

Akustische Rasterkraftmikroskopie an nanokristallinem Nickel

Von der Elastizität bis zum elastisch-plastischen Übergang

Dissertation

Zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Arnaud Caron

Ulm/Saarbrücken, 2008

Datum des Promotionskolloquiums: 18. März 2009

Kommissionsvorsitzender: Prof. H. Vehoff

Erster Berichterstatter: Prof. W. Arnold

Zweiter Berichterstatter: Prof. R. Birringer

Akademischer Mitarbeiter: Dr. M. Marx

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Ulm, den 4. Dezember 2008

Inhalt

Zusammenfassung	S. 5
Liste der verwendeten Abkürzungen	S. 6
A. Einleitung	S. 7
Referenzliste	S. 9
B. Nanokristalline nk-Werkstoffe und ihre Eigenschaften bei Raumtemperatur und niedriger Dehnrage	S. 10
B.I. Struktureigenschaften von nk-Werkstoffen	S. 12
B.II. Kornwachstum in nk-Werkstoffen unter Einfluss von Temperatur	S. 12
B.III. Elastische und anelastische Eigenschaften von nanokristallinen Werkstoffen	S. 15
B.IV. Mechanische Eigenschaften von nk-Werkstoffen bei Raumtemperatur	S. 16
B.IV.1 Versetzungsaktivität in nk-Metallen	S. 17
B.IV.2 Korngrenzengesteuerte plastische Deformation in nk-Werkstoffen	S. 20
Referenzliste	S. 21
C. Rasterkraftmikroskopie und akustische Rasterkraftmikroskopie	S. 23
C.I. Akustische Rasterkraftmikroskopie	S. 24
C.I.1 Schwingungsverhalten eines Federbalkens	S. 26
C.I.2 Akustische Rasterkraftmikroskopie als Abbildungsverfahren	S. 31
C.I.3 Akustische Rasterkraftmikroskopie als quantitatives Verfahren zur Messung der Kontaktsteifigkeit k^* und -Dämpfung γ^*	S. 32
Referenzliste	S. 37
D. Kontaktmechanische Modelle für AFAM Messdaten zur Untersuchung von elastischen Eigenschaften	S. 38
D.I. Hertzsche Theorie des elastischen Kontakts	S. 38
D.II. Verallgemeinerte Formulierung der Kontaktsteifigkeit k^* für beliebige Spitzengeometrie	S. 40
D.III. Kalibrierung der elastischen Eigenschaften	S. 45
D. IV. Dämpfungsmessung	S. 46
Referenzliste	S. 52
E. Untersuchung des elastisch-plastischen Übergangs in nk-Metallen mittels Indentierungsverfahren und der akustischen Rasterkraftmikroskopie	S. 53
E.I. Versetzungstheorie	S. 53
E.II. Homogene Nukleation einer Versetzungsschleife	S. 55
E.III. Nukleation bzw. Emission einer Versetzung an einer Korngrenze	S. 58
E.IV. Kontaktmechanische Überlegungen zur Nukleation einer Versetzungsschleife mittels Indentationstechniken	S. 59
E.V. Effekte der Nukleation einer Versetzungsschleife auf die AFAM-Messgrößen	S. 60
Referenzliste	S. 64
F. Mikrostrukturuntersuchung von nk-Nickel	S. 65
F.I. Probenherstellung und Präparation	S. 65
F.II. Mikrostrukturuntersuchung von elektroabgeschiedenem nk-Nickel nach Wärmebehandlung	S. 66

Referenzliste	S. 77
G. Elastizitätsmessungen	S. 78
G.I. Nanokristallines Nickel	S. 80
G.I.1 Elastizitätsmessungen von nk-Ni15	S. 81
G.I.2 Elastizitätsmessungen von nk-Ni15 und nk-Ni30	S. 85
G.I.3 Elastizitätsmessungen von nk-Ni45	S. 89
G.I.4 Elastizitätsmessungen von nk-Ni90	S. 94
G.I.5 Zusammenstellung der Elastizitätsmessungen	S. 98
H. Kontaktdämpfungsmessungen auf nk-Ni-P Legierungen	S. 101
Referenzliste	S. 106
I. Diskussion der Ergebnisse	S. 106
Referenzliste	S. 114
J. Gesamtzusammenfassung	S. 116
K. Schlussfolgerung	S. 117
Danksagung	S. 118

Zusammenfassung

Dank ihrer Mikrostruktur im nm-Bereich weisen nanokristalline Werkstoffe Eigenschaften auf, die maßgeblich von ihrem hohen Anteil an Korngrenzenphasen bestimmt werden. Anfänglich wurden die auf nanokristallinen Werkstoffen experimentellen Ergebnisse durch Eigenschaften wie z.B. Porosität verfälscht. In Folge dessen wurde die Charakterisierung von nanokristallinen Werkstoffen teilweise auf Computersimulation eingeschränkt. Mit der Entwicklung neuer Herstellungsverfahren wie die gepulste Elektroabscheidung können Materialien hergestellt werden, die zum größten Teil porenfrei sind. Ein bleibender Nachteil dieser Methode besteht in der kristallographischen Textur und der Makroverzerrung der hergestellten Proben. Nichtsdestotrotz und dank der Porenfreiheit dieser Proben ist das Messen intrinsischer Eigenschaften von nanokristallinen Werkstoffen möglich geworden. Die akustische Rasterkraftmikroskopie ist ein geeigneter Kandidat zur Untersuchung der Elastizität und des elastisch-plastischen Übergangs von nanokristallinen Metallen. Diese Methode kombiniert die hohe Auflösung der Rasterkraftmikroskopie mit der Empfindlichkeit von Ultraschall auf elastische und anelastische Eigenschaften. In dieser Arbeit wurde ein neues kontaktmechanisches Modell entwickelt, um den elastischen Modul aus AFAM-Messungen zu erhalten. Dieses Modell wurde zur Charakterisierung der Elastizität von Ni-P Proben mit verschiedenen Korngrößen und zur Beobachtung des elastisch-plastischen Übergangs in denselben Proben und in ultrafein körniges Gold angewandt. Dieser Übergang wurde mittels der Messung der Güte der AFM-Blattfederschwingung gemessen. Der elastisch-plastische Übergang wird als heterogene Nukleation von partialen Versetzungsschleifen in der Kontaktzone zwischen Sensorspitze und Probenoberfläche beschrieben.

