als die der nachlaufenden Partialversetzungen oder vollen Versetzungen sind, wird nach diesem einfachen Model ausschließlich die Nukleation von vorlaufenden Partialversetzungen auf beiden primären Gleitsystemen erwartet.

Tabelle 2.1: Schmidfaktoren von möglichen Gleitsystemen in  $[01\bar{1}]$ -Zugrichtung eines Au-Nanokristalls in Thompsonstetraeder-Notation.

	$m_{SF}$
vorlaufende Partialversetzung	0.47 $\alpha C(a)$
	0.47 $\gamma A(c)$
nachlaufende Partialversetzung	0.24 $B\alpha(a)$
	0.24 $D\alpha(a)$
	0.24 $B\gamma(c)$
	0.24 $D\gamma(c)$
volle Versetzung	0.41 (AB)
	0.41(AD)
	0.41(DC)
	0.41(BC)



Tatsächlich wurde an derartigen Au-Nanodrähten jedoch mitunter auch die Nukleation von nachlaufenden Partialversetzungen beobachtet.<sup>[26, 29]</sup> Ferner vermag dieses einfache Model nicht zwischen der Nukleation von vorlaufenden Partialversetzungen auf beliebigen oder benachbarten  $\{111\}$ -Ebenen zu unterscheiden, sodass zu einer genaueren Beschreibung weitere Faktoren berücksichtigt werden müssen.

In der Literatur wurde weiterhin das Konzept der **generalisierten Energiedichtekurve eines Stapelfehlers oder Zwillings**, die sich durch Verschieben zweier Kristallhälften auf einer  $\{111\}$ -Ebene entlang der  $\langle 112 \rangle$ -Richtung ergibt, herangezogen.<sup>[44]</sup> Die Ausgangskonfiguration ist hierbei ein perfektes kfz Kristallgitter zur Beschreibung der Entstehung eines intrinsischen Stapelfehlers bzw. ein intrinsischer Stapelfehler zur Beschreibung der Entstehung eines Zwillings. Der Verlauf der Energiekurven für Au ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Nach Rice et al.<sup>[45]</sup>, der die heterogene Nukleation von Partialversetzungen an einer Riss Spitze untersuchte, skaliert die instabile Stapelfehlerenergie  $\gamma_{uS}$  mit der Energiebarriere zur Nukleation einer Partialversetzung. Die Energie des entstehenden intrinsischen Stapelfehlers entspricht  $\gamma_{SF}$ . Analog können die Energiebarrieren zur Nukleation einer nachlaufenden Partialversetzung bzw. zur Nukleation einer Zwillingversetzung (d. h. einer Partialversetzung auf einer benachbarten  $\{111\}$ -Ebene) durch die Differenzen  $\gamma_{uS} - \gamma_{SF}$  bzw.  $\gamma_{uT} - \gamma_{SF}$  beschrieben werden.<sup>[44, 46]</sup> Weiterhin kann mittels der materialspezifischen Größen  $\gamma_{SF}$ ,  $\gamma_{uS}$  und  $\gamma_{uT}$  (vgl. Tabelle 2.2) abgeschätzt werden, wie sehr ein Metall zur Zwillingbildung neigt:<sup>[47]</sup>

$$m_T = \frac{\gamma_{uS} - \gamma_{SF}}{\gamma_{uT} - \gamma_{SF}} \quad (2.6).$$

$m_T$  ist dabei die sog. Zwillingstendenz.

## 2.2 Nukleation von Versetzungen in kfz Kristallen

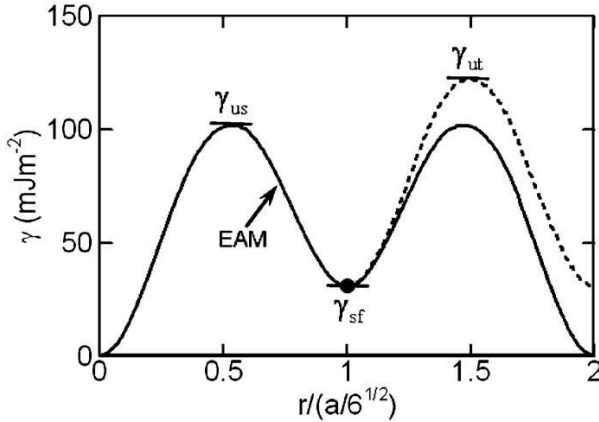


Abbildung 2.5 Darstellung der generalisierten Energiekurven eines Stapelfehlers bzw. Zwillings für Au aus Referenz.<sup>[48]</sup>

Tabelle 2.2: Berechnete intrinsische Stapelfehlerenergien, instabile Stapelfehlerenergien und instabile Zwillingsenergien für verschiedene kfz Metalle aus der Literatur (\*)<sup>[47]</sup> bzw. (\*\*).<sup>[38, 45]</sup>

	Referenz	$\gamma_{sf}$ ( $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$\gamma_{us}$ ( $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$\gamma_{ut}$ ( $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$m_T$ (-)
Pb	*	30	98	108	0.9
Ag	*	18	93	105	0.9
Pd	*	107	313	355	0.8
Cu	*	64	200	236	0.8
	**	45	180	202	0.9
Ni	*	124	366	424	0.8
	**	125	402	460	0.8
Au	*	49	110	135	0.7
	**	31	101	122	0.8
Ir	*	305	679	872	0.7
Al	*	99	164	201	0.6
	**	146	189	240	0.5
Pt	*	270	388	521	0.5

Das Konzept zur Vorhersage der Tendenz zur Zwillingsbildung wurde weiterhin um die Schmidfaktoren auf den Gleitsystemen der vorlaufenden ( $m_{SF,vorl}$ ) und nachlaufenden Partialversetzungen ( $m_{SF,nachl}$ ) erweitert, um die jeweils wirkenden Schubspannungen zu berücksichtigen.<sup>[38]</sup> Die Parameter  $\tau_1$  und  $\tau_2$  beschreiben dabei die Tendenz, durch einzelne vorlaufende Partialversetzungen ( $\tau_1 < \tau_2$ ,  $\tau_1 < 1$ ), durch vor- und nachlaufende Partialversetzungen ( $\tau_2 < \tau_1$ ,  $\tau_2 < 1$ ) oder durch Zwillingsbildung ( $\tau_2 > 1$ ,  $\tau_1 > 1$ ) plastisch zu verformen:

$$\tau_1 = \frac{\gamma_{uS}}{\gamma_{uT} - \gamma_{SF}} \quad (2.7)$$

$$\tau_2 = \frac{\gamma_{uS} - \gamma_{SF}}{\gamma_{uT} - \gamma_{SF}} \cdot \frac{m_{SF,vorl}}{m_{SF,nachl}} \quad (2.8).$$

Wie in der Literatur<sup>[26,29]</sup> beschrieben, wird demzufolge für Zugversuche an  $\langle 110 \rangle$ -orientierten Au-Nanodrähten plastische Verformung über Zwillingsbildung erwartet.

Ein weiteres Konzept zur Nukleation ist die **klassische Keimbildung**. Hierbei wird angenommen, dass Versetzungselemente entweder athermisch durch hohe Spannungen oder mithilfe thermischer Fluktuationen der Oberflächenatome gebildet werden können. Dabei lösen sich Versetzungssegmente unterhalb einer kritischen Größe wieder auf, während Versetzungssegmente, die eine kritische Größe überschreiten, stabil wachsen können. Diese kritische Keimgröße hängt vom Spannungszustand, der Temperatur sowie der Oberflächenstruktur, insbesondere von Oberflächenstufen ab.<sup>[49]</sup> Die Keimbildungsrate  $\nu$  kann in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  und der wirkenden Spannung  $\sigma$  ausgedrückt werden:<sup>[43]</sup>

$$\nu = N\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G(\sigma, T)}{k \cdot T}\right) \quad (2.9).$$

## 2.2 Nukleation von Versetzungen in kfz Kristallen

---

Dabei ist  $\nu_0$  die Frequenz, mit der die Atome schwingen,  $N$  die Anzahl der potentiellen Nukleationspunkte,  $k$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $\Delta G$  die freie Aktivierungsenergie, die abhängt von der anliegenden Spannung  $\sigma$ . In der Diskussion in Kapitel 5.4 wird der Einfluss der Spannung auf die kritische Keimgröße am Beispiel der Nukleation von Partialversetzungen an den Oberflächenkanten von Au-Nanodrähten näher beschrieben.

Eine weitere wichtige Rolle kann zudem die **Probengröße** spielen. Beispielsweise wurde im Falle von Au-Nanodrähten bei Unterschreiten einer kritischen Probengröße von einigen 10 nm ein Übergang des Verformungsmechanismus von vollen Versetzungen hin zu Zwillingsbildung beobachtet.<sup>[50-52]</sup> In der Literatur<sup>[53]</sup> wurde außerdem ein Zusammenhang des Aspektverhältnisses und des Verformungsverhaltens für einkristalline versetzungsfreie kfz Nanodrähte untersucht. Demnach zeigen Nanodrähte mit einem kleinen Aspektverhältnis entlang der Drahtachse gleichmäßige plastische Dehnungen, während Nanodrähte mit einem größeren Aspektverhältnis eher spröde versagen und lokal einschnüren. Für  $\langle 110 \rangle$ -orientierte Au-Nanodrähte beträgt dieses kritische Aspektverhältnis  $\sim 32$ . Die Argumentation für dieses Verhalten ist, dass längere Nanodrähte bei gleicher Querschnittsfläche mehr elastische Energie speichern. Beim Abgleiten einer bestimmten Anzahl von Partialversetzungen desselben Typs auf derselben  $\{111\}$ -Ebene wird folglich bei gleicher Querschnittsverringerung lokal weniger Spannung abgebaut und es kommt zur Einschnürung. Allerdings wird in diesem einfachen Modell nicht berücksichtigt, dass die Nukleation von Partialversetzungen entlang der ganzen Probenlänge erfolgen kann.<sup>[26, 29]</sup> Weiterhin werden experimentelle Umstände, wie der Einfluss der Dehnrates oder die Nachgiebigkeit des Testaufbaus vernachlässigt.

### 2.3 Einfluss von Kerben

Der Begriff Kerbe bezeichnet eine Unstetigkeit (Diskontinuität) der Geometrie von Bauteilen. Dazu werden Einkerbungen, Löcher, Bohrungen, sowie Querschnittsübergänge, Nuten und Rillen gezählt. Im Allgemeinen bewirken Kerben in mechanisch beanspruchten Bauteilen örtlich Spannungskonzentrationen, mehrachsige Spannungszustände in der Kerbumgebung sowie eine Umlenkung des Kraftflusses. In makroskopischen Proben aus spröden Materialien (z. B. Keramiken) führen Kerben in der Regel zu einer „Verminderung“ der mechanischen Eigenschaften, d. h. zu geringerer Festigkeit, Duktilität und verminderter Lebensdauer bei zyklischer Belastung. Im Falle von duktilen Materialien kann die lokale Spannungsüberhöhung am Kerbgrund jedoch durch plastische Deformation reduziert werden. Dies setzt beim Belasten des Materials bereits bei lokalem Erreichen der Fließspannung ein, noch bevor der ungekerbte Bereich zu Fließen beginnt. Durch lokale Plastizität kann also einerseits die Spannungsüberhöhung reduziert und andererseits das Material im Kerbgrund verfestigt und somit die Kerbwirkung insgesamt herabgesetzt werden.<sup>[54, 55]</sup>

Im Gegensatz zu makroskopischen Bauteilen oder Proben ist der genaue Einfluss von Defekten (wie Versetzungen) auf das mechanische Verhalten kleinskaliger Proben bislang wenig erforscht. Zugversuche an Nano- und Submikrodrähten aus Mo mit variabler Versetzungsdichte zeigen, dass die Fließspannung und die Plastizität empfindlich von der initial vorhandenen Versetzungsdichte abhängen. Drähte, die initial hohe Versetzungsdichten aufweisen, z. B. durch Vorverformung oder den Einfluss einer fokussierten Ga-Ionenstrahltechnik (FIB), besitzen Festigkeiten von ca. 1 GPa und zeigen ausgeprägte Plastizität.<sup>[56, 57]</sup> Bei Drähten, die eine mittlere Versetzungsdichte aufweisen, wurde von einer starken Streuung der Fließspannungen im Bereich von 1 GPa – 10 GPa berichtet.<sup>[58]</sup> In

## 2.3 Einfluss von Kerben

---

diesem Fall ist die Streuung darauf zurückzuführen, dass die Existenz von Versetzungen im initialen Zustand stochastisch verteilt ist. Initial versetzungsfreie Drähte besitzen die höchsten Fließspannungen im Bereich von 10 GPa nahe der theoretischen Festigkeit von Mo und versagen katastrophal ohne merkliche Plastizität.<sup>[59, 60]</sup>

Experimentelle Arbeiten und MD-Simulationen an versetzungsfreien kfz Nanodrähten zeigen einerseits, dass das mechanische Verhalten und die damit verbundene Versetzungsnukleation empfindlich von vorhandenen Defekten, wie Oberflächendefekten, geometrischen Defekten, Zwillingen oder Stapelfehlern, abhängen kann.<sup>[19, 20, 38, 39, 61, 62]</sup> Andererseits wird im Fall von nanokristallinen dünnen Schichten<sup>[63]</sup> und Pt-Nanozylindern<sup>[64]</sup> die Festigkeit durch das Einbringen von Kerben nicht herabgesetzt. Durch lokale Plastizität im Kerbgrund (Gleiten von Versetzungen und korngrenzenbasierte Verformungsmechanismen wie Korngrenzenrotation) kann die lokale Spannungsüberhöhung reduziert werden. Ist die Reduzierung der Spannung im Kerbgrund durch lokale Plastizität nicht oder nur sehr begrenzt möglich, so kommt es zu einer Reduzierung der Festigkeit und zum Versagen an der Kerbe, wie im Fall von Zylindern aus metallischem Glas gezeigt werden konnte.<sup>[65]</sup> Darüber hinaus wurde in Bezug auf linear-elastische nanoskalige spröde Materialien argumentiert, dass die Festigkeit unterhalb **einer kritischen Probengröße** unabhängig von inneren Defekten gleich der theoretischen Festigkeit sei, da die zu instabilem Risswachstum erforderlichen Spannungen die theoretische Festigkeit überschreiten bei hinreichend kleinen Defekten (die nicht größer als die Probenabmessung selbst sein können).<sup>[66]</sup> In ähnlicher Weise könnte auch bezüglich der Festigkeiten einkristalliner Nanodrähte argumentiert werden, die Versetzungsnukleation erfordere eine der Probengeometrie abhängige kritische Krümmung der Versetzungslinie und somit eine kritische Spannung. Bei dem Unterschreiten einer kritischen Probengröße würde diese Spannung die theoretische Festigkeit überschreiten.<sup>[67]</sup> Ein generelles Verständnis des

Einflusses von Kerben auf das mechanische Verhalten von nanoskaligen Materialien, insbesondere einkristalliner Nanodrähte, konnte bislang jedoch nicht erlangt werden.

### 2.4 Thermisch aktivierte Versetzungsprozesse

Die Fließspannung in Kristallen kann grundsätzlich durch zwei Beiträge beschrieben werden. Einerseits hängt die Fließspannung maßgeblich von langreichweitigen elastischen Wechselwirkungen der Versetzungen mit der vorherrschenden Mikrostruktur, und somit auch der Verformungshistorie, ab. Andererseits können Versetzungen durch thermische Aktivierung lokale mikrostrukturelle Energiebarrieren überwinden. Thermische Fluktuationen können somit einen Beitrag zur Überwindung dieser Energiebarrieren leisten und die erforderliche äußere Spannung herabsetzen.<sup>[68]</sup> Anknüpfend an die in Kapitel 2.2 erwähnte Keimbildungstheorie von Partialversetzungen an der Kristalloberfläche wird im Folgenden beschrieben, wie anhand von Spannungsrelaxationsexperimenten ein Aktivierungsparameter (das Aktivierungsvolumen) ermittelt werden kann. Dieser Aktivierungsparameter kann anschließend mit verschiedenen Versetzungsprozessen, wie der Versetzungsnukleation, verglichen werden.

Die Nukleationsrate für die Bildung von Versetzungen ist gemäß Gleichung (2.9) abhängig von der Temperatur und der anliegenden Spannung. Unter der Annahme, dass die nukleierten Versetzungen den Kristall an der gegenüberliegenden Oberfläche sofort wieder verlassen, ist die Dichte der mobilen Versetzungen  $\rho_m$  proportional zur Nukleationsrate und proportional zur Verformungsgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$ . Diese kann durch die Orowan-Gleichung<sup>[68]</sup> beschrieben werden, die ursprünglich für Versetzungsbewegung hergeleitet wurde:

## 2.4 Thermisch aktivierte Versetzungsprozesse

---

$$\dot{\epsilon} = C \rho_m b \bar{v}(\tau) \quad (2.10).$$

Dabei ist  $\bar{v}$  die mittlere Gleitgeschwindigkeit und  $C$  eine Konstante, die den geometrischen Unterschied zwischen Verformungs- und Abgleitgeschwindigkeit berücksichtigt. Werden sämtliche Vorfaktoren in der Konstanten  $\dot{\epsilon}_0$ , die nicht oder nur schwach temperaturabhängig sind,<sup>[69]</sup> zusammengefasst, so folgt:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G(\sigma, T)}{k \cdot T}\right) \quad (2.11).$$

Die Aktivierungsentropie  $\Delta S$  und das Aktivierungsvolumen  $V$  sind die partiellen Ableitungen von  $\Delta G$ :<sup>[43, 68]</sup>

$$V = -\left(\frac{\delta(\Delta G)}{\delta \tau}\right)_T \quad (2.12)$$

$$\Delta S = -\left(\frac{\delta(\Delta G)}{\delta T}\right)_\tau \quad (2.13).$$

Die vollständige Identifizierung und Beschreibung der ablaufenden Verformungsmechanismen erfordert die experimentelle Ermittlung von  $\Delta G$  in Abhängigkeit von der Dehnrates und der Temperatur. Bei konstanter Temperatur ist es möglich, das Aktivierungsvolumen zu bestimmen und Rückschlüsse über die ratenlimitierenden Verformungsmechanismen zu ziehen. Viele in der Literatur<sup>[68]</sup> beschriebene Modelle für das Aktivierungsvolumen bauen ein Verständnis auf, nachdem das Volumen der am thermisch aktivierten Prozess beteiligten Atome dem Aktivierungsvolumen entspricht. Daher kann das gemessene Aktivierungsvolumen umgekehrt auch als Indikator für die ablaufenden Mechanismen dienen. Dies wird im Folgenden anhand zweier Beispiele veranschaulicht.

Trifft ein Versetzungssegment dessen Enden festgepinnt sind beim Gleiten auf ein kleines ortsfestes Hindernis, so kann sich die Ver-



setzungslinie nicht weiter ausbauchen und es bilden sich stattdessen zwei Bögen (vgl. Abbildung 2.6). Die Überwindung des Hindernisses kann entweder durch eine höhere Spannung (diese kann anhand eines einfachen Modells von Fleischer<sup>[70]</sup> beschrieben werden) oder durch thermische Aktivierung<sup>[68, 71]</sup> erfolgen. In letzterem Fall muss das Versetzungssegment eine kritische Konfiguration (dargestellt in rot) einnehmen und Strecke  $\Delta y$  durch thermische Aktivierung überwinden. Dabei überstreicht das Versetzungssegment die sog. Aktivierungsfläche  $\Delta a'$  (schraffiert dargestellt). Das Aktivierungsvolumen entspricht dann  $\Delta a' \cdot b$ .

Ein zweites anschauliches Beispiel ist die homogene Keimbildung eines Versetzungsrings im Inneren eines Kristalls. In einem derartigen Prozess müssen sich mehrere Atome kooperativ bewegen, so dass ein Versetzungsring entstehen kann. Das Aktivierungsvolumen entspricht in diesem Fall  $\Delta a'' \cdot b$ . Dabei ist  $a''$  die Fläche, die die Versetzungslinie bei Erreichen der kritischen Konfiguration überstrichen hat.<sup>[20, 72]</sup>

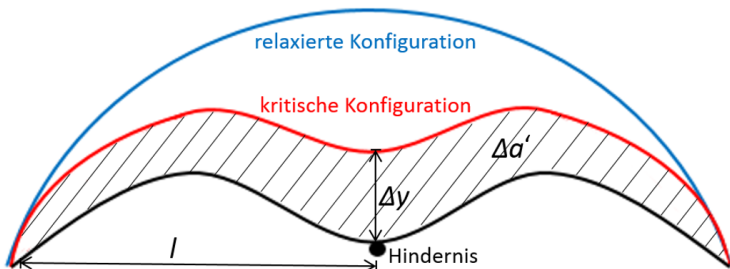


Abbildung 2.6 Schematische Darstellung der thermisch aktivierten Überwindung eines kleinen Hindernisses eines Versetzungssegments nach Referenz.<sup>[71]</sup>

## 2.4 Thermisch aktivierte Versetzungsprozesse

---

Physikalisch kann das Aktivierungsvolumen als das Volumen der am aktivierten Prozess beteiligten Atome interpretiert werden.<sup>[20]</sup> Das Aktivierungsvolumen liegt typischerweise für polykristalline Metalle in der Größenordnung von einigen hundert  $b^3$ .<sup>[68]</sup> Bei Vorliegen einer „feineren“ Mikrostruktur im nm-Bereich, z. B. bei nanokristallinem Korn,<sup>[73]</sup> nanoverzwilligten Materialien<sup>[74]</sup> oder Probedimensionen im Nanometerbereich,<sup>[37, 75]</sup> können generell auch kleinere Aktivierungsvolumina von wenigen  $b^3$  beobachtet werden. Dies impliziert, dass sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der plastischen Verformung mit abnehmendem Probenvolumen (wie bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben) ändert.

Experimentell kann ein effektives Aktivierungsvolumen<sup>2</sup>  $V_a$  aus der Dehnratenempfindlichkeit  $m$  ermittelt werden.<sup>[68, 69]</sup>

$$m = \left( \frac{\delta\tau}{\delta(\ln\dot{\epsilon}_{\text{plast}})} \right)_T = \left( \frac{\delta\sigma \cdot m_{\text{SF}}}{\delta(\ln\dot{\epsilon}_{\text{plast}})} \right)_T \quad (2.14),$$

$$V_a \cong \frac{kT}{m} \quad (2.15).$$

Die Dehnratenempfindlichkeit kann einerseits anhand von mechanischen Tests wie Zugversuchen bei verschiedenen Dehnraten ermittelt werden. Hierbei wird oft die Streckgrenze als Kriterium der Plastizität herangezogen und gegen  $\dot{\epsilon}$  logarithmisch aufgetragen. Da die Streckgrenze jedoch grundsätzlich von der Mikrostruktur abhängt sind die auf diese Weise ermittelten Werte auch abhängig von der Verformungshistorie und nicht untereinander vergleichbar. Weiterhin kann die Streckgrenze insbesondere bei kleinen

---

<sup>2</sup> Es wird hier als „effektives“ Aktivierungsvolumen bezeichnet, da es von der vorherrschenden Mikrostruktur abhängen kann. Beispielsweise kann das effektive Aktivierungsvolumen von vorherrschenden Versetzungen, die Rückspannungen auswirken (sog. negatives Kriechen<sup>[76]</sup>) beeinflusst werden.

Probendimensionen auch stark streuen.<sup>[5-7]</sup> Daher kann die Bestimmung von  $m$  auf diese Weise recht ungenau sein. Andererseits können  $m$  und  $V_a$  anhand von Spannungsrelaxationsexperimenten<sup>[68,77]</sup> ermittelt werden. Hierbei wird bei Anlegen einer bestimmten Kraft  $F_0$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  die Gesamtdehnung konstant gehalten und die zeitliche Änderung der Kraft  $F(t)$  (bzw. der Schubspannung  $\tau(t)$ ) gemessen (vgl. Abbildung 2.7). Ein Vorteil dieser Methode ist, dass das plastische Verhalten auf unterschiedlichen Kraft- bzw. Schubspannungsbereichen in einem einzigen Experiment untersucht werden kann. Somit kann eine Abhängigkeit des effektiven Aktivierungsvolumens von der anliegenden Schubspannung untersucht werden. Dazu wird in einem Experiment die Gesamtdehnung auf verschiedenen Spannungsniveaus konstant gehalten und die zeitliche Änderung der Kraft gemessen. Für die Gesamtdehnung  $\epsilon_{\text{ges}}$  während des Relaxationsversuchs gilt:<sup>[68]</sup>

$$\epsilon_{\text{ges}} = \epsilon_{\text{plast}} + \epsilon_{\text{el}} + \epsilon_{\text{el,KS}} = 0 \quad (2.16)$$

$$\epsilon_{\text{plast}} = -(\epsilon_{\text{el}} + \epsilon_{\text{el,KS}}) \quad (2.17).$$

Dabei sind  $\epsilon_{\text{plast}}$  und  $\epsilon_{\text{el}}$  die plastische bzw. elastische Dehnung der Probe, sowie  $\epsilon_{\text{el,KS}}$  die elastische Dehnung des Messaufbaus. Falls der Einfluss der Dämpfung des Messaufbaus vernachlässigt werden kann, so kann mit den Federkonstanten der Probe ( $D_{\text{NW}}$ ) und des Messaufbaus ( $D_{\text{KS}}$ )<sup>3</sup> die plastische Dehnung  $\epsilon_{\text{plast}}$  der Probe abgeschätzt werden:

---

<sup>3</sup> Im Falle des in Abschnitt 3.2 beschriebenen Messaufbaus ist die Steifigkeit des Piezoaktors viel größer (ca.  $3.5 \cdot 10^5 \text{N/m}$ ) als die des Kraftsensors ( $23 \text{N/m}$ ) und der Proben (je nach Geometrie ca.  $1 - 100 \text{N/m}$ ), sodass die Nachgiebigkeit des Aktors vernachlässigt werden kann und  $\epsilon_{\text{el,KS}}$  der elastischen Dehnung und  $D_{\text{KS}}$  der Federkonstanten des Kraftsensors entsprechen.

## 2.4 Thermisch aktivierte Versetzungsprozesse

---

$$\epsilon_{\text{plast}} = \epsilon_{\text{plast},0} + \frac{(D_{\text{NW}} + D_{\text{KS}})(F_0 - F(t))}{(D_{\text{NW}} \cdot D_{\text{KS}}) \cdot L_0} \quad (2.18).$$

Dabei sind  $L_0$  die Länge der Probe und  $\epsilon_{\text{plast},0}$  die plastische Dehnung zum Zeitpunkt  $t_0$ . Im Falle eines stark verrauschten Kraftsignals lassen sich  $\dot{\epsilon}_{\text{plast}}$  und somit  $m$  jedoch nur recht ungenau aus den einzelnen Datenpunkten, d. h. aus finiten Differenzen, bestimmen. Stattdessen kann der Kraftverlauf  $F(t)$  durch eine Fitfunktion beschrieben werden, die entsprechend analytisch abgeleitet werden kann. Da  $\dot{\epsilon}_{\text{plast}}$  direkt vom Kraftverlauf  $F(t)$  und somit auch vom Verlauf der Schubspannung  $\tau(t)$  abhängt, kann entsprechend auch dieser angefitet werden. In dieser Arbeit wurde hierfür ein logarithmischer Ansatz gewählt, der für sehr viele Materialien gültig ist:<sup>[68]</sup>

$$\Delta\tau(\dot{t}) = -b^* \cdot \ln\left(1 + \frac{\dot{t}}{c}\right) = \frac{\Delta F(\dot{t})}{A_0} \cdot m_{\text{SF}} \quad (2.19).$$

Dabei ist  $A_0$  die anfängliche Querschnittsfläche des Nanodrahtes und  $b^*$  und  $c$  sind Fitkonstanten. Die Fitkonstante  $c$  kann auch als Zeitkonstante des Relaxationsprozesses interpretiert werden.

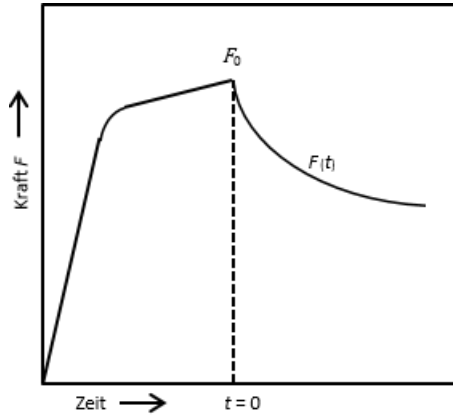


Abbildung 2.7 Typische Relaxationskurve ausgehend von der Kraft  $F_0$  zum Zeitpunkt  $t_0$  nach Referenz.[77]

Im Folgenden wird kurz hergeleitet, warum die Nachgiebigkeit des Messaufbaus für die Ermittlung des Aktivierungsvolumens mit Gleichung (2.14) aus der Fitkonstanten  $b^*$  unerheblich ist. Die Voraussetzung hierfür ist, dass der Einfluss der Dämpfung des Messaufbaus vernachlässigt werden kann.

Die plastische Dehnung des Nanodrahtes innerhalb eines Haltesegments ist mit Gleichung (2.18) und (2.19):

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{plast,HS}} &= \frac{D_{\text{NW}} + D_{\text{KS}}}{D_{\text{NW}} \cdot D_{\text{KS}} \cdot L_0} \cdot (F_0 - F(t)) \\ &= \frac{D_{\text{NW}} + D_{\text{KS}}}{D_{\text{NW}} \cdot D_{\text{KS}} \cdot L_0} \cdot \frac{b^* \cdot A_0}{m_{\text{SF}}} \ln \left( 1 + \frac{t}{c} \right) \end{aligned} \quad (2.20).$$

Für die zeitliche Ableitung ergibt sich:

## 2.4 Thermisch aktivierte Versetzungsprozesse

---

$$\begin{aligned}\dot{\epsilon}_{\text{plast, HS}} &= \frac{D_{\text{NW}} + D_{\text{KS}}}{D_{\text{NW}} \cdot D_{\text{KS}} \cdot L_0} \cdot \frac{-b^* \cdot A_0}{m_{\text{SF}}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{t}{c}} \cdot \frac{1}{c} \\ &= K^* \cdot \frac{1}{1 + \frac{t}{c}}\end{aligned}\quad (2.21).$$

Wobei sämtliche Konstanten in der Konstanten  $K^*$  zusammenfasst werden. Weiterhin gilt:

$$\ln(\dot{\epsilon}_{\text{plast, HS}}) = \ln(K^*) - \ln\left(1 + \frac{t}{c}\right) \quad (2.22).$$

Demnach besitzen  $\Delta\tau$  und  $\ln(\dot{\epsilon}_{\text{plast, HS}})$  dieselbe Abhängigkeit der Zeit  $t$  (vgl. (2.19) und (2.22)) und es gilt:

$$\left(\frac{\delta\tau}{\delta(\ln\dot{\epsilon}_{\text{plast}})}\right)_T = b^* \quad (2.23).$$

Mit Gleichung (2.14) ergibt sich für die Dehnratenabhängigkeit:

$$m = b^* \quad (2.24).$$

Die Steifigkeit des Messaufbaus ist also unerheblich für die Bestimmung von  $m$  und  $V_a$ . Dies gilt solange sich die Auslenkung des Messaufbaus linear-elastisch mit der Kraft verhält, wie es bei dem verwendeten Kraftsensor der Fall ist.<sup>[78]</sup>

## 3 Experimentelle Methoden

### 3.1 Initiale Struktur der Au-Nanodrähte

Die in dieser Arbeit verwendeten Au-Nanodrähte besitzen facet- tierte Oberflächen, bestehend aus vier  $\{111\}$  und zwei  $\{100\}$ -Ebe- nen. Die Querschnittsflächen sind dabei entweder regelmäßig he- xagonal oder langgestreckt (vgl. Abbildung 3.1 C - H). In letzterem Fall sind die Oberflächenfacetten verschieden breit und die Gestalt des Nanodrähte entspricht eher einem Band. Außerdem sind die Nanodrähte einkristallin und frei von Defekten wie Versetzungen. Die Kristallorientierung entlang der Drahtachse entspricht der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung. In einigen Arbeiten<sup>[23, 26, 29]</sup> wurden Au-Nano- drähte gezeigt und untersucht, die einen kohärenten  $\Sigma 3$   $\{111\}$ - Zwillings entlang der Drahtachse aufweisen (vgl. Abbildung 3.2). Der genaue Zusammenhang für das Entstehen eines solchen Zwill- lings ist aber bislang unklar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Au-Nanodrähte daher stichprobenartig im TEM untersucht. Derarti- ge axiale Zwillinge wurden lediglich in zwei Fällen beobachtet, die jedoch beide für die weitere mechanische Untersuchung nicht ver- wendet wurden. Eine detaillierte Untersuchung der initialen Struk- tur und der mechanischen Eigenschaften der Au-Nanodrähte ist im Rahmen vorhergehender Doktorarbeiten vorgenommen wor- den.<sup>[10, 29]</sup> Dabei konnte gezeigt werden, dass diese Strukturen sehr hohe Festigkeiten aufweisen und plastische Deformation erst bei Spannungen  $\geq 1$  GPa einsetzt. Die plastische Deformation erfolgt dabei durch die Nukleation der vorlaufenden Partialversetzungen  $\alpha C(a)$  und  $\gamma A(c)$  an Oberflächenkanten und dem anschließenden Abgleiten durch den Kristall. Hierbei bilden sich zunächst Stapel- fehler und dünne Zwillingslamellen. Mit steigender plastischer Dehnung nimmt im Folgenden die Anzahl der planaren Defekte zu. In einigen Arbeiten<sup>[16, 19, 20, 22, 25]</sup> wurde das Wachstum von Zwillin- gen auf niedrigen Spannungsniveaus von  $\sim 200 - 700$  MPa, das mit

### 3.1 Initiale Struktur der Au-Nanodrähte

großen plastischen Dehnungen ( $> 41\%$ ) einhergeht, beobachtet. In der Arbeit von Kapelle<sup>[29]</sup> konnte gezeigt werden, dass dieses Wachstum von Zwillingen bei Nanodrähten mit einer Fehlausrichtung auftritt. Die Fehlausrichtung bewirkt, dass Plastizität auf einem der beiden primären Gleitsysteme ( $\alpha C(a)$  und  $\gamma A(c)$ ) bevorzugt erfolgt. Im Falle von Biege- und Druckversuchen oder wenn die Au-Nanodrähte axiale Zwillinge enthielten, wurde auch die Nukleation von nachlaufenden Partialversetzungen beobachtet.<sup>[26, 79]</sup>

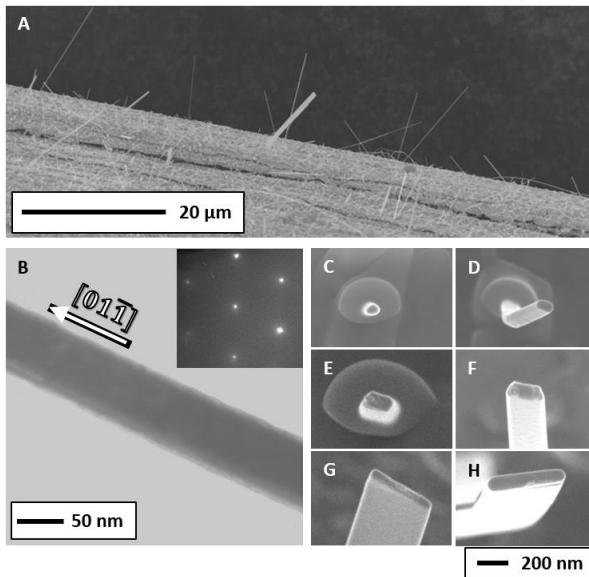


Abbildung 3.1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Au-Nanodrähten auf einem W-Substrat nach der Herstellung (A). Transmissions-elektronenmikroskopische Aufnahme eines Au-Nanodrahtes mit zugehörigem Beugungsbild in  $[\bar{1}11]$ -Zonenachse (B). Die Querschnittsflächen der Au-Nanodrähte können eher gleichmäßig facettiert (C, D), rhombisch (E), trapezförmig (F) oder langgestreckt im Falle von Au-Nanobändern (G, H) vorliegen. Der Maßstab ist für (C-H) gleich.



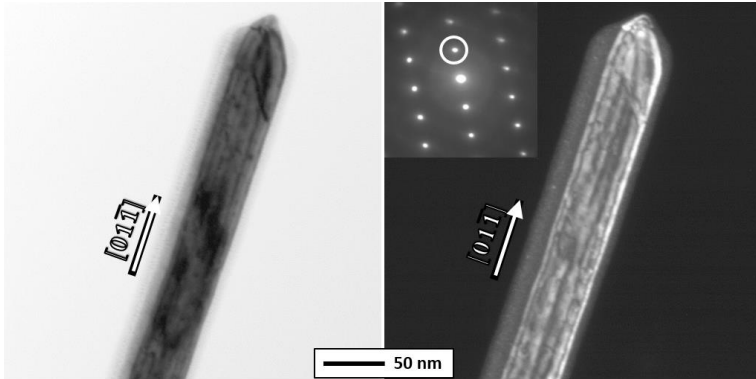


Abbildung 3.2 Transmissionselektronenmikroskopische Analyse eines mechanisch deformierten Au-Nanodrahtes, der einen axialen Zwilling enthält. Hell- (links) und Dunkelfeldaufnahme (rechts) mit zugehörigem Beugungsbild in  $[211]$ -Zonenachse. Der  $(\bar{1}11)$ -Reflex zur Bildgebung ist weiß gekennzeichnet. Der weiß schimmernde Bereich in der Dunkelfeldaufnahme lässt den Umriss des Drahtes und somit den (hier dunklen) Zwilling erkennen.

## 3.2 Messaufbau für Zugversuche an Nanodrähten

Die mechanischen Tests an Nanodrähten wurden in einem FEI Nova Nanolab 200 Zweistrahl-Gerät, einer Kombination aus einem **Rasterelektronenmikroskop (REM)** und **FIB**, durchgeführt. Das integrierte REM ist mit einer Feldemissionskathode ausgestattet und ermöglicht hierbei das Abbilden von Nanostrukturen mit einer nominellen Auflösung von  $\sim 1$  nm (bei 30 kV Beschleunigungsspannung). Mittels eines Pt-Gasinjektionssystems (Pt-GIS) können lokal C-haltige Pt-Schichten abgeschieden werden. Hierbei wird ein Pt-Precursorgas in die Vakuumkammer eingeleitet, das sich durch den Elektronenstrahl in Teilen zu Pt zersetzt. Auf diese Weise entstehen an der Position des Elektronenstrahls auf der Probe Schichten, die sowohl Pt-Nanokristalle als auch organische Verbindungen enthalten. Die FIB kann ebenfalls zur Bildgebung mit einer nominellen

### 3.2 Messaufbau für Zugversuche an Nanodrähten

---

Auflösung von  $\sim 8$  nm genutzt werden. Darüber hinaus kann Material abgetragen und somit feine Schnitte erzeugt werden. Der Ionenstrahl ist dabei um  $52^\circ$  zum Elektronenstrahl verkippt.

**Der Messaufbau** ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Dieser besteht aus einem Kraftsensor, der auf einem Piezoaktuator für Bewegung in z-Richtung montiert ist und zwei weiteren Piezoaktuatoren für die Bewegung in x- und y-Richtung. Diese Aktuatoren sind in einem Winkel von  $90^\circ$  zueinander montiert. Darauf wird mit zwei Schrauben, eine Platte aus Aluminium 6000 (AlSiMg) montiert, auf die mittels eines elektrisch leitenden Kohlepad ein TEM Cu-Netz (PELCO® FIB Lift-Out TEM-Grid) aufgeklebt wird. Während der Zugversuche werden die Nanodrähte zwischen diesem Netz und dem Kraftsensor eingespannt. Die Probe mit den aufgewachsenen Nanodrähten kann je nach Probengeometrie vorsichtig mit auf das Kohlepad aufgeklebt werden oder auf einem Probenhalter montiert werden. Im Falle von Au-Nanodrähten, die auf einem W-Draht aufgewachsen sind, ist es von Vorteil, die Probe direkt auf das Kohlepad zu kleben, da auf diese Weise nur sehr kurze Transferwege der Nanodrähte von der Probe zum Cu-Netz erforderlich sind. Der komplette Messaufbau wird mit einer Adapterplatte direkt auf den Probenstisch montiert und kann somit in der FIB/REM Kammer bewegt werden. Mit dieser Adapterplatte kann der Messaufbau zudem auch in einem Zeiss Merlin REM eingesetzt werden.

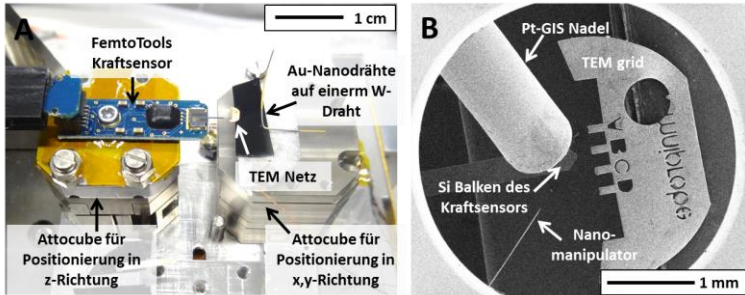


Abbildung 3.3 (A) Messaufbau für in situ Zugversuche in einem REM/FIB Zweistrahler-Gerät. (B) REM Detailabbildung des Messaufbaus. Die W-Nadel des Nanomanipulators und die Pt-GIS Nadel zum Ernten und Fixieren der Nanodrähte sind ebenfalls gezeigt.

Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten des Messaufbaus kurz beschrieben.<sup>[10, 80]</sup> Die Kraftmessung während des Zugversuchs erfolgt mittels eines kommerziell erhältlichen **Kraftsensors** der Firma FemtoTools. Abhängig vom Durchmesser der zu testenden Nanodrähte können hierbei verschiedene Sensortypen (mit entsprechenden Kraftbereichen und Empfindlichkeiten) verwendet werden: Sensoren vom Typ FT-S100 ( $\sim \pm 100 \mu\text{N}$ ,  $\sim 50 \mu\text{N/V}$ ) wurden für das Testen von Au Nanodrähten verwendet. Für das Testen von Nanodrähten mit größeren Durchmessern im Submikrometerbereich, wie z. B. Be-Drähte,<sup>[81]</sup> können Sensoren vom Typ FT-S1000 ( $\sim \pm 1000 \mu\text{N}$ ,  $\sim 500 \mu\text{N/V}$ ) verwendet werden.

Abbildung 3.4<sup>[82]</sup> zeigt den Aufbau eines solchen Kraftsensors zur Veranschaulichung der Funktionsweise.<sup>[78, 82]</sup> Hierbei greifen parallel angeordnete Si-Balken, sog. „Kämme“, ineinander, die als Kondensatoren wirken. Die äußeren beiden Kämme sind dabei stationär. Der mittlere Kamm befindet sich auf dem hinteren Teil der Messspitze des Sensors, einem langen Si-Balken. Dieser ist durch vier feine Si-Balken, die als mechanische Federn wirken, mit dem Rest des Sensors mechanisch verbunden. Wirkt nun eine Kraft auf die Spitze, so wird der mittlere Kamm gegenüber den äußeren

### 3.2 Messaufbau für Zugversuche an Nanodrähten

---

Kämme verschoben und die elektrischen Kapazitäten  $C_1$  und  $C_2$  ändern sich messbar. Wird eine Wechselspannung  $V_s$  an die äußeren Kämme angelegt, so entsteht ein Spannungsteiler und die Ausgangsspannung berechnet sich zu:

$$V_{\text{out}} = V_s \left( \frac{C_1 - C_2}{C_1 + C_2} \right) \quad (3.1).$$

Durch die spezielle Geometrie und Anordnung der Kondensatoren ist das Ausgangssignal linear zur Auslenkung  $\Delta d$  und somit auch zur einwirkenden Kraft  $F$  gemäß den Gleichungen (3.2) und (3.3):

$$V_{\text{out}} = V_s \left( \frac{\Delta d}{d_0} \right) \quad (3.2)$$

$$\Delta d = \frac{F l_{\text{KS}}^3}{4 E_{\text{Si}} w_{\text{KS}}^3 t_{\text{KS}}} \quad (3.3).$$

Dabei ist  $E_{\text{Si}} = 100$  GPa der durchschnittliche Elastizitätsmodul des p-dotierten  $\langle 100 \rangle$ -orientierten Si.  $l_{\text{KS}}$ ,  $w_{\text{KS}}$ , und  $t_{\text{KS}}$  sind jeweils die Länge, Breite und Dicke der Si-Feder.<sup>[78, 82]</sup> Um eine genaue Kraftmessung zu gewährleisten wird jeder Sensor vom Hersteller individuell kalibriert.

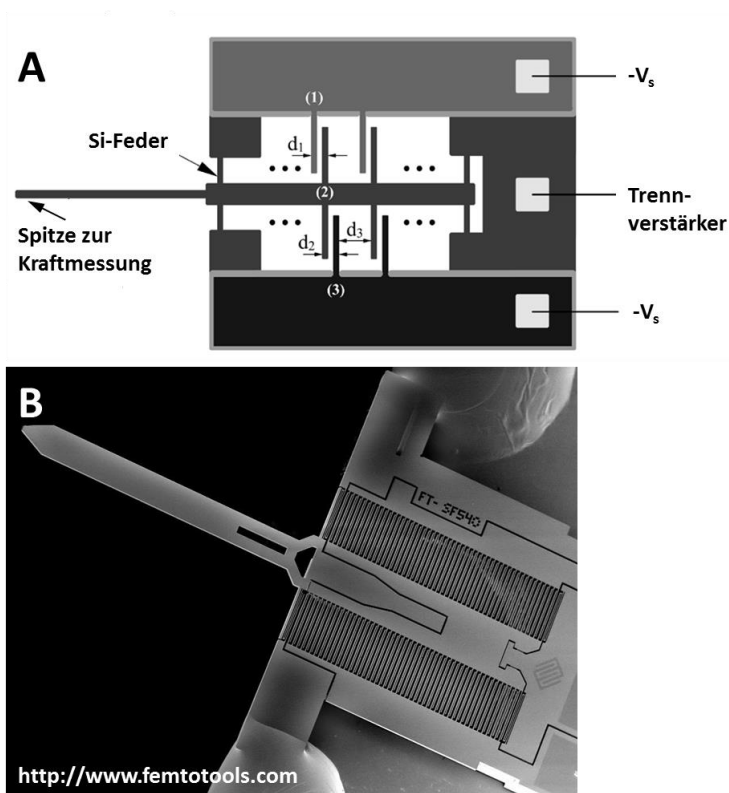


Abbildung 3.4 Schematischer Aufbau<sup>[82]</sup> (A) und rasterelektronenmikroskopische Abbildung (B) des Kraftsensors (FT-S100).

Die Federkonstante des verwendeten Kraftsensors beträgt 23 N/m. Sie wurde ermittelt indem zunächst die Auslenkung des Piezoaktuators bei Variation der Piezospannung durch DIC ohne Einspannen eines Drahtes gemessen wurde. Anschließend wurde mittels DIC die Auslenkung eines Au-Nanodrahtes im elastischen Bereich in Relation zur Piezospannung bestimmt und gleichzeitig die anliegende Kraft gemessen. Aus der Differenz der Auslenkung des Piezoaktuators und des Au-Nanodrahtes kann dann die Auslenkung

### 3.2 Messaufbau für Zugversuche an Nanodrähten

---

des Kraftsensors (bei bekannter Kraft) und somit die Federkonstante des Kraftsensors bestimmt werden (vgl. Anhang A1).

Die verwendeten **Piezoaktuatoren** sind kommerziell erhältlich (Attocube ANPx101 für Bewegung in x- und y-Richtung; Attocube ANPz101 für Bewegung in z-Richtung). Die Aktuatoren können im sog. stepping Modus betrieben werden, um bis zu 5 mm Verfahrweg zu erreichen. Hierbei hat die Ausgangsspannung eine Sägezahnform, d. h. die Spannung wird zyklisch von 0 V bis zu einem definierten Wert (z. B. 20 V) linear in der Zeit  $1/f$  ( $f$  ist die vorgegebene Frequenz) erhöht und anschließend innerhalb von wenigen  $\mu\text{s}$  auf 0 V zurückgesetzt. Durch einen „stick-slip“-Effekt kann das Oberteil des Aktuators über größere Distanzen bewegt werden, während die Piezospaltung zwischen 0 V und dem vorgegebenen oberen Wert (maximal 100 V) zyklisiert. In diesem Modus erfolgt die grobe Positionierung des Cu-Netzes relativ zum Kraftsensor. Im sog. scanning Modus kann die Piezospaltung zwischen 0 V und 100 V in kleinen Schritten (bis zu mV) variiert werden und somit eine nahezu kontinuierliche Bewegung des Aktuators mit einer Reichweite von ca. 5  $\mu\text{m}$  erfolgen. In diesem Modus erfolgt die feine Positionierung des Cu-Netzes. Außerdem werden in diesem Modus die mechanischen Tests durchgeführt.

Der Transfer von Nanodrähten von der Probe auf das Cu-Netz erfolgt mittels eines **Nanomanipulators** (Kleindiek MM3A). Eine W-Nadel (picoprobe), die am Manipulator befestigt wird, ermöglicht aufgrund der feinen Spitze das „Ernten“ von kleinen Strukturen. Der Manipulator wird oberhalb des Messaufbaus in der Probenkammer befestigt und wird unabhängig vom Probenstisch bewegt. Auf diese Weise kann man den Probenstisch um volle  $360^\circ$  drehen. Der Manipulator verfügt über einen piezoelektrischen Motor. Die W-Nadel kann auf 3 nichtkartesischen Achsen bewegt werden, d. h. teleskopartig ausgefahren, vertikal gehoben und horizontal ge-

dreht werden (vgl. Abbildung 3.5). Die Achsen können in 6 verschiedenen Moden (dies entspricht 6 Gängen) zur groben (Modus 5,6) und feinen Positionierung (Modus 1 - 4) betrieben werden.

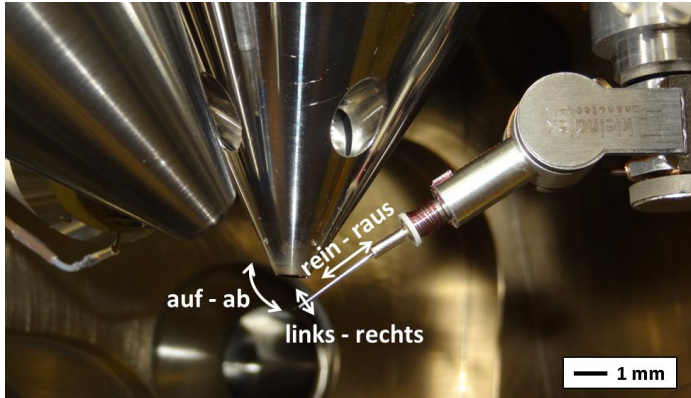


Abbildung 3.5 Kleindiek Nanomanipulator in der FIB/REM Vakuumkammer. Die Pfeile zeigen die nichtkartesischen Freiheitsgrade um die die W-Nadel bewegt werden kann.

Die Zugversuche werden mit einem **Labview Programm** gesteuert, das in ein Programm zur Datenerfassung der Firma FemtoTools integriert wurde. Hierbei wird die Auslenkung der Piezoaktuatoren durch eine vorgebene Spannung kontrolliert. Die Dehnraten werden somit indirekt durch die Schrittweite der Spannung in einem definierten Zeitintervall vorgegeben. Das Programm ermöglicht zudem das Ändern der maximalen Spannung (und somit der maximalen Auslenkung), der Dehnrates, oder das Pausieren und somit ein direktes Eingreifen während eines in situ Zugversuchs.<sup>[10]</sup>

## 3.3 Probentransfer und -positionierung

Zum Durchführen der mechanischen Tests wird der Messaufbau auf den Probenstisch montiert, der Nanomanipulator im oberen Teil der Vakuumkammer befestigt und die Vakuumkammer abgepumpt bis ein Druck von  $< 10^{-6}$  mbar erreicht ist. Zum „Ernten“ und Positionieren einzelner Nanodrähte<sup>[10, 80, 83]</sup> wird lediglich der Elektronenstrahl zur Bildgebung (typischerweise bei 10 KV und 0.13 nA) verwendet. Zunächst wird auf der Probe eine geeignete Stelle gesucht, um einen einzelnen Nanodraht mit dem Nanomanipulator zu kontaktieren und mittels lokaler Pt-Abscheidung daran zu fixieren. Da die Nanodrähte mitunter recht dicht wachsen (vgl. Abbildung 3.1) ist die Auswahl einer geeigneten Probenstelle sehr entscheidend. Darüber hinaus kann schon bei der Auswahl des zu testenden Nanodrahtes darauf geachtet werden, dass dieser bereits vor dem Ernten eine „günstige Orientierung“ aufweist, und der Messaufbau beim anschließenden Fixieren des Nanodrahtes wenig gedreht und bewegt werden muss. Der Nanodraht wird nun mittels FIB (30 KV, 10 pA) freigeschnitten und mit dem Nanomanipulator zum Messaufbau transferiert. Dort wird der Messaufbau durch Drehung des Probenstisches so gedreht, dass die Spitze des Kraftsensors in Richtung der Achse des Nanodrahtes zeigt. Der Nanodraht wird im nächsten Schritt, je nach Lage, zuerst mit dem TEM-Netz oder dem Kraftsensor in Kontakt gebracht und mittels lokaler Pt-Abscheidung daran fixiert. Für das Testen von dickeren Nanodrähten, wie beispielsweise Cr- oder Be-Drähten, werden hierzu im Vorfeld mit der FIB kleine Gräben geschnitten, in denen die Nanodrähte positioniert werden. Durch Auffüllen der Gräben mit Pt kann eine ausreichend stabile Fixierung erzielt werden. Kleinere Nanodrähte, wie beispielsweise Au-Nanodrähte, können direkt fixiert werden. Im letzten Schritt wird das am Nanomanipulator fixierte Ende mit der FIB freigeschnitten und die noch fehlende Fixierung am Kraftsensor oder Cu-Netz wie bereits beschrieben mittels Pt-Abscheidung hergestellt.



### 3.4 Digitale Bildkorrelation

Die Dehnungsmessung während der mechanischen Tests erfolgt basierend auf einer freien Implementierung in Matlab® mittels digitaler Bildkorrelation (DIC). Auf diese Weise kann die Dehnungsmessung kontaktlos und unabhängig von der mechanischen Nachgiebigkeit des Messaufbaus erfolgen. Das Programm, welches von Eberl, Gianola und Thompson an der Johns Hopkins University in Baltimore entwickelt wurde, ist dabei als open-source frei zugänglich.<sup>[84]</sup> Das Prinzip hinter der DIC liegt darin, dass eine maximale Korrelation zwischen aufeinanderfolgenden Bildern (Bildserien), die gegeneinander verschoben sind, ermittelt wird. Dies erfolgt anhand der Grauwerte in einem (oder mehreren) definierten Set an Markern.<sup>[10, 84, 85]</sup> Um eine akkurate Dehnungsmessung mit sub-Pixel Auflösung zu erhalten, müssen die Bildserien hinreichend kontrastreich sein. Im Falle von Nanodrähten, eignen sich hierfür die Pt-Fixierungen. Um jedoch den Einfluss einer möglicherweise auftretenden Dehnung der Pt-Fixierung auf die Dehnungsmessung zu minimieren, werden lediglich Marker an der Außenkante für die Auswertung der DIC herangezogen (vgl. Abbildung 3.6).<sup>[86]</sup> In einem Nachbearbeitungsschritt werden Marker, die die Dehnungsmessung verfälschen würden, gezielt verworfen. Dies sind Marker, die sich im Verhältnis zu ihren Nachbarmarkern überdurchschnittlich stark bewegen und Marker, die während der DIC ihre Position nicht mehr verändern („liegen bleiben“).

### 3.5 Strukturieren von Nanodrähten mittels He-Ionen

---

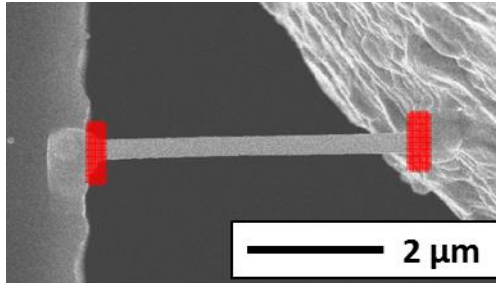


Abbildung 3.6 Abbildung eines Au-Nanodrahtes für digitale Bildkorrelation. Das Netz an Markern (rot) wird hierfür an der Außenkante der Pt-Fixierung mit einer Auflösung von 2 Pixeln in x- und y-Richtung gesetzt.

## 3.5 Strukturieren von Nanodrähten mittels He-Ionen

Einige Au-Nanodrähte wurden mittels eines HIM vom Typ **ZeissO-  
rionPlus**, strukturiert. Das HIM bietet einige Vorteile gegenüber einem gewöhnlichen Ga-Ionenmikroskop, die unter anderem von der kleineren Atommasse und der damit verbundenen Wechselwirkung mit der Probe herrühren (vgl. Abbildung 3.7). Durch das tiefere Eindringen der He-Ionen im Vergleich zu Ga-Ionen<sup>[87]</sup> können die in der Tiefe erzeugten Sekundärelektronen schwerer an die Oberfläche gelangen und detektiert werden. Das HIM ist daher eine sehr oberflächensensitive Technik. Durch das geringe Informationsvolumen, d. h. das Volumen aus dem Sekundärelektronen austreten und detektiert werden können, sind außerdem große laterale Auflösungen von bis zu 1 nm auf Probenoberflächen und bis zu 0.25 nm Kantenschärfe<sup>[88]</sup> möglich, wie in Abbildung 3.7 veranschaulicht ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einzelne Au-Nanodrähte mittels HIM zunächst abgebildet um die zu strukturierende Stelle zu definieren. Das Abbilden erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung

von 30 kV und einem Strahlstrom von 2 – 3 pA. Die Ionendosis betrug hierbei  $\sim 3.14 \cdot 10^{13}$  Ionen/cm<sup>2</sup>, was deutlich unter dem kritischen Schwellwert ist, ab dem ionenstrahlinduzierte Defekte zu erwarten sind.<sup>[87]</sup> Abhängig vom genauen Strahlstrom und dem Probedurchmesser betrug die Dauer des Strukturierens der Au-Nanodrähte ca. 5 – 10 s. Die entsprechende Ionendosis liegt bei ca.  $10^{18}$  Ionen/cm<sup>2</sup>. Dies kann theoretisch bei dickeren Proben ausreichen, um Defektstrukturen zu generieren, wie eine Implantation von He-Ionen, Amorphisierung oder das Ausbilden von Versetzungsringen. Die mittlere Eindringtiefe der He-Ionen beträgt bei 30 kV ca. 70 nm.<sup>[87]</sup> Die Schädigung tritt im Wesentlichen am Ende der Eindringtiefe beim vollständigen Stoppen der Ionen auf, da dort ein Großteil der kinetischen Energie der Ionen auf einmal an das Kristallgitter abgegeben wird. Da im Fall von dünnen Proben (insbesondere dünnen Au-Nanodrähten und Au-Nanobändern) die maximale Eindringtiefe größer ist als die Probenabmessung in z-Richtung (vgl. Abbildung 3.7 D) ist hier nur eine vergleichsweise geringe Schädigung zu erwarten. Abbildung 3.8 zeigt ein TEM-Bild eines strukturierten Au-Nanodrahtes vor dem mechanischen Testen. Die schwarzen Linien im TEM-Bild können als elastische Biegekonturen gedeutet werden. Indikationen von Defektimplantation wie Versetzungsringe oder He-Implantation, können nicht beobachtet werden. Darüber hinaus bleiben die elastischen Biegekonturen durch den eingebrachten Schlitz unverändert, was darauf hindeutet, dass keine signifikante Schädigung beim Strukturieren erfolgte.

Da die Nanodrähte auf einer Seitenfacette auf dem TEM-Netz aufliegen erfolgt die Strukturierung senkrecht zu dieser Seitenfacette (entlang einer {111}- oder einer {100}-Ebene). Da die Seitenfacetten im REM/HIM jedoch nicht unterschieden werden können, kann die Orientierung der Kerben nicht gezielt eingestellt und somit nicht näher definiert werden.

### 3.5 Strukturieren von Nanodrähten mittels He-Ionen

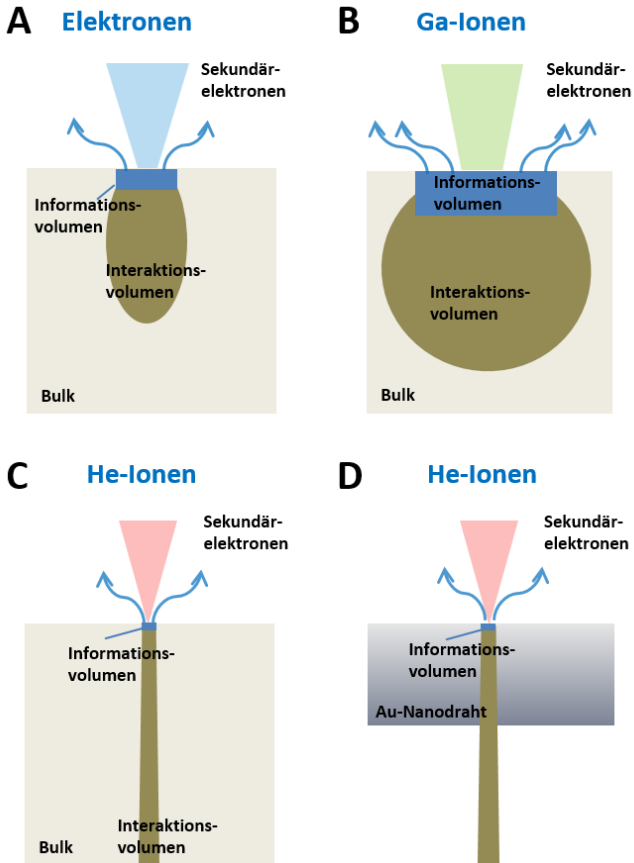


Abbildung 3.7 Schematische Darstellung der Interaktion zwischen dem fokussiertem Elektronen-, Ga-Ionen- und He-Ionenstrahl in einer Bulk-Probe (A-C) und in einem Nanodraht (D). (A) – (C) sind schematische Darstellungen der Ergebnisse aus Referenz.<sup>[87]</sup>

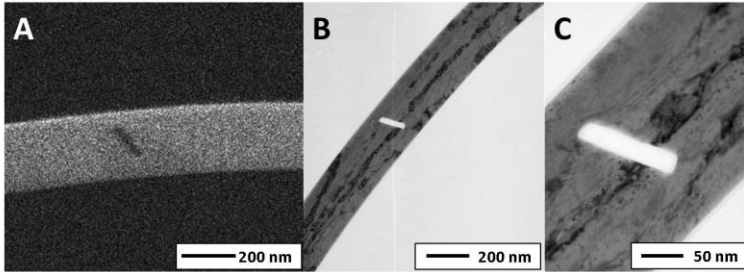


Abbildung 3.8 Au-Nanodraht nach dem Strukturieren mittels eines He-Ionenstrahls. (A) He-Ionenmikroskopische Aufnahme unmittelbar nach dem Strukturieren, (B, C) transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen. Die Orientierung ist dabei nahe der  $[11\bar{1}]$ -Zonenachse und kann aufgrund der elastischen Biegung nicht genauer angegeben werden. Die Drahtachse liegt in der  $[01\bar{1}]$ -Richtung.

## 3.6 Kontaminationseffekte und Fehlerbetrachtung

Bei der Abbildung mit dem Elektronen- und Ionenstrahl können aufgrund des Restdruckes in der Probenkammer auf sämtlichen Probenoberflächen lokal **C-haltige organische Kontaminationsschichten** abgeschieden werden. Weiterhin können durch das Einleiten eines Pt-Precursorgases (zum Fixieren der Nanodrähte durch lokale Pt-Abscheidung) zusätzlich Pt-haltige nanokristalline Schichten entstehen. Das Wachsen solcher Schichten hängt maßgeblich von den gewählten Abbildungsbedingungen (Probenstrom, Vergrößerung etc.) und dem Restdruck in der Vakuumkammer ab.

Abbildung 3.9 zeigt eine TEM-Abbildung eines Au-Nanodrahtes, der über 10 Minuten bei einer großen Vergrößerung von 50000 im REM abgebildet wurde, um gezielt das Wachsen solcher Schichten zu begünstigen. Die hier sichtbare Schicht beträgt ca. 6 nm. Die hellere fleckige Hülle wurde mittels energiedispersiver Röntgenana-

### 3.6 Kontaminationseffekte und Fehlerbetrachtung

lyse (EDX) im TEM untersucht. Dabei wurden neben Au die Elemente Pt und Cu detektiert. Cu ist wahrscheinlich aufgrund des verwendeten Cu-TEM-Netzes nachweisbar. Die dunkleren Bereiche in der Hülle deuten auf nanokristalline Pt-Partikel hin. C kann mit dieser Methode nicht detektiert werden.

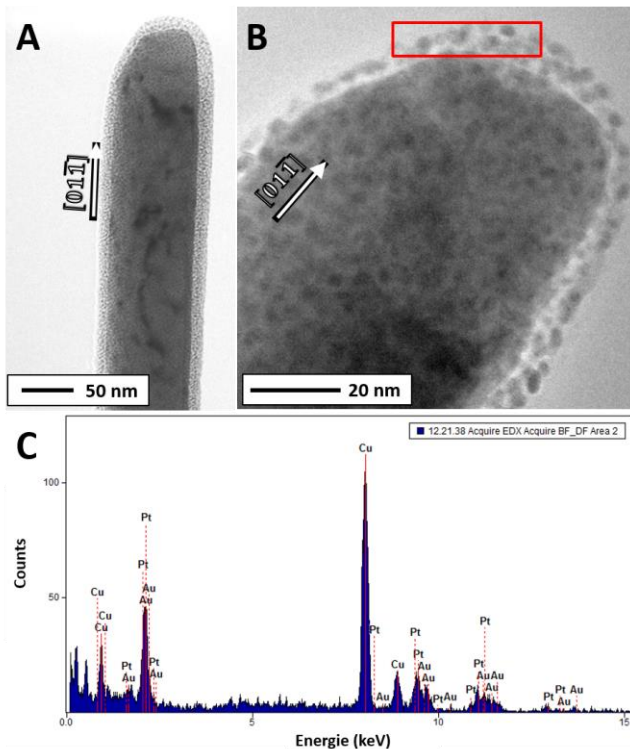


Abbildung 3.9 Au-Nanodraht nach intensivem Abbilden mit einem Elektronenstrahl und lokaler Pt-Abscheidung am Drahtende (A), (B). Spektrum einer energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) aus dem rot gekennzeichneten Bereich (C). Die genaue Orientierung senkrecht zur Drahtachse kann nicht näher definiert werden.

In der Literatur wurde beschrieben, dass die Elastizitätsmodule solcher Kontaminationsschichten im Bereich von 10 – 100 GPa liegen können.<sup>[89]</sup> Weiterhin wurde der effektive Elastizitätsmodul einer solchen Kern/Schalen-Struktur unter der Annahme gleicher Dehnung abgeschätzt.<sup>[83]</sup> Da die genaue Zusammensetzung und Schichtdicke solcher Kontaminationsschichten stark variieren kann, ist eine generelle Abschätzung der mechanischen Stabilität schwierig. Abbildung 3.10 A zeigt einen Zugversuch an einem Au-Nanodraht unter wechselnder Zugbelastung. Während des Experiments wurde der Draht kontinuierlich mit dem Elektronenstrahl abgerastert, um die Abscheidung von Kontaminationsschichten gezielt zu begünstigen. Aus den Steigungen der linearen Bereiche der Be- und Entlastungskurven wurde in Abbildung 3.10 B der Elastizitätsmodul berechnet. Für die Dauer des Experiments (mehr als 68 Minuten; ein Zugexperiment bei einer Dehnrates von  $10^{-4}$  1/s dauert typischerweise wenige Minuten) kann innerhalb der Datenstreuung keine Änderung des Elastizitätsmoduls beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass die Kontaminationsschicht keinen messbaren Beitrag zur Festigkeit leistet.