Abstract

Owing to their microstructure within the nm-range nanocrystalline materials exhibit properties which to a great extent are governed by their fraction of grain-boundary phases. For a long time the experimental results obtained on nanocrystalline materials were convoluted with properties such as porosity. As a consequence, the characterization of nanocrystalline materials has been to some extent limited to computer simulation. With the development of new processing techniques such as the pulsed electrolytic deposition almost porosity-free samples can be produced. A drawback of this method is still the occurrence of a pronounced texture and macro-strain in the samples. Nevertheless, due to the pore-free material with a mass density near the theoretical mass density, measuring the intrinsic properties of nanocrystalline materials has become possible. The Atomic Force Acoustic Microscopy is an appropriate technique to investigate the elasticity and the elastic-plastic transition of nanocrystalline metals. This method combines the high resolution of AFM and the sensitivity of ultrasound to elastic and anelastic properties. In this work a new contact mechanical model has been developed to obtain the elastic modulus from AFAM measurements. This model was applied to characterize the elasticity of nanocrystalline Ni-P samples with different grain sizes. The elastic-plastic transition in the same nanocrystalline Ni-P samples and in ultra-fine grained gold was observed by measuring the Q-value of the cantilever oscillations as a function of static load. The elastic-plastic transition is described as the heterogeneous nucleation of partial dislocation loops in the contact zone between tip and sample surface.

Liste der Verwendeten Abkürzungen

AFAM	Akustische Rasterkraftmikroskopie (<i>Atomic Force Acoustic Microscopy</i>)
AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
DLC	Diamant ähnlicher Kohlenstoff (<i>Diamond-Like Carbon</i>)
EBSD	Rückgestreute Elektronbeugung (<i>Electron Back-Scatter Diffraction</i>)
FMM	Kraftmodulationsmikroskopie (<i>Force Modulation Microscopy</i>)
HREM	Hochauflösende Rasterelektronmikroskopie
kfz	kubisch flächenzentriert
MEMS	Mikroelektromechanisches System (<i>micro-electromechanical system</i>)
nc	<i>nanocrystalline</i>
nk	nanokristallin
PED	gepulste Elektroabscheidung (<i>Pulsed Electrodeposition</i>)
pk	polykristallin
TEM	Transmissionselektronmikroskopie
UAFM	Ultraschall-Rasterkraftmikroskopie (<i>Ultrasonic Atomic Force Microscopy</i>)
ufg	ultrafeinkörnig (<i>ultra-fine grained</i>)
XRD	Röntgendiffraktometrie (<i>X-Ray Diffractometry</i>)

A. Einleitung

Nanokristalline nk-Werkstoffe zeichnen sich durch eine charakteristische Mikrostrukturabmessung im nm-Bereich (aus Konvention wird die obere Schranke dieses Bereichs auf 100 nm gesetzt). Mit abnehmender charakteristischer Abmessung einer polykristallinen Struktur nimmt der Anteil an Korn- bzw. Phasengrenzen zu, so dass sich für einen nk-Werkstoff mit einer Korngröße von 5 nm 49 % der Atome in den Grenzflächenphasen befinden. Aus dieser Tatsache wurden von nanokristallinen Werkstoffen schon seit ihrer Entdeckung besondere Eigenschaften erwartet, wie z.B. Korrosionsbeständigkeit und einstellbare mechanische Eigenschaften durch Kontrolle der Korngröße. Weiter wurde erwartet, die Domänenstruktur von ferromagnetischen oder –elektrischen Werkstoffe durch die genaue Einstellung der Korngröße ebenfalls kontrollieren zu können. Die experimentellen Untersuchungen dieser Werkstoffklasse mussten sich den Herstellungsverfahren anpassen. In der Tat wurden anfängliche Untersuchungen der Eigenschaften von nk-Werkstoffen durch Porosität oder ausgeprägte Textur beeinflusst, wenn nicht verfälscht. Heutzutage stellen die Kondensation unter Schutzgas („inert gas condensation“) mit einschließender Kompaktierung [A.1, A.2] und die gepulste elektrolytische Abscheidung [A.3] zwei wesentliche Verfahren dar.

Eine weitere Hürde zur Untersuchung von nk-Werkstoffen, im Besonderen metallischen, stellt ihre thermisch instabile Mikrostruktur dar. Es wurde in der Literatur ausgiebig über das Kornwachstum von nk-Metallen bei oder nahe an der Raumtemperatur berichtet [A.4, A.5]. Eine Alternative ist, chemische Elemente zu zulegiere, die zur Steigerung der Korngrenzenträgheit führen sollen. Pd wird z.B. mit Si zulegiert, mit einer empfindlichen Wirkung auf die Mikrostrukturstabilität. Wirkungsvoller erweist sich aber die gepulste elektrolytische Abscheidung von Ni-P bzw. Ni-W Legierungen auf die Mikrostrukturstabilität [A.6, A.7] (siehe Kapitel E).

Mit wachsendem Interesse an dieser Werkstoffklasse entstand das Bedürfnis nach hoch auflösenden Prüfverfahren. Dem folgte die Entwicklung von Nanoindentern, die eine hoch aufgelöste Aufnahme von Kraft-Wegkurven zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften ermöglichen und von den verschiedenen Rasterkraftmikroskopiemoden zur Untersuchung der Topographie und Oberflächeneigenschaften. An besonderer Bedeutung gewinnen die dynamischen Moden der Rasterkraftmikroskopie, wie die akustische Rasterkraftmikroskopie (*atomic force acoustic microscopy*, AFAM) [A.8] und die Ultraschallkraftmikroskopie (*ultrasonic atomic force microscopy*, UAFM) [A.9]. Diese vereinen eine hohe Empfindlichkeit auf Elastizität mit einer Auflösung, die vom Kontaktradius a zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche bedingt wird, der einige nm bis einige 10 nm beträgt. Diese Verfahren gehören zur Kategorie der Nahfeldmikroskope, d.h. eine Sonde mit Abmessungen im nm-Bereich rastert ein Wellenfeld ab. Das Auflösungsvermögen hängt nicht von der Wellenlänge sondern von den Abmessungen der Sensorspitze ab. In dieser Arbeit wird zur Erweiterung des Anwendungsfeldes von AFAM beigetragen.