Die Abschätzung von Durchmessern und Probengeometrien erfolgt anhand von REM-Abbildungen, die vor den Zugversuchen aufgenommen wurden. Die Kontaminationsschicht kann im REM grundsätzlich nicht von der Probe selbst unterschieden werden. Dadurch ergibt sich ein **Messfehler in der Probendimension**, der sich je nach Dicke der Kontaminationsschicht gravierend auf die berechneten technischen Spannungswerte (gemessene Kraft pro Querschnittsfläche) auswirken kann. Beispielsweise ergibt sich bei einem runden Au-Nanodraht mit einem Durchmesser von 60 nm bei einer 5 nm dicken Kontaminationsschicht ein Fehler in der berechneten Spannung von  $\sim 15\%$ ; bei einer 10 nm dicken Schicht ergibt sich ein Fehler von  $\sim 27\%$ . In Einzelfällen wurden TEM-Abbildungen herangezogen, da dort die Kontaminationsschicht von der Probe unterschieden werden kann. Weiterhin können die Pro-

### 3.6 Kontaminationseffekte und Fehlerbetrachtung

---

benabessungen der Nanodrähte in den meisten Fällen nur aus einer Richtung in der Draufsicht gemessen werden, da der Messaufbau nur sehr begrenzt im REM gekippt werden kann. Ebenso ist ein Transfer der Nanodrähte vor oder nach dem Zugversuch mit Rotation um  $90^\circ$  (wie etwa in Abbildung 3.1 gezeigt ist) zur Vermessung der Querschnittsflächen nur in Einzelfällen bei längeren Bruchstücken möglich. Da jedoch die Querschnittsform der Nanodrähte variiert, kann die Querschnittsfläche anhand der Probendimension in einer Richtung nicht ohne Weiteres abgeschätzt werden. In dieser Arbeit wurden die Spannungswerte daher nicht durch die Messung der Querschnittsflächen im REM ermittelt. Stattdessen wurden die Querschnittsflächen so festgelegt, dass die Steigung der elastischen Geraden im Spannungs-Dehnungs-Diagramm dem bekannten **Elastizitätsmodul in der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung** von 81 GPa<sup>[32]</sup> entspricht. Auf diese Weise können zudem Fehler, die sich aufgrund von nicht runden Querschnittsflächen (etwa bei Nanobändern) ergeben, umgangen werden. Diese Berechnung der Spannungswerte erfolgt auf Basis der Annahme, dass die elastischen Eigenschaften größenunabhängig sind. Einerseits weisen Nanodrähte ein großes Oberflächen-zu-Volumenverhältnis auf. Die Atome an der Oberfläche besitzen sowohl eine andere Oberflächenelastizität als die Bulkatome als auch eine Oberflächenspannung, die i. A. zu Kompressionsspannungen im Drahtinneren führt.<sup>[90-93]</sup> Beides kann den Elastizitätsmodul eines Nanodrahtes mit abnehmendem Probendurchmesser zunehmend beeinflussen. An kfz metallischen Nanodrähten aus Pd<sup>[94]</sup> und Ag<sup>[95]</sup> wurde eine Zunahme des Elastizitätsmoduls um mehr als 100% mit abnehmendem Probendurchmesser von 100 nm auf 30 nm bzw. 40 nm gemessen. Andererseits zeigen in situ TEM Zugversuche an  $\langle 110 \rangle$ -orientierten Au-Nanodrähten im Gegensatz dazu keinen Zusammenhang der Probendimension mit dem Elastizitätsmodul.<sup>[29]</sup> In jener Arbeit wurden die Querschnittsflächen der Au-Nanodrähte mit dem TEM einzeln ausgemessen. Allerdings streuen die gemessenen Werte im Bereich von 62 GPa bis



86 GPa. In einer weiteren Arbeit<sup>[10]</sup> an  $\langle 110 \rangle$ -orientierten Au-Nanodrähten wurde insgesamt eine noch größere Streuung der Elastizitätsmodule im Bereich von 20 GPa – 130 GPa, insbesondere bei dünneren Nanodrähten mit Durchmessern von weniger als 50 nm, gemessen. Eine mögliche Ursache für diese Streuung sind (a) Messfehler der Querschnittsfläche aufgrund von C-Kontaminationsschichten, die insbesondere bei dünnen Nanodrähten mehr ins Gewicht fallen. Weitere Ursachen für die Datenstreuung können außerdem (b) die Nachgiebigkeit der Pt-Fixierungen oder das Durchrutschen der Nanodrähte durch diese Pt-Fixierungen<sup>[86]</sup> sein. Diese Effekte können insgesamt bei dickeren Nanodrähten und entsprechend höheren Kräften zum Tragen kommen. Mit dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messaufbau wurde ein derartiger Effekt ab Kräften von ca. 150  $\mu\text{N}$  bei Zugversuchen an Cr-Nanodrähten mit Durchmessern von einigen 100 nm beobachtet, sodass für derartige Proben ein anderes Einspannkonzzept (Einspannen in Gräben)<sup>[58]</sup> verwendet wurde. Für die untersuchten Au-Nanodrähte und die damit verbundenen wirkenden Kräfte von wenigen  $\mu\text{N}$  bis wenigen 10  $\mu\text{N}$  ist dieser Effekt als vernachlässigbar einzustufen. Um den Einfluss der Nachgiebigkeit der Pt-Fixierungen zu minimieren wurde die DIC zur Dehnungsmessung an der Innenkante durchgeführt wie in Kapitel 3.4 beschrieben. Eine weitere mögliche Ursache der Datenstreuung kann in (c) der Fehlausrichtung der Nanodrähte liegen (siehe unten im Abschnitt „Fehlausrichtung“). Grundsätzlich bewirken die beschriebenen Fehlerquellen (a) – (c) tendenziell eine Unterschätzung des tatsächlichen Elastizitätsmoduls. Tatsächlich wurden in den oben zitierten Referenzen mittlere Elastizitätsmodule 76 GPa<sup>[29]</sup> und 72 GPa<sup>[10]</sup> unterhalb des Bulkwertes gemessen. Eine Abhängigkeit vom Probendurchmesser wurde jedoch nicht beobachtet. In MD Simulationen an  $\langle 110 \rangle$ -orientierten Au-Nanodrähten<sup>[96]</sup> wurde gezeigt, dass sich die elastischen Eigenschaften von  $\langle 110 \rangle$ -orientierten Au-Nanodrähten bei Probendurchmessern oberhalb von 12.5 nm nicht von denen von Bulkmaterial unterscheiden. Die im Rahmen dieser

### 3.6 Kontaminationseffekte und Fehlerbetrachtung

---

Arbeit ermittelten Spannungswerte hängen proportional vom angenommenen Elastizitätsmodul ab. Daher würde ein Fehler durch eine Abweichung vom Bulkwert mittels Fehlerfortpflanzung einfach in den Gesamtfehler der Spannungswerte eingehen. Beispielsweise hätte ein Anstieg des Elastizitätsmoduls von 100% zur Folge, dass die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Spannungen um 100% unterschätzt würden. Eine derartige Unterschätzung der Spannungswerte ist allerdings nicht plausibel da in diesem Fall die Spannungswerte die abgeschätzten Werte der theoretischen Scherfestigkeit (0.9 – 3.3 GPa auf dem  $\{111\}\langle 112\rangle$  Gleitsystem<sup>[27, 40]</sup>) übersteigen würden.

Im Falle von gekerbten Au-Nanodrähten ist die Querschnittsfläche im Kerbgrund reduziert und die Dehnung der Probe ist somit im elastischen Bereich nicht homogen. Der Fehler bei der Berechnung der Querschnittsfläche und der Berechnung der Spannungswerte beläuft sich jedoch auf unter 1 % (vgl. Anhang A3).

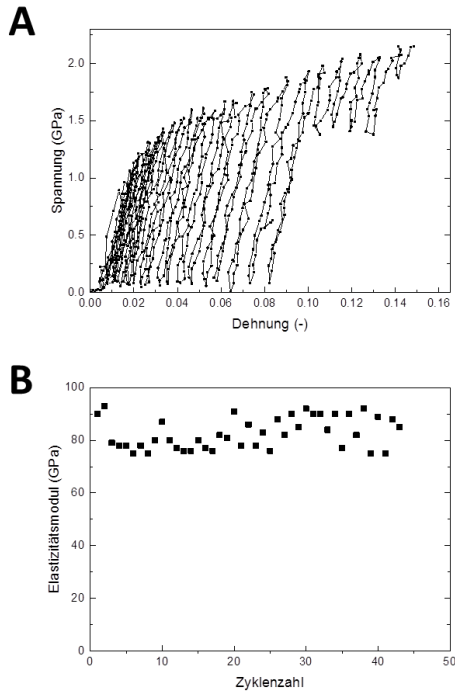


Abbildung 3.10 Einfluss der abbildungsbedingten C-Abscheidung auf einem Au-Nanodraht auf die gemessenen Spannungswerte. (A) Be- und Entlastungskurven während eines Zugversuchs. (B) Ermittelte Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Zyklenzahlen.

Da im REM nur zweidimensionale Bilder (in  $x$ - und  $y$ -Richtung) generiert werden können, kann es zudem in  $z$ -Richtung zu einer **Fehl-ausrichtung** kommen. Durch Ausrichten der Nanodrähte während der Zugexperimente kann dann die Dehnungsmessung beeinflusst werden. Außerdem können bei starker Fehl-ausrichtung zusätzliche Biegemomente nahe der Pt-Fixierung auftreten, wo es in diesem Fall typischerweise zum Bruch kommt. Um diese Fehler zu mi-

### 3.6 Kontaminationseffekte und Fehlerbetrachtung

---

nimieren, wurden die Nanodrähte so auf dem Messaufbau eingespannt, dass sie beim Verfahren des Piezoaktuators in z-Richtung eine maximale Länge aufwiesen. Weiterhin wurden sämtliche Experimente, bei denen die Nanodrähte nahe der Pt-Fixierungen versagten, verworfen.

Abbildung 3.11 zeigt die Zugkurve eines Nanodrahtes, der sich zu Beginn an einem zweiten Nanodraht verhakt hatte und somit leicht gebogen war. Das Loslösen von dem zweiten Nanodraht äußerte sich in einem Abfall der Spannung im elastischen Bereich. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind die Steigungen vor ( $73 \pm 16$  GPa) und nach dem Loslösen ( $81 \pm 8$  GPa) gleich.<sup>4</sup> Zudem unterscheidet sich der weitere Kurvenverlauf nicht vom Kurvenverlauf weiterer getesteter Au-Nanodrähte – wie in Kapitel 4 gezeigt wird. Dies macht deutlich, dass die gemessenen Spannungs-Dehnungs-Kurven durch leichte Fehlausrichtung bzw. Biegung der Nanodrähte nicht wesentlich beeinflusst werden.

---

<sup>4</sup> Die Fehler wurden durch die größten und kleinsten möglichen Steigungen durch die Datenpunkte abgeschätzt. Der verhältnismäßig große Fehler von 22% der Steigung vor dem Knick liegt in der geringen Anzahl der Messpunkte begründet.

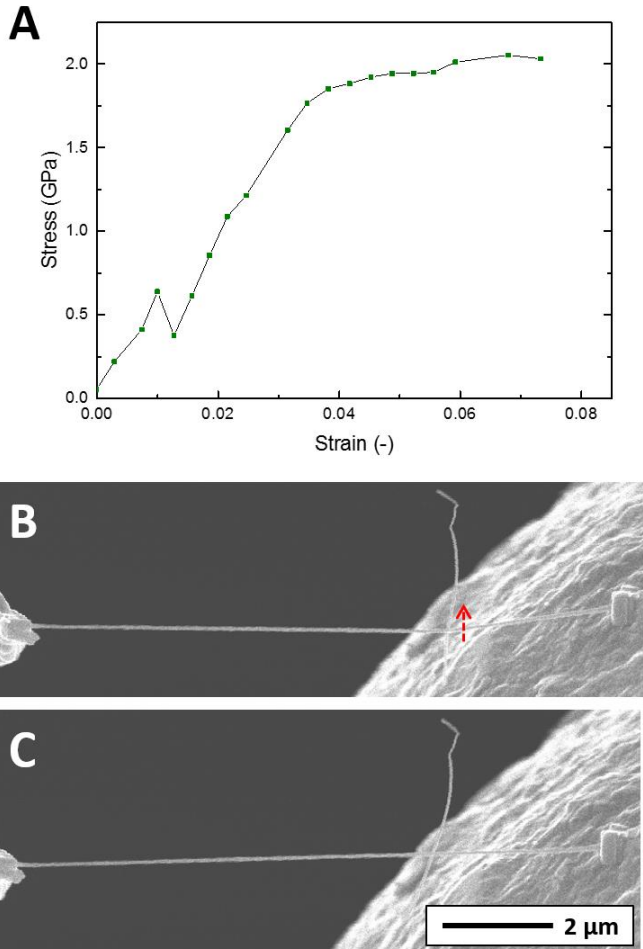


Abbildung 3.11 (A) Einfluss von Fehlausrichtung eines gekerbten Au-Nanodrahtes auf die gemessene Zugkurve. Der Draht verhakt sich zu Beginn an einer zweiten Struktur und löst sich während des Experiments (roter Pfeil in (B)). In der Zugkurve äußert sich dies anhand eines Spannungsabfalls von 0.6 GPa auf 0.4 GPa im elastischen Bereich. (B, C) REM-Abbildungen, des Nanodrahtes vor und nach dem Ablösen von der zweiten Struktur.

### 3.6 Kontaminationseffekte und Fehlerbetrachtung

---

Um den Messfehler, der sich aus den oben genannten Anteilen zusammensetzt, abschätzen zu können, wurde ein langer Au-Nanodraht mit der FIB in zwei Teile getrennt. Beide Teile wurden unabhängig voneinander geehrtet, auf dem Messaufbau eingespannt, unter denselben Bedingungen getestet und ausgewertet. Zwischen den Experimenten wurde zudem die Vakuumkammer belüftet und der Messaufbau ausgebaut. Da beide Teilstücke dieselbe Querschnittsfläche besitzen kann somit der Fehler in der Ermittlung der Querschnittsfläche abgeschätzt werden. Die hellrote und die schwarze Kurve in Abbildung 3.12 ergeben sich, wenn für beide Experimente die Querschnittsfläche unabhängig voneinander ermittelt wird. Die Abweichung beträgt weniger als 9 %. Einige weitere Nanodrähte wurden nach dem Versagen erneut eingespannt und mechanisch getestet (vgl. Kapitel 4). In allen Fällen beträgt die Abweichung der gemessenen Elastizitätsmoduln und der Fließspannungen weniger als 10 %, sodass ein Gesamtfehler von ca. 10 % in den gemessenen Spannungswerten angenommen werden kann.

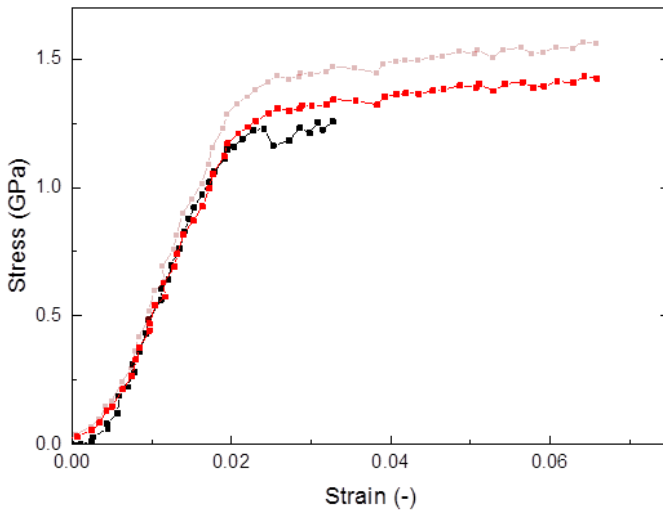


Abbildung 3.12 Zugkurven zweier Teilstücke desselben Au-Nanodrahtes, die separat voneinander geerntet, auf dem Messaufbau fixiert und getestet wurden. Die Spannungswerte der schwarzen und roten Kurve wurden aus den Karftwerten mit derselben Querschnittsfläche berechnet. Die hellrote Kurve ergibt sich, wenn die Querschnittsfläche des zweiten Teilstücks unabhängig vom ersten Teilstück (schwarze Kurve) ermittelt wird.

# 4 Zugversuche an Au-Nanodrähten

Im folgenden Kapitel werden zunächst uniaxiale Zugversuche an einkristallinen initial defektfreien Au-Nanodrähten gezeigt. Die gemessenen plastischen Dehnungen und Spannungen werden in Zusammenhang mit den zugrundeliegenden Verformungsmechanismen gebracht. Weiter werden Zugversuche an strukturierten Au-Nanodrähten gezeigt. Mittels eines HIMs wurden in diese Nanodrähte gezielt Kerben eingebracht. Hierbei wird der Einfluss der eingebrachten Kerben auf das mechanische Antwortverhalten und den Verformungsmechanismus erläutert.

## 4.1 Ungekerbte Au-Nanodrähte

Die gemessenen Zugkurven der getesteten Au-Nanodrähte sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Dabei fällt auf, dass es große Streuungen in den Zugkurven in Bezug auf die plastische Dehnung, die Festigkeit sowie die Kaltverfestigung gibt. Die Zugkurven können phänomenologisch in verschiedene Kategorien entsprechend der Farben eingeteilt werden. Die roten Kurven zeigen vergleichsweise geringe maximale Dehnungen bis 4 %. Die schwarzen Kurven zeigen maximale Dehnungen im Bereich von 4 – 7 %. Dabei verläuft die Spannung im plastischen Bereich nahezu konstant. Die grünen Kurven zeigen maximale Dehnungen im Bereich von 7 – 12 %. Im plastischen Bereich steigt die Spannung leicht an. Die blauen Kurven zeigen die größten Dehnungen von 11 – 16 %. Dabei steigen die Spannungswerte nahezu auf den doppelten Wert der (0.2 %-) Streckgrenze an. Ein Erklärungsansatz für die großen Unterschieden der Kaltverfestigung ist, dass die sich ausbildende Mikrostruktur sowie initial vorhandene Defekte, wie etwa die Oberflächenrau-



igkeit, einen Einfluss auf das Verformungsverhaltensverhalten haben können. Das Verformungsverhalten reagiert demnach empfindlich auf das Vorhandensein von Defekten, wie Kerben.<sup>[10]</sup> Allerdings können mittels TEM-Analysen keine Defekte in initial gewachsenen Au-Nanodrähten beobachtet werden (vgl. Kapitel 3.1). Inwiefern das Verformungsverhalten von Au-Nanodrähten durch vorhandene Defekte, d. h. gezielt mittels He-Ionen eingebrachte Kerben, beeinflusst wird, wird im folgenden Kapitel 4.2 untersucht.

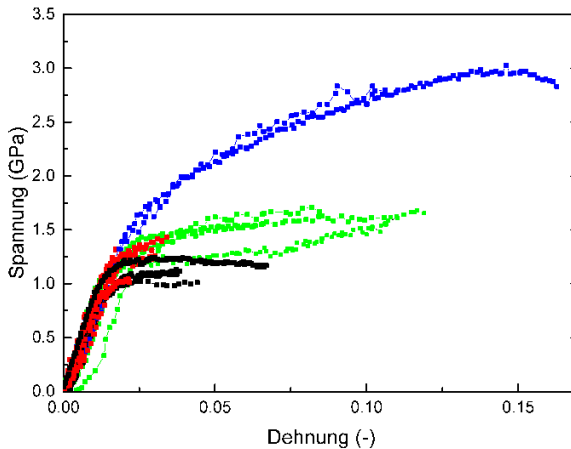


Abbildung 4.1 Zugkurven von Au-Nanodrähten. Das mechanische Verhalten kann entsprechend der Farben in vier verschiedene Kategorien eingeteilt werden.

## 4.1 Ungekerbte Au-Nanodrähte

Tabelle 4.1: Daten aus den Zugversuchen an Au-Nanodrähten.

Proben- nr.	Querschnitts- geometrie	Größter Durch- messer* (nm)	Proben- länge (µm)	Streckgrenze (GPa)	Zugfestig- keit (GPa)	Maximale plastische Dehnung (%)	Dehnrate (1/s)
1	rund	89	7.7	1.3	1.3	0.8	6.7E-04
2	rund	80	9.2	1.1	1.3	5.2	1.1E-04
3	flach	408	4.7	1.0	1.0	8.2	2.1E-04
4	flach	265	2.0	1.5	2.8	7.2	3.5E-04
5	flach	290	9.5	1.1	1.6	8.6	4.2E-04
6	flach	395	5.8	1.4	2.9	12.7	2.8E-04
7	rund	98	8.4	0.9	1.0	0.9	9.3E-05
8	flach	144	4.6	0.9	1.1	2.1	4.6E-05
9	flach	138	20.0	1.1	1.4	0.9	2.6E-04
10	flach	165	9.3	1.3	1.7	6.3	3.5E-04
11	flach	258	11.7	1.1	1.3	1.3	9.8E-05
12	flach	181	4.2	1.1	1.7	9.8	1.9E-04
13	rund	85	10.3	1.3	1.5	1.9	1.8E-04
14	flach	145	8.2	1.1	1.3	1.7	1.9E-04
15	flach	145	7.1	1.4	1.6	4.7	2.3E-04
16	flach	146	10	1.2	1.5	2.3	3.3E-03

In Abbildung 4.2 sind typische Bruchbilder der getesteten Au-Nanodrähte gezeigt. In allen betrachteten Fällen werden entweder mehr oder weniger stark ausgeprägte Einschnürungen an der Bruchstelle oder ein Abscheren entlang einer Ebene im Winkel von  $\sim 55^\circ$  beobachtet in Übereinstimmung mit Zugversuchen an Au-Nanodrähten, die auf dieselbe Weise hergestellt wurden.<sup>[19, 26]</sup> Dies entspricht dem Winkel zwischen der  $[01\bar{1}]$ -Drahtachse und den beiden Gleitebenen a und c (in Thompsonstetraeder-Notation). Abbildung 4.2 B zeigt das Bruchbild aus A in der Draufsicht. Die linienhaften parallel verlaufenden Kontraste quer zur Drahtachse deuten hierbei auf Gleitstufen lediglich eines der beiden Gleitsysteme mit dem höchsten Schmidfaktor, d. h.  $\alpha C(a)$  oder  $\gamma A(c)$ , hin.

Anhand von TEM-Untersuchungen konnten die Ergebnisse vorangegangener Arbeiten<sup>[10, 26, 29]</sup> validiert werden. Es wurde bestätigt, dass sich beim Durchführen von Zugversuchen planare Defekte, d. h. Stapelfehler und Zwillinge (wie in Kapitel 3.1 beschrieben) ausbilden. Dies ist exemplarisch in Abbildung 4.3 gezeigt. Die hell-dunkel-Kontraste, die in einem Winkel von  $\sim 55^\circ$  zur Zugachse orientiert sind, deuten auf planare Defekte durch Gleiten von Partialversetzungen hin. Das Ausbildung von  $\mu\text{m}$ -großen verzwilligten Bereichen, einhergehend mit Spannungsabfällen (in den Referenzen<sup>[10, 19]</sup> als „Mode 2“ bezeichnet), wurde lediglich einmal bei einer Dehnraten von  $10^{-4}$  1/s und einmal bei einer Dehnraten von  $> 10^{-2}$  1/s beobachtet und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

## 4.1 Ungekerbte Au-Nanodrähte

---

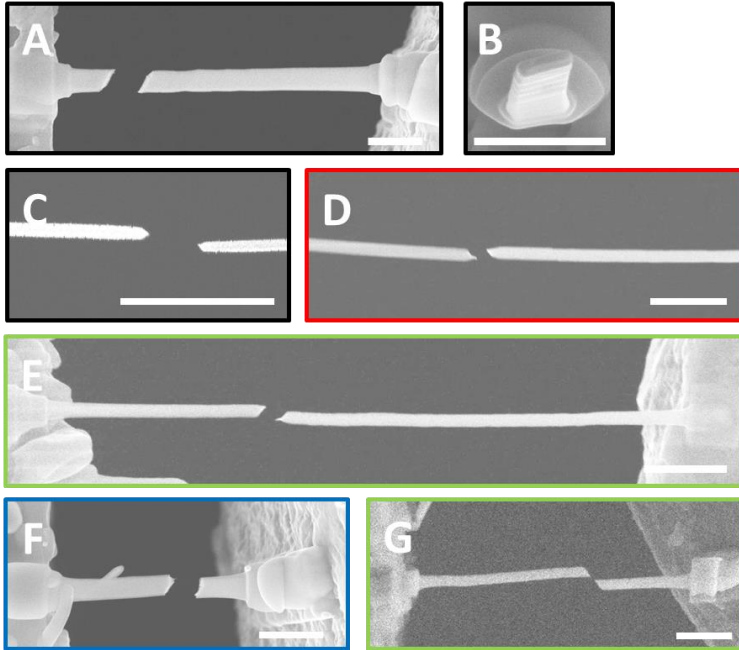


Abbildung 4.2 Typische Bruchbilder der getesteten Au-Nanodrähte. Dabei ist (B) eine Draufsicht auf die in (A) gezeigte Probe. Die Farben entsprechen den Farben der Zugkurven in Abbildung 4.1. Die Länge des Maßbalkens beträgt jeweils 1 µm.

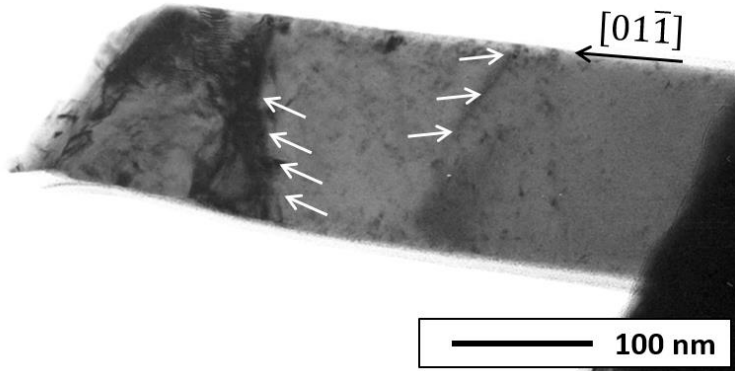


Abbildung 4.3 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Au-Nanodrahtes in  $[01\bar{1}]$ -Zonenachse. Die hell-dunkel-Kontraste gekennzeichnet durch die weißen Pfeile weisen auf planare Defekte (z.B. Stapelfehler) hin.

### 4.1.1 Einfluss der Probengeometrie

Die Streckgrenzen aller getesteten Au-Nanodrähte liegen im Bereich von 0.9 – 1.5 GPa. Die gemessenen Festigkeitswerte, maximalen Dehnungen, Dehnraten sowie die Geometrie der Nanodrähte sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die beobachtete Streuung der Zugkurven im Hinblick auf die Kaltverfestigung, die absoluten Festigkeitswerte und die Streckgrenzen sind typisch für einkristalline versetzungsfreie Au-Nanodrähte und zeigen gute Übereinstimmung mit der Arbeit von A. Sedlmayr.<sup>[10]</sup>

In der Literatur<sup>[25-27, 95]</sup> wurde oftmals ein Zusammenhang der Geometrie und der mechanischen Eigenschaften von einkristallinen versetzungsfreien kfz Nanodrähten diskutiert. Ein Zusammenhang der Streckgrenze und Zugfestigkeit mit der Querschnittsfläche oder

## 4.1 Ungekerbte Au-Nanodrähte

---

der Probenlänge kann nicht beobachtet werden (vgl. Anhang A2). Ein anderes Bild ergibt sich jedoch, wenn als Bezugsgröße der kleinste Probendurchmesser herangezogen wird. In Abbildung 4.4 ist der Zusammenhang der Streckgrenze und der Zugfestigkeit mit dem kleinsten Probendurchmesser dargestellt. Da der kleinste Durchmesser im REM aufgrund der unterschiedlichen Querschnittsgeometrie der Au-Nanodrähte jedoch oftmals nicht direkt gemessen werden kann, wurde er hier anhand der berechneten Querschnittsfläche und der gemessenen größten Probendimension abgeschätzt. Hierbei wurde in erster Näherung eine rechteckige Querschnittsform angenommen. Die eingezeichneten Fehlerbalken wurden unter der Annahme eines Messfehlers von 10 % der Spannungswerte und 10 % der Längenmessung im REM mittels Fehlerfortpflanzung berechnet. Die Streckgrenze zeigt einen klaren Anstieg von  $\sim 0.9$  GPa bis  $\sim 1.4$  GPa mit abnehmendem minimalen Probendurchmessern von  $\sim 75$  nm bis 18 nm. Ebenso steigt die Zugfestigkeit von  $\sim 1.0$  GPa bis  $\sim 1.7$  GPa mit abnehmendem minimalen Probendurchmessern. Hierbei gibt es jedoch „Ausreißer“. In zwei Fällen (blaue Punkte) werden weitaus höhere Zugfestigkeiten von 2.8 und 2.9 GPa aufgrund der oben beschrieben stark ausgeprägten Kaltverfestigung gemessen (vgl. Abbildung 4.1). In Abbildung 4.5 ist die Kaltverfestigung in Abhängigkeit des abgeschätzten kleinsten Probendurchmessers aufgetragen. Die Proben deren kleinste Durchmesser  $> 35$  nm betragen, zeigen weniger ausgeprägte Kaltverfestigung von bis zu 0.3 GPa. Eine Abhängigkeit vom Probendurchmesser ist hier nicht ersichtlich. Die Proben deren kleinste Durchmesser  $< 35$  nm betragen zeigen dagegen ausgeprägte Kaltverfestigung von bis zu 0.6 GPa (grüne Punkte) bzw. 1.5 GPa (blaue Punkte).

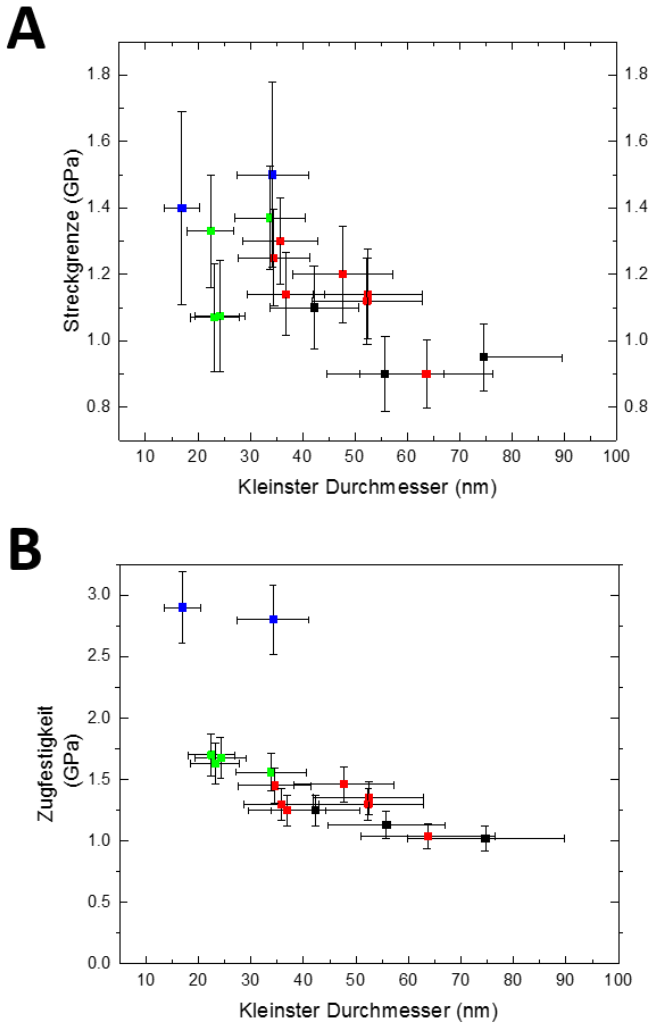


Abbildung 4.4 Streckgrenze (A) und Zugfestigkeit (B) in Abhängigkeit des abgeschätzten kleinsten Durchmessers. Die Farben entsprechen den Farben in Abbildung 4.1.

## 4.1 Ungekerbte Au-Nanodrähte

---

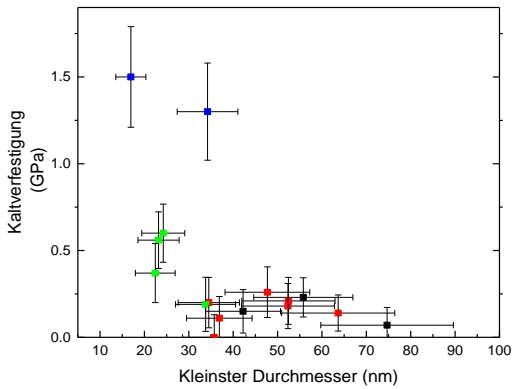


Abbildung 4.5 Kaltverfestigung als Differenz zwischen Zugfestigkeit und Streckgrenze in Abhängigkeit des abgeschätzten kleinsten Durchmessers. Die Farben entsprechen den Farben in Abbildung 4.1.



Weiterhin besteht ein Zusammenhang der plastischen Dehnung und des Aspektverhältnisses (vgl. Abbildung 4.6 A). Die plastischen Dehnungen, aber auch die Streuung der Daten sind für kleinere Aspektverhältnisse größer. Ein wie in der Literatur<sup>[53]</sup> beschriebener Übergang von duktilem zu sprödem Verhalten mit steigendem Aspektverhältnis wird jedoch nicht beobachtet. Das kritische Aspektverhältnis entspräche hierfür der roten Linie. Die graue Linie zeigt an, welche plastische Dehnung resultieren würde, falls die Au-Nanodrähte nur auf einer Ebene abgleiten würden (vgl. Abbildung 4.6 B). Diese Linie stellt somit eine theoretische Untergrenze für die plastische Dehnung dar. Die Obergrenze der plastischen Dehnung kann für den Fall der Zwillingsbildung als Verformungsmechanismus mit 41 % angegeben werden. Diese Dehnung würde resultieren, falls sich der gesamte Au-Nanodraht in einen Zwilling umgewandelt hätte.

Alle gemessenen Werte liegen zwischen diesen Grenzen. Insbesondere die roten Datenpunkte liegen zum Teil sehr nahe an der unteren Grenze. Dies deutet darauf hin, dass es bei diesen Nanodrähten bereits bei sehr geringen Dehnungen zu einer Lokalisierung der plastischen Deformation, im Extremfall dem Abgleiten auf einer Ebene, kommt. In Abbildung 4.2 sind Bruchbilder gezeigt, deren Bruchkanten zum Teil genau im Winkel von  $\sim 55^\circ$  zur Zugachse stehen und somit auf diesen Fall hindeuten. Durch die lokale Verengung des Querschnitts der Nanodrähte ~~und~~ kommt es zu einer geometrischen Entfestigung, die einer Kaltverfestigung entgegenwirkt.

## 4.1 Ungekerbte Au-Nanodrähte

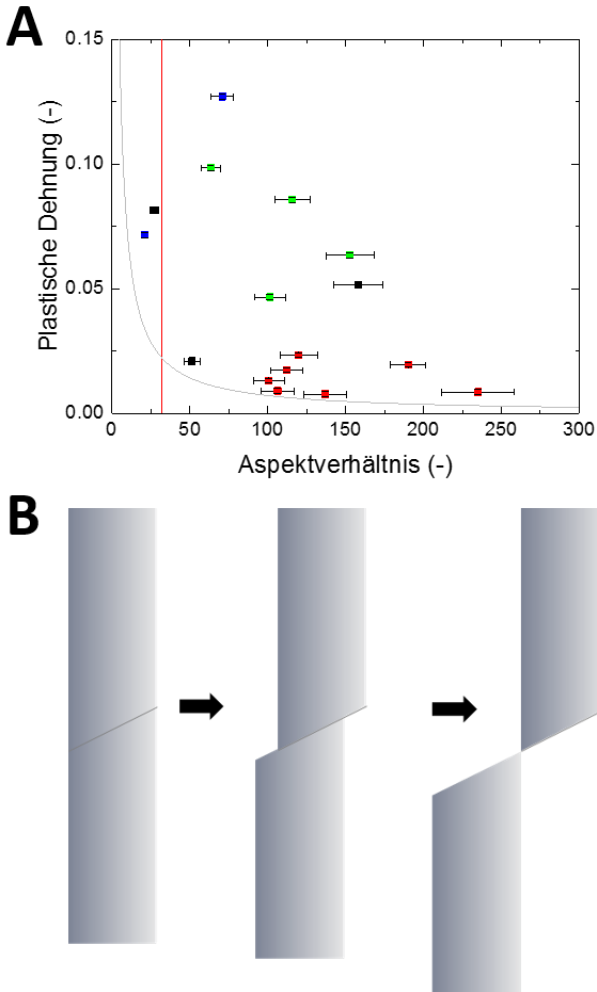


Abbildung 4.6 (A) Rein plastische Dehnung in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses (Länge/ Durchmesser) der getesteten Au-Nanodrähte. Die Farben entsprechen den Farben in Abbildung 4.1. Die graue Linie skizziert die plastische Dehnung, die sich beim Abgleiten auf einer einzigen  $\{111\}$ -Ebene gemäß (B) ergibt und stellt somit eine Untergrenze der plastischen Dehnung dar. Die rote Linie skizziert das kritische Aspektverhältnis, oberhalb dessen gemäß den Referenzen<sup>[46, 53]</sup> ein sprödes Verhalten zu erwarten ist.

### 4.2 Einfluss von Kerben auf die Duktilität und Festigkeit

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss von gezielt mit einem HIM eingebrachten Kerben auf das mechanische Verhalten der Au-Nanodrähte beschrieben. Hierzu wurden gezielt verschiedene Kerbgeometrien mittels He-Ionen strukturiert und anschließend wurde das mechanische Verhalten der Nanodrähte in Zugversuchen charakterisiert. Eine Übersicht über die durchgeführten Zugversuche sowie die Geometrie der Nanodrähte und der Kerben ist in Tabelle 4.2 gegeben. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht der Einfluss runder Kerben (vgl. Kapitel 4.2.1 und 4.2.2). Hierbei wurde die sich ausbildende Mikrostruktur anhand von TEM-Analysen, die im Anschluss an die Zugversuche durchgeführt wurden, charakterisiert. Die in diesem Kapitel gezeigten Daten sind zum Teil in Referenz<sup>[67]</sup> veröffentlicht. Im Anschluss daran wird in Kapitel 4.2.3 ein Ausblick über den Einfluss anderer Kerbgeometrien auf das mechanische Verhalten von Au-Nanodrähten gegeben. Weiterhin werden in diesem Kapitel die Möglichkeiten und Grenzen des Strukturierens von Au-Nanodrähten mittels eines HIMs aufgezeigt.

## 4.2 Einfluss von Kerben auf die Duktilität und Festigkeit

Tabelle 4.2: Daten aus den Zugversuchen an gekerbten Au-Nanodrähten. Längenangabe der Kerben: bei den Proben 25 – 28 und 30 ist jeweils die Dimension senkrecht zur Drahtachse, bei Probe 29 die Dimension entlang der Kerbe angegeben (vgl.  $l_1$  in Tabelle 4.3).

Proben- nr.	Kerbe	Länge der Kerbe* (nm)	Querschnitts- geometrie	Größter Durch- messer* (nm)	Reduktion der Quer- schnittsfläche (%)	Proben- länge* (µm)	Streckgrenze (GPa)	Zugfestig- keit (GPa)	Maximale plastische Dehnung (%)
17	rund	20 ± 6	rund	66 ± 11	39 ± 18	4.3	1.5	2.2	4.0
18	rund	22 ± 4	rund	69 ± 5	41 ± 10	13.0	1.9	2.1	4.8
19	2 x rund	42 ± 11, 19 ± 4	flach	220 ± 21	19 ± 6, 9 ± 3	22.3, 4.8	1.3, 1.9	1.5, 2.7	2.0, 10.9
20	rund	31 ± 6	rund	77 ± 4	51 ± 13	4.5	1.6	2.0	2.0
21	rund	62 ± 11	flach	155 ± 6	40 ± 9	13.0	1.6	1.7	0.9
22	rund	48 ± 25	flach	792 ± 45	7 ± 2	7.5	1.6	2.7	7.5
23	rund	45 ± 13	flach	151 ± 11	30 ± 11	2.3	1.5	2.2	4.1
24	14 x rund	14 ± 3	rund	90 ± 10	80 ± 6	7.3	1.2	1.6	3.4, 10.2
25	keilförmig an Oberfläche	81 ± 14	flach	466 ± 22	17 ± 4	12.7	0.8	0.8	0.6
26	keilförmig an Oberfläche	40 ± 8	flach	151 ± 8	26 ± 7	6.7	1.1	1.6	5.2
27	2 x keilförmig an Oberfläche	2 x 55 ± 5	flach	333 ± 6	30 ± 4	6.9	1.9	1.9	0.2
28	Schlitz (90°)	48 ± 10, 17 ± 6	flach	166 ± 20	10.2 ± 4.8	6.9	1.4	1.7	1.7
29**	Schlitz (45°)	68 ± 9, 24 ± 5	flach	166 ± 20	14.4 ± 4.7	7.7	1.4	1.9	4.5
30	Schlitz (90°)	66 ± 4, 21 ± 4	flach	231 ± 9	9.1 ± 2.1	12.4	0.9	0.9	0.3

\*) Längen wurden mit einem REM gemessen.

\*\*) Proben stammen aus dem selben Draht, der mit der FIB geteilt wurde.

### 4.2.1 Einfluss von runden Kerben

Die Zugkurven von gekerbten und ungekerbten Au-Nanodrähten sind in Abbildung 4.7 gezeigt. Während die plastischen Dehnungen (0.9 - 10.9 % bzw. 0.8 - 12.7 %) und die Zugfestigkeiten (1.5 - 2.7 GPa bzw. 1.0 - 2.8 GPa) der gekerbten und ungekerbten Au-Nanodrähte in einem ähnlichen Bereich streuen, liegen die 0.2 %-Streckgrenzen der gekerbten Proben (1.2 - 1.9 GPa) zum Teil über den Werten der ungekerbten Au-Nanodrähte (0.9 - 1.5 GPa). Grundsätzlich sind alle getesteten Nanodrähte an der Kerbe gebrochen.

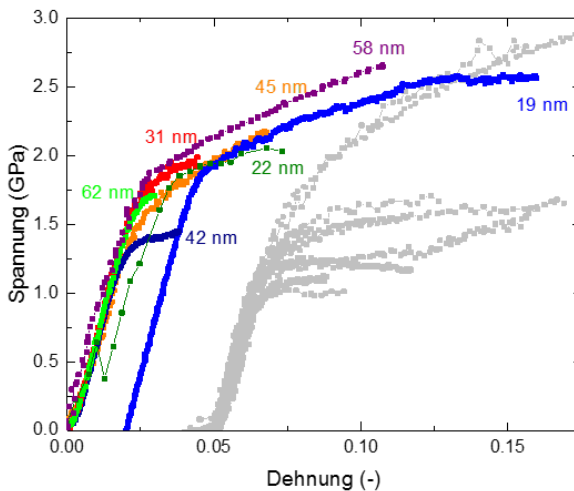


Abbildung 4.7 Spannungs-Dehnungs-Kurven von gekerbten Au-Nanodrähten (farbige Kurven). Die Zahlen neben den Kurven kennzeichnen dabei die Durchmesser der Kerben. Ein Au-Nanodraht, der zu Beginn zwei Nanokerben enthielt, wurde nach dem Versagen an der ersten Kerbe erneut eingespannt und getestet (dunkelblaue Kurven). Zum Vergleich sind die Zugkurven der Au-Nanodrähte ohne Kerben eingezeichnet (graue Kurven). Zur besseren Ansicht wurden diese Kurven um 5 % Dehnung verschoben.

## 4.2 Einfluss von Kerben auf die Duktilität und Festigkeit

---

Die dunkelgrüne Kurve in Abbildung 4.7 zeigt bei  $\sim 0.7$  GPa einen Spannungsabfall aufgrund einer Verhakung an einer zweiten Struktur (vgl. Abbildung 3.11). Dieser Spannungsabfall ist also nicht auf eine plastische Verformung zurückzuführen. Ein Nanodraht, der zu Beginn zwei Kerben enthielt wurde nach dem Versagen an der größeren Kerbe erneut eingespannt und getestet (dunkelblaue Kurven). Hierbei ist die Streckgrenze beim zweiten Einspannen um 46 % größer.

Die aufgetragenen Spannungen sind nominelle Spannungen, die gemäß Kapitel 3.6 ermittelt wurden. Die lokalen Spannungen an den Kerben sind jedoch aufgrund der Querschnittsverringering und der Kerbwirkung höher. Diese kann durch den Formfaktor  $\alpha_f = \frac{\sigma}{\sigma_N}$ , der das Verhältnis der tatsächlichen maximalen Spannung im Kerbgrund zur nominellen Spannung im Kerbgrund gemäß den Näherungsformeln in DIN 743-2 (vgl. Tabelle 4.3) berechnet werden. Der Formfaktor ist dabei umgekehrt proportional zur Quadratwurzel des Kerbradius. Diese Näherungsformel wurde für makroskopische metallische Proben abgeleitet. Wie von Hyde et al.<sup>[96]</sup> in MD-Simulationen gezeigt werden konnte unterscheiden sich die elastischen Eigenschaften von  $\langle 110 \rangle$ -orientierten Au-Nanodrähten bei Probendurchmessern oberhalb von 12.5 nm nicht von denen von Bulkmaterial. Die Näherungsformeln können demnach auf die untersuchten Proben- und Kerbgeometrien angewendet werden. Die berechneten lokalen Spannungsüberhöhungen aufgrund der Formfaktoren und der Querschnittsverringering liegen im Bereich von 2.7 – 3.3. Die lokale Spannungsüberhöhung um den Faktor 2 – 3 wurden anhand spannungsoptischer Messungen für ähnliche Geometrien an gelochten Rundstäben auch experimentell bestätigt.<sup>[97]</sup> Trotzdem liegen die gemessenen Zugfestigkeiten der gekerbten Proben nicht unter denen der ungekerbten Proben. Darüberhinaus kann kein Zusammenhang des Kerbdurchmessers und der Zugfestigkeit, wie etwa bei spröden Materialien durch die Griffith-Beziehung<sup>[32]</sup> beschrieben, erkannt werden. Die lokal wirkenden Schubspannungen liegen gemäß einer

rein geometrischen Abschätzung im Bereich von  $\sim 1.2 - 2.7$  GPa im Gleitsystem mit dem höchsten Schmidfaktor, d. h.  $\alpha C(a)$  oder  $\gamma A(c)$ . Dies bedeutet, dass die Plastizität lokal in einem Spannungsbereich abläuft, der sich mit dem Spannungsbereich überschneidet, der für die theoretische Schubspannung (0.9 – 3.3 GPa auf dem  $\{111\}\langle 112 \rangle$  Gleitsystem<sup>[27, 40]</sup>) abgeschätzt wurde.

In Abbildung 4.8 ist die Gesamtdehnung der gekerbten (farbig) und der ungekerbten (grau) Au-Nanodrähte in Abhängigkeit der durch die Kerben bedingten Querschnittsverringering<sup>5</sup> dargestellt. Die gekerbten Proben zeigen ähnliche Gesamtdehnungen wie die ungekerbten Proben. Für große Querschnittsverringeringen werden kleinere plastische Dehnungen gemessen. Die gemessenen Gesamtdehnungen sind viel größer als die Dehnungen, die resultieren würden, wenn sich die Proben nur lokal um die Kerben plastisch verformen würden. Demnach erfolgt die plastische Deformation entlang der gesamten Drahtlänge.

---

<sup>5</sup> Die Querschnittsverringering bezeichnet dabei die (maximale) Reduktion der Querschnittsfläche aufgrund der Geometrie der eingebrachten Kerbe vor dem Zugversuch.

## 4.2 Einfluss von Kerben auf die Duktilität und Festigkeit

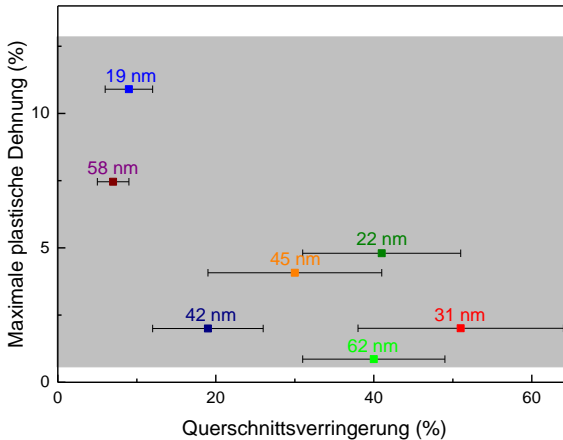


Abbildung 4.8 Plastische Dehnung beim Bruch der gekerbten (farbige Symbole) und der ungekerbten (grau hinterlegtes Band) Au-Nanodrähte in Abhängigkeit der durch die Kerben bedingten Querschnittsverringering. Die Zahlen neben den Kurven kennzeichnen dabei die Durchmesser der Kerben.

Aufgrund der oben beschriebenen lokalen Überhöhung der Spannung im Kerbgrund ist anzunehmen, dass die Plastizität als erstes im Kerbgrund bei nominell niedrigeren Spannungen einsetzt. Somit sollte die tatsächliche Streckgrenze der gekerbten Nanodrähte theoretisch niedriger sein als die ungekerbter Nanodrähte. Da jedoch der Kerbgrund nur einen geringen Anteil der gesamten Probenlänge ausmacht, ist die resultierende Dehnung der Plastizität im Kerbgrund, im Folgenden als mikroplastisches Regime bezeichnet, bezogen auf die plastische Dehnung der gesamten Probe, erwartungsgemäß gering. Dieser Anteil kann wie folgt abgeschätzt werden. Unter der Annahme, dass sich die Proben bei den Zugversuchen nur lokal um die Kerben verformen, und vorlaufende Partialversetzungen auf jeder zweiten  $\{111\}$ -Ebene entlang der gesamten Kerbe nukleieren und abgleiten,<sup>[67]</sup> lässt sich das mikroplastische Regime folgendermaßen berechnen:



$$\varepsilon_{\text{Kerbe}} = n_{\text{K}} \frac{l}{l_{\parallel} \cdot 2} \cdot 0.41 \quad (4.1).$$

Dabei ist  $l$  die Länge des Nanodrahtes,  $n_{\text{K}}$  die Anzahl der Kerben und  $l_{\parallel}$  die Länge der Kerbe in Richtung der Drahtachse.

Mit einer Ausnahme liegen die berechneten resultierenden Dehnungen deutlich unter 0.2 % (d. h. unter dem Streckgrenzenkriterium). Daher ist der Anteil der plastischen Dehnung aufgrund von Plastizität im Kerbgrund an der gesamten plastischen Dehnung entlang der Nanodrähte sehr gering. Dies erklärt, warum sich die Streckgrenzen von gekerbten und ungekerbten Nanodrähten kaum unterscheiden. Lediglich die Dehnung der Probe 22 mit einer 45 nm großen Kerbe liegt bei dieser Abschätzung bei 0.4 %, da diese Probe im Verhältnis zum Kerbendurchmesser mit einer Länge von 2.3  $\mu\text{m}$  relativ kurz ist. Tatsächlich unterscheidet sich die Streckgrenze dieser Probe mit 1.4 GPa jedoch nicht signifikant von den Streckgrenzen der anderen rundgekerbten Au-Nanodrähte im Bereich von 1.3 – 1.9 GPa. Dies kann darin begründet liegen, dass die Annahme von Gleichung (4.1), d.h. Nukleation und Abgleiten von vorlaufenden Partialversetzungen auf jeder zweiten  $\{111\}$ -Ebenen, erst im Stadium der Entfestigung (unmittelbar vor dem Bruch an der Kerbe)<sup>[67]</sup> gültig ist. Somit beziehen sich die berechneten 0.4% Dehnung auf das mikroplastische Regime vor dem Probenbruch. Das mikroplastische Regime an der Steckgrenze ist entsprechend kleiner und macht im Vergleich zur plastischen Dehnung entlang der gesamten Probenlänge selbst im Fall von Probe 22 nur einen sehr geringen Anteil<sup>6</sup> aus.

Während die ungekerbten Au-Nanodrähte wie in Kapitel 4.1 beschrieben sehr verschiedene Verfestigungskurven aufweisen, d. h.

---

<sup>6</sup> Der Anteil des Mikroplastischen Regimes an der gesamten plastischen Dehnung kann bei Probenbruch abgeschätzt werden und beträgt hier 9.7 %.

## 4.2 Einfluss von Kerben auf die Duktilität und Festigkeit

---

teilweise ein idealplastisches Verhalten ohne Kaltverfestigung und teilweise ausgeprägte Kaltverfestigung, zeigen die gekerbten Proben zueinander ähnliche Verfestigungskurven, d. h. ausgeprägte Kaltverfestigung mit einer ähnlichen Steigung. Dies deutet darauf hin, dass der zugrundeliegende Verformungsmechanismus der gekerbten Proben jeweils derselbe ist, im Gegensatz zu den ungekerbten Proben.

Abbildung 4.9 zeigt einen Au-Nanodraht vor und nach dem Durchführen des Zugversuchs (dunkelblaue Kurve in Abbildung 4.7). Dabei hat sich die Probe um  $0.4 \mu\text{m}$  verlängert und es kann eine ausgeprägte Einschnürung um den gekerbten Bereich beobachtet werden. Dieselbe Probe wurde anschließend in einem TEM untersucht. Abbildung 4.10 A zeigt eine TEM-Übersichtsaufnahme entlang der Probe, B-D zeigen HR-TEM-Aufnahmen in  $[011]$ -Zonenachse. Die HR-TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.10 B wurde an der Kerbe aufgenommen. Die einzelnen Atomreihen sind hier nicht klar sichtbar, obwohl im fouriertransformierten Bild scharfe Reflexe erkennbar sind. Dies lässt darauf schließen, dass das Gitter an der Kerbe sehr stark verzerrt ist und sich eine Art Substruktur durch die plastische Verformung an der Kerbe ausgebildet hat. Weiterhin zeigt die Fouriertransformation  $1\Sigma 3$ -Zwillingsreflexe. Die entsprechende Orientierung ist im HR-TEM Bild durch den orangenen Pfeil gekennzeichnet. Solche Zwillinge können durch das Gleiten von Partialversetzungen auf den primären Gleitsystemen  $\alpha\text{C}(a)$  und  $\gamma\text{A}(c)$  auf benachbarten Ebenen entstehen. Die in C und D gezeigten Stapelfehler sind konsistent mit den Gleitsystemen mit den höchsten Schmidfaktoren  $\alpha\text{C}(a)$  und  $\gamma\text{A}(c)$  in Thompsonstetraeder-Notation. Die gezeigten Stapelfehler finden sich entlang der gesamten Probenlänge, wobei die Dichte dieser Defekte nahe der Kerbe zunimmt. In Abbildung 4.10 C ist zudem ein Stapelfehler sichtbar, der im Kristallinneren endet. Dies kann damit erklärt werden, dass sowohl vorlaufende als auch nachlaufende Partialversetzungen beim Verformungsprozess durch den Nanodraht gewandert sind. Stapelfehler, die im Kristallinneren enden (und entsprechend von einem

intakten Gitter umgeben sind) müssen nämlich durch Burgersvektoren umrandet sein, die in Summe einen gesamten  $\langle 110 \rangle$  Gittervektor ergeben. Eine weitere Erklärung für den beobachteten Defekt könnte sein, dass es sich hierbei um ein Stapelfehlertetraeder handelt, wie teilweise in kfz Materialien,<sup>[49]</sup> z.B. in Ag-Nanodrähten,<sup>[98]</sup> beobachtet wird. Da diese Defekte allerdings nur in der  $[011]$ -Zonenachse und nicht in anderen Orientierungen etwa der  $[001]$ -Zonenachse beobachtet wurden, ist Letzteres nicht anzunehmen. Darüberhinaus wurde die Nukleation von nachlaufenden Partialversetzungen bei in situ TEM Zugversuchen an  $\langle 110 \rangle$ -orientierten Au-Nanodrähten<sup>[29]</sup> beobachtet.

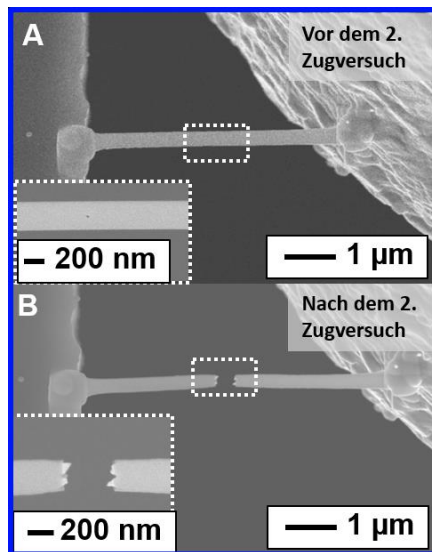


Abbildung 4.9 REM-Aufnahmen eines gekerbten Au-Nanodrahtes vor (A) und nach (B) einem Zugversuch. Es handelt sich hierbei um Probe 18, die anfangs 2 Kerben enthielt und hier zum zweiten Mal eingespannt und getestet wurde (vgl. dunkelblaue Kurve in Abbildung 4.7).

## 4.2 Einfluss von Kerben auf die Duktilität und Festigkeit

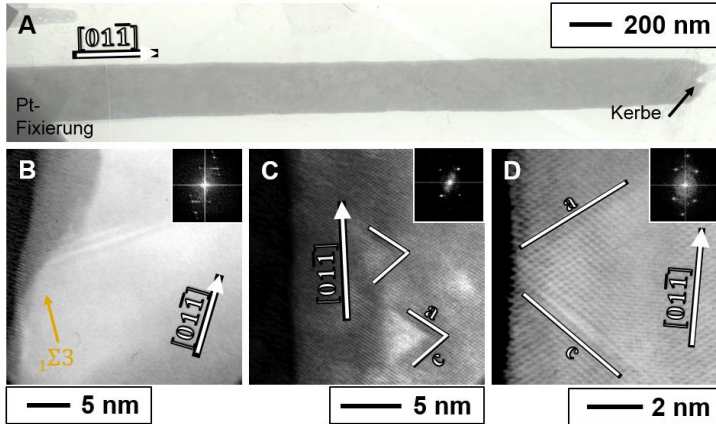


Abbildung 4.10 Defektstruktur eines gekerbten Au-Nanodrahtes nach einem Zugversuch in [011]-Zonenachse. (A) zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme entlang der gesamten Probe. Am linken Ende befindet sich die Pt-Fixierung, am rechten Ende ist die Bruchstelle an der Kerbe. (B) zeigt eine HR-TEM-Abbildung nahe der Bruchstelle. Der orangene Pfeil zeigt eine nicht kohärente  $\Sigma 3$ -Zwillingsgrenze. Die Fouriertransformation rechts oben zeigt Reflexe, die Existenz dieses Zwillings bestätigen. (C) und (D) zeigen HR-TEM-Abbildungen, die nahe der Pt-Fixierung aufgenommen wurden. Oben rechts ist jeweils eine Fouriertransformation der Abbildungen gezeigt. Entlang der (a) und (c)-Ebenen (in Thompson-tetraeder-Notation) lassen sich Stapelfehler erkennen.

Abbildung 4.11 A zeigt ein Beugungsbild in  $[011]$ -Zonenachse, das an der Kerbe aufgenommen wurde. Neben der bereits oben erwähnten Zwillingsvariante  ${}_1\Sigma 3$  (gekennzeichnet durch orangene Kreise) enthält das Beugungsbild eine weitere Zwillingsvariante  ${}_2\Sigma 3$  (gekennzeichnet durch rote Kreise) sowie weitere Reflexe durch eine Rotation des Gitters um  $\sim 20^\circ$  (gekennzeichnet durch blaue Kreise), was einer  $\Sigma 3a$ -Grenze entspricht. Insgesamt lässt sich das Beugungsbild also durch 4 Einzelbeugungsbilder, die rechts in Abbildung 4.11 in schwarz, orange, rot und blau dargestellt sind, zusammensetzen. Die zwei beobachteten Zwillingsvarianten können wie oben erwähnt durch Gleiten von Partialversetzungen auf beiden primären Gleitsystem  $\alpha C(a)$  und  $\gamma A(c)$  auf benachbarten  $\{111\}$ -Ebenen entstehen. Abbildung 4.11 (B) zeigt zum Vergleich ein Beugungsbild in  $[011]$ -Zonenachse, das nahe der Pt-Fixierung aufgenommen wurde. Dieses Beugungsbild zeigt keine zusätzlichen Reflexe auf.

## 4.2 Einfluss von Kerben auf die Duktilität und Festigkeit

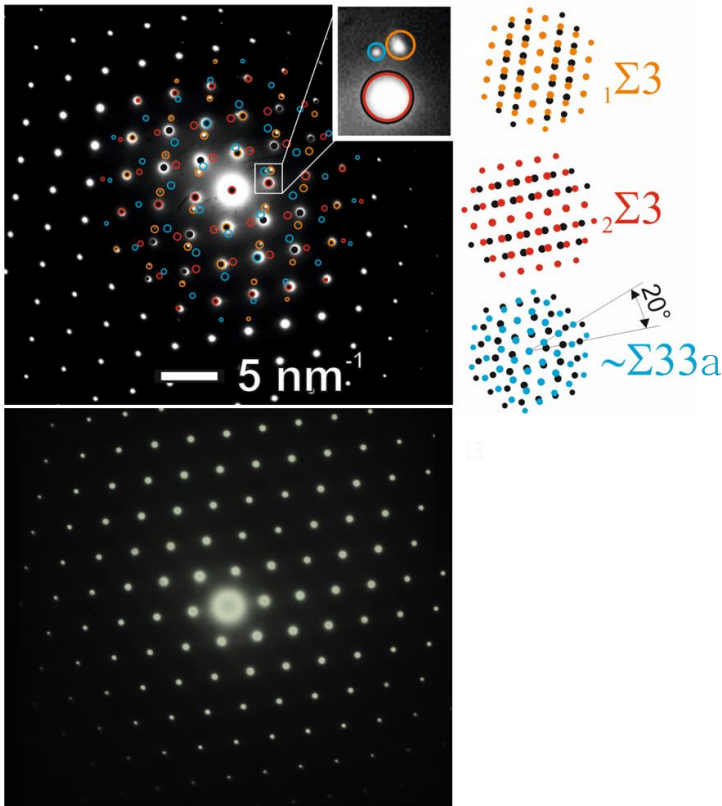


Abbildung 4.11 (A) Beugungsbild der Bruchstelle in  $[011]$ -Zonenachse das sowohl Reflexe der beiden Zwillingssysteme  ${}_1\Sigma 3$  und  ${}_2\Sigma 3$  als auch Reflexe enthält, die konsistent mit einer generellen Rotation um  $20^\circ$  entsprechend einer  $\Sigma 33a$ -Grenze sind. Die Reflexe sind jeweils orange, rot und blau umrandet. Zum Vergleich sind entsprechende Beugungsbilder (mittels Web-EMAPS simuliert) rechts abgebildet. (B) zeigt ein Beugungsbild das in  $[011]$ -Zonenachse nahe der Pt-Fixierung aufgenommen wurde und keine zusätzlichen Reflexe zeigt.

### 4.2.2 Einfluss der Anzahl der Kerben

Unter der Annahme, dass die plastische Deformation aufgrund einer Spannungsüberhöhung zunächst im Kerbgrund erfolgt und bei weiterer Dehnung davon ausgehend weitere Partialversetzungen entlang der Probenlänge nukleiert werden, sollten die maximalen Dehnungen von Nanodrähten mit mehreren kleinen Kerben entlang der Drahtachse grundsätzlich größer sein. Um dies zu validieren, wurde ein Au-Nanodraht mit 14 gleichen runden Kerben entlang der gesamten Drahtachse in einem Abstand von 500 nm versehen. Der Durchmesser der Kerben betrug 14 nm. Anschließend wurde mit dieser Probe ein Zugversuch durchgeführt. Abbildung 4.12 (A) zeigt die entsprechende Spannungs-Dehnungs-Kurve. In einem ersten Durchlauf wurde die Probe bis zum Versagen gezogen. Anschließend wurde der längere Teil der Bruchstücke erneut eingespannt und getestet. Beim ersten Zugversuch lag die Streckgrenze bei 1.5 GPa. Anschließend verfestigte die Probe und versagte an einer Kerbe bei 1.9 GPa und 2.4 % plastischer Dehnung. Im anschließenden zweiten Zugversuch lag die Streckgrenze bei 1.6 GPa, also unter der zuvor erreichten Zugfestigkeit. Die Steigung der Zugkurve im plastischen Bereich ist zunächst steil (die Steigung beträgt  $\sim 12$  GPa, ähnlich der in Abbildung 4.7 gezeigten Kurven) und fällt langsam ab bis ein Plateau bei 2.2 GPa und 7 % Dehnung erreicht ist. Bei einer plastischen Dehnung von 10.2 % kommt es schließlich zum Bruch an einer Kerbe. Diese maximale Dehnung liegt im oberen Bereich, der auch für ungekerbte und einfach bzw. zweifach gekerbte Au-Nanodrähte gemessen wurde. Es kann demnach nicht gefolgert werden, dass die Plastizität durch das Einbringen weiterer Kerben grundsätzlich gesteigert werden kann.

Die Gesamtdehnung, die sich bei dieser Probe ergeben würde, wenn sich diese Probe nur lokal um die 14 Kerben verformen würde und in jedem Kerbgrund eine Partialversetzung auf jeder zweiten  $\{111\}$ -Ebene nukleiert und abgeglichen wäre, läge nach Gleichung (4.1) bei 0.5 %. Diese abgeschätzte Dehnung ist somit

## 4.2 Einfluss von Kerben auf die Duktilität und Festigkeit

---

größer als die der einfach- und zweifachgekerbten Proben (vgl. Kapitel 4.2.1). Aber auch in diesem Fall unterscheidet sich die Streckgrenze der Probe nicht signifikant von denen der einfach- und zweifach gekerbten Proben, entsprechend der Argumentation bei Probe 22 in Kapitel 4.2.1.

Abbildung 4.13 (A) zeigt eine HIM-Abbildung direkt nach dem Strukturieren. (B) – (D) zeigen die Gestaltsänderung des Nanodrahtes im Verlauf der Zugversuche. Während der Draht vor und nach dem ersten Zugversuch längs der Drahtachse gerade verläuft, sind beide Probenenden nach dem zweiten Zugversuch stark gebogen. Eine derartige Biegung kann durch Kristallplastizität, auf einem der beiden primären Gleitsysteme  $\alpha C(a)$  oder  $\gamma A(c)$  erfolgen. Sind beide Gleitsysteme gleichermaßen aktiv, so erfolgt die Deformation symmetrisch. Diese starke Biegung deutet daher darauf hin, dass in größeren Bereichen bevorzugt ein Gleitsystem aktiv war. Zudem können Oberflächenstufen entlang der gesamten Drahtlänge auch in kleineren Abständen als 500 nm (Kerbenabstand) beobachtet werden (vgl. Abbildung 4.12 (E)). Dies bestätigt die Beobachtung, dass die Plastizität entlang des gesamten Drahtes auch über die Kerben hinaus erfolgt.



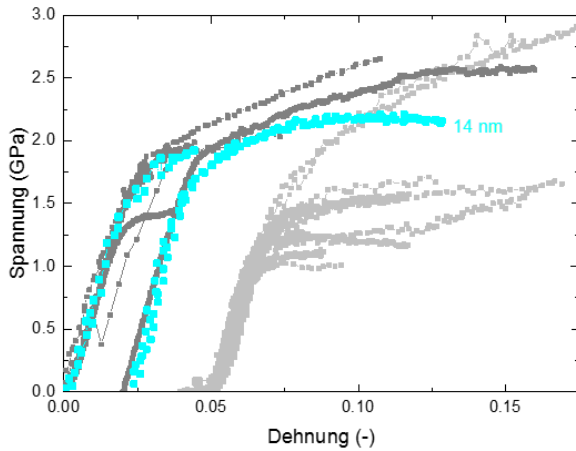


Abbildung 4.12 Spannungs-Dehnungs-Kurve eines Au-Nanodrahtes, der insgesamt 14 runde Kerben enthält (hellblaue Kurve). Die Probe wurde nach dem Versagen an einer der Kerben erneut eingespannt und bis zum Versagen an einer anderen Kerbe getestet. Zum Vergleich sind die Spannungs-Dehnungs-Kurven der einfach und zweifach gekerbten Nanodrähte in dunkelgrau sowie der ungekerbten Nanodrähte in hellgrau (um 5 % Dehnung verschoben) dargestellt.

## 4.2 Einfluss von Kerben auf die Duktilität und Festigkeit

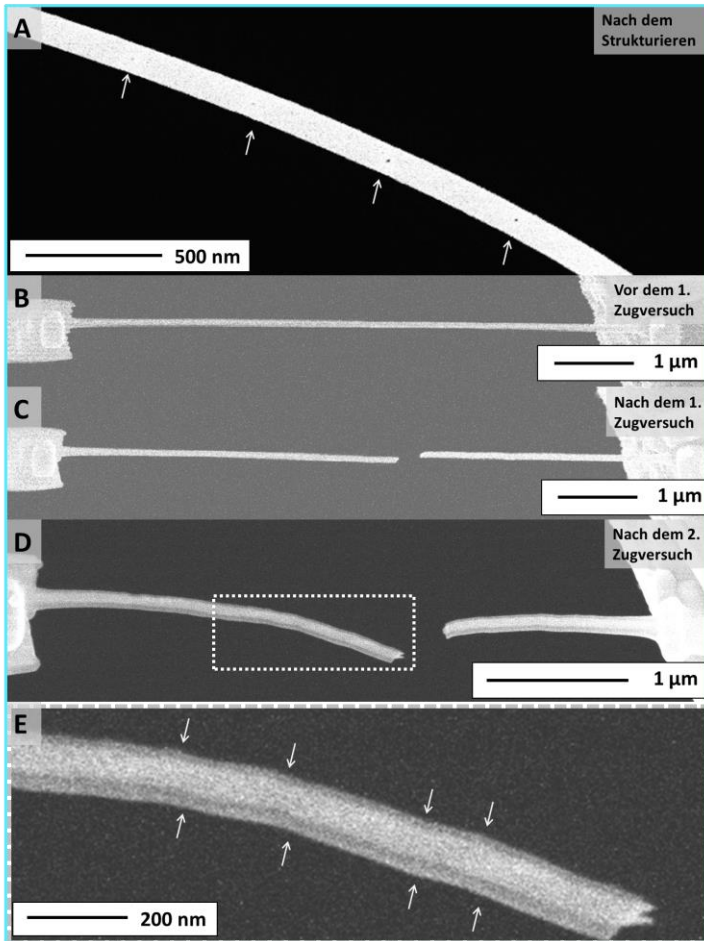


Abbildung 4.13 (A) HIM-Abbildung eines Au-Nanodrahtes direkt nach dem Einbringen von insgesamt 14 Kerben (graue Pfeile) in einem Abstand von 500 nm entlang der gesamten Probenlänge. (B) zeigt eine REM-Aufnahme des Drahtes vor und (C) nach dem Durchführen eines Zugversuchs. (D) zeigt eine REM-Aufnahme nach erneutem Einspannen und Durchführen eines Zugversuchs des längeren Bruchstücks aus (C). (E) Detailaufnahme des in (D) gekennzeichneten Bereichs. Die grauen Pfeile deuten Oberflächenstufen an.

### 4.2.3 Einfluss der Kerbgeometrie

Um zu überprüfen, inwiefern das Verformungsverhalten von der Kerbgeometrie abhängt, wurden insgesamt sechs weitere Nanodrähte mit Kerben versehen, die unterschiedlich spitz zulaufen. Einen schematischen Überblick über die Abmessungen und Orientierungen und eine Abschätzung der Formfaktoren bietet Tabelle 4.3.

Die Spannungs-Dehnungskurven der Nanodrähte sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Drei der getesteten Proben zeigen ein linear-elastisches Verhalten ohne messbare plastische Dehnung (rote, dunkelgrüne und orangene Kurve). Die abgeschätzten lokalen Spannungen an den Kerben aufgrund der Querschnittsverringering und des Formfaktors gemäß DIN 743-2 sind für diese Proben um einen Faktor von  $> 4$  höher als die mittleren Spannungen außerhalb der Kerbgründe und somit höher als bei allen anderen getesteten Proben. Für spitze Kerben mit entsprechend kleinen Kerbradien ergeben sich hohe Formfaktoren, da der Formfaktor umgekehrt proportional zur Quadratwurzel des Kerbradius ist.

Bei drei weiteren Proben wurden plastische Dehnungen im Bereich von 1.7 – 5.2 % gemessen (vgl. blaue, violette und hellgrüne Kurve). Die plastischen Dehnungen liegen somit im selben Bereich, der auch für rundgekerbte Au-Nanodrähte gemessen wurde. Es kann entsprechend gefolgert werden, dass auch in diesen Fällen Plastizität entlang der gesamten Probenlänge erfolgt. Die gemessenen Streckgrenzen liegen bei 1.1 bis 1.4 GPa und somit tendenziell etwas unter denen der rundgekerbten Proben. Die Steigungen der Verfestigungskurven entsprechen denen der rundgekerbten Proben. Dies lässt darauf schließen, dass der zugrundeliegende Verformungsmechanismus derselbe ist. Probe 27 und 28 stammen dabei aus demselben Au-Nanodraht, der beim Positionieren mit einem Ga-Ionenstrahl in zwei gleichgroße Teile geteilt wurde.