AFAM wurde von Rabe et al. entwickelt und zunächst zur Ermittlung der elastischen Eigenschaften angewandt [A.10], indem der AFM-Sensor im Kontakt mit der Probe durch sich in der Probe ausbreitende longitudinale Ultraschallwellen in Biegeresonanz versetzt wird. Mit der Anregung von Torsionsresonanzschwingungen des AFM-Federbalkens durch transversale Einschallung der Probe konnte der Anwendungsbereich auf die Untersuchung von Reibungseigenschaften erweitert werden [A.11].

In dieser Arbeit wurde eine Erweiterung der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften durch die Erzeugung von Versetzungen in nanokristallinen Ni-P Legierungen, im Besonderen des elastisch-plastischen Übergang, durchgeführt. Die homogene Versetzungsnukleation wurde bereits in Einkristallen und polykristallinen Metallen mittels Nanoindentierung untersucht [A.12, A.13]. Jedoch konnte kein ähnlicher Effekt in nk-Materialien beobachtet werden [A.14], obwohl eine heterogene Nukleation von partialen Versetzungsschleifen an den Korngrenzen aus Computersimulationen zu erwarten ist [A.15, A.16]. Diese Rechnungen beschreiben keinen Gleichgewichtszustand, so dass ein direkter Vergleich mit Experimenten nicht immer möglich ist. Im Gegensatz dazu werden mittels AFAM die quasi-statische Eigenschaften untersucht. Deshalb wurde aus der Elastizitätstheorie des Kontaktes und der Versetzungen eine Beschreibung der Nukleation von Versetzungen in der Kontaktzone zwischen AFM-Sensorspitze und Probe erarbeitet. Weiter wurden die zu erwartenden Effekte auf die AFAM-Messgrößen Kontaktsteifigkeit k^* und -dämpfung Q^{-1} abgeschätzt. Parallel wurde an der Kalibrierung der elastischen Eigenschaften durch Verfeinerung des kontaktmechanischen Modells gearbeitet. Hierbei wurde aus Beobachtungen, dass sich die Größe der AFM-Spitze während des Kalibrierungsprozesses ändert, eine Verallgemeinerung für den Ausdruck der Kontaktsteifigkeit als Funktion der Kraft vorgeschlagen und angewandt. Diese erlaubt Spitzegeometrieänderungen und -abweichungen von den zwei bisher angewandten Geometrien (kugelförmige Spitze und Zylinder) zu berücksichtigen.

Die experimentelle Umsetzung erfolgte an einem AFM (D3000, Veeco) [A.17], an dem ein externer Aufbau angeschlossen ist (siehe Kapitel B.). Hierbei wird das Sensor durch einen von einem Signalgenerator gesteuerten Ultraschall-Prüfkopf mit $f = 2 - 5$ MHz in Resonanz angeregt. Mittels des optischen Detektorsystems des AFMs werden dann die Sensorschwingungen detektiert. Dies erlaubt, das Signal mit einem Lock-in Verstärker nach Amplitude und Phase nachzuweisen. Weitere experimentelle Untersuchungen erfolgten mittels Röntgenbeugung und Elektronenrückstreuung nach Wärmebehandlung bei 200°C bis zu 150 Minuten. So konnten zuerst die Mikrostruktur von nanokristallinen Ni-P Legierungen untersucht werden, eine Variation der Korngröße erzielt werden und dann mit AFAM der Indentationsmodul und Q^{-1} bestimmt werden.

Referenzliste

- [A.1] C.G. Granqvist and R.A. Buhrman, *J. Appl. Phys.* **47**, (1976) 2200
- [A.2] H. Gleiter, *Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures*, Eds. N. Hansen, A. Horsewell, T. Lefferes, and H. Liloholt, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, (1981) 15
- [A.3] H. Natter, M. Schmelzer, and R. Hempelmann, *J. Mater. Res* **13**, (1998) 1186
- [A.4] V.Y. Gertsman and R. Birringer, *Scr. Metall. Mater.* **30**, (1994) 577
- [A.5] U. Klement, U. Erb, A.M. El-Sherik, and K.T. Aust, *Mater. Sci. Eng. A* **203**, (1995) 177
- [A.6] B. Färber, E. Cadel, A. Menand, G. Schmitz, and R. Kirchenheim, *Acta Mater.* **48**, (2000) 789
- [A.7] P. Choi, T. Al-Kassab, F. Gärtner, H. Kreye, and R. Kirchenheim, *Mater. Sci. Eng. A* **353**, (2000) 74
- [A.8] U. Rabe, K. Janser, and W. Arnold, *Rev. Sci. Instr.* **67**, (1996) 3281
- [A.9] K. Yamanaka, A. Noguchi, T. Tsuji, T. Koike, and T. Goto, *Surface and Interface Analysis* **27**, (1999) 600
- [A.10] U. Rabe, S. Amelio, M. Kopycinska, S. Hirsekorn, M. Kempf, M. Göken, and W. Arnold, *Surface and Interface Analysis* **33**, (2002) 65
- [A.11] M. Reinstädler, U. Rabe, A. Goldade, B. Bhushan, and W. Arnold, *Trib. Int.* **38**, (2005) 533
- [A.12] T.A. Michalske and J.E. Houston, *Acta Mater.* **46**, (1998) 391
- [A.13] S.G. Corcoran, R.J. Colton, E.T. Lilleodden, and W.W. Gerberich, *Phys. Rev. B* **55**, (1997) 16057
- [A.14] B. Yang and H. Vehoff, *Mater. Sci. Eng. A* **400 – 401**, (2005) 467
- [A.15] V. Yamakov, D. Wolf, M. Salazar, S.R. Phillpot, and H. Gleiter, *Acta Mater.* **49**, (2001) 2713
- [A.16] A.G. Froseth, P.M. Derlet, and H. Van Swygenhoven, *Acta Mater.* **52**, (2004) 5863
- [A.17] www.veeco.com