## 4.2 Einfluss von Kerben auf die Duktilität und Festigkeit

---

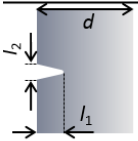
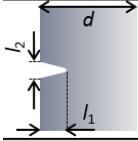
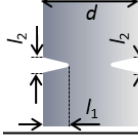
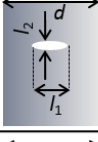
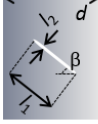
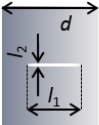
Abbildung 4.15 zeigt HIM- und REM-Abbildungen jeweils vor und nach dem Durchführen der Zugversuche. Insbesondere die Bruchstücke in Abbildung (B) und (C) zeigen kaum plastische Verformung oder Einschnürung, entsprechend der linearen Spannungs-Dehnungs-Kurven. Die Bruchstücke in Abbildungen A, D, E und F zeigen dagegen eine Einschnürung der Probe im Kerbgrund. Diese plastische Dehnung allein im Kerbgrund (mikroplastisches Regime) ist jedoch bezogen auf die Gesamtprobenlänge sehr gering (nach Gleichung (4.1)  $< 0.2\%$  bei allen spitzgekerbten Proben). Daher zeigt die orangene Kurve trotz Einschnürung der Probe keine messbare plastische Dehnung. In den Einzügen in (E) und (F) sind Oberflächenstufen entlang der Drahtachse gezeigt, die während des Zugversuchs entstanden sind. Dies zeigt wiederum, dass Plastizität auch im Fall der ovalen Kerbe (blaue Kurve) und der weit geöffneten Oberflächenkerbe (hellgrüne Kurve) nicht auf den Kerbgrund begrenzt ist, sondern entlang der gesamten Probenlänge abläuft.

Alle in Abbildung 4.15 gezeigten Aufnahmen (abgesehen von den Einzügen) sind mit derselben Vergrößerung dargestellt, um die Größenunterschiede der eingebrachten Kerben zu veranschaulichen. Insbesondere die Schlitze in (A) und (D) stellen die Grenze dessen dar, was mit dem in dieser Arbeit verwendeten HIM möglich ist: 14 bzw. 12 nm breite Kerben bei einer Spotgröße von 4 nm in der Probenmitte, wobei Au durch den gesamten Probendurchmesser abgetragen werden muss.

## 4 Zugversuche an Au-Nanodrähten

Tabelle 4.3: Schematische Übersicht über die Kerbgeometrien und Abschätzung der lokalen Spannungsüberhöhungen. Hierbei gehen die Querschnittsreduktion durch die Kerbe und der Formfaktor  $\alpha_f$  ein. Dieser lässt sich nach DIN 743-2 mit dem Kerbradius  $r$  für einen Rundstab unter Zugspannung abschätzen:

$$\alpha_f = 1 + \frac{1}{\sqrt{A' \frac{r}{l_1} + 2A'' \frac{r}{d-l_1} \left(1 + 2 \frac{r}{d-l_1}\right)^2}}$$

	Probe Nr. Abmessungen (nm)	$\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\text{nom}}}$
	24 $l_1=81, l_2=123, d=466$	4.9
	25 $l_1=40, l_2=119, d=151$	2.9
	26 $l_1=55, l_2=52, d=333$	4.3
	27 $l_1=48, l_2=32, d=166$	3.1
	28 $l_1=68, l_2=14, d=166$ $\beta=49^\circ$	3.8
	29 $l_1=66, l_2=14, 231$	4.8

## 4.2 Einfluss von Kerben auf die Duktilität und Festigkeit

---

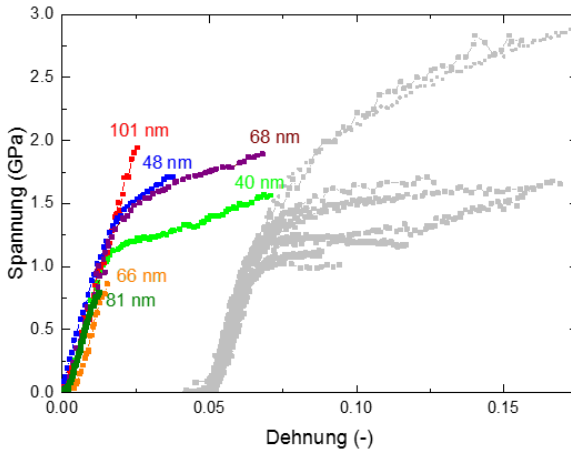


Abbildung 4.14 (A) Spannungs-Dehnungs-Kurven von gekerbten Au-Nanodrähten (farbige Kurven). Die Zahlen neben den Kurven kennzeichnen dabei die Abmessungen der Kerben. Die Kerbgeometrien sind in Abbildung 4.15 gezeigt. Zum Vergleich sind die Spannungs-Dehnungs-Kurven der ungekerbten Nanodrähte in hellgrau (um 5 % Dehnung verschoben) dargestellt.

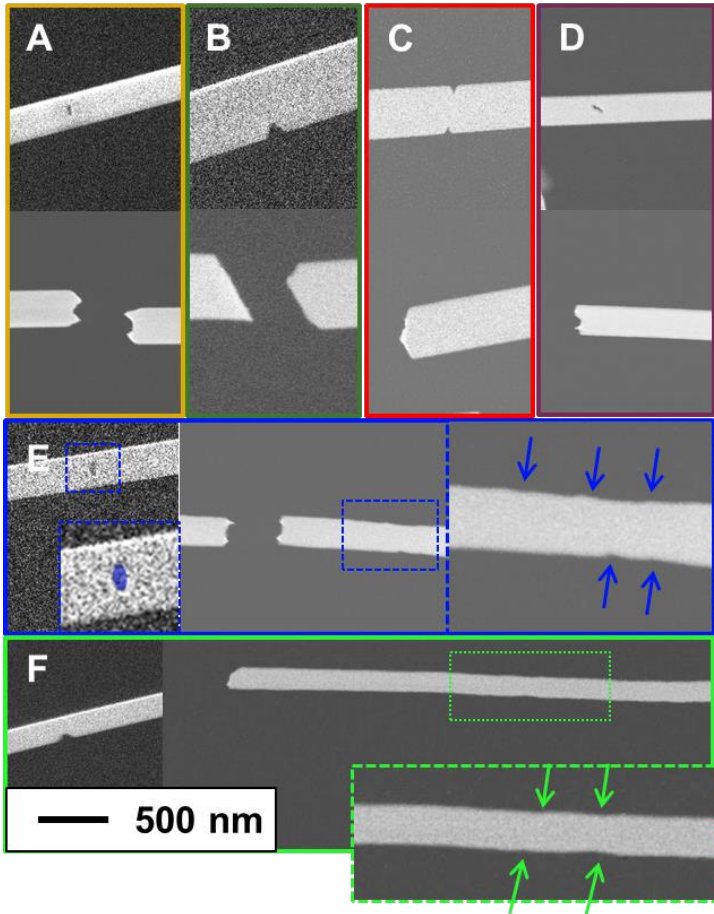


Abbildung 4.15 (A) – (F) REM- und HIM-Abbildungen von gekerbten Au-Nanodrähten mit verschiedenen spitzen Kerbgeometrien. Die farblichen Umradungen entsprechen der farblichen Kodierung in Abbildung 4.14. Jeweils eine Abbildung zeigt die Kerbe vor und nach dem Durchführen eines Zugversuchs. Alle gezeigten Abbildungen - bis auf die mit gestrichelten Linien gekennzeichneten Einzüge - sind mit derselben Vergrößerung abgebildet. Die Einzüge zeigen jeweils Detailansichten mit einer größeren Vergrößerung. Die Pfeile zeigen beim Zugversuch entstandene Oberflächenstufen.

### 4.3 Diskussion

Die in den vorangegangenen Teilen von Kapitel 4 gezeigten Ergebnisse der Zugversuche an defektfreien ungekerbten und gekerbten einkristallinen Au-Nanodrähten werden in diesem Kapitel diskutiert. Der erste Teil konzentriert sich auf eine phänomenologische Betrachtung und geht insbesondere auf die beobachtete Streuung der Streckgrenzen, die plastischen Verformungen und Festigkeiten sowie die beobachtete Kaltverfestigung von ungekerbten und gekerbten Au-Nanodrähten ein. Im zweiten Teil wird die beobachtete Entwicklung der Mikrostruktur diskutiert und mit den Ergebnissen einer von Brandl durchgeführten MD-Simulation<sup>[67]</sup> gegenübergestellt. Mögliche Erklärungsansätze für die beobachtete Kaltverfestigung werden diskutiert und mit der Literatur verglichen. Weiterhin wird die beobachtete Kerbunempfindlichkeit von Au-Nanodrähten mit anderen Materialien verglichen.

#### 4.3.1 Diskussion der gemessenen Zugkurven

Wie in Kapitel 4.1 gezeigt wurde, können ungekerbte versetzungsfreie einkristalline Au-Nanodrähte sehr verschiedenen Zugkurven aufweisen. Insgesamt können die Zugkurven phänomenologisch in 4 Klassen eingeteilt werden, die sich in den gemessenen plastischen Dehnungen und dem Maß der Kaltverfestigung (und entsprechend auch den gemessenen Zugfestigkeiten) stark unterscheiden. Die gemessenen Streckgrenzen und Zugfestigkeiten liegen im Bereich von 0.9 – 1.5 GPa und 1.0 – 2.9 GPa. Wie bereits in der Literatur<sup>[25, 27, 95]</sup> für kfz Nanodrähte beschrieben, wurde ein Zusammenhang der Streckgrenze und der Zugfestigkeit mit dem (kleinsten) Probendurchmesser gezeigt: Mit abnehmendem (kleinsten) Probendurchmesser werden höhere Streckgrenzen und Zugfestigkeiten gemessen. Außerdem zeigen die Proben mit den kleinsten Durchmessern das höchste Maß an Kaltverfestigung, sodass die Zugfestigkeit mehr als das Doppelte der Streckgrenze betragen



kann. Auch die plastische Dehnung bis zum Bruch variiert in einem großen Bereich zwischen 0.9 - 12.7 %, wobei insbesondere Proben mit einem kleinen Aspektverhältnis große plastische Dehnungen aufweisen. Auch in der Literatur wurden große Variationen in den Zugkurven von Au-Nanodrähten berichtet.<sup>[16, 19, 22, 24, 25, 27, 29]</sup> Mitunter wurde das Wachstum von einigen  $\mu\text{m}$ -großen Zwillingen, das mit großen plastischen Dehnungen (ca. 41 %) auf Spannungsniveaus von  $\sim 0.5$  GPa einhergeht, beobachtet.<sup>[16, 19, 22, 25, 29]</sup> Als eine Ursache für die verschiedenen Spannungs-Dehnungs-Kurven und die große Streuung insbesondere der Zugfestigkeit und der plastischen Dehnung wurden bereits vorhandene Defekte, wie die Oberflächenrauigkeit diskutiert.<sup>[19, 26]</sup> Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch, dass einerseits ein Zusammenhang zwischen der Geometrie der Au-Nanodrähte und den mechanischen Eigenschaften besteht und andererseits die Zugfestigkeit und die Duktilität unabhängig von eingebrachten Kerben sind.

Der Vergleich der Zugkurven von ungekerbten und gekerbten Proben zeigt, dass die Streckgrenzen von rundgekerbten Au-Nanodrähten im Bereich von 1.3 – 1.9 GPa im Mittel über dem den Streckgrenzen von ungekerbten Au-Nanodrähten im Bereich von 0.9 – 1.5 GPa liegen. Grundsätzlich bewirken Kerben eine lokale Spannungsüberhöhung aufgrund der Kerbgeometrie (Formfaktor) und der Querschnittsverringering. Bei den rundgekerbten Au-Nanodrähten liegen die lokalen Spannungen an der Kerbe daher um den Faktor  $\sim 2.7 - 3.3$  höher als die nominellen Spannungen, die der Kraft bezogen auf die ungekerbte Querschnittsfläche entsprechen. Aufgrund dieser Spannungsüberhöhung an der Kerbe können Partialversetzungen bereits bei entsprechend geringeren nominellen Spannungen an den Kerben nukleiert werden. Diese lokale Plastizität im Kerbgrund führt jedoch lediglich zu sehr geringen plastischen Dehnungen bezogen auf die gesamte Probenlänge: In Kapitel 4.2.1 wurden die Dehnungen abgeschätzt, die resultieren würden, wenn entlang der gesamten Kerbe jede zweite  $\{111\}$ -Ebene abgeglitten wäre. In allen Fällen wäre diese Dehnung  $< 0.5$  %. Daher

### 4.3 Diskussion

---

kann davon ausgegangen werden, dass das Abgleiten der ersten Partialversetzungen direkt an der Kerbe keinen messbaren Spannungsabfall durch plastische Dehnung der Probe bewirken kann. Mit anderen Worten ist davon auszugehen, dass die nominelle Spannung, bei der die erste Partiaversetzung an der Kerbe nukleiert wird, d. h. die tatsächliche Streckgrenze, nicht sichtbar ist, da der gekerbte Bereich nur einen kleinen Anteil der Gesamtprobenlänge ausmacht. Unterschiede in den Streckgrenzen gekerbter und ungekerbter Au-Nanodrähte können somit darin begründet liegen, dass bei 0.2 % plastischer Dehnung in den gekerbten Proben bereits Kaltverfestigung im Kerbgrund sowie entlang der ungekerbten Bereiche erfolgt, wie in den folgenden Abschnitten und in Kapitel 4.3.2 beschrieben ist.

Anhand der REM-Abbildungen von bereits gebrochenen gekerbten Au-Nanodrähten (vgl. Abbildung 4.9 (B) und Abbildung 4.13 (E)) konnte gezeigt werden, dass sich diese im Kerbgrund stark plastisch verformen und sich insbesondere die Form der Kerben ändert. Durch das Aufweiten der Kerben verringert sich der Kerbradius und somit der Formfaktor, sodass die lokale Spannungsüberhöhung zum Teil abgebaut werden kann. Dies ist exemplarisch in Abbildung 4.16 für einen 155 nm dicken Draht mit einer 45 nm großen runden Kerbe (entsprechend Probe 22) veranschaulicht. Durch die Vergrößerung des Kerbradius verringert sich der Formfaktor und somit auch die wirkende Spannung im Kerbgrund in diesem Beispiel von 1.9 auf 1.2. Die Spannungsüberhöhung aufgrund des Formfaktors und der Querschnittsverringering reduziert sich somit von ca. 2.7 auf 1.8.

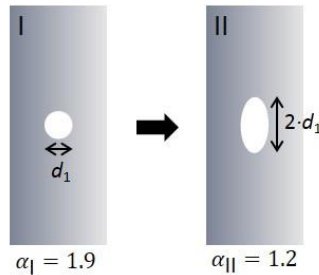


Abbildung 4.16: Veranschaulichung des Zusammenhangs der Änderung des Kerbradius und des Formfaktors. Der Formfaktor eines 155 nm dicken Drahts mit einer 45 nm dicken runden Kerbe ( $d_1$ ) beträgt  $\alpha_I = 1.9$ . Verdoppelt sich die Länge der Kerbe in Richtung der Drahtachse, so vergrößert sich der wirkende Kerbradius um  $\sim 4$  und der Formfaktor verringert sich zu  $\alpha_{II} = 1.2$ .

Einerseits kann somit durch lokale Plastizität der Formfaktor reduziert und lokal Spannung abgebaut werden. Andererseits verbleibt aber eine Spannungsüberhöhung aufgrund der Querschnittsverringering, d. h. eine geometrische Entfestigung im Bereich von 7 – 51 %, (vgl. Tabelle 4.2) im Kerbgrund. Alle gekerbten Au-Nanodrähte versagten jedoch nicht sofort an der Kerbe und die gemessenen plastischen Dehnungen waren größer, als die Dehnungen, die sich durch Plastizität ausschließlich im Kerbgrund ergeben würden. Diese Spannungsüberhöhungen können demnach lokal kompensiert werden. Sowohl die Zugkurven der ungekerbten als auch der gekerbten Au-Nanodrähte zeigen, dass sich die Fließspannungen durch Kaltverfestigung zum Teil stark erhöhen (sogar verdoppeln) und Zugfestigkeiten von bis zu 2.9 GPa erreicht werden können (vgl. blaue Kurven in Abbildung 4.1). Diese beobachtete Kaltverfestigung bietet einen Erklärungsansatz dafür, dass Querschnittsverringeringe von bis zu  $\sim 50$  % kompensiert werden können. Dies wird gestützt durch die beobachtete plastische Deformation im Kerbgrund (vgl. TEM-Untersuchungen in Abbildung 4.3). Weiterhin kann ein Zusammenhang zwischen der Querschnittsverringering (und somit der Spannungsüberhöhung) und

### 4.3 Diskussion

---

der maximalen Dehnung (vgl. Abbildung 4.8) erkannt werden. Insbesondere die Proben, deren Querschnittsverringering weniger als 10 % beträgt, zeigen maximale Dehnungen von mehr als 10 %. Demnach werden in diesen Fällen lokal weniger Spannungen durch Kaltverfestigung kompensiert. Dies ermöglicht insgesamt größere plastische Dehnungen bevor es zum Bruch an der Kerbe kommt. Für die Proben mit Querschnittsverringeringen von  $> 10\%$  werden umgekehrt kleinere maximale Dehnungen von  $< 5\%$  gemessen. Die Ergebnisse der spitzgekerbten Au-Nanodrähte bestätigen dieses Bild. Insbesondere bei sehr kleinen Kerbradien betragen die Spannungsüberhöhungen aufgrund des Formfaktors und der geometrischen Entfestigung  $> 4$ . Gerade bei diesen Proben wurden sehr geringe Dehnungen gemessen. Die Kompensation der Kerbwirkung durch Kaltverfestigung und das Aufweiten der Kerben muss in diesen Fällen größer sein und entsprechend schneller kommt es zum Bruch an der Kerbe.

Zusammenfassend kann die beobachtete lokale Plastizität im Kerbgrund einerseits die Spannungsüberhöhung aufgrund der Kerbform verringern und andererseits kann die geometrische Entfestigung aufgrund der Querschnittsverringering durch lokale Kaltverfestigung kompensiert werden. Durch die lokale Plastizität der Bereiche im Kerbgrund sowie entlang der gesamten nominal defektfreien Au-Nanodrähte können gekerbte Au-Nanodrähte dieselben plastischen Dehnungen und Zugfestigkeiten von über 1 GPa aufweisen wie ungekerbte versetzungsfreie Au-Nanodrähte. Im Rahmen dieser Arbeit konnte diese Unempfindlichkeit der Duktilität und Zugfestigkeit von einkristallinen Au-Nanodrähten erstmalig gezeigt werden. Dabei sind die Bruchstellen jedoch durch die Kerben definiert.

### 4.3.2 Entwicklung der Mikrostruktur und Kaltverfestigung

Um die ablaufenden Verformungsmechanismen und insbesondere die Entstehung der beobachteten Defektstrukturen sowie die Spannungsverteilung entlang der Au-Nanodrähte (vgl. Kapitel 4.2.1) verstehen zu können, wurden begleitend zu dieser Arbeit MD-Simulationen durchgeführt, die zum Teil in Referenz<sup>[67]</sup> veröffentlicht sind. Für die MD-Simulation wurde ein Modell eines Au-Nanodrahtes verwendet, dessen Abmessungen der Hälfte der Abmessungen von Probe 19 mit der kleineren Kerbe entsprechen. Die Ergebnisse sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden. Beim Aufbringen einer Spannung ist die über die Dicke gemittelte Spannung im Kerbgrund erwartungsgemäß höher als außerhalb des Kerbgrundes. Bei Erreichen einer lokalen Spannung von 1.5 GPa wird eine  $\alpha D(a)$  Partialversetzung an der Oberfläche der Kerbe nukleiert, die anschließend ins Probeninnere läuft. Bei weiterer Dehnung von 2 – 3 % werden im Kerbgrund weitere vorlaufende Partialversetzungen nukleiert bei gleichzeitiger Zunahme der lokalen Spannung auf  $\sim 1.8$  GPa. Diese Kaltverfestigung ermöglicht die Nukleation weiterer vorlaufender und nachlaufender Partialversetzungen. Durch die Nukleation von Partialversetzungen auf benachbarten  $\{111\}$ -Ebenen bilden sich Nanozwillinge aus, die mit den experimentell beobachteten Zwillingsvarianten konsistent sind (vgl. Kapitel 4.2 und Abbildung 4.11). Gleichzeitig steigt die Spannung entlang des gesamten Au-Nanodrahtes auf  $\geq 1.5$  GPa an, sodass vorlaufende und nachlaufende Partialversetzungen an Oberflächenstufen nukleiert werden und die plastische Deformation entlang des gesamten Au-Nanodrahtes erfolgt. Die Spannungen entlang des Drahtes erreichen ein Maximum von  $\sim 2.0$  GPa bis es schließlich bei 4.5 % Dehnung zur Einschnürung an der Kerbe kommt. Durch die Interaktion der gebildeten Stapelfehler und Zwillinge und durch Nukleation weiterer Partialversetzungen bildet sich eine Substruktur

### 4.3 Diskussion

---

aus, die konsistent mit der experimentell beobachteten Rotation des Gitters um  $\sim 20^\circ$  (gemäß einer  $\Sigma 33a$ -Grenze) ist.

Die Ergebnisse der Simulation zeigen einerseits gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit. So sind die sich ausbildenden Defektstrukturen, insbesondere die nukleierten Partialversetzungen, die beobachteten Zwillingsvarianten sowie die sich ausbildende Substruktur im Kerbgrund, konsistent mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten TEM-Analysen. Weiterhin zeigt auch die MD-Simulation, dass die plastische Deformation von der Kerbe ausgeht, dann jedoch entlang der gesamten Probenlänge erfolgen kann und es schließlich an der Kerbe durch Einschnürung zu einer geometrischen Entfestigung und somit zum Bruch kommt. Die hohen plastischen Dehnungen und Festigkeiten werden demnach durch eine Kondeformation des Kerbgrundes und der initial defektfreien Bereiche entlang der Probe sowie durch lokale Kaltverfestigung im Kerbgrund ermöglicht. Auch die erforderlichen Spannungen zur Nukleation der vorlaufenden Versetzungen von  $\geq 1.5$  GPa zeigen gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Streckgrenzen von 1.3 – 1.9 GPa für rundgekerbte bzw. 0.9 – 1.5 GPa für ungekerbte Au-Nanodrähte.

Andererseits wurde in der MD-Simulation zwar grundsätzlich gezeigt, dass die lokalen Spannungen im Kerbgrund und entlang der gesamten Probe von  $\sim 1.5$  GPa auf bis zu 2.0 GPa zunehmen, die experimentell beobachtete Kaltverfestigung war jedoch weitaus ausgeprägter und es konnten insgesamt (nominelle) Festigkeiten von bis zu 2.7 GPa gemessen werden. Im vorangehenden Kapitel 4.3.1 wurde die Hypothese aufgestellt, dass bedingt durch diese ausgeprägte Kaltverfestigung, die gemessenen großen Dehnungen von bis zu 14 % realisiert werden können. In der Simulation kommt es dagegen ab 4.5% Dehnung zu einer Lokalisierung der Scherdeformation und somit zu einer Entfestigung. Mit anderen Worten kann die experimentell gemessene große plastische Dehnung bis

zum Bruch in der Simulation nicht abgebildet werden. Eine mögliche Ursache für diese Diskrepanz liegt in den unterschiedlichen Dehnraten in der MD-Simulation ( $10^8$  1/s) und in den Experimenten (zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-4}$  1/s). Aufgrund der hohen Dehnrates kann sich daher in der MD-Simulation bei der Nukleation von Partialversetzungen kein Gleichgewicht des Spannungszustandes ausbilden. So ist die Bewegung elastischer Wellen (die durch die Nukleation von Partialversetzungen entstehen) entlang der Drahtachse sichtbar, da die Ausbreitung des Schalls und die Dehnrates in einer ähnlichen Größenordnung liegen.<sup>[67]</sup> Die hohe Dehnrates, die eine Gleichgewichtseinstellung des Spannungszustandes verhindert, führt in der MD-Simulation bei gegebener Dehnung zu höheren Spannungen und somit zu einer Lokalisierung der Scherdeformation und dem Bruch des Nanodrahtes.

Im Folgenden werden mögliche Szenarien der Wechselwirkung zwischen der sich ausbildenden Mikrostruktur (bestehend aus Stapelfehlern, Zwillingen und Korngrenzen) und den nukleierten Partialversetzungen, die zum Teil in den Referenzen<sup>[26, 29]</sup> für Au-Nanodrähte beschrieben sind, erläutert. Einige der Wechselwirkungen bieten dabei einen Erklärungsansatz für die beobachtete Kaltverfestigung.

Es existieren für die **Wechselwirkung zwischen Partialversetzungen und Stapelfehlern** einige Theorien, die besagen, dass die Bewegung der Partialversetzungen an einem Stapelfehler blockiert ist, d. h. ein Stapelfehler ein Hindernis darstellt.<sup>[99]</sup> Durch TEM-Analysen,<sup>[100]</sup> insbesondere an  $\langle 110 \rangle$ -orientierten initial versetzungsfreien Au-Nanodrähten,<sup>[26, 29]</sup> konnte jedoch gezeigt werden, dass Partialversetzungen einen bereits vorhandenen Stapelfehler (durch Gleiten von Partialversetzungen auf dem konjugierten Gleitsystem) nahezu ungehindert durchdringen können. Durch das Kreuzen der Partialversetzung und des Stapelfehlers entsteht allerdings zusätzliches Volumen im Kristall, das als Leerstelle interpretiert werden kann und somit mit einer geringen Aktivierungsenergie von

### 4.3 Diskussion

---

$\sim 0.2$  eV verbunden ist.<sup>[101-103]</sup> Insgesamt kann davon ausgegangen werden, dass der Beitrag zur Kaltverfestigung durch die Wechselwirkung zwischen Partialversetzungen und Stapelfehler gering ist. Beim Treffen einer **Shockley-Partialversetzung auf einen Deformationszwilling**, der durch Gleiten von vorlaufenden Partialversetzungen auf dem konjugierten Gleitsystem entstanden ist, sind verschiedene Wechselwirkungen möglich. Zur Veranschaulichung der ablaufenden Reaktionen ist in Abbildung 4.17 ein Doppelthompontetraeder mit  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Zwillingsgrenze nach Referenz<sup>[36]</sup> dargestellt.

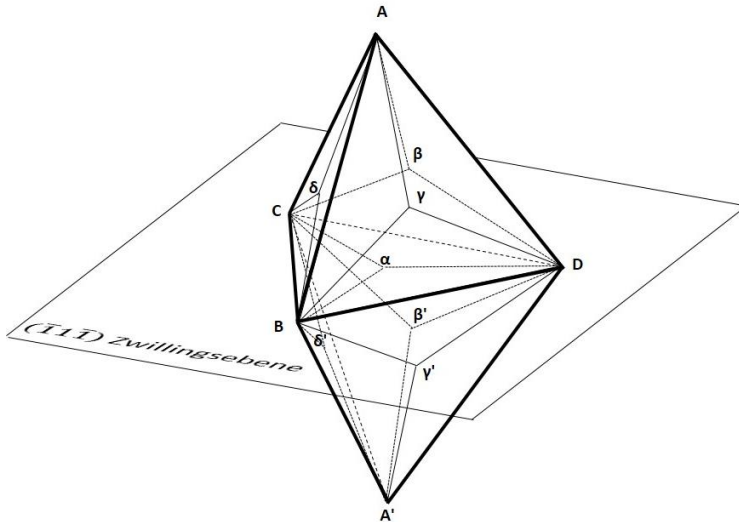


Abbildung 4.17: Doppelthompontetraeder zur Veranschaulichung der ablaufenden Versetzungsreaktionen an einer  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Zwillingsgrenze nach Referenz.<sup>[36]</sup> Das obere Tetraeder veranschaulicht die Gleitsysteme der Matrix, das untere Tetraeder die Gleitsysteme des Zwillings, die durch ' gekennzeichnet sind.



Zum einen kann eine vorlaufende Partialversetzung in die Zwillingsebene quergleiten. Der Burgersvektor der Partialversetzung, z. B.  $\gamma A(c)$ , steht dabei senkrecht auf der Verbindungslinie der beiden Ebenen (a) und (c) entlang der [011]-Richtung. Beim Treffen der Partialversetzung auf die Zwillingsebene wird diese äquivalent der Partialversetzung mit dem Burgersvektor  $\alpha C(a)$  oder  $C\alpha(a)$ , der ebenfalls senkrecht zu [011]-Richtung steht.<sup>[36]</sup> Somit verschiebt sich die Zwillingsebene um einen Atomabstand, d. h. je nach Vorzeichen wächst oder schrumpft der Zwilling um einen Atomabstand. Für diese Reaktion gibt es keine Aktivierungsenergie. Ob diese Reaktion abläuft hängt demnach maßgeblich vom Spannungszustand ab. Im Falle der in dieser Arbeit betrachteten Au-Nanodrähte besitzen beide Partialversetzungen denselben Schmidfaktor von 0.47. Somit kann diese Reaktion prinzipiell ablaufen, trägt jedoch nicht zur beobachteten Kaltverfestigung bei. Zum anderen kann die Partialversetzung in den Zwilling transmittiert werden.<sup>[36]</sup> Trifft die vorlaufende Partialversetzung mit dem Burgersvektor  $\gamma A(c)$  auf die Zwillingsebene (a), so kann die folgende Reaktion ablaufen:



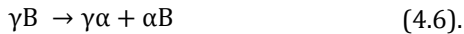
Dabei entsteht eine immobile Versetzung mit dem Burgersvektor  $\gamma \alpha$ . Weiterhin ist  $\alpha A$  identisch mit  $A'\alpha$  (das Kristallsystem des Zwilings ist gemäß Abbildung 4.17 mit ' gekennzeichnet). Die Versetzung mit dem Burgersvektor  $\alpha A = A'\alpha$  kann weiter in eine Partialversetzung, die wiederum senkrecht auf der Verbindungslinie der beiden Ebenen (a) und (c) steht, und eine immobile Versetzung aufspalten gemäß:



### 4.3 Diskussion

Die Partialversetzung mit dem Burgersvektor  $A'\gamma'$ ,  $A'\beta'$  oder  $A'\delta'$  kann nun im Zwillingskristall weitergleiten. Die Versetzungsreaktionen der Gleichungen (4.2) und (4.3) sind in Abbildung 4.18 veranschaulicht dargestellt.

Nachlaufende Shockley-Partialversetzungen können in ähnlicher Weise mit Deformationszwillingen wechselwirken, d. h. auch in diesem Falle kann eine Partialversetzung in die Zwillingsenebene quergleiten, sodass der Zwilling um einen Atomabstand wächst oder schrumpft.<sup>[36, 104]</sup> Zudem entsteht ein immobiles Versetzungssegment. Die ablaufenden Reaktionen können für eine nachlaufende Partialversetzung, z. B.  $\gamma_B(c)$ , in Thompsonstetraeder-Notation folgendermaßen formuliert werden:



Die immobile Versetzung  $\gamma\alpha$  kann ihrerseits in zwei weitere Partialversetzungen aufspalten:



Die beschriebenen Versetzungsreaktionen sind in Abbildung 4.19 schematisch dargestellt.

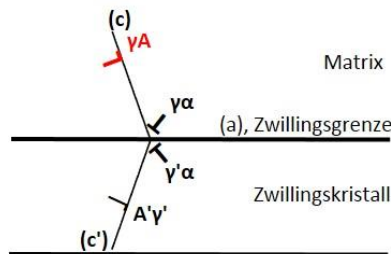


Abbildung 4.18: Schematische Darstellung der Transmission einer vorlaufenden Partialversetzung  $\gamma A$  (rot) an einer Zwillingsgrenze gemäß der Gleichungen (4.2) und (4.3). Dabei entstehen die Partialversetzung  $A'\gamma'$  (schwarz) im Zwillingskristall sowie die immobilen Versetzungen  $\gamma\alpha$  und  $\gamma'\alpha$  (schwarz). Die Blickrichtung ist die BD-Richtung.

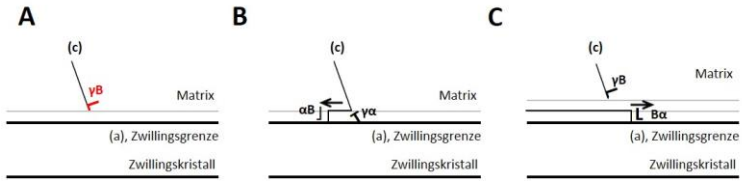


Abbildung 4.19: Schematische Darstellung nach Referenz<sup>[104]</sup> des Querleitens einer nachlaufenden Partialversetzung (rot) in einen Zwilling. Die in Gleichung (4.6) und (4.7) beschriebenen Reaktionen entsprechen den Teilbildern (A)  $\rightarrow$  (B) bzw. (B)  $\rightarrow$  (C). Insgesamt wächst der Zwilling um einen Atomabstand. Die Blickrichtung ist die BD-Richtung.

In Referenz<sup>[36]</sup> wurde abgeschätzt, dass die Energiebarriere für die zweite Reaktion wesentlich höher ist. Läuft nur die erste Reaktion ab, so wird eine Stufe in der Zwillingsgrenze generiert, wie in MD-Simulationen dargestellt<sup>[105-107]</sup> und experimentell beobachtet werden konnte.<sup>[29]</sup>

Außerdem können nachlaufende Partialversetzung in die Zwillingsgrenze transmittiert werden. Dabei entsteht eine Partialversetzung im Zwilling und ebenfalls ein immobiles Versetzungssegment in der Zwillingsebene:<sup>[36]</sup>



Die Richtungen im Zwillingkristall sind wiederum mit ' gekennzeichnet. Diese Reaktion ist in Abbildung 4.20 veranschaulicht. Die Aktivierungsenergie für diese Reaktion ist dabei wesentlich höher als die Transmission einer vorlaufenden Shockley-Partialversetzung.<sup>[36]</sup>

### 4.3 Diskussion

---

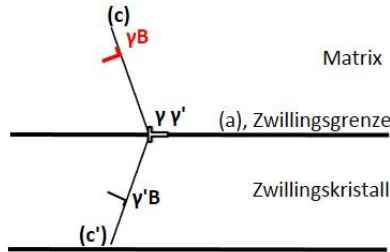


Abbildung 4.20: Schematische Darstellung nach Referenz<sup>[36]</sup> der Transmission einer nachlaufenden Partialversetzung (rot) in einen Zwilling gemäß Gleichung (5.8). Dabei entsteht eine immobile Versetzung (T). Die Blickrichtung ist die BD-Richtung.

Insgesamt kann ein Verformungszwilling ein wesentlich stärkeres Hindernis für eine Partialversetzung als ein Stapelfehler sein.<sup>[27, 96, 108-112]</sup> Insbesondere im Fall von Au-Nanodrähten konnte gezeigt werden, dass die Streckgrenze und Kaltverfestigung durch fein verteilte vorhandene Zwillinge stark erhöht wird.<sup>[27, 108, 113]</sup> Neben der Aktivierungsenergie der Reaktionen, spielt hierbei allerdings auch die wirkende Schubspannung auf die entstehenden Versetzungen eine entscheidende Rolle. Weiterhin spielen Materialparameter wie etwa die Stapelfehlerenergie eine wichtige Rolle, da sie entscheidend für den Typ der auftretenden Versetzungen und somit auch die Art der Wechselwirkungen sind.<sup>[114, 115]</sup> Beim Auftreten von vorlaufenden und nachlaufenden Versetzungen ist beispielsweise denkbar, dass die vorlaufende Partialversetzung in den Zwilling quergleiten kann, die nachlaufende Partialversetzung aufgrund der höheren Aktivierungsenergie jedoch auf ihrer Gleitebene vor der Zwillingsgrenze verbleibt. Aufgrund der großen Energiebarrieren kann es zudem zum Aufstau von vorlaufenden Partialversetzungen vor den Zwillingsgrenzen kommen, wie im Falle von verzwilligten Au-Nandrähten berichtet wurde.<sup>[105]</sup> Dieser Versetzungsaufstau bewirkt eine Rückspannung, die die erforderliche Spannung zur Nukleation weiterer Shockley-Partialversetzungen an der Oberfläche drastisch erhöht. Weiterhin ist denkbar,

dass die aufgestauten Versetzungen als Hindernisse für Versetzungen auf dem konjugierten Gleitsystem, als sog. „Waldversetzungen“, wirken.<sup>[116]</sup>

Für die **Wechselwirkung zwischen vorlaufenden und nachlaufenden Partialversetzung und einem axialen Zwilling**, wie in den Referenzen<sup>[26, 29]</sup> beobachtet, sind prinzipiell mehrere Möglichkeiten denkbar, die sich von den oben beschriebenen Mechanismen jedoch nicht grundlegend unterscheiden und hier daher nur kurz umrissen werden. So ist denkbar, dass die Partialversetzungen in die Zwillingsgrenze in Analogie der Gleichungen (4.6), (4.7) quer-gleiteten. Da auf die longitudinale Zwillingsebene jedoch keine Schubspannung wirkt ist dies unwahrscheinlich. In Analogie zu Gleichung (4.2) -(4.5) und (4.8) kann die Partialversetzung prinzipiell auch in den Zwilling transmittiert werden. Wie von Wu et al.<sup>[117]</sup> beschrieben, kann das dabei entstehende Versetzungssegment weiter dissoziieren:

$$\gamma\gamma' \rightarrow \gamma D + D\gamma' \quad (4.9).$$

In der Arbeit von Kapelle<sup>[29]</sup> konnte gezeigt werden, dass sich die Spannungs-Dehnungs-Kurven (insbesondere die Streckgrenzen, Zugfestigkeiten, plastische Dehnungen und die Kaltverfestigung) der Au-Nanodrähte die einen axialen Zwilling enthalten, nicht von den Spannungs-Dehnungs-Kurven der Au-Nanodrähte ohne axiale Zwillinge unterscheiden. Dies zeigt, dass das Verformungsverhalten, insbesondere die Nukleation von Versetzungen und die Wechselwirkung mit der Mikrostruktur, nicht wesentlich durch initial vorhandene axiale Zwillinge beeinflusst wird. Mit anderen Worten ist das Verformungsverhalten der Au-Nanodrähte unempfindlich gegenüber diesen Defekten.