B. Nanokristalline nk-Werkstoffe und ihre Eigenschaften bei Raumtemperatur und kleiner Dehngeschwindigkeit

Nanokristalline nk-Werkstoffe sind polykristalline pk-Werkstoffe, deren charakteristische Mikrostrukturlänge im Nanometerbereich liegt und aus Konvention kleiner als 100 nm ist. Je nach Dimensionalität können nk-Werkstoffe in verschiedenen Kategorien unterteilt werden (siehe Abb. B.1) [B.1]:

- Kristalline nano-Partikel (0-dimensional)
- Material aus modulierten Schichten mit Dicke < 100 nm (1-dimensional)
- Schichten mit nanoskaligen Körnern (2-dimensional)
- Equiachsiale nanokristalline Strukturen (3-dimensional)

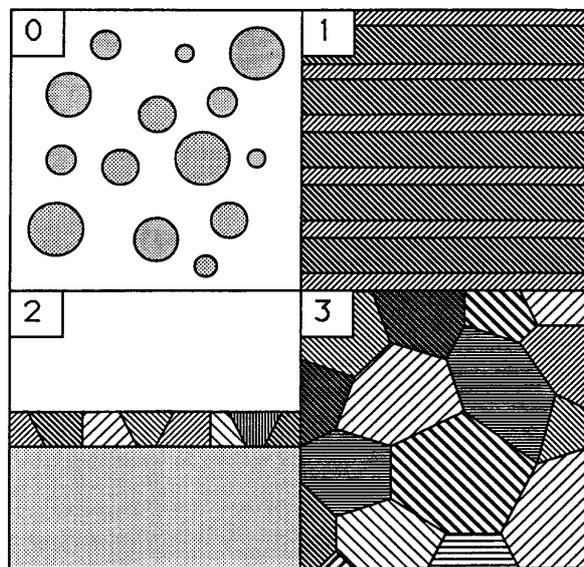


Abbildung B.1: Unterteilung von nanokristallinen Werkstoffen nach ihrer Dimensionalität nach Siegel [B.1]: 0) Nanopartikel (0-dimensional); 1) Material aus modulierten Schichten mit Dicke < 100 nm (eindimensional); 2) Schicht mit nanoskaligen Körnern (zweidimensional); 3) Equiachsiale nanokristalline Struktur (dreidimensional).

Nach Gleiter [B.2, B.3] fungiert neben der Dimensionalität der betrachteten Nanostruktur auch die Heterogenität der chemischen Zusammensetzung als Parameter zur Klassifizierung von nk-Werkstoffen (siehe Abb. B.2). In seine Unterteilung werden drei verschiedene Kristallitformen berücksichtigt:

- Dünne Schichten (1-dimensional)
- Stengelförmige Kristallite (2-dimensional)
- Equiachsiale Kristallite (3-dimensional)

Je nach chemischer Zusammensetzung der Kristallite werden alle drei Hauptgruppen in vier Untergruppen klassifiziert. Die Erste fasst nk-Werkstoffe zusammen, deren Kristallite und Grenzflächen die gleiche chemische Zusammensetzung besitzen. In der zweiten Untergruppe werden nk-Werkstoffe berücksichtigt, die aus Kristalliten unterschiedlicher chemischer Zusammensetzungen aufgebaut sind. Wenn sich die chemische Zusammensetzung der Kristallite von der der Grenzflächen unterscheidet, erhält man die dritte Untergruppe. Dies geschieht z.B., wenn eine Atomsorte dazu tendiert, zu Korngrenzen zu diffundieren. Als der letzten Un-

tergruppe zugehörig gelten nk-Werkstoffe, die aus in eine Matrix verschiedener chemischer Zusammensetzung und Struktur eingebetteten nanokristallinen Partikeln bestehen. Ein Beispiel dafür sei die Feinverteilung von nk-Körnern in teildevitrifizierten metallischen Gläsern. Da im Rahmen dieser Arbeit fast ausschließlich equiachsiale nk-Strukturen untersucht wurden, im Besonderen nk-Ni-P Legierungen mit Korngrößen zwischen ca. 14 und 78 nm, werden im Weiteren ausschließlich solche nk-Werkstoffe berücksichtigt, die der 1. und 3. Untergruppen der 3. Hauptgruppe angehören, gemäß der Einteilung von Gleiter.

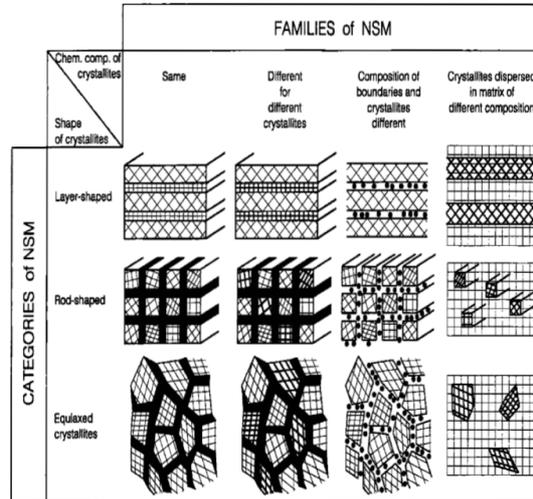


Abbildung B.2: Klassifizierung von nanokristallinen Werkstoffen im Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung und der Dimensionalität der Kristallite, nach Gleiter [B.2].