Weiterhin wurde in der Literatur berichtet, dass **vorhandene Zwillingsgrenzen**<sup>[108, 111]</sup> und **Korngrenzen**<sup>[106, 118-120]</sup> Partialver-

## 4.3 Diskussion

---

setzungen emittieren können. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der Versetzungsdichte, die prinzipiell als Hindernisse für Versetzungen auf dem konjugierten Gleitsystem wirken und somit einen zusätzlichen Beitrag zur Kaltverfestigung bedeuten können. Im Rahmen dieser Arbeit spielt diese Art der Wechselwirkung jedoch eine untergeordnete Rolle. Bei TEM-Untersuchungen<sup>[13, 22-24]</sup> an der selben Art von Au-Nanodrähten wurde die Nukleation von Partialversetzungen ausschließlich an der Kristalloberfläche beobachtet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zwar eine komplexe Versetzungsstruktur im Kerbgrund eines Au-Nanodrahtes (vgl. Kapitel 4.2; Abbildung 4.10 B) beobachtet und die MD-Simulation in Referenz<sup>[67]</sup> zeigt, dass sich im Kerbgrund eine Substruktur mit Korngrenzen ausbildet. Hierbei werden die Versetzungen jedoch nicht an den entstehenden Korngrenzen nukleiert.

Zusammenfassend kann die Kaltverfestigung in Au-Nanodrähten demnach in Analogie zu makroskopischen metallischen Materialien durch die Akkumulation und Interaktion von Defekten realisiert werden, wenngleich andere Verformungsmechanismen ablaufen.

### 4.3.3 Unterschiede im Verformungsverhalten zwischen gekerbten und ungekerbten Au-Nanodrähten

Die ungekerbten Au-Nanodrähte zeigen wie in Kapitel 4.1 beschrieben sehr verschiedene Zugkurven, insbesondere das Maß an Kaltverfestigung variiert zwischen starker Kaltverfestigung, sodass sich die Spannungen beim Fließen nahezu verdoppeln, und einem eher ideal-plastischen Fließen ohne Kaltverfestigung. Auch in der Literatur wurden verschiedene Spannungs-Dehnungs-Kurven von einkristallinen initial versetzungsfreien Au-Nanodrähten berichtet. Während einerseits in unterschiedlichem Maße Kaltverfestigung<sup>[19]</sup>

<sup>29]</sup> beobachtet wurde, konnten andererseits große plastische Dehnungen bis zu einigen 10 % auf demselben Spannungsniveau gemessen werden, was auf die Entstehung von großen verzwilligten Bereichen zurückgeführt wurde.<sup>[16, 19, 22, 25]</sup> In letzterem Fall wurde berichtet, dass in großen Bereichen nur eines der beiden Gleitsysteme mit dem höchsten Schmidfaktor, d. h.  $\alpha C(a)$  oder  $\gamma A(c)$ , aktiv war. Die entstehende Mikrostruktur zeigt daher folglich keine Interaktion gemäß der in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Mechanismen der Kaltverfestigung. Kapelle<sup>[29]</sup> konnte diesen Verformungsmodus anhand eines Au-Nanodrahtes, der vor einem Zugversuch schief eingespannt war, gezielt hervorrufen. Es ist denkbar, dass durch eine Fehlausrichtung eines der beiden Gleitsysteme tatsächlich einen höheren Schmidfaktor besitzt und somit bevorzugt aktiviert wird. Durch Abgleiten von Partialversetzungen auf benachbarten  $\{111\}$ -Ebenen kann hierbei ein Zwilling wachsen, der, bedingt durch die lateral fixierte Probeneinspannung, ein zusätzliches Biegemoment hervorruft und die Nukleation weiterer Partialversetzungen an der Zwillingsgrenze begünstigt. Das Wachstum des Zwillings ist daher selbstverstärkend.<sup>[19]</sup>

Es stellt sich jedoch die Frage, warum alle gekerbten Au-Nanodrähte ausgeprägte Kaltverfestigung zeigten (mit Ausnahme der spitzgekerbten Proben, die sich nicht messbar plastisch verformten) im Gegensatz zu den ungekerbten Au-Nanodrähten. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, bewirken die eingebrachten Kerben lokal einen triaxialen Spannungszustand und eine Spannungsüberhöhung. Daher ist denkbar, dass im Kerbgrund in jedem Fall beide Gleitsysteme  $\alpha C(a)$  und  $\gamma A(c)$  mit dem nominell höchsten Schmidfaktor von  $m_{SF} = 0.47$  aktiviert werden. Dies wurde durch die TEM-Analysen in Kapitel 4.2 und MD-Simulationen<sup>[67]</sup> bestätigt. Daher kann es zur Interaktion der beiden primären Gleitsysteme  $\alpha C(a)$  und  $\gamma A(c)$  und somit wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben zur Kaltverfestigung kommen. Dies wird zudem gestützt durch Zugexperimente an derselben Art von Au-Nanodrähten, in die Defekte durch Biegung oder Quetschung eingebracht worden sind.<sup>[29]</sup> In jener Arbeit wurde

### 4.3 Diskussion

---

ebenso Kaltverfestigung beobachtet. Durch in situ TEM Analysen konnte zudem bestätigt werden, dass die plastische Verformung am eingebrachten Defekt durch Nukleation von Partialversetzungen beginnt und mit weiterer Dehnung schließlich entlang der gesamten Probenlänge Partialversetzungen auf beiden primären Gleitsystemen nukleiert werden. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch das Einbringen von Kerben beide Gleitsysteme  $\alpha C(a)$  und  $\gamma A(c)$  mit dem nominell höchsten Schmidfaktor aktiviert werden. Durch Interaktion der sich ausbildenden Mikrostruktur, d. h. Wechselwirkung von Partialversetzungen auf beiden primären Gleitsystemen mit Stapelfehlern und Zwillingen, kommt es zur Kaltverfestigung und das mechanische Antwortverhalten der Proben untereinander wird insgesamt ähnlicher.

#### 4.3.4 Kerbunempfindlichkeit im Vergleich zu anderen Materialien

Wie in Kapitel 4.3.1 und 4.3.2 beschrieben, lässt sich die beobachtete Unempfindlichkeit der untersuchten Au-Nanodrähte gegenüber eingebrachten Kerben zurückführen auf die Fähigkeit der Kaltverfestigung, d. h. auf die Akkumulation und Interaktion von Partialversetzungen auf beiden primären Gleitsystemen mit Zwillingen und Stapelfehlern. Dieser Ansatz wird im folgenden Kapitel auf andere kfz Nanodrähte übertragen und es wird diskutiert, inwiefern eine Unempfindlichkeit gegenüber Kerben zu erwarten ist.

In der Literatur<sup>[108]</sup> wurde mittels MD-Simulation die Wechselwirkung von Partialversetzungen mit Zwillingen in verschiedenen kfz Nanodrähten untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass dabei die Plastizität stark von den Materialeigenschaften, d. h. der instabilen Stapelfehler- und Zwillingsenergie (vgl. Kapitel 2.2, Tabelle 2.2), abhängt. Hierdurch werden einerseits die erforderliche Spannung zur Nukleation von Partialversetzungen an der Oberfläche, und an-



dererseits die Energiebarriere zur Überwindung der Zwillingsgrenzen beeinflusst. Während Nanodrähte mit geringen instabilen Stapelfehler – und entsprechend geringen Zwillingsenergien (z. B. Au, Ag) zum Aufstau von Partialversetzungen vor den Zwillingsgrenzen und somit zu starker Kaltverfestigung neigen können, werden bei Nanodrähten mit mittlerer (z. B. Cu, Al) bis hoher Stapelfehlerenergie (z. B. Ni, Pd) die Partialversetzungen in den Zwillingsgrenzen transmittiert. In diesem Fall tritt weniger Kaltverfestigung und geometrische Entfestigung auf. Die entstehenden immobilisierten Versetzungssegmente bilden dabei den größten Beitrag zur Kaltverfestigung.<sup>[121]</sup> Experimentelle und theoretische Arbeiten an Au und Ag Nanodrähten bestätigen dies.<sup>[27, 95, 122]</sup> Im Fall von Zugversuchen an Cu-Nanodrähten wurde ein Übergang von duktilem Verhalten mit wenig Kaltverfestigung zu einem spröden Verhalten mit abnehmendem Probendurchmesser beobachtet.<sup>[21, 123-126]</sup> Im Falle von Ni<sup>[75, 127]</sup> - und Al-Nanodrähten<sup>[128]</sup> wurden abhängig von der Probendimension ein sprödes oder duktileres Verhalten ohne Kaltverfestigung beobachtet. Zugversuche an einkristallinen Pd-Nanodrähten zeigen keine messbare Plastizität oder Kaltverfestigung.<sup>[37, 129]</sup> Somit bestätigt sich der vorhergesagte Trend des Zusammenhangs der instabilen Stapelfehler- und Zwillingsenergien und der Fähigkeit der Kaltverfestigung bis auf einzelne Ausnahmen, z. B. im Fall von Au-Nanodrähten.<sup>[16]</sup> Allerdings sind hierbei auch weitere Einflussgrößen denkbar. Beispielsweise konnte mittels MD-Simulation gezeigt werden, dass die ablaufenden Reaktionen zwischen Schraubenversetzungen und kohärenten Zwillingsgrenzen in fcc Materialien neben dem verwendeten interatomaren Potential auch stark vom Verhältnis zwischen der Stapelfehlerenergie, dem Schubmodul und dem Burgersvektor der Partialversetzung ( $\frac{\gamma_S}{\mu \cdot b}$ ) abhängen.<sup>[130]</sup> Für kleine Werte von  $\frac{\gamma_S}{\mu \cdot b}$  wird die Schraubenversetzung demnach bei hohen Schubspannungen in den Zwillingskristall transmittiert, während für große  $\frac{\gamma_S}{\mu \cdot b}$  die Schraubenversetzung in die

### 4.3 Diskussion

---

Zwillingsgrenze quergeleitet. Weiterhin kann die Oberflächenstruktur das mechanische Antwortverhalten beeinflussen.<sup>[16, 25, 28]</sup> Beispielsweise besitzen Au-Nanodrähte, deren Oberflächen sehr uneben und nicht facettiert sind deutlich niedrigere Streckgrenzen<sup>[11]</sup> als facettierte Au-Nanodrähte (vgl. Daten von Y. Lu in Abbildung 1.1). Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass die Berechnung der tatsächlichen Zugfestigkeiten aus den Kraftwerten aufgrund der variierenden Durchmesser entlang der Proben recht ungenau ist. Allerdings handelt es sich bei diesen Proben um vergleichsweise dünne Nanodrähte mit Durchmessern von unter 20 nm. Denkbar ist ebenso, dass in diesem Größenregime auch andere Verformungsmechanismen, wie Coble-Diffusion, zum Tragen kommen und die Festigkeit herabsetzen können.<sup>[131]</sup>

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass grundsätzlich auch für andere einkristalline initial versetzungsfreie kfz Nanodrähte eine derartige Kerbunempfindlichkeit erwartet werden kann. Dies setzt allerdings die Fähigkeit ausgeprägter Kaltverfestigung voraus, wie beispielsweise bei Ag-Nanodrähten,<sup>[95, 122]</sup> damit die Spannungsüberhöhung im Kerbgrund lokal kompensiert werden kann. Bisher wurde der Einfluss von Kerben auf das mechanische Antwortverhalten jedoch nur vereinzelt experimentell untersucht. Zugversuche an gekerbten nanokristallinen Pt-Nanodrähten<sup>[64]</sup> zeigen, dass der Einfluss der Kerben gegenüber inneren Defekten wie Korngrenztripelpunkten eine untergeordnete Rolle spielt. Grundsätzlich ist eine Empfindlichkeit gegenüber Kerben für Nanodrähte bzw. nanoskalige Proben zu erwarten, die keine Kaltverfestigung zeigen und nahe (aber unterhalb) der theoretischen Festigkeit verformen, wie anhand von Nanodrähten aus metallischem Glas gezeigt werden konnte.<sup>[65]</sup>

## 5 Thermisch aktivierte Plastizität in Au-Nanodrähten

Im folgenden Kapitel wird auf die thermische Aktivierung der plastischen Deformation von Au-Nanodrähten eingegangen. Hierbei wird zunächst die Dehnratenabhängigkeit der Fließspannung und daraus das Aktivierungsvolumen ermittelt. Um darüber hinaus die Spannungsabhängigkeit des Aktivierungsvolumens zu untersuchen, wurden Spannungsrelaxationsexperimente auf verschiedenen Spannungsniveaus durchgeführt und daraus Aktivierungsvolumina ermittelt und diskutiert.

### 5.1 Thermisch aktivierte Fließspannung

Die Dehnratenabhängigkeit der Deformation initial versetzungsfreier Einkristalle nahe der theoretischen Festigkeit wurde bislang nur in wenigen Arbeiten<sup>[37, 75, 132]</sup> experimentell erforscht. Dies kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass sich die hierfür erforderlichen mechanischen Tests nur schwer experimentell umsetzen lassen. In einigen Arbeiten wurden jedoch die Fließgrenzen bei verschiedenen Dehnraten gemessen und unter Annahme einer linearen Abhängigkeit gemäß der Gleichungen (2.14) und (2.15) ein Wert für das Aktivierungsvolumen berechnet.<sup>[75, 133]</sup>

Abbildung 5.1 zeigt die Fließspannung in Zugrichtung von Au-Nanodrähten aus den Zugversuchen dieser Arbeit in Abhängigkeit von der Dehnratenrate (Werte aus Tabelle 4.1). Hieraus kann unter Annahme eines linearen Zusammenhangs eine Dehnratenabhängigkeit gemäß (2.14) von  $\sim 0.08 \pm 0.04$  ermittelt und entsprechend ein Aktivierungsvolumen von  $V_a = 4.5 \pm 2.4 b^3$  berechnet werden, wobei  $b$  der Burgersvektor einer vollen Versetzung ist. Dabei wurde der Schmidkriterium einer vorlaufenden Partilaversetzung von  $m_{SF}$  aus Tabelle 2.1 verwendet. Die Steigung der angefütteten Geraden

## 5.1 Thermisch aktivierte Fließspannung

---

wurde mittels linearer Regression in y-Richtung in OriginPro 16 ermittelt. Durch die starke Streuung der Spannungswerte, wie bereits ausführlich in Kapitel 4.1 erläutert, ist das auf diese Weise ermittelte Aktivierungsvolumen mit einem großen Fehler von 53 % behaftet. Dieser Fehler lässt sich aus dem (mittels OriginPro 16) berechnete Fehler der Steigung von  $\Delta\tilde{m} = 0.04$  mittels Fehlerfortpflanzung berechnen. Die maximal und minimal möglichen Steigungen sind ebenfalls in Abbildung 5.1 (grüne und blaue Linie) dargestellt. Das auf diese Weise ermittelte Aktivierungsvolumen liegt fast eine Größenordnung über den Werten aus der Literatur im Bereich von  $\sim 0.6 - 1.8 b^3$ ,<sup>[37, 75, 132]</sup> die anhand von Zugversuchen an kfz defektfreien Nanokristallen ermittelt wurden. Hierauf wird näher im folgenden Kapitel näher eingegangen.

Mit dieser Methode kann lediglich ein mittlerer Wert der Dehnratenabhängigkeit angegeben werden und es bleibt ungeklärt, ob und wie sich das Aktivierungsvolumen mit der anliegenden Spannung ändert. Im nächsten Kapitel werden daher Spannungsrelaxationsversuche zur Untersuchung der thermischen Aktivierung bei verschiedenen Spannungen herangezogen.

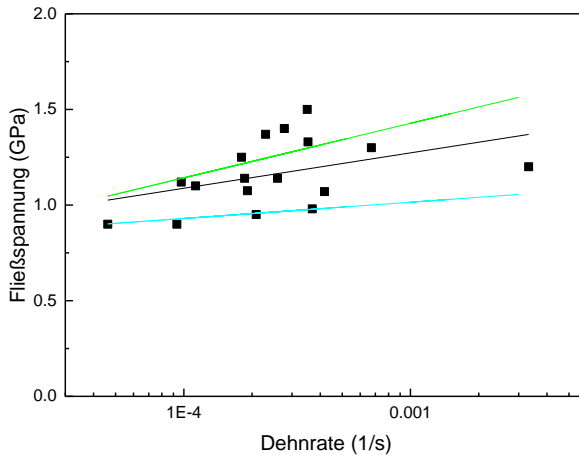


Abbildung 5.1 Aus den Zugversuchen ermittelte Fließspannungen in Abhängigkeit von der Dehnrade. Die schwarze Linie stellt eine lineare Fitfunktion mittels linearer Regression dar. Die grüne und blaue Linie zeigen die Fitfunktionen mit der maximalen und minimalen Steigung zur Ermittlung der Fehlergrenzen.

## 5.2 Spannungsrelaxationsversuche

Zur Ermittlung der Spannungsabhängigkeit des Aktivierungsvolumens von einkristallinen versetzungsfreien Au-Nanodrähten wurden Spannungsrelaxationsversuche wie folgt durchgeführt. Die Nanodrähte wurden auf dem Messaufbau eingespannt und bei kontinuierlicher Messung der Kraft durch Verfahren des Piezoaktuators in Zugrichtung belastet. In regelmäßigen Abständen, d. h. Kraftintervallen von  $0.5 - 1.0 \mu\text{N}$ , wurde außerdem die Piezospannung und somit auch die Gesamtdehnung, konstant gehalten und die anliegende Kraft weiterhin gemessen. Oberhalb einer bestimmten, für jede Probe individuellen Kraftschwelle, wurde bei konstanter Ge-

## 5.2 Spannungsrelaxationsversuche

---

samtdehnung eine zeitliche Abnahme der Kraft gemessen. Anschließend wurde die Dehnung wieder weiter erhöht bis zum nächsten Haltesegment usw. Tabelle 5.1 zeigt einen Überblick über die durchgeführten Experimente. Die prinzipielle Vorgehensweise wird anhand von Abbildung 5.2 A am Beispiel von Probe 32 veranschaulicht. Die Haltesegmente, die unterhalb von  $3 \mu\text{N}$  liegen (dies entspricht  $1.9 \text{ GPa}$ , die Streckgrenze liegt bei  $2.1 \text{ GPa}$ ), zeigen einen im Rahmen des Rauschens des Kraftsignals konstanten Kraftverlauf, während die Haltesegmente oberhalb von  $3 \mu\text{N}$  einen Abfall der Kraft zeigen. Nach dem Bruch fällt die Kraft wieder auf  $\sim 0 \text{ N}$  zurück, sodass ein zeitliches Driften des Kraftsensors ausgeschlossen werden kann.

Der entsprechende Spannungs-Dehnungs-Verlauf in der Probe ist in Abbildung 5.2 B dargestellt. Die Dehnungen wurden mittels DIC ermittelt. Die Gesamtdehnung setzt sich zusammen aus der elastischen Dehnung des Kraftsensors (zur Kraftmessung) und der elastischen und plastischen Dehnung der Probe. Kommt es während eines Halteexperiments zur Relaxation der Spannung in der Probe und somit zum Abfallen der anliegenden Kraft, so wird gleichermaßen ein Zurückfedern des Kraftsensors, eine Abnahme der elastischen Dehnung der Probe sowie eine Zunahme der plastischen Dehnung der Probe (entsprechend der Gleichungen (2.16) und (2.17)) beobachtet. In Abbildung 5.2 B äußert sich dies in einem Abfallen der Spannung und gleichzeitiger Zunahme der Dehnungen (Driften der Datenpunkte) während der letzten vier Haltesegmente.

Da die Auslenkung des Kraftsensors linear mit der Kraft zusammenhängt,<sup>[78]</sup> kann die Dehnratenabhängigkeit  $m$  und somit das Aktivierungsvolumen  $V_a$  allein aus dem Fit des Kraftverlaufs gemäß Gleichung (2.19) ermittelt werden, wie ausführlich in Kapitel 2.4 beschrieben ist. Dabei wurde der Schmidkator einer vorlaufenden Partilaversetzung von  $m_{\text{SF}}$  aus Tabelle 2.1 verwendet. In Abbildung 5.3 A ist exemplarisch die zeitliche Änderung der anliegenden

Schubspannung  $\Delta\tau$  eines Haltesegments sowie die Fitfunktion dargestellt. Abbildung 5.3 B zeigt die logarithmische Auftragung zur Ermittlung der Fehlergrenzen des Fitparameters  $b^*$ . Hierbei ergibt sich ein linearer Zusammenhang, was den in Gleichung (2.19) gewählten Ansatz<sup>7</sup> bestätigt, der erfahrungsgemäß für viele Materialien angewandt werden kann.<sup>[68]</sup> Durch Variation des Fitparameters  $b^*$  werden die größte und die kleinste mögliche Steigung der Datenpunkte ermittelt. Die größere Differenz zur mittleren Steigung wird als maximaler Fehler für  $b^*$  angenommen und daraus mittels Fehlerfortpflanzung der Fehler des Aktivierungsvolumens berechnet. Diese Art der Fehlerabschätzung ist als sehr konservativ einzuschätzen. Generell hängt der auf diese Weise ermittelte Fehler stark davon ab, in welchem Kraftbereich (bzw. Spannungsbereich) die Relaxation gemessen wurde, da das Kraftsignal mit einem Rauschen behaftet ist (vgl. Abbildung 5.3 A und B). Die Fehler der berechneten Aktivierungsvolumina hängen somit stark vom Spannungsbereich ab: Für kleine Spannungsbereiche, d. h. kleine Fehlerbalken in x-Richtung, ergeben sich entsprechend große Fehlerbalken in y-Richtung und umgekehrt. War der ermittelte Fehler betragsmäßig größer als  $b^*$ , so wurde das Haltesegment nicht weiter ausgewertet. In Abbildung 5.5 sind daher weniger Datenpunkte dargestellt, als Haltesegmente in Tabelle 5.1 aufgelistet sind, bei denen eindeutig messbare Spannungsrelaxation erfolgte. Bei einigen Haltesegmenten war eine Art „Inkubationszeit“ von  $\sim 1 - 20$  Sekunden zu beobachten, d. h. zunächst fielen die Kraftwerte nicht oder nur kaum ab (vgl. roter Bereich in Abbildung 5.3). Diese Bereiche wurden für die Auswertung nicht beachtet.

---

<sup>7</sup> Die Gültigkeit von (2.19) schließt die Annahme ein, dass sich die Mikrostruktur während der Spannungsrelaxation nicht ändert. Diese Annahme kann jedoch nicht direkt nachgewiesen werden. Die Tatsache, dass sich aus der entsprechenden logarithmischen Auftragung jedoch ein linearer Zusammenhang ergibt bestätigt den gewählten Ansatz.

## 5.2 Spannungsrelaxationsversuche

---

Die Tatsache, dass die gemessenen Spannungsrelaxationen in allen Fällen erst oberhalb der Streckgrenzen der Proben (vgl. Tabelle 5.1), aber auf verschiedenen Kraftniveaus (abhängig vom Proben-durchmesser) erfolgen, bestätigt die Annahme, dass die beobachteten Spannungsrelaxationen dem Materialverhalten der Proben zuzuschreiben sind (und nicht etwa der zeitabhängigen Verformung des Testaufbaus). Um weiterhin auszuschließen, dass der Einfluss des Messaufbaus die gemessenen Kurven beeinflussen könnte, wurden zudem *in situ* die Dehnungen der Proben mittels DIC gemessen. Da der Elastizitätsmodul der Proben bekannt ist, kann somit die Änderung der plastischen Dehnung der Proben während der Haltesegmente errechnet werden. Zum Vergleich kann die plastische Dehnung der Probe aus der Kraftmessung, bzw. der Fitfunktion für die zeitliche Änderung von  $\Delta\tau$ , mittels der Gleichungen (2.20) berechnet werden. Beide Kurven sind in Abbildung 5.4 A exemplarisch für das letzte Haltesegment von Probe 32 dargestellt. Abbildung 5.4 B zeigt zudem den zeitlichen Verlauf der Kraft. In beiden Fällen zeigen die Kurven im Rahmen der Messgenauigkeit eine gute Übereinstimmung. Dies bestätigt wiederum die Annahme, dass die zeitabhängige Verformung des Messaufbaus vernachlässigt werden kann. Anzumerken ist hierbei, dass die optisch ermittelten Datenpunkte eine gewisse Streuung aufgrund der begrenzten Geschwindigkeit bei der Bildgebung (im Bereich von  $\sim 1 - 3$  Sekunden) zeigen.



## 5 Thermisch aktivierte Plastizität in Au-Nanodrähten

Tabelle 5.1: Daten aus den Relaxationsversuchen. Die mit \* gekennzeichneten Werte wurden mit einem REM gemessen.

Probennr.	Querschnitts- geometrie	Größter Durch- messer* (nm)	Proben- länge* (µm)	Kraftbereich des Haltesegments (N)	Spannungsbereich des Haltesegments (GPa)	Kraft- relaxation	Steckgrenze (GPa)	Zugfestig- keit (GPa)
31	flach	119	6.6	2	0.5	-		
				3	0.7	-		
				4	1.0	-	1.1	1.3
				4.5 - 4.3	1.2 - 1.1	+		
				4.6 - 4.5	1.2 - 1.2	+		
				1.5	0.8	-		
32	flach	132	7.5	2.5	1.1	-		
				3.1 - 2.8	1.3 - 1.2	+	1.2	1.8
				3.3 - 3.1	1.4 - 1.3	+		
				3.9 - 3.5	1.6 - 1.5	+		
				1.0	0.6	-		
				1.5	0.9	-		
33	rund	84	5	2.0	1.2	-		
				2.5	1.5	-		
				3.0	1.9	-	2.1	2.5
				3.5 - 3.2	2.1 - 2.0	+		
				3.5 - 3.4	2.2 - 2.1	+		
				3.7 - 3.4	2.3 - 2.1	+		
34	flach	132	2.9	4.0 - 3.6	2.5 - 2.3	+		
				8.1 - 5.0	2.3 - 1.7	+	1.7	nicht gem.

## 5.2 Spannungsrelaxationsversuche

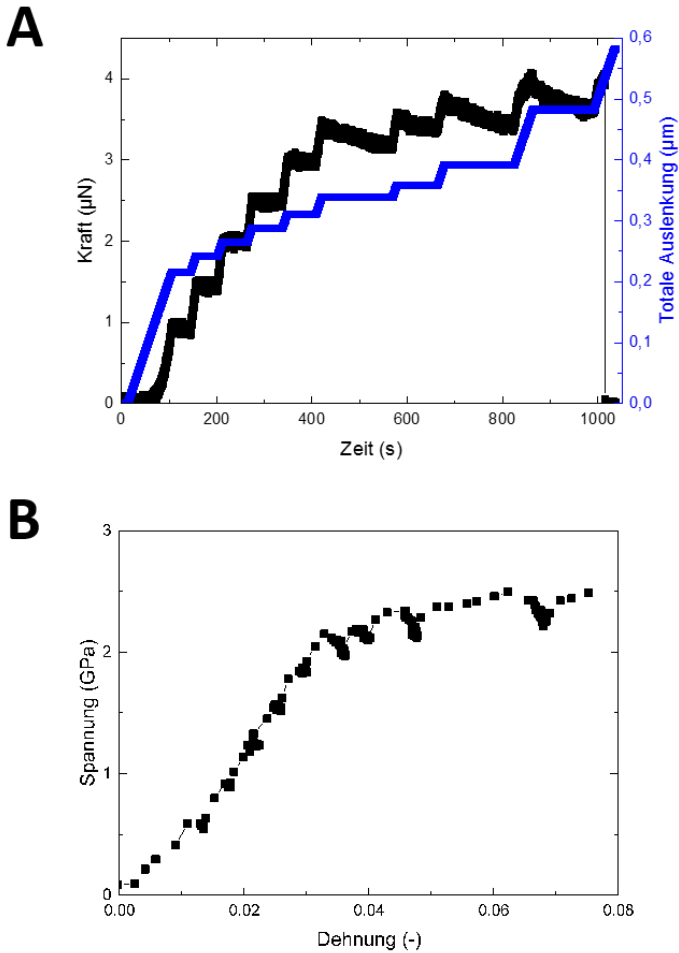


Abbildung 5.2 (A) Zeitlicher Verlauf der Kraft und der totalen Auslenkung beim Testen von Probe 32. Die totale Auslenkung entspricht der Summe der Auslenkung des Kraftsensors und der Probe und ergibt sich aus der Verschiebung des Piezoaktuators. (B) Spannungs-Dehnungs-Verlauf der Probe.

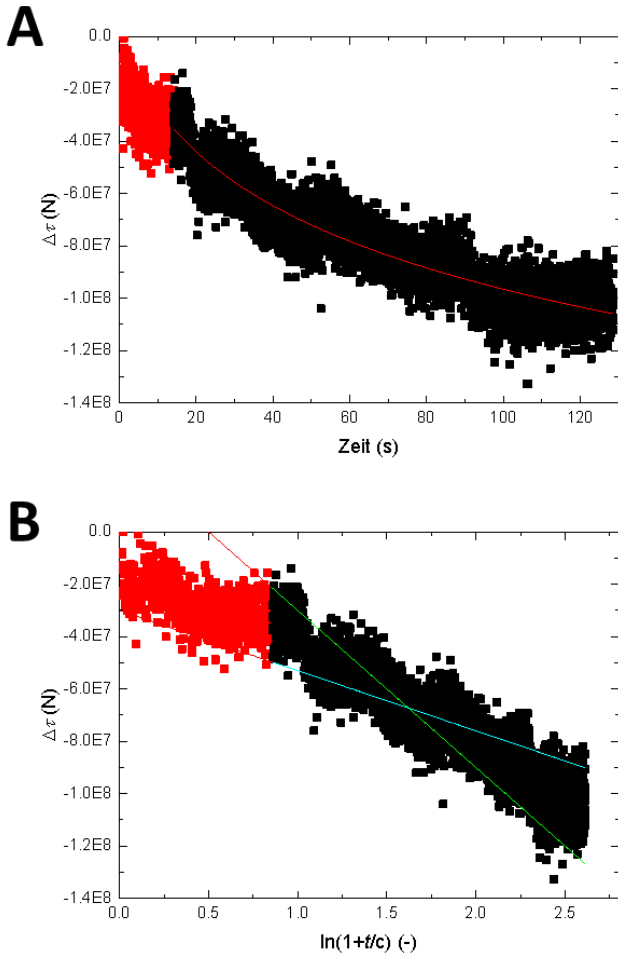


Abbildung 5.3 Ermittlung des Aktivierungsvolumens aus einer exemplarischen Relaxationskurve (letztes Haltesegment von Probe 32). (A) zeigt den Verlauf der zeitlichen Änderung der Schubspannung. Die rote Linie zeigt die Fitfunktion entsprechend Gleichung (2.19). (B) Auftragung zur Ermittlung der Fehlergrenzen des Aktivierungsvolumens. In grün und blau sind die Geraden mit der kleinsten und größten annehmbaren Steigung dargestellt: Hieraus wird der Fehler für die Dehnratenabhängigkeit bestimmt.

## 5.2 Spannungsrelaxationsversuche

---

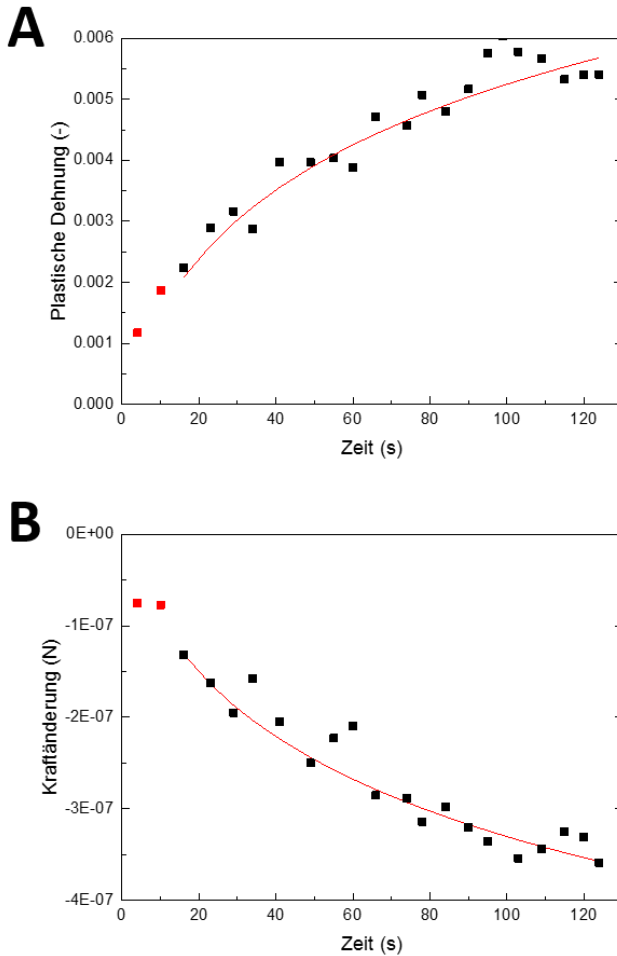


Abbildung 5.4 Vergleich der aus der Fitfunktion berechneten Kurve (rote Linie) und der über DIC ermittelten Werte exemplarisch dargestellt (Probe 32, letztes Haltesegment). Zeitlicher Verlauf der rein plastischen Dehnung. (A) und der Änderung der Kraft (B).

### 5.3 Aktivierungsvolmen vs. Spannung

Die auf diese Weise ermittelten Aktivierungsvolumina sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Dabei ist  $b$  der Betrag des Burgersvektors einer vollen Versetzung. Die Werte liegen im Bereich von  $\sim 2 - 11 b^3$ , wobei die ermittelten Aktivierungsvolumina mit zunehmender anliegender Spannung im Bereich von 1.2 bis 2.4 GPa abnehmen. Die ermittelten Aktivierungsvolumina variieren zudem auch von Probe zu Probe. Ein Einfluss der Querschnittsgeometrie, wie etwa des kleinsten Drahtdurchmessers oder der Querschnittsfläche wird nicht beobachtet (vgl. Anhang A4).