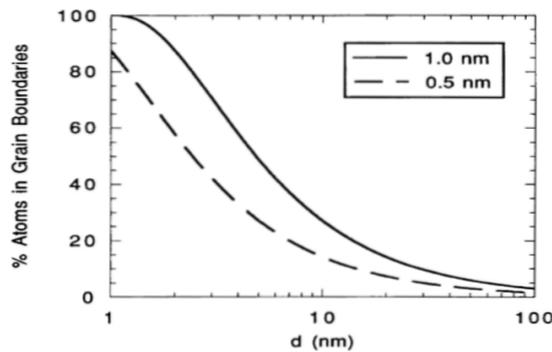


Abbildung B.3: Prozentanteil an Korngrenzenatomen in nanokristallinen Festkörpern als Funktion der Korngröße. Hierbei wird die Korngrenzenbreite gleich 0,5 nm bzw. 1 nm angenommen [B.4].

Die Eigenschaften von nk-Werkstoffen beruhen auf ihrem großen Anteil an Korngrenzen im Vergleich zu konventionellen pk-Werkstoffen. Es befinden sich in nk-Werkstoffen je nach Korngröße und Korngrenzenbreite bis zu 49 % der Atome in den Grenzflächen [B.4], siehe Abbildung B.3. Von daher wurde von diesen grenzflächenbestimmten Materialien erwartet, dass sie von konventionellen pk-Werkstoffen mit groben Körnern abweichende physikalische und mechanische Eigenschaften besitzen [B.5]. Zum Beispiel wurden für nk-Cu ein höherer elektrischer Widerstand und eine stärkere Abhängigkeit desselben von der Temperatur berichtet [B.6]. Weiter wurde der Einsatz von Kriechen und Superplastizität in nk-Metallen bei niedrigeren Temperaturen beobachtet, als in konventionellen pk-Metallen gleicher chemischer Zusammensetzung. Diese Beobachtungen werfen einige Fragen zu den Mechanismen auf, die an der Deformation von nk-Materialien beteiligt sind. Es wurde z.B. ursprünglich von nk-Metallen erwartet, dass sie gemäß der Hall-Petch Beziehung höhere Festigkeit und Härte besitzen, als pk-Metalle. Im Experiment beobachtet man aber einen Abfall der Festigkeit und der Härte für nk-Metalle mit einer Korngröße kleiner als ca. 20 nm [B.7]. Dieses Ergebnis kann nur im Rahmen der Deformationsmechanismen unter Berücksichtigung der Rolle der

Grenzflächen aufgeklärt werden. In dieser Absicht wurde die Struktur von nk-Werkstoffen und ihren Grenzflächen intensiv untersucht, z.B. mit Röntgen-Diffraktometrie (XRD), hochauflösender Elektronenmikroskopie (HREM) und nicht zuletzt mit atomistischen Computersimulationen.

B.I. Struktureigenschaften von nk-Werkstoffen

Nanokristalline Werkstoffe können in 1. Näherung als biphasige Werkstoffe betrachtet werden, in denen Kristallite im nm-Bereich in eine Matrix aus Korngrenzen eingebettet sind. In den früheren Untersuchungen von nk-Werkstoffen wurden zwei unvereinbare Sichten zur Natur und Struktur der Korngrenzen aufgestellt. T. Haubold et al. [B.8] schlugen eine gasartige Unordnung in den Grenzflächen vor, während nach experimentellen Untersuchungen die Struktur von Korngrenzen in nk-Werkstoffen ähnlich der in konventionellen pk-Werkstoffen gefunden wurde [B.9]. Aus darauf durchgeführten Untersuchungen, im Besonderen mittels Röntgenbeugung und HREM an verschiedenartig hergestellten nk-Werkstoffen wurde argumentiert, dass die Korngrenzenstruktur je nach beteiligten Atomsorten, Kristallstrukturen und Fehlorientierung zwischen angrenzenden Körnern unterschiedlich ist [B.10]. Da es schwierig ist, Experimente mit subnanometer Auflösung durchzuführen, wurden zur Untersuchung der Korngrenzenstruktur in nk-Werkstoffen atomistische Computersimulationen durchgeführt. Aus solchen Untersuchungen [B.11, B.12] konnte gezeigt werden, dass Korngrenzen eine Nahordnung aufweisen, deren Struktur zwischen der von Grenzflächen in pk-Werkstoffen und der eines Gases ist. Weiter wurde aus den Arbeiten von D. Chen [B.11] festgestellt, dass eine beträchtliche Fehlorientierung zwischen den entlang einer gemeinsamen Korngrenze gebundenen Kristallgittern existiert. Dies wurde auf eine sehr kleine Translation einzelner Körner zurückgeführt. Diese Fehlorientierung vergrößert nicht nur den atomaren Abstand im Vergleich zum perfekten Gitter. Sie erzeugt weiter ein Verzerrungsfeld, das bis in die Kristallite hinein reicht. Unter seine Wirkung werden die Kristallatome von den Korngrenzen angezogen, mit dem Ergebnis, dass das Kristallgitter ausgedehnt wird. Die Ausdehnung des Kristallgitters wurde experimentell mittels XRD in verschiedenen nk-Werkstoffen festgestellt, ob metallisch oder keramisch [B.13]. Weiterhin stellten T.G. Nieh et al. [B.14] mittels Positronnannihilation zwei Arten von freien Volumina in Korngrenzen von nk-Werkstoffen fest, nämlich einzelne Leerstellen und Leerstellencluster. Diese Ergebnisse bestätigen die Simulationen von D. Chen, dass durch solche Leerstellen und -cluster ein Verzerrungsfeld erzeugt wird, so dass sich das Gitter ausdehnt [B.15]. Aus diesen Struktureigenschaften, wie hohem Anteil an hochenergetischen Grenzflächenphasen und mechanischer struktureller Verzerrung, besitzen nk-Werkstoffe eine hohe Überschussenergie, die sie sowohl thermodynamisch als auch mechanisch instabil macht. Bevor Alternativen zur Stabilisierung von nk-Strukturen diskutiert werden, wird die Mikrostruktur von nk-Werkstoffen unter Temperatureinfluss beschrieben. Diese äußert sich im Wesentlichen im Kornwachstum.

B.II. Kornwachstum in nk-Werkstoffen unter Einfluss von Temperatur

Nanokristalline Werkstoffe neigen sehr stark dazu, ihre Überschussenergie durch Kornwachstum zu mindern. Diese ist in guter Näherung proportional zum Volumenanteil an Grenzflächenphasen, so dass die Überschussenergie von nk-Werkstoffen die von pk-Werkstoffen bei Weitem übertrifft. In pk-Werkstoffen ist das Kornwachstum durch Korngrenzenmigration gesteuert. Nach Hilbert [B.16] neigen die gekrümmten Korngrenzen dazu, sich gegen ihr Krümmungszentrum zu bewegen. Betrachtet man eine normale Verteilung von Korngrößen, wird dieses durch Korngrenzenkrümmung gesteuertes Wachstum zwar zu höheren Werten ver-

schoben, sie bleibt jedoch in ihrer Form erhalten. Dieser Prozess kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{A}{R} \Rightarrow \bar{R}^2(t) - \bar{R}^2(0) = 2At \quad (\text{B.1})$$

wo $\bar{R}(t)$ der mittlere Krümmungsradius zum Zeitpunkt t ist und A ist eine werkstoffabhängige Konstante, die die Beweglichkeit der Korngrenzen beschreibt. Weiter gilt:

$$A = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{B.2})$$

wo A_0 eine temperaturunabhängige Konstante ist, E_a ist eine Aktivierungsenergie, k_B ist die Boltzmannsche Konstante und T ist die absolute Temperatur.

In nk-Werkstoffen wurde von Gunther et al. berichtet [B.17], dass anormales Kornwachstum in kompaktiertem nk-Pd und Cu aus Kondensation unter Schutzgas schon bei Raumtemperatur stattfindet. Ähnliche Beobachtungen wurden von Gerstmann und Birringer an nk-Cu gemacht [B.18]. Für gepulst elektroabgeschiedenes nk-Ni wurde ein solches Wachstum ab $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ von S.C. Metha et al. beobachtet [B.19]. Das anormale Kornwachstum wurde als ein Nukleationswachstumsprozess beschrieben [B.20 - B.23]. Dies beruht auf der Beobachtung, dass die Kristallite in reinen nk-Werkstoffen immer in einer stochastischen Art zu wachsen anfangen. Einige Nanokristallite übernehmen die Rolle eines Nukleationszentrums und wachsen auf Kosten der Nachbarn. Mit der Zeit vergrößern sich diese Körner, während sich gleichzeitig neue Nukleationszentren bilden und damit anfangen in der gleichen Art und Weise zu wachsen [B.24]. Um die Mechanismen des Kornwachstums in nk-kfz Metallen besser zu verstehen, wurden rechenintensive Computersimulationen durchgeführt [B.25 - B.27].

Mittels atomistischer Computersimulation von Nk-Pd mit einer schmalen Ausgangskorngrößenverteilung wurden von Halsam et al. eine Reduktion der Körneranzahl von 25 auf 11 und vor allem eine Verbreiterung der Korngrößenverteilung nach Wärmebehandlung (siehe Abb. B.4). Dies wurde im Sinne eines anormalen Kornwachstums diskutiert. Die Zwischenschritte dieser Simulation zeigen die Beteiligung sowohl von Korngrenzenmigration als auch von Kornrotation mit folgender Koaleszenz von Körnern (siehe Abb. B.5). Dies deutet auf die Rolle der Fehlorientierung zwischen Körnern als treibende Kraft, zunächst die Umwandlung von Grosswinkelkorngrenzen zu Kleinwinkelkorngrenzen und weiter zur Koaleszenz von Subkörnern [B.25]. Die Arbeiten von Halsam et al. und Moldovan et al. [B.25 - B.27] zeigten weiter, dass beide Mechanismen eng miteinander gekoppelt sind. In der Tat scheint Rotation erst einzusetzen, wenn Körner durch Migration der Korngrenzen zusammenschrumpfen. Erst dann haben sie die notwendige Mobilität.

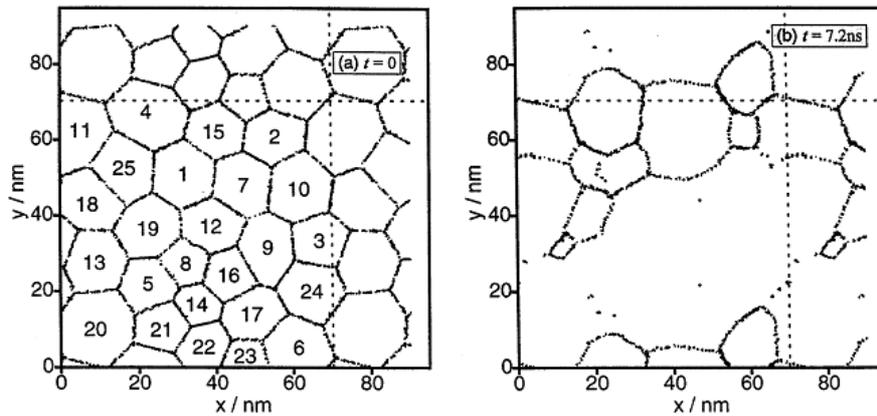


Abbildung B.4: Untersuchung des Kornwachstums in nk-Werkstoffen mittels molekulardynamischer Rechnungen [B.25]; a) Die 25 Körner der ursprünglichen Mikrostruktur mit einer mittleren Korngröße von ~ 15 nm sind von den Atomen klar abgegrenzt, die nicht die maximale Koordinationszahl haben; b) Gemäß Simulation bei $t = 7,2$ ns und $T = 1400$ K, was ca. 1,4 Millionen Zeitschritten entspricht, ergibt sich Kornwachstum, so dass zum Schluss nur 11 Körner übrig geblieben sind.