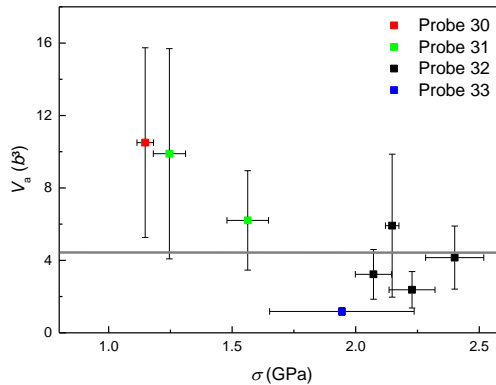


Abbildung 5.5 Aus den Relaxationsversuchen ermittelte Aktivierungsvolumina in Abhängigkeit der Spannung. Die graue Linie kennzeichnet das aus den Fließspannungen (vgl. Abbildung 5.1) ermittelte Aktivierungsvolumen.

### 5.4 Diskussion

Einerseits sind die durch Spannungsrelaxation ermittelten Aktivierungsvolumina im Bereich von  $2 - 11 b^3$  im Vergleich zu anderen Werten aus experimentellen Arbeiten an initial versetzungsfreien kfz Nanokristallen relativ hoch. Experimentelle Arbeiten an defektfreien kfz Nanodrähten, die das Aktivierungsvolumen anhand der Dehnratenabhängigkeit der Fließspannung ermittelten, kamen auf Werte von  $\sim 0.6 - 1.8 b^3$  (diese Werte wurden umgerechnet, sodass  $b$  dem Betrag einer vollen Versetzung entspricht).<sup>[75, 132]</sup> Chen et al. ermittelten Aktivierungsvolumina von  $\sim 0.13 b^3$  für einkristalline initial versetzungsfreie Pd-Nanodrähte anhand der Temperatur- und Dehnratenabhängigkeit der Fließspannung.<sup>[37]</sup> Generell müssen direkte Vergleiche dieser Daten, die auf verschiedene Weise (Dehnratenabhängigkeit der Streckgrenze, Spannungsrelaxation, Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze) bestimmt wurden jedoch mit Vorsicht gezogen werden, da sowohl der Zustand der Mikrostruktur in der Probe als auch die anliegende Spannung die thermische Aktivierbarkeit beeinflussen.<sup>[68, 134]</sup> Es ist gemäß Kapitel 4 anzunehmen, dass die Au-Nanodrähte während der durchgeführten Relaxationsversuche bei Lastniveaus, bei denen Relaxation auftrat (oberhalb der Streckgrenze), bereits Stapelfehler enthielten, ganz im Gegensatz zu den Arbeiten,<sup>[75, 132]</sup> bei denen z. B. die Dehnratenabhängigkeit der Streckgrenze zur Ermittlung des Aktivierungsvolumens herangezogen wurde. Basierend auf in situ TEM Zugversuchen an Au-Nanodrähten kann angenommen werden, dass die Anzahl der Defekte während der Relaxation selbst konstant bleibt.<sup>[26]</sup>

Andererseits zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit gute Übereinstimmung mit einer theoretischen Arbeit von Weinberger et al.<sup>[20]</sup> hinsichtlich der Spannungsabhängigkeit und der Absolutwerte des Aktivierungsvolumens. Hierbei wurde u. a. die thermische Aktivierung von einkristallinen Au-Nanodrähten in  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung

anhand atomistischer Simulationen und der Berechnung von Energiebarrieren auf Basis der Übergangszustandstheorie untersucht. Die berechneten Aktivierungsvolumina betragen  $\sim 1 - 4 b^3$  (die Werte wurden umgerechnet, sodass  $b$  dem Betrag einer vollen Versetzung entspricht) bei Zugspannungen von  $\sim 2 - 4$  GPa. Die berücksichtigten hohen Spannungen liegen jedoch zum Teil oberhalb von 4 GPa, d. h. jenseits der theoretischen Schubspannung (0.9 – 3.3 GPa auf dem  $\{111\}\langle 112 \rangle$  Gleitsystem<sup>[27, 40]</sup>). Eine mögliche Ursache für diese Diskrepanz ist die Tatsache, dass die Bildung des Versetzungskerns im Modell nicht berücksichtigt wurde, obwohl die berechneten kritischen Keimradien in derselben Größenordnung ( $\sim 5 b$ ) wie der Versetzungskern ( $\sim 1 - 2 b$ <sup>[134, 135]</sup>) liegen.

Wie bereits in Kapitel 2.4 erwähnt, kann das Aktivierungsvolumen auch Aufschluss über den Verformungsmechanismus geben und als das Produkt der Länge des Burgersvektors  $b$  und der sog. Aktivierungsfläche  $a''$ , die der Burgersvektor bei der Nukleation überstreicht interpretiert werden:<sup>[20, 136]</sup>

$$V_a \cong a'' \cdot b \quad (5.1).$$

Anhand der Aktivierungsfläche kann der Radius eines kritischen Keims  $r_{\text{krit}}$  in einem Szenario der Versetzungnukleation berechnet werden. Da bei den hier untersuchten Au-Nanodrähten Partialversetzungen an den Ecken nukleiert werden, wird  $a''$  nicht als runde Fläche, sondern gemäß der sechszähligen Symmetrie der Oberflächenfacettierung der Gleitebene (vgl. Abbildung 5.6) als 1/3 eines Kreisabschnittes angenähert.<sup>8</sup> Die auf diese Weise erhaltenen Ra-

---

<sup>8</sup> Dies ist im Gegensatz zur Arbeit von Weinberger et al.<sup>[20]</sup>, wobei Au-Nanodrähte mit reiner  $\{111\}$ -Facettierung untersucht wurden. Dabei liegen spitz- und stumpfwinklige Kanten in der Gleitebene

## 5.4 Diskussion

---

dien eines kritischen Keims  $r_{\text{krit}} = \sqrt{\frac{a r r^3}{\pi}}$  sind in Abbildung 5.7 in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung dargestellt. Da die ermittelten Keimradien direkt vom Aktivierungsvolumen abhängen, ergibt sich qualitativ ein ähnlicher Verlauf wie in Abbildung 5.5 und die Keimradien nehmen mit steigender Spannung von  $\sim 3 b$  auf  $\sim 1 b$  ab.

Die Abhängigkeit von der anliegenden Spannung kann anschaulich wie folgt verstanden werden: Bei größeren anliegenden Spannungen sind die kritischen Keimgrößen kleiner, d. h. die thermisch aktivierte Versetzungsnukleation wird durch die anliegende Spannung „unterstützt“. Bei einer hinreichend großen Spannung, der sog. athermischen Spannung, ist die thermische Aktivierung nicht mehr relevant, d. h. das Aktivierungsvolumen und gleichermaßen der kritische Radius gehen gegen null.

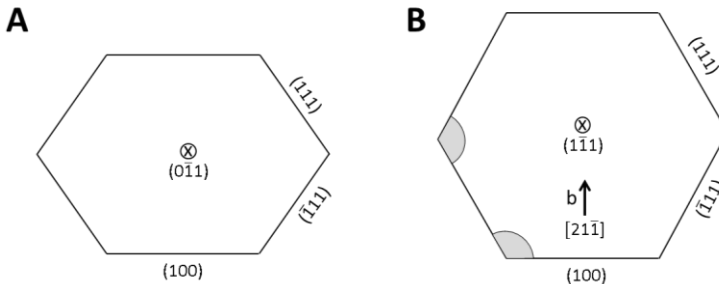


Abbildung 5.6 Schematische Darstellung des Querschnitts eines Au-Nanodrahtes in Richtung der Drahtachse (A) und in Richtung der Gleitebene (111) (B) nach den Referenzen.<sup>[11, 20]</sup> Aus Symmetriegründen ist hier nur eine der beiden Gleitebenen dargestellt. In grau sind schematisch mögliche Nukleationspunkte für Partialversetzungen dargestellt.

---

vor und das Aktivierungsvolumen hängt ab vom Nukleationspunkt, d. h. der Kante an der die Partialversetzung nukleiert wird.



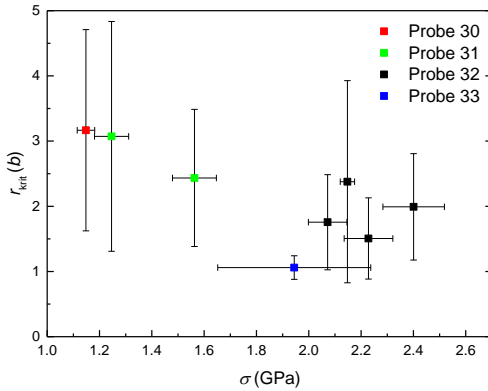


Abbildung 5.7 Aus den Aktivierungsvolumina ermittelte kritische Keimradien in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung.  $b$  ist dabei der Betrag eines vollen Burgersvektors bzw. der kürzeste Atomabstand.

Die Größe eines kritischen Keims kann ferner mit der klassischen Nukleationstheorie beschrieben werden. In einem Modell von Hirel et al.<sup>[137]</sup>, das in Referenz<sup>[26]</sup> bereits auf die Nukleation von Partialversetzungen in Au-Nanodrähten angewandt wurde, setzt sich die Gesamtenergie  $E_{ges}$  eines Keims in Abhängigkeit des Radius  $R$  aus 4 Energiebeiträgen zusammen:

$$E_{ges}(R) = E_d + E_\varepsilon + E_{sL,T} + E_\gamma \quad (5.2).$$

Dabei sind  $E_d$  die Eigenenergie der Versetzungslinie,  $E_\varepsilon$  die Verzerungsenergie, die durch die Versetzung relaxiert wird,  $E_{sL,T}$  die Beiträge, die sich durch die Reduktion einer Oberflächenstufe (als bevorzugter Nukleationspunkt) durch die vorlaufende Partialversetzung bzw. die nachlaufende Partialversetzung ergeben und  $E_\gamma$  ist die Energie des Stapelfehlers, der durch die gleitende Partialversetzung erzeugt wird. In dem Modell wird allerdings von halbkreisförmigen Versetzungsringen ausgegangen. Im Falle der in dieser Arbeit untersuchten Au-Nanodrähte werden Partialversetzungen jedoch bevorzugt an den Kanten nukleiert,<sup>[19]</sup> sodass der Keim

## 5.4 Diskussion

---

entsprechend Abbildung 5.6 die Form eines 1/3-Kreises (statt eines Halbkreises) aufweist. Die einzelnen Beträge müssen daher angepasst werden gemäß:

$$E_d = \frac{Gb^2}{12(1-\bar{\nu})} R \left[ \ln \left( \frac{8\bar{m}\bar{\alpha}R}{b} \right) - 2 \right] \quad (5.3).$$

Hierbei ist  $\bar{\nu} \sim 0.42$  die Querkontraktionszahl<sup>9</sup>,  $\bar{m} \sim 0.566$  ein geometrischer Faktor,<sup>[137]</sup>  $G \sim 26.8$  GPa der Schubmodul,<sup>[113]</sup> und  $\bar{\alpha}$  der sog. Versetzungskernfaktor. Für Metalle beträgt  $\bar{\alpha} \sim 2$ .<sup>[49]</sup>

Die elastische Verzerrungsenergie in Abhängigkeit der Dehnung  $\epsilon$  bzw. der Spannung gemäß Referenz<sup>[26]</sup> ist:

$$\begin{aligned} E_\epsilon &= \frac{-Gb(1+\nu)}{(1-\nu)} \frac{3}{2} \pi R^2 m_{\text{SF}} \epsilon \\ &= \frac{-Gb(1+\nu)}{(1-\nu)} \frac{3}{2} \pi R^2 m_{\text{SF}} \frac{\sigma}{E_{110}} \end{aligned} \quad (5.4).$$

Die Energien bedingt durch die Reduktion der Oberflächenstufen an der Kante zwischen einer {111}- und {100}-Facette durch eine vorlaufende bzw. nachlaufende Partialversetzung betragen:

$$E_{\text{SVL}} = -\frac{2}{3} R (\sigma_{\text{s}\{111\}} + \sigma_{\text{s}\{100\}}) \quad (5.5)$$

$$E_{\text{SNL}} = -\frac{1}{3} R (\sigma_{\text{s}\{111\}} + \sigma_{\text{s}\{100\}}) \quad (5.6).$$

---

<sup>9</sup> Hier wird in erster Näherung die isotrope Querkontraktionszahl  $\bar{\nu}$  angenommen. Die daraus berechnete Gesamtenergie  $E_{\text{ges}}$  und der kritische Radius  $r_{\text{krit}}$  werden davon kaum beeinflusst.

Die Energien der Oberflächenstufen pro Längeneinheit betragen für kfz Metalle näherungsweise  $\sigma_{S\{111\}} \sim 5 \cdot 10^{-11}$  J/m bzw.  $\sigma_{S\{100\}} \sim 2 \cdot 10^{-11}$  J/m.<sup>[138]10</sup>

Die Energie des entstehenden Stapelfehlers ist ferner:

$$E_\gamma = \frac{\gamma_{SF}\pi R^2}{3} \quad (5.7).$$

Dabei ist  $\gamma_{SF} \sim 0.031$  J/m<sup>2</sup> die intrinsische Stapelfehlerenergie von Au pro Einheitsfläche.<sup>[38]</sup>

Anhand der Gleichungen (5.2) - (5.7) kann nun entsprechend dem Vorgehen in den Referenzen<sup>[26, 137]</sup> die Gesamtenergie für eine vorlaufende und nachlaufende Partialversetzung in Abhängigkeit des Radius berechnet werden. Abbildung 5.8 zeigt den Verlauf von  $E_{ges}$  bei 3 verschiedenen Spannungsniveaus. Hieraus kann ferner der Radius eines kritischen Keims in Abhängigkeit der anliegenden Spannung berechnet werden. Für den kritischen Keimradius muss gelten:

$$\frac{\delta E_{ges}}{\delta R} = 0 \quad (5.8).$$

Diese Bedingung ist im Maximum des jeweiligen Kurvenverlaufs gegeben. Somit ergeben sich für die vorlaufende Partialversetzung kritische Keimradien im Bereich von  $\sim 3 - 8 b$ . Grundsätzlich muss jedoch erwähnt werden, dass das hier angewandte Modell sehr einfach ist und Materialkonstanten für Bulkmaterial verwendet wurden. Weiterhin wird die Bildung des Versetzungskerns nicht betrachtet. Zu einer akkuraten Beschreibung eines Keims einer Partialversetzung ist das Modell daher sicherlich nicht hinreichend

---

<sup>10</sup> Die berechnete Gesamtenergie  $E_{ges}$  und der kritische Radius  $r_{krit}$  werden durch die exakte Lage von  $\sigma_{S\{111\}}$  und  $\sigma_{S\{100\}}$  kaum beeinflusst.

## 5.4 Diskussion

---

präzise. Nichtsdestotrotz zeigen diese Werte eine gute Übereinstimmung mit den Keimradien, die im Rahmen dieser Arbeit ermittelt wurden. Weiterhin bestätigt sich der beobachtete Trend, dass die kritischen Keimradien mit zunehmender Spannung abnehmen. Die Gesamtenergie  $E_{\text{ges}}$ , die ein kritischer Keim besitzt, entspricht der Aktivierungsenergie  $E_a$ . Auch diese kann anhand der Kurvenverläufe in Abbildung 5.8 abgeschätzt werden. Auch hier zeigt sich eine Abnahme mit zunehmender Spannung von  $\sim 5$  eV bei 1.2 GPa auf  $\sim 1$  eV bei 2.0 GPa. Für typische experimentelle Zeitskalen (im Bereich von Sekunden) ergeben sich Aktivierungsenergien bei Raumtemperatur von  $\sim 1$  eV.<sup>[43]</sup><sup>11</sup> Reaktionen deren Aktivierungsenergien (weit) oberhalb von 1 eV liegen sind hingegen sehr unwahrscheinlich. In den in Abbildung 5.8 dargestellten Kurvenverläufen entspricht dies der Nukleation einer vorlaufenden Partialversetzung bei 2 GPa. Der kritische Keimradius beträgt in diesem Fall  $\sim 4 b$ .

Die Kurvenverläufe der nachlaufenden Partialversetzungen zeigen generell dieselben Trends, allerdings sind sowohl die kritischen Keimradien, als auch die Aktivierungsenergien insgesamt höher. Dies kann als möglicher Erklärungsansatz in Betracht gezogen werden, für das Auftreten isolierter Stapelfehler in einkristallinen initial versetzungsfreien Au-Nanodrähten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden in gekerbten Nanodrähten Gitterdefekte beobachtet, die auf nachlaufende Versetzungen hinweisen (vgl. Kapitel 4.2). Dies kann damit erklärt werden, dass sich der Spannungszustand aufgrund der Kerbe ändert und somit das hier beschriebene Modell

---

<sup>11</sup> Anhand von Gleichung (2.9) berechnet sich mit der Debyefrequenz  $\nu_0 = 10^{13} \frac{1}{\text{s}}$ <sup>[68]</sup>, der Anzahl der potentiellen Nukleationspunkte  $N = 4.26 \cdot 10^4$  (gemäß Abschätzung aus der Arbeit von Roos<sup>[26]</sup>) und der Nukleationsrate  $J = 1 \frac{1}{\text{s}}$  eine Aktivierungsenergie von 1.02 eV.

entsprechend angepasst werden müsste. Allerdings wurden in anderen Arbeiten<sup>[26, 29]</sup> auch nachlaufende Versetzungen in ungekerbten Au-Nanodrähten beobachtet, die mit diesem einfachen Modell nicht vorhergesagt werden können. Ein möglicher Erklärungsansatz hierfür ist, dass in diesem einfachen Modell die Bildung des Versetzungskerns nicht berücksichtigt wird, der typischerweise im Bereich von 1 – 2 Atomabständen<sup>[134, 135]</sup> und somit im selben Bereich wie die berechneten kritischen Keimradien liegt.

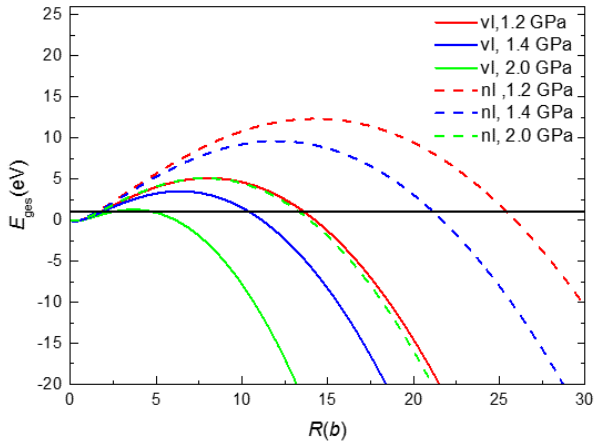


Abbildung 5.8 Verlauf der Gesamtenergie einer vorlaufenden (vl) bzw. nachlaufenden (nl) Partialersetzung bei Versetzungsnukleation an der Probenoberfläche bei drei verschiedenen Spannungsniveaus. Das Modell wurde nach den Referenzen<sup>[26, 137]</sup> adoptiert und für die Nukleation an der Ecke eines  $\{100\}, \{111\}$ -facettierte Au-Einkristalls modifiziert.

Insgesamt liegen die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Aktivierungsvolumina im Bereich von  $2 - 11 b^3$  und nehmen mit steigender anliegender Spannung ab. Die Werte sind konsistent mit den von Weinberger et al. auf Basis atomistischer Simulationen und der Berechnung von Energiebarrieren mittels der Übergangszustands-

## 5.4 Diskussion

---

theorie ermittelten Werten für die Nukleation von Partialversetzungen<sup>[20]</sup> und mit einem einfachen Modell der klassischen Nukleationstheorie.<sup>[26,137]</sup> Es ist nicht anzunehmen, dass die Versetzungsnukleation allein durch Diffusion getrieben ist, wie etwa für Pd- und Ni-Nanodrähte berichtet,<sup>[37, 75]</sup> da hierfür ein Aktivierungsvolumen im Bereich von einem einzelnen Atomvolumen erwartet wird.

# 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Verformungsverhalten von einkristallinen nominell defektfreien  $[01\bar{1}]$ -orientierten Au-Nanodrähten anhand von Zugversuchen in einem REM untersucht. Die Messung der Dehnung und Kraft erfolgte dabei in situ. Erstmals wurde zudem der Einfluss von gezielt mittels He-Ionen eingebrachten definierten Kerben in einkristallinen versetzungsfreien Au-Nanodrähten auf das mechanische Antwortverhalten untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass plastische Deformation sowohl bei gekerbten als auch bei ungekerbten Au-Nanodrähten bei Spannungen nahe der theoretischen Scherfestigkeit erfolgt. Die gemessenen Streckgrenzen und Zugfestigkeiten liegen im Bereich von 0.8 – 1.9 GPa bzw. 0.8 – 2.9 GPa. Ebenso sind die gemessenen maximalen plastischen Dehnungen der gekerbten und ungekerbten Nanodrähte vergleichbar und liegen in einem Bereich von ca. 1 – 13 %. Es konnte ferner gezeigt werden, dass die plastische Deformation der gekerbten Nanodrähte nicht lokal auf den Kerbgrund begrenzt ist, sondern entlang der gesamten Drahtlänge erfolgt, es also zu einer Kordelation der gekerbten und ungekerbten Bereiche kommt. Die Kerbunempfindlichkeit bezüglich der Festigkeit und der plastischen Dehnung wurde zurückgeführt auf die ablaufenden Verformungsmechanismen, d. h. die Nukleation von Partialversetzungen an der Kristalloberfläche und die Interaktion der sich ausbildenden Mikrostruktur, d. h. Wechselwirkung von Partialversetzungen auf beiden primären Gleitsystemen ( $\alpha\text{C}(a)$  und  $\gamma\text{A}(c)$ ) mit Stapelfehlern und Zwillingen. Die geometrische Entfestigung im Kerbgrund kann durch lokale Kaltverfestigung kompensiert werden. Die lokale Plastizität führt allerdings zur Reduktion der Querschnittsfläche, sodass der Bruch immer an der Kerbe erfolgt.

Weiterhin wurden Spannungsrelaxationsexperimente an Au-Nanodrähten durchgeführt und daraus die Dehnratenempfindlichkeit

---

und das effektive Aktivierungsvolumen auf verschiedenen Spannungsniveaus ermittelt. Die Werte liegen im Bereich von  $\sim 2 - 11 b^3$ , wobei die ermittelten Aktivierungsvolumina mit zunehmender anliegender Spannung im Bereich von 1.2 bis 2.4 GPa abnehmen. Im Vergleich zu typischen Aktivierungsvolumina für Bulkmetalle ( $\sim 100 - 1000 b^3$ <sup>[68]</sup>), deuten diese Werte auf einen von Bulkmetallen abweichenden geschwindigkeitsbestimmenden Verformungsmechanismus, nämlich die Nukleation von Versetzungen an der Kristalloberfläche, hin. Dies ist konsistent mit in situ TEM Untersuchungen an Au-Nanodrähten.<sup>[16, 22-24]</sup> Ferner zeigen die Ergebnisse eine gute Übereinstimmung mit einer theoretischen Arbeit von Weinberger et al.<sup>[20]</sup> hinsichtlich der Spannungsabhängigkeit und der Absolutwerte des Aktivierungsvolumens.

Die Ergebnisse lassen sich insgesamt wie folgt zusammenfassen: Die durch Spannungsrelaxationsexperimente ermittelten Aktivierungsvolumina in der Größenordnung von wenigen  $b^3$  sind konsistent mit den Aktivierungsvolumina bei heterogener Nukleation von Partialversetzungen an der Kristalloberfläche bei Spannungen nahe der theoretischen Scherfestigkeit. Die beobachtete Kerbunempfindlichkeit bezüglich der Festigkeit und der Duktilität resultiert als Konsequenz dieser Deformation nahe der theoretischen Scherfestigkeit.

Anknüpfend an diese Arbeit können in situ TEM Untersuchungen an gekerbten Au-Nanodrähten tieferen Einblick in die ablaufenden Verformungsmechanismen gewähren, die zur beobachteten Kaltverfestigung führen. Ein Vorteil ist, dass durch das Einbringen von Kerben die Stelle vorgegeben ist, an der die ersten Partialversetzungen nukleiert werden, es zu einer starken Wechselwirkung von Partialversetzungen auf beiden primären Gleisystemen mit Stapelfehlern und Zwillingen kommt. An dieser Stelle erfolgt letztlich auch der Bruch. Diese Stelle kann daher gezielt hochauflösend untersucht werden. Weiterhin können mechanische Tests an gekerbten Nanodrähten aus anderen Materialien dazu beitragen, die



Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Materialsysteme zu überprüfen. Eine besondere Herausforderung hierbei besteht jedoch darin, einerseits vergleichbares Probenmaterial, d. h. einkristalline versetzungsfreie Nanodrähte, herzustellen, das sich andererseits in vergleichbarer Weise mittels He-Ionen strukturieren lässt.

---

# A Anhang

## A1 Ermittlung der Federkonstanten des Kraftsensors

Abbildung A1.1 (A) zeigt die Auslenkung des Piezoaktuators  $\Delta l_{PA}$  bei Variation der Piezospannung. Diese Messung wurde ohne Einspannen einer Probe, d. h. kraftlos, durchgeführt. Die Verschiebung beträgt ca.  $\Delta l_{PA} = 0.05 \mu\text{m}/\text{V}$ . Zur Ermittlung der Federkonstanten des Kraftsensors wurde die Auslenkung  $\Delta l_{ND}$  eines eingespannten Au-Nanodrahtes im elastischen Bereich mittels DIC in Abhängigkeit der anliegenden Kraft gemessen. Die Auslenkung des Kraftsensors ergibt sich aus der Differenz der Verschiebungen  $\Delta l_{KS} = \Delta l_{PA} - \Delta l_{ND}$ . Abbildung A1.1 (B) zeigt die Auslenkung des Kraftsensors  $\Delta l_{KS}$  in Abhängigkeit der anliegenden Kraft. Die Federkonstante entspricht der Geradensteigung  $D_{KS} = 23 \mu\text{N}/\mu\text{m}$ .

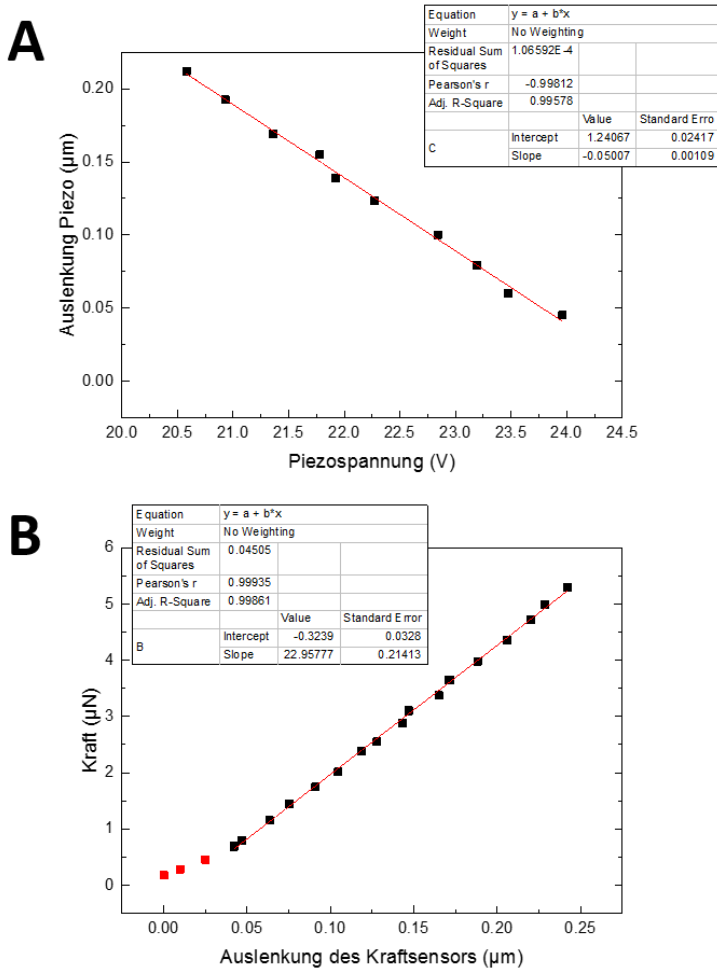


Abbildung A1.1 Ermittlung der Federkonstanten des Kraftsensors (A) Zusammenhang zwischen der Piezospannung und der Piezoauslenkung. (B) Zusammenhang zwischen der gemessenen Kraft und der Auslenkung des Kraftsensors. Die Geradensteigung entspricht der Federkonstanten.

## A2 Zugversuche

In diesem Kapitel wird auf darauf eingegangen, ob ein Zusammenhang der gemessenen mechanischen Eigenschaften und der Probengeometrie besteht, wie in der Literatur<sup>[25, 27, 95, 122]</sup> diskutiert wurde. Abbildung A2.1 zeigt die gemessenen Streckgrenzen und Zugfestigkeiten der ungekerbten Au-Nanodrähte in Abhängigkeit der Probenlänge (A) und der Querschnittsfläche (B). Bei diesen Auftragungen ist kein klarer Trend erkennbar. Auffällig ist jedoch, dass die Zugfestigkeiten zweier Proben (blaue Punkte) mit 2.8 und 2.9 GPa deutlich über dem mittleren Wert von 1.6 GPa liegen.

Abbildung A2.2 (A) zeigt die gemessenen plastischen Dehnungen der getesteten Au-Nanodrähte in Abhängigkeit der Querschnittsfläche. Auch in diesem Fall ist kein klarer Zusammenhang zu erkennen. Die plastischen Dehnungen streuen unabhängig von der Querschnittsfläche im Bereich von  $\sim 1\%$  bis  $13\%$ . In (B) ist die plastische Dehnung gegen die Probenlänge aufgetragen. Für kürzere Probenlängen ergeben sich dabei im Mittel größere Dehnungen als für längere Proben. Diese Beobachtung kann mit der in Kapitel 4.1 beschriebenen Abhängigkeit der plastischen Dehnung vom Aspektverhältnis der Nanodrähte zusammenhängen.

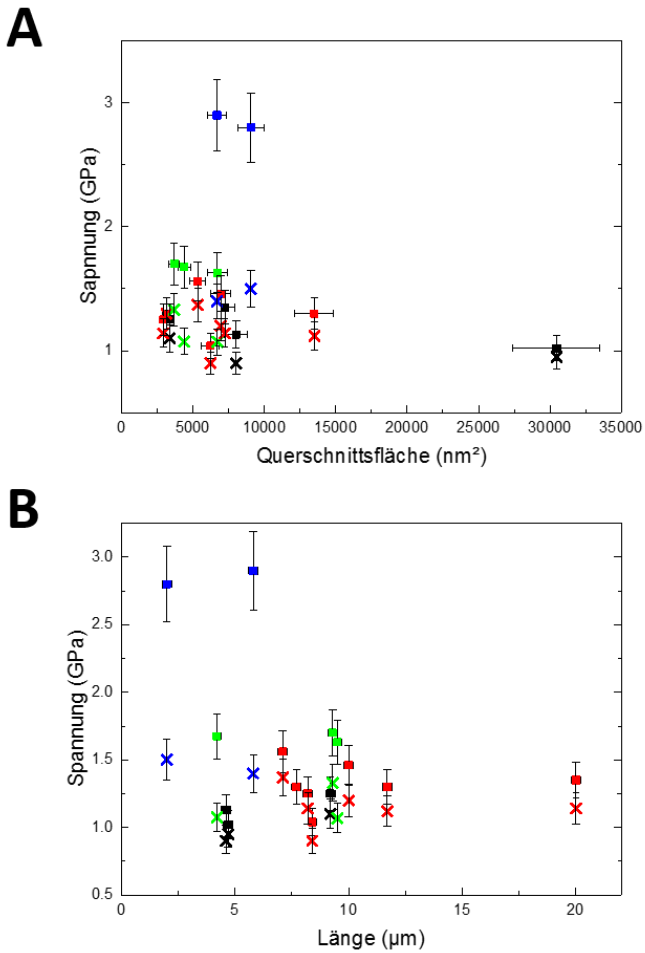


Abbildung A2.1 Zugfestigkeiten (Quadrate) und Streckgrenzen (Kreuze) der getesteten Au-Nanodrähte in Abhängigkeit von der Querschnittsfläche (A) und der Länge (B) der Au-Nanodrähte. Die Farbko-  
dierung entspricht jener in Abbildung 4.1.

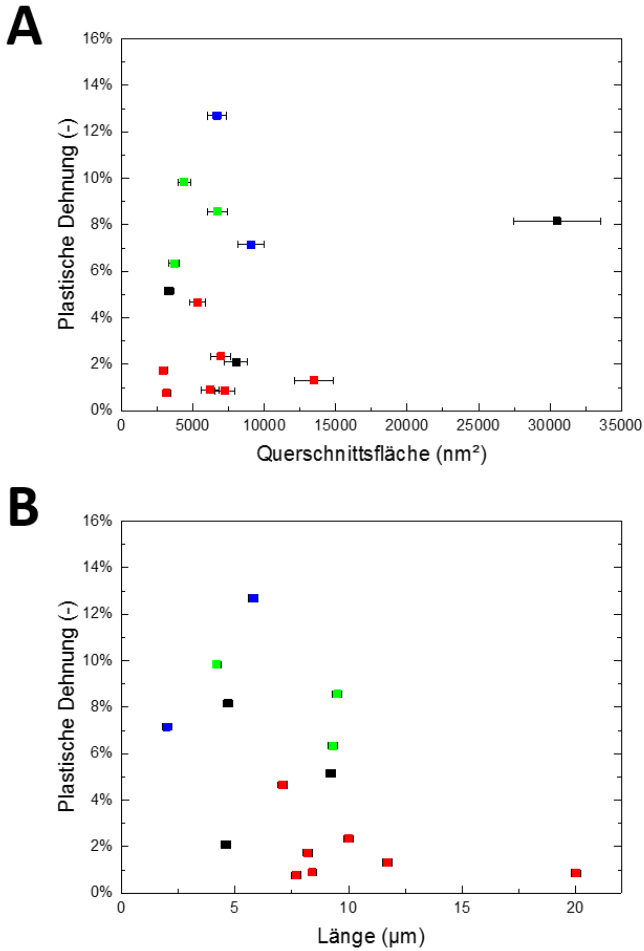


Abbildung A2.2 Plastische Dehnungen der getesteten Au-Nanodrähte in Abhängigkeit von der Querschnittsfläche (A) und der Länge (B) der Au-Nanodrähte. Die Farbkodierung entspricht jener in Abbildung 4.1.

## A3 Ermittlung der Querschnittsfläche gekerbter Au-Nanodrähte

Wie in Kapitel 3.6 beschrieben wurden die Spannungswerte in dieser Arbeit nicht durch die Kraftmessung und die Messung der Querschnittsflächen im REM ermittelt. Stattdessen wurde die Querschnittsfläche so festgelegt, dass die Steigung der elastischen Geraden im Spannungs-Dehnungs-Diagramm dem bekannten Elastizitätsmodul in der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung von 81 GPa<sup>[32]</sup> entspricht. Bei dieser Methode stellt sich jedoch die Frage, inwiefern die Steigung der elastischen Geraden aufgrund der reduzierten Querschnittsfläche im Kerbgrund durch vorhandene Kerben beeinflusst wird. Um den Einfluss abzuschätzen, wird angenommen, dass entlang der gesamten Länge in Richtung der Drahtachse  $l'$  die Querschnittsfläche maximal reduziert ist (vgl. Abbildung A3.1). Diese Annahme überschätzt den Einfluss der Kerben, da bei den verwendeten Kerbgeometrien die Querschnittsfläche nur in einem Punkt maximal reduziert ist. Durch eine größere tatsächliche Dehnung  $\varepsilon_{\text{tat}}$  der Probe aufgrund der größeren Dehnung im Kerbgrund (durch die reduzierten Querschnittsfläche) werden größere Spannungswerte berechnet. Der Faktor, um den die Spannungswerte überschätzt und die Probenquerschnittsfläche unterschätzt werden, kann folgendermaßen berechnet werden:

$$\frac{\varepsilon_{\text{tat}}}{\varepsilon} = \frac{l - l'}{l} + \frac{l'}{l} \cdot \frac{1}{Q} \quad (\text{A.1}).$$

Die Querschnittsverringerng  $Q$  kann Tabelle 4.2 entnommen werden. Bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten gekerbten Proben liegt der Fehler bei unter einem Prozent.