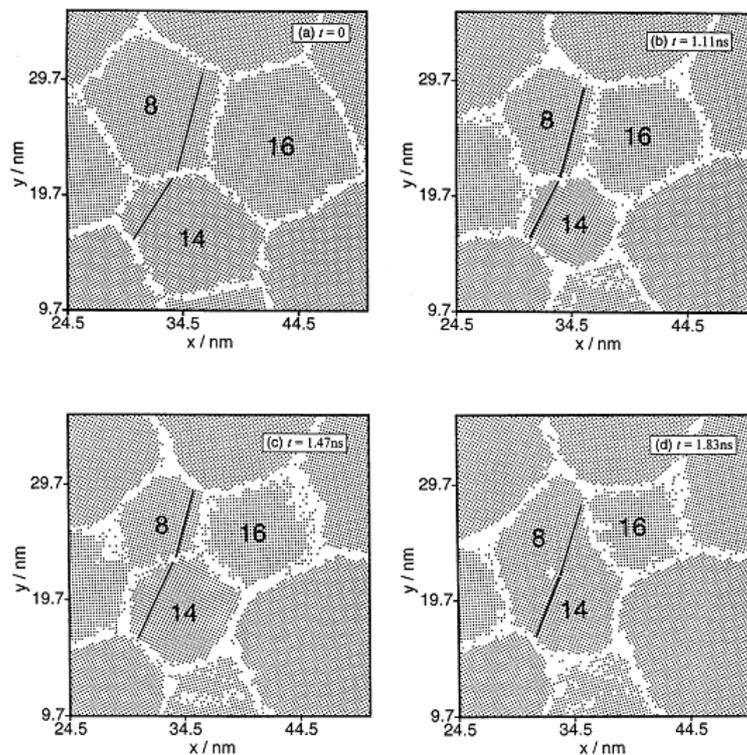


Abbildung B.5: Graphische Darstellung des Mechanismus der Kornrotation und folgender Koaleszenz während des Kornwachstums vom Korninneren aus betrachtet [B.25]. Die durchgezogenen Linien zeigen die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen: a) Ausgangskonfiguration. Der Winkel zwischen den zwei durchgezogenen Linien ist $\theta = 18^\circ$; b) nach $t = 1,11$ ns ist $\theta = 11^\circ$; c) nach $t = 1,47$ ns ist $\theta = 9^\circ$; d) nach $t = 1,83$ ns ist $\theta = 4^\circ$. Es ist zu sehen, dass die Flächen der Körner 8 und 16 abgenommen haben und dass das Korn 14 erst an Fläche verlor und später wieder wuchs. Dies weist darauf hin, dass Kornrotation mit nachfolgender Koaleszenz eng mit Kornwachstum durch Korngrenzenmigration einhergeht.

In Anbetracht der hohen Unstabilität von nk-Metallen haben sich mehrere Forschergruppen mit dem Einfluss von Legierungs- bzw. Lösungselementen auf die Stabilisierung von Nanostrukturen beschäftigt. Es wurde z.B. festgestellt, dass mit zunehmender Konzentration an P in nk-Ni das Wachstum zu höheren Temperaturen verschoben wurde ($T = 523$ K für $C_P = 3,6$ at %) [B.28 - B.32]. Es wurde weiter berichtet, dass Zulegieren von 18 at % W zu nk-Ni

das Wachstum bis $T = 873$ K hinauszögert. Zur Erklärung dieser Einflüsse sei Folgendes genannt:

- Verankerung von Korngrenzen an Ausscheidungen (Ni_3P im Fall von nk-Ni-P Legierungen)
- Korngrenzendiffusion von P in nk-Ni-P, wo P die Korngrenzenenergie mindern soll und so das Wachstum verhindert [B.33]
- Niedrige Mobilität vom Lösungselement, wie im Fall nk-Ni-W [B.34].

Zur einheitlichen Erklärung der Rolle von Lösungselementen in nk-Materialien bedarf es weiterer Untersuchungen. Wie im Kapitel F berichtet wurde das Kornwachstum einer nk-Ni-P Legierung nach Wärmebehandlung bei 200 °C mittels Röntgen- und rückgestreute Elektronbeugung (XRD und EBSD) und des Phasen-Kontrasts der dynamischen Rasterkraftmikroskopie (*AFM-tapping Mode*) untersucht. Gleichzeitig konnte auch Information über die Mikrostruktur gewonnen werden, wie Gitterparameter, Mikroverzerrung und Textur.

B.III. Elastische und anelastische Eigenschaften von nanokristallinen Werkstoffen

Aus den Mikrostrukturuntersuchungen in nk-Werkstoffen und ihren Ergebnissen (siehe Abschnitt B.I) kann erwartet werden, dass nk-Werkstoffe niedrigere Elastizitätskonstanten aufweisen als konventionelle pk-Werkstoffe. Die experimentelle Verifizierung wurde in den frühen Jahren dadurch erschwert, dass Herstellungstechniken für nk-Werkstoffe noch keine porenfreie Probe lieferten. Als Pioniertechniken für die Herstellung von nk-Werkstoffen seien an dieser Stelle sowohl die Kondensation unter Schutzgas mit folgender Kompaktierung von Nanopulver als auch die Herstellung von Nanopulver mittels Zermahlens ebenfalls mit folgender Kompaktierung genannt. Zum Beispiel berichteten Nieman et al. und Gleiter [B.35, B.36] über eine Senkung des Elastizitätsmoduls in aus kompaktierten Pulvern hergestellten nk-Werkstoffen, die hauptsächlich der Anwesenheit von Porosität zugeschrieben wurde.

Erst mit der Entwicklung neuer Herstellungsverfahren, wie der gepulsten Elektroabscheidung, konnten porenfreie Proben hergestellt werden, die weiter die Untersuchung des Einflusses von Grenzflächenphasen auf die elastischen Eigenschaften von nk-Werkstoffen erlauben. Shen et al. [B.37] haben z.B. eine Erniedrigung der elastischen Eigenschaften von nk-Werkstoffen mit Nanoindentierung für Korngrößen unter 20 nm gemessen. Ähnlich berichteten Zhou et al. [B.38] eine Absenkung des E-Moduls in einer nk-Ni-P Legierung für Korngrößen unter 30 nm. Diese Absenkung wurde in jedem Fall dem steigenden Volumenanteil an Grenzflächenphasen (wie z.B. Korngrenzen, Tripelpunkte) zugeschrieben. Weiter konnten unter Einwendung von Mischungsgesetzen für Kompositwerkstoffe Elastizitätsmodule für Grenzflächenphasen abgeschätzt werden. Weiter wurden diese Arbeiten von Computersimulationen bestätigt [B.39, B.40], wo die Mikrostruktur von nk-Werkstoffen als Kompositwerkstoffe angenommen wurde. In solchen Untersuchungen wird angenommen, dass die kristalline Phase dieselben Eigenschaften besitzt wie der Einkristall gleicher chemischer Zusammensetzung. Diese Annahme berücksichtigt jedoch nicht die im Abschnitt B.II dargestellten Beobachtungen, dass die kristalline Phase in nk-Werkstoffen ausgedehnt ist [B.14].