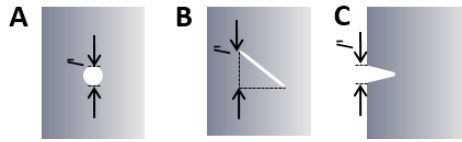


Abbildung A3.1 Veranschaulichung der Länge  $l$  bei verschiedenen Kerbgeometrien zur Abschätzung des Fehlers der Berechnung des Probenquerschnitts.

## A4 Relaxationsversuche

Abbildung A4.1 zeigt die anhand von Spannungsrelaxationsversuchen ermittelten Aktivierungs-volumina in Abhängigkeit der Probenquerschnittsfläche (A) und des kleinsten Probendurchmessers (B). In beiden Fällen ist kein Zusammenhang ersichtlich.



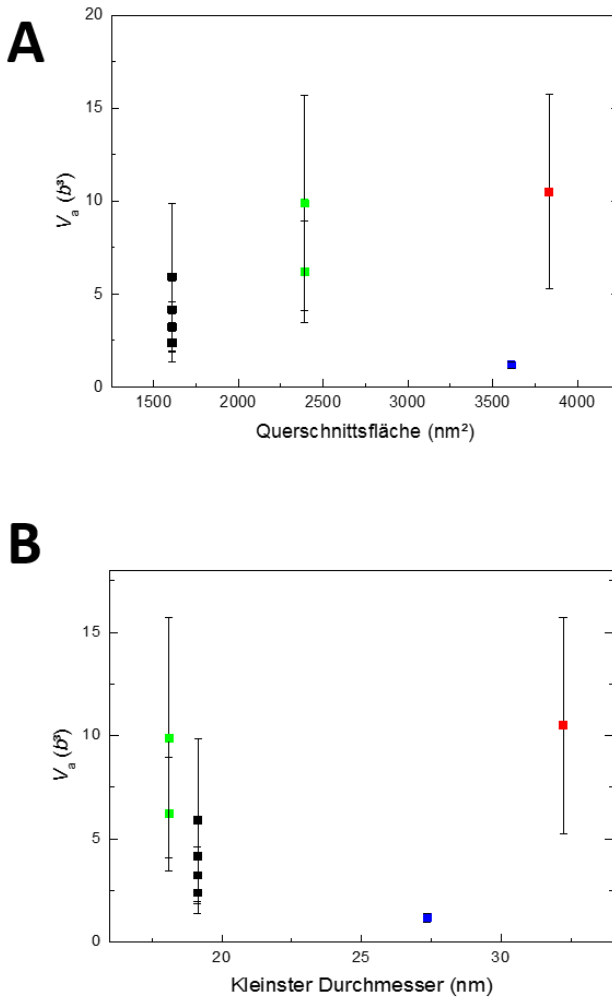


Abbildung A4.1 Auftragung des Aktivierungsvolumens gegen die Querschnittsfläche (A) und den kleinsten Durchmesser (B) der Au-Nanodrähte. Die Farbkodierung entspricht jener in Abbildung 5.5.

## Literaturverzeichnis

- [1] Y. Zhu, C. Ke, H. D. Espinosa, *Experimental Techniques for the Mechanical Characterization of One-Dimensional Nanostructures*, Experimental Mechanics, 2007, vol. 47, no. 1, pp. 7-24.
- [2] M. F. Pantano, H. D. Espinosa, L. Pagnotta, *Mechanical characterization of materials at small length scales*, Journal of Mechanical Science and Technology, 2012, vol. 26, no. 2, pp. 545-561.
- [3] G. E. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*, IEEE Solid-State Circuits Newsletter, 2006, vol. 3, no. 20, pp. 33-35.
- [4] S. E. Thompson, S. Parthasarathy, *Moore's law: the future of Si microelectronics*, materials today, 2006, vol. 9, no. 6, pp. 20-25.
- [5] O. Kraft, P. A. Gruber, R. Monig, D. Weygand, *Plasticity in Confined Dimensions*, Annual Review of Materials Research, 2010, vol. 40, pp. 293-317.
- [6] E. Arzt, *Overview no. 130 - Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: A comparative review*, Acta Materialia, 1998, vol. 46, no. 16, pp. 5611-5626.
- [7] M. D. Uchic, D. M. Dimiduk, J. N. Florando, W. D. Nix, *Sample Dimensions Influence Strength and Crystal Plasticity*, Science, 2004, vol. 305, no. 5686, pp. 986-989.
- [8] M. D. Uchic, P. A. Shade, D. M. Dimiduk, *Plasticity of micrometer-scale single crystals in compression*, Annual Review of Materials Research, 2009, vol. 39, pp. 361-386.
- [9] J. R. Greer, J. T. M. De Hosson, *Plasticity in small-sized metallic systems: Intrinsic versus extrinsic size effect*, Progress in Materials Science, 2011, vol. 56, no. 6, pp. 654-724.
- [10] A. Sedlmayr, *Experimental Investigations of Deformation Pathways in Nanowires*. KIT Scientific Publishing: Karlsruhe, 2012.

- [11] Y. Lu, J. Song, J. Y. Huang, J. Lou, *Fracture of Sub-20nm Ultrathin Gold Nanowires*, *Advanced Functional Materials*, 2011, vol. 21, no. 20, pp. 3982-3989.
- [12] S. S. Brenner, *Strength of Gold Whiskers*, *Journal of Applied Physics*, 1959, vol. 30, no. 2, pp. 266-267.
- [13] B. Hwang, M. Kang, S. Lee, C. R. Weinberger, P. Loya, J. Lou, S. H. Oh, B. Kim, S. M. Han, *Effect of surface energy on size-dependent deformation twinning of defect-free Au nanowires*, *Nanoscale*, 2015, vol. 7, no. 38, pp. 15657-15664.
- [14] C. A. Volkert, E. T. Lilleodden, *Size effects in the deformation of sub-micron Au columns*, *Philosophical Magazine*, 2006, vol. 86, no. 33-35, pp. 5567-5579.
- [15] J.-Y. Kim, J. R. Greer, *Tensile and compressive behavior of gold and molybdenum single crystals at the nano-scale*, *Acta Materialia*, 2009, vol. 57, no. 17, pp. 5245-5253.
- [16] J.-H. Seo, Y. Yoo, N.-Y. Park, S.-W. Yoon, H. Lee, S. Han, S.-W. Lee, T.-Y. Seong, S.-C. Lee, K.-B. Lee, P.-R. Cha, H. S. Park, B. Kim, J.-P. Ahn, *Superplastic Deformation of Defect-Free Au Nanowires via Coherent Twin Propagation*, *Nano Letters*, 2011, vol. 11, no. 8, pp. 3499-3502.
- [17] J. R. Greer, W. C. Oliver, W. D. Nix, *Size dependence in mechanical properties of gold at the micron scale in the absence of strain gradients*, *Acta Materialia*, 2006, vol. 54, no. 6, pp. 1705-1705.
- [18] J. R. Greer, W. D. Nix, *Nanoscale gold pillars strengthened through dislocation starvation*, *Physical Review B*, 2006, vol. 73, no. 24, p. 245410.
- [19] A. Sedlmayr, E. Bitzek, D. S. Gianola, G. Richter, R. Mönig, O. Kraft, *Existence of two twinning-mediated plastic deformation modes in Au nanowhiskers*, *Acta Materialia*, 2012, vol. 60, no. 9, pp. 3985-3993.
- [20] C. R. Weinberger, A. T. Jennings, K. Kang, J. R. Greer, *Atomistic simulations and continuum modeling of dislocation nucleation and strength in gold nanowires*, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2012, vol. 60, no. 1, p. 84-103.

- [21] G. Richter, K. Hillerich, D. S. Gianola, R. Monig, O. Kraft, C. A. Volkert, *Ultrahigh Strength Single Crystalline Nanowhiskers Grown by Physical Vapor Deposition*, Nano Letters, 2009, vol. 9, no. 8, pp. 3048-3052.
- [22] S. Lee, J. Im, Y. Yoo, E. Bitzek, D. Kiener, G. Richter, B. Kim, S. H. Oh, *Reversible cyclic deformation mechanism of gold nanowires by twinning–detwinning transition evidenced from in situ TEM*, Nature Communications, 2014, vol. 5, p. 3033.
- [23] B. Roos, B. Kapelle, G. Richter, C. A. Volkert, *Surface dislocation nucleation controlled deformation of Au nanowires*, Applied Physics Letters, 2014, vol. 105, no. 20, p. 201908.
- [24] H. Zheng, A. J. Cao, C. R. Weinberger, J. Y. Huang, K. Du, J. B. Wang, Y. Y. Ma, Y. N. Xia, S. X. Mao, *Discrete plasticity in sub-10-nm-sized gold crystals*, Nature Communications, 2010, vol. 1, p. 144.
- [25] J.-H. Seo, H. S. Park, Y. Yoo, T.-Y. Seong, J. Li, J.-P. Ahn, B. Kim, I.-S. Choi, *Origin of Size Dependency in Coherent-Twin-Propagation-Mediated Tensile Deformation of Noble Metal Nanowires*, Nano Letters, 2013, vol. 13, no. 11, pp. 5112-5116.
- [26] B. Roos. *In-situ Zugversuche an einkristallinen Gold-Nanodrähten im TEM*. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, 2012.  
Link: <http://hdl.handle.net/11858/00-1735-0000-000D-F094-0> (Stand: 30.06.2017).
- [27] B. Wu, A. Heidelberg, J. J. Boland, *Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires*, Nature Materials, 2005, vol. 4, no. 7, pp. 525-529.
- [28] E. Bitzek, *Atomistic Study of Twinning in Gold Nanowhiskers*, Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 2012, vol. 6, no. 1, pp. 99-105.
- [29] B. Kapelle. *Untersuchung der Versetzungsnukleation in Gold-Nanodrähten durch in-situ Elektronenmikroskopie*. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, 2016.

Link: <http://hdl.handle.net/11858/00-1735-0000-0028-8760-9> (Stand: 30.06.2017).

- [30] M. Schamel, C. Schopf, D. Linsler, S. T. Haag, L. Hofacker, C. Kappel, H. P. Strunk, G. Richter, *The filamentary growth of metals*, International Journal of Materials Research, 2011, vol. 102, no. 7, pp. 828-836.
- [31] D. Hull, D. J. Bacon, *Introduction to dislocations*. Pergamon Press Oxford: 1984; 3<sup>rd</sup> Edition, pp. 16, 17, 47, 94, 101.
- [32] T. H. Courtney, *Mechanical Behavior of Materials*, McGraw-Hill, New York, NY, 2000, 2<sup>nd</sup> Edition, pp. 59, 85, 87, 103 - 105, 109, 117, 411.
- [33] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen Der Materialkunde*. Springer-Verlag: 2007, 3. Auflage, pp. 73, 220.
- [34] J. E. Mittemeijer, *Fundamentals of Materials Science*. New York, Springer Publ: 2011, 1. Auflage, p. 214.
- [35] T. Byun, *On the stress dependence of partial dislocation separation and deformation microstructure in austenitic stainless steels*, Acta Materialia, 2003, vol. 51, no. 11, pp. 3063-3071.
- [36] Y. Zhu, X. Wu, X. Liao, J. Narayan, L. Kecskes, S. Mathaudhu, *Dislocation-twin interactions in nanocrystalline fcc metals*, Acta Materialia, 2011, vol. 59, no. 2, pp. 812-821.
- [37] L. Y. Chen, M.-r. He, J. Shin, G. Richter, D. S. Gianola, *Measuring surface dislocation nucleation in defect-scarce nanostructures*, Nature Materials, 2015, vol. 14, no. 7, pp. 707-713.
- [38] C. R. Weinberger, W. Cai, *Plasticity of metal nanowires*, Journal of Materials Chemistry, 2012, vol. 22, no. 8, pp. 3277-3292.
- [39] H. S. Park, K. Gall, J. A. Zimmerman, *Deformation of FCC nanowires by twinning and slip*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2006, vol. 54, no. 9, pp. 1862-1881.
- [40] S. Ogata, J. Li, N. Hirosaki, Y. Shibutani, S. Yip, *Ideal shear strain of metals and ceramics*, Physical Review B, 2004, vol. 70, no. 10, p. 104104.

- [41] T. Filleter, S. Ryu, K. Kang, J. Yin, R. A. Bernal, K. Sohn, S. Li, J. Huang, W. Cai, H. D. Espinosa, *Nucleation-Controlled Distributed Plasticity in Penta-twinned Silver Nanowires*, Small, 2012, vol. 8, no. 19, pp. 2986-2993.
- [42] A. T. Jennings, J. R. Greer, *Heterogeneous dislocation nucleation from surfaces and interfaces as governing plasticity mechanism in nanoscale metals*, Journal of Materials Research, 2011, vol. 26, no. 22, pp. 2803-2814.
- [43] T. Zhu, J. Li, A. Samanta, A. Leach, K. Gall, *Temperature and Strain-Rate Dependence of Surface Dislocation Nucleation*, Physical Review Letters, 2008, vol. 100, no. 2, p. 025502.
- [44] H. Van Swygenhoven, P. M. Derlet, A. G. Froseth, *Stacking fault energies and slip in nanocrystalline metals*, Nature Materials, 2004, vol. 3, no. 6, pp. 399-403.
- [45] J. R. Rice, *Dislocation nucleation from a crack tip: An analysis based on the Peierls concept*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1992, vol. 40, no. 2, pp. 239-271.
- [46] E. B. Tadmor, S. Hai, *A Peierls criterion for the onset of deformation twinning at a crack tip*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2003, vol. 51, no. 5, pp. 765-793.
- [47] B. Li, M. Sui, S. Mao, *Twinnability predication for fcc metals*, Journal of Materials Science & Technology, 2011, vol. 27, no. 2, pp. 97-100.
- [48] W. Liang, M. Zhou, *Atomistic simulations reveal shape memory of fcc metal nanowires*, Physical Review B, 2006, vol. 73, no. 11, p. 115409.
- [49] J. P. Hirth, J. Lothe, *Theory of dislocations*. McGraw-Hill: 1967, 2<sup>nd</sup> Edition, pp. 232, 332, 785, 825.
- [50] G. Dehm, S. H. Oh, P. Gruber, M. Legros, F. D. Fischer, *Strain compensation by twinning in Au thin films: Experiment and model*, Acta Materialia, 2007, vol. 55, no. 19, pp. 6659-6665.
- [51] S. H. Oh, M. Legros, D. Kiener, P. Gruber, G. Dehm, *In situ TEM straining of single crystal Au films on polyimide: Change of deformation mechanisms at the nanoscale*, Acta Materialia, 2007, vol. 55, no. 16, pp. 5558-5571.

- 
- [52] H. Huang, H. Van Swygenhoven, *Atomistic Simulations of Mechanics of Nanostructures*, Mrs Bulletin, 2009, vol. 34, no. 03, pp. 160-166.
- [53] Z. Wu, Y.-W. Zhang, M. H. Jhon, H. Gao, D. J. Srolovitz, *Nanowire Failure: Long = Brittle and Short = Ductile*, Nano Letters, 2012, vol. 12, no. 2, pp. 910-914.
- [54] J. Rösler, H. Harders, M. Bäker, *Mechanical behaviour of engineering materials: metals, ceramics, polymers, and composites*. Springer Science & Business Media: 2007, 1st Edition, pp. 119 ff.
- [55] J. Wittenburg, H. A. Richard, J. Zierep, K. Bühler, *Das Ingenieurwissen: Technische Mechanik*, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014; 1. Auflage, pp. 123 ff.
- [56] H. Bei, S. Shim, G. M. Pharr, E. P. George, *Effects of pre-strain on the compressive stress-strain response of Mo-alloy single-crystal micropillars*, Acta Materialia, 2008, vol. 56, no. 17, pp. 4762-4770.
- [57] P. S. Phani, K. E. Johanns, G. Duscher, A. Gali, E. P. George, G. M. Pharr, *Scanning transmission electron microscope observations of defects in as-grown and pre-strained Mo alloy fibers*, Acta Materialia, 2011, vol. 59, no. 5, pp. 2172-2179.
- [58] K. E. Johanns, A. Sedlmayr, P. S. Phani, R. Monig, O. Kraft, E. P. George, G. M. Pharr, *In-situ tensile testing of single-crystal molybdenum-alloy fibers with various dislocation densities in a scanning electron microscope*, Journal of Materials Research, 2012, vol. 27, no. 3, pp. 508-520.
- [59] C. R. Weinberger, W. Cai, *Surface-controlled dislocation multiplication in metal micropillars*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008, vol. 105, no. 38, pp. 14304-14307.
- [60] H. Bei, S. Shim, E. P. George, M. K. Miller, E. G. Herbert, G. M. Pharr, *Compressive strengths of molybdenum alloy micropillars prepared using a new technique*, Scripta Materialia, 2007, vol. 57, no. 5, pp. 397-400.
- [61] J. A. Zimmerman, C. L. Kelchner, P. A. Klein, J. C. Hamilton, S. M. Foiles, *Surface Step Effects on Nanoindentation*, Physical Review Letters, 2001, vol. 87, no. 16, p. 165507.

- [62] Z. X. Wu, Y. W. Zhang, M. H. Jhon, J. R. Greer, D. J. Srolovitz, *Nanostructure and surface effects on yield in Cu nanowires*, Acta Materialia, 2013, vol. 61, no. 6, pp. 1831-1842.
- [63] S. Kumar, X. Li, A. Haque, H. Gao, *Is Stress Concentration Relevant for Nanocrystalline Metals?*, Nano Letters, 2011, vol. 11, no. 6, pp. 2510-2516.
- [64] X. W. Gu, Z. Wu, Y.-W. Zhang, D. J. Srolovitz, J. R. Greer, *Microstructure versus Flaw: Mechanisms of Failure and Strength in Nanostructures*, Nano Letters, 2013, vol. 13, no. 11, pp. 5703-5709.
- [65] X. W. Gu, M. Jafary-Zadeh, D. Z. Chen, Z. Wu, Y.-W. Zhang, D. J. Srolovitz, J. R. Greer, *Mechanisms of Failure in Nanoscale Metallic Glass*, Nano Letters, 2014, vol. 14, no. 10, pp. 5858-5864.
- [66] H. J. Gao, B. H. Ji, I. L. Jager, E. Arzt, P. Fratzl, *Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from nature*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2003, vol. 100, no. 10, pp. 5597-5600.
- [67] C. Ensslen, C. Brandl, G. Richter, R. Schwaiger, O. Kraft, *Notch Insensitive strength and ductility in gold nanowires*, Acta Materialia, 2016, vol. 108, pp. 317-324.
- [68] D. Caillard, J.-L. Martin, *Thermally Activated Mechanisms in Crystal Plasticity*. Elsevier: 2003; vol. 8, 1<sup>st</sup> Edition, pp. 3, 5, 6,7, 15 ff., 22, 95 ff., 112.
- [69] G. Schoeck, *The activation energy of dislocation movement*, physica status solidi (b), 1965, vol. 8, no. 2, pp. 499-507.
- [70] R. L. Fleischer, *Substitutional solution hardening*, Acta Metallurgica, 1963, vol. 11, no. 3, pp. 203-209.
- [71] M. Grewer. *Plastische Verformungsprozesse in nanokristallinen Palladium - Gold - Legierungen: Dehnratenabhängige mechanische Prüfung und in-situ Diffraktion an Scherkompressionsproben*. Saarländische Universitäts- und Landesbibliothek, Saarbrücken, 2013.  
Link: <http://scidok.sulb.uni-saarland.de/volltexte/2013/5511/> (Stand: 30.06.2017).



- [72] C. A. Schuh, J. K. Mason, A. C. Lund, *Quantitative insight into dislocation nucleation from high-temperature nanoindentation experiments*, *Nature Materials*, 2005, vol. 4, no. 8, pp. 617-621.
- [73] Y. M. Wang, A. V. Hamza, E. Ma, *Temperature-dependent strain rate sensitivity and activation volume of nanocrystalline Ni*, *Acta Materialia*, 2006, vol. 54, no. 10, pp. 2715-2726.
- [74] L. Lu, M. Dao, T. Zhu, J. Li, *Size dependence of rate-controlling deformation mechanisms in nanotwinned copper*, *Scripta Materialia*, 2009, vol. 60, no. 12, pp. 1062-1066.
- [75] C. Peng, Y. Zhong, Y. Lu, S. Narayanan, T. Zhu, J. Lou, *Strain rate dependent mechanical properties in single crystal nickel nanowires*, *Applied Physics Letters*, 2013, vol. 102, no. 8, p. 083102.
- [76] J.-S. Zhang, *High Temperature Deformation and Fracture of Materials*, Woodhead Publishing: 2010, pp. 40-68.
- [77] F. Guiu, P. Pratt, *Stress relaxation and the plastic deformation of solids*, *physica status solidi (b)*, 1964, vol. 6, no. 1, pp. 111-120.
- [78] B. Komati, M. R. Pac, I. Ranatunga, C. Clévy, D. O. Popa, P. Lutz *Explicit force control vs impedance control for micromanipulation*, ASME 2013 International Design Engineering Technical Conferences and Computers and Information in Engineering Conference, American Society of Mechanical Engineers: 2013, pp. 1-8.
- [79] W. G. Nöhring, J. J. Möller, Z. Xie, E. Bitzek, *Wedge-shaped twins and pseudoelasticity in fcc metallic nanowires under bending*, *Extreme Mechanics Letters*, vol. 8, pp. 140-150.
- [80] S. T. Boles, A. Sedlmayr, O. Kraft, R. Monig, *In situ cycling and mechanical testing of silicon nanowire anodes for lithium-ion battery applications*, *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 100, no. 24, p. 243901.
- [81] F. Momprou, M. Legros, C. Ensslen, O. Kraft, *In situ TEM study of twin boundary migration in sub-micron Be fibers*, *Acta Materialia*, 2015, vol. 96, pp. 57-65.

- [82] S. Yu, S. N. Fry, D. P. Potasek, D. J. Bell, B. J. Nelson, *Characterizing fruit fly flight behavior using a microforce sensor with a new comb-drive configuration*, Microelectromechanical Systems, Journal of, 2005, vol. 14, no. 1, pp. 4-11.
- [83] D. S. Gianola, A. Sedlmayr, R. Monig, C. A. Volkert, R. C. Major, E. Cyrankowski, S. A. S. Asif, O. L. Warren, O. Kraft, *In situ nanomechanical testing in focused ion beam and scanning electron microscopes*, The Review of scientific instruments, 2011, vol. 82, no. 6, p. 063901.
- [84] "Digital Image Correlation and Tracking - File Exchange – MATLAB Central."  
Link: <https://de.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/12413-digital-image-correlation-and-tracking> (Stand: 30.06.2017).
- [85] D. S. Gianola, C. Eberl, *Micro- and nanoscale tensile testing of materials*, JOM, 2009, vol. 61, no. 3, pp. 24-35.
- [86] K. F. Murphy, L. Y. Chen, D. S. Gianola, *Effect of organometallic clamp properties on the apparent diversity of tensile response of nanowires*, Nanotechnology, 2013, vol. 24, no. 23, p. 235704.
- [87] R. Livengood, S. Tan, Y. Greenzweig, J. Notte, S. McVey, *Subsurface damage from helium ions as a function of dose, beam energy, and dose rate*, Journal of Vacuum Science & Technology B, 2009, vol. 27, no. 6, pp. 3244-3249.
- [88] L. Scipioni, L. A. Stern, J. Notte, S. Sijbrandij, B. Griffin, *Helium Ion Microscope*, Advanced Materials & Processes, 2008, vol. 166, no. 6, pp. 27-30.
- [89] I. Utke, V. Friedli, S. Fahlbusch, S. Hoffmann, P. Hoffmann, J. Michler, *Tensile Strengths of Metal-Containing Joints Fabricated by Focused Electron Beam Induced Deposition*, Adv. Eng. Mater., 2006, vol. 8, no. 3, pp. 155-157.
- [90] E. M. Ronald, B. S. Vijay, *Size-dependent elastic properties of nanosized structural elements*, Nanotechnology, 2000, vol. 11, no. 3, pp. 139-147.
- [91] L. G. Zhou, H. Huang, *Are surfaces elastically softer or stiffer?*, Applied Physics Letters, 2004, vol. 84, no. 11, pp. 1940-1942.

- 
- [92] M. E. Gurtin, A. Ian Murdoch, *A continuum theory of elastic material surfaces*, Archive for Rational Mechanics and Analysis, 1975, vol. 57, no. 4, pp. 291-323.
- [93] V. B. Shenoy, *Atomistic calculations of elastic properties of metallic fcc crystal surfaces*, Physical Review B, 2005, vol. 71, no. 9, p. 094104.
- [94] L. Y. Chen, G. Richter, J. P. Sullivan, D. S. Gianola, *Lattice Anharmonicity in Defect-Free Pd Nanowhiskers*, Physical Review Letters, 2012, vol. 109, no. 12, p. 125503.
- [95] Y. Zhu, Q. Qin, F. Xu, F. Fan, Y. Ding, T. Zhang, B. J. Wiley, Z. L. Wang, *Size effects on elasticity, yielding, and fracture of silver nanowires: In situ experiments*, Physical Review B, 2012, vol. 85, no. 4, p. 045443.
- [96] B. Hyde, H. D. Espinosa, D. Farkas, *An atomistic investigation of elastic and plastic properties of Au nanowires*, JOM, 2005, vol. 57, no. 9, pp. 62-66.
- [97] A. Hennig, *Polarisationsoptische Spannungsuntersuchungen am gelochten Zugstab und am Nietloch*, Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens A, 1933, vol. 4, no. 2, pp. 53-63.
- [98] R. A. Bernal, A. Aghaei, S. Lee, S. Ryu, K. Sohn, J. Huang, W. Cai, H. Espinosa, *Intrinsic Bauschinger Effect and Recoverable Plasticity in Pentatwinned Silver Nanowires Tested in Tension*, Nano Letters, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 139-146.
- [99] K. Kolluri, M. R. Gungor, D. Maroudas, *Molecular-dynamics simulations of stacking-fault-induced dislocation annihilation in prestrained ultrathin single-crystalline copper films*, Journal of Applied Physics, 2009, vol. 105, no. 9, p. 093515.
- [100] K. Rajan, J. B. Vander Sande, *Room temperature strengthening mechanisms in a Co-Cr-Mo-C alloy*, Journal of Materials Science, 1982, vol. 17, no. 3, pp. 769-778.
- [101] B. W. van de Waal, *Cross-twinning model of fcc crystal growth*, Journal of crystal growth, 1996, vol. 158, no. 1, pp. 153-165.
- [102] K. Rajan, *Stacking fault strengthening in low stacking fault energy alloys*, Scripta metallurgica, 1983, vol. 17, no. 1, pp. 101-104.

- [103] K. H. G. Ashbee, *Intersecting stacking faults in face-centered cubic lattices*, Acta Metallurgica, 1967, vol. 15, no. 7, pp. 1129-1131.
- [104] Y. T. Zhu, J. Narayan, J. P. Hirth, S. Mahajan, X. L. Wu, X. Z. Liao, *Formation of single and multiple deformation twins in nanocrystalline fcc metals*, Acta Materialia, 2009, vol. 57, no. 13, pp. 3763-3770.
- [105] C. Deng, F. Sansoz, *Fundamental differences in the plasticity of periodically twinned nanowires in Au, Ag, Al, Cu, Pb and Ni*, Acta Materialia, 2009, vol. 57, no. 20, pp. 6090-6101.
- [106] F. Sansoz, K. D. Stevenson, *Relationship between hardness and dislocation processes in a nanocrystalline metal at the atomic scale*, Physical Review B, 2011, vol. 83, no. 22, pp. 877-880.
- [107] V. Yamakov, D. Wolf, S. R. Phillpot, H. Gleiter, *Dislocation-dislocation and dislocation-twin reactions in nanocrystalline Al by molecular dynamics simulation*, Acta Materialia, 2003, vol. 51, no. 14, pp. 4135-4147.
- [108] C. Deng, F. Sansoz, *Enabling Ultrahigh Plastic Flow and Work Hardening in Twinned Gold Nanowires*, Nano Letters, 2009, vol. 9, no. 4, pp. 1517-1522.
- [109] K. A. Afanasyev, F. Sansoz, *Strengthening in Gold Nanopillars with Nanoscale Twins*, Nano Letters, 2007, vol. 7, no. 7, pp. 2056-2062.
- [110] N. Li, J. Wang, X. Zhang, A. Misra, *In-situ TEM study of dislocation-twin boundaries interaction in nanotwinned Cu films*, JOM, 2011, vol. 63, no. 9, pp. 62-66.
- [111] A. J. Cao, Y. G. Wei, S. X. Mao, *Deformation mechanisms of face-centered-cubic metal nanowires with twin boundaries*, Applied Physics Letters, 2007, vol. 90, no. 15, p. 151909.
- [112] K. Lu, L. Lu, S. Suresh, *Strengthening Materials by Engineering Coherent Internal Boundaries at the Nanoscale*, Science, 2009, vol. 324, no. 5925, pp. 349-352.
- [113] J. Wang, F. Sansoz, J. Huang, Y. Liu, S. Sun, Z. Zhang, S. X. Mao, *Near-ideal theoretical strength in gold nanowires containing angstrom scale twins*, Nature Communications, 2013, vol. 4, p. 1742.

- [114] Z. H. Jin, P. Gumbsch, E. Ma, K. Albe, K. Lu, H. Hahn, H. Gleiter, *The interaction mechanism of screw dislocations with coherent twin boundaries in different face-centred cubic metals*, Scripta Materialia, 2006, vol. 54, no. 6, pp. 1163-1168.
- [115] Z. H. Jin, P. Gumbsch, K. Albe, E. Ma, K. Lu, H. Gleiter, H. Hahn, *Interactions between non-screw lattice dislocations and coherent twin boundaries in face-centered cubic metals*, Acta Materialia, 2008, vol. 56, no. 5, pp. 1126-1135.
- [116] B. Devincere, L. P. Kubin, *Simulations of forest interactions and strain hardening in FCC crystals*, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 1994, vol. 2, no. 3A, pp. 559-570.
- [117] Z. X. Wu, Y. W. Zhang, D. J. Srolovitz, *Dislocation–twin interaction mechanisms for ultrahigh strength and ductility in nanotwinned metals*, Acta Materialia, 2009, vol. 57, no. 15, pp. 4508-4518.
- [118] H. Van Swygenhoven, P. M. Derlet, A. Hasnaoui, *Atomic mechanism for dislocation emission from nanosized grain boundaries*, Physical Review B, 2002, vol. 66, no. 2, p. 024101.
- [119] K. S. Kumar, S. Suresh, M. F. Chisholm, J. A. Horton, P. Wang, *Deformation of electrodeposited nanocrystalline nickel*, Acta Materialia, 2003, vol. 51, no. 2, pp. 387-405.
- [120] A. Hasnaoui, P. M. Derlet, H. Van Swygenhoven, *Interaction between dislocations and grain boundaries under an indenter – a molecular dynamics simulation*, Acta Materialia, 2004, vol. 52, no. 8, pp. 2251-2258.
- [121] X. L. Wu, Y. T. Zhu, Y. G. Wei, Q. Wei, *Strong Strain Hardening in Nanocrystalline Nickel*, Physical Review Letters, 2009, vol. 103, no. 20, p. 205504.
- [122] S. Narayanan, G. Cheng, Z. Zeng, Y. Zhu, T. Zhu, *Strain Hardening and Size Effect in Five-fold Twinned Ag Nanowires*, Nano Letters, 2015, vol. 15, no. 6, pp. 4037-4044.
- [123] C. Peng, Y. J. Zhan, J. Lou, *Size-Dependent Fracture Mode Transition in Copper Nanowires*, Small, 2012, vol. 8, no. 12, pp. 1889-1894.

- [124] S. S. Brenner, *PLASTIC DEFORMATION OF COPPER AND SILVER WHISKERS*, Journal of Applied Physics, 1957, vol. 28, no. 9, pp. 1023-1026.
- [125] D. Kiener, W. Grosinger, G. Dehm, R. Pippan, *A further step towards an understanding of size-dependent crystal plasticity: In situ tension experiments of miniaturized single-crystal copper samples*, Acta Materialia, 2008, vol. 56, no. 3, pp. 580-592.
- [126] A. T. Jennings, J. R. Greer, *Tensile deformation of electroplated copper nanopillars*, Philosophical Magazine, 2011, vol. 91, no. 7-9, pp. 1108-1120.
- [127] C. Peng, Y. Ganesan, Y. Lu, J. Lou, *Size dependent mechanical properties of single crystalline nickel nanowires*, Journal of Applied Physics, 2012, vol. 111, no. 6, p. 063524.
- [128] F. Mompioni, M. Legros, A. Sedlmayr, D. S. Gianola, D. Caillard, O. Kraft, *Source-based strengthening of sub-micrometer Al fibers*, Acta Materialia, 2012, vol. 60, no. 3, pp. 977-983.
- [129] L. Y. Chen, S. Terrab, K. F. Murphy, J. P. Sullivan, X. Cheng, D. S. Gianola, *Temperature controlled tensile testing of individual nanowires*, Review of Scientific Instruments, 2014, vol. 85, no. 1, p. 013901.
- [130] M. Chassagne, M. Legros, D. Rodney, *Atomic-scale simulation of screw dislocation/coherent twin boundary interaction in Al, Au, Cu and Ni*, Acta Materialia, 2011, vol. 59, no. 4, pp. 1456-1463.
- [131] L. Tian, J. Li, J. Sun, E. Ma, Z.-W. Shan, *Visualizing size-dependent deformation mechanism transition in Sn*, Scientific Reports, 2013, vol. 3, p. 2113.
- [132] R. Ramachandramoorthy, W. Gao, R. Bernal, H. Espinosa, *High Strain Rate Tensile Testing of Silver Nanowires: Rate-Dependent Brittle-to-Ductile Transition*, Nano Letters, 2016, vol. 16, no. 1, pp. 255-263.
- [133] A. T. Jennings, J. Li, J. R. Greer, *Emergence of strain-rate sensitivity in Cu nanopillars: Transition from dislocation multiplication to dislocation nucleation*, Acta Materialia, 2011, vol. 59, no. 14, pp. 5627-5637.

- [134] R. Peierls, *The size of a dislocation*, Proceedings of the Physical Society, 1940, vol. 52, no. 1, pp. 34-37.
- [135] C. Shen, Y. Wang, *Incorporation of  $\gamma$ -surface to phase field model of dislocations: simulating dislocation dissociation in fcc crystals*, Acta Materialia, 2004, vol. 52, no. 3, pp. 683-691.
- [136] T. Zhu, J. Li, *Ultra-strength materials*, Progress in Materials Science, 2010, vol. 55, no. 7, pp. 710-757.
- [137] P. Hirel, J. Godet, S. Brochard, L. Pizzagalli, P. Beauchamp, *Determination of activation parameters for dislocation formation from a surface in fcc metals by atomistic simulations*, Physical Review B, 2008, vol. 78, no. 6, p. 064109.
- [138] S. Brochard, P. Beauchamp, J. Grilhé, *Energies of the atomic steps formed on low-index surfaces of fcc metals*, Philosophical Magazine Letters, 1998, vol. 77, no. 3, pp. 125-134.