Weitere Arbeiten haben sich mit der Anelastizität von nk-Werkstoffen beschäftigt [B.41, B.42]. Im Hz-Bereich wurde eine temperatur- als auch verzerrungsabhängige innere Reibung festgestellt. Im MHz-Bereich wurde ein dispersives Verhalten festgestellt, das aber weder von der Temperatur noch von der Verzerrung abhängig ist. Weiter fanden Lang et al.,

dass die Ultraschallabsorption in nk-Metallen eine lineare Frequenzabhängigkeit aufwies, die im Hinblick auf Transportprozesse zurückgeführt werden kann. Diese Phänomene wurden den Korngrenzen zugeschrieben und im Besonderen Relaxation-, Diffusion-, und Gleitvorgängen von Korngrenzen.

B.IV. Mechanische Eigenschaften von nk-Werkstoffen bei Raumtemperatur

Zwei wichtige Größen zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens eines Werkstoffes sind seine Festigkeit σ_y und seine Härte H . Konventionelle pk-Metalle weisen eine Erhöhung dieser Parameter mit Korngrößenreduzierung gemäß der Hall-Petch Beziehung auf:

$$\sigma_y = \sigma_0 + cd^{-1/2} \quad (\text{B.3})$$

wo σ_0 die kritische Spannung zur Versetzungsgleitung, c die Hall-Petch Konstante und d die Korngröße ist. Die Steigung von $\sigma_y(d^{-1/2})$ ist c und ist ein Maß für den von Korngrenzen ausgeübten Widerstand gegen das Übertragen der Versetzungsgleitung von einem Korn ins Andere. Das Analogon bezüglich der Härte ist:

$$H = H_0 + c' d^{-1/2} \quad (\text{B.4})$$

wo H_0 und c' werkstoffabhängige Konstante sind. In pk-Metallen mit Korngrößen im Mikrometerbereich wird das Hall-Petch Verhalten auf die Rolle von Korngrenzen als Versetzungshindernisse zurückgeführt. Zur Übertragung des Versetzungsgleitens ist daher eine kritische Schubspannung erforderlich, die die Festigkeit darstellt. Unterhalb dieser Spannung stauen sich die Versetzungen an Korngrenzen, d.h. bilden Versetzungsanhäufungen.

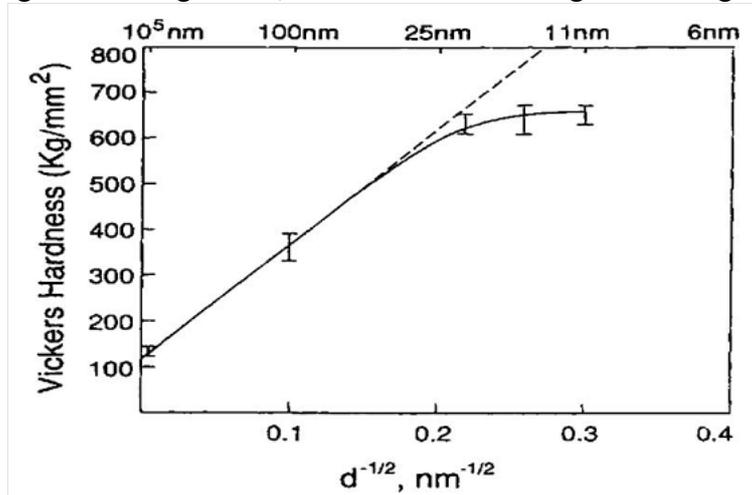


Abbildung B.6: Hall-Petch Verlauf der Härte als Funktion der Korngröße, gemessen an elektroabgeschiedenem nk-Ni [B.46]. Die gestrichelte Linie stellt das konventionelle Hall-Petch Verhalten dar. Ab 25 nm beobachtet man eine Abweichung von diesem Verhalten. Mit weiterer Abnahme der Korngröße nimmt die Härte nicht mehr zu sondern, bildet ein Plateau.

Es wurde in nk-Metallen festgestellt, dass die Hall-Petch Beziehung zunächst immer noch gültig ist aber dass die Steigung von $\sigma_y(d^{-1/2})$ als Funktion der inversen Korngröße kleiner ist als in konventionellen pk-Metallen [B.43 - B.46]. Erst bei einer Reduzierung der Korngröße unter ca. 20 nm wird eine inverse Hall-Petch Beziehung beobachtet [B.47 - B.51]. Es scheint jedoch, dass in nk-Metallen der Verlauf von $\sigma_y(d^{-1/2})$ vom Herstellungsverfahren ab-

hängt, so dass sich die Frage stellt, ob die inverse Hall-Petch Beziehung eine Folge von Porosität oder anderen Defekten ist, oder ob sie wirklich ein intrinsischer Effekt von nk-Metallen ist. Im Fall von porenfreiem und defektenfreiem elektroabgeschiedenem nk-Ni beobachteten El-Scherik et al. so wie andere Gruppen zwar auch eine Abweichung von der Hall-Petch Beziehung für die Härte, jedoch in Form eines Plateaus, nachdem die Korngröße unterhalb 25 nm reduziert wurde [B.46] (siehe Abb. B.6).

Aus diesen Beobachtungen scheint es, dass Versetzungsmechanismen die plastische Deformation unter einer gewissen Korngröße nicht mehr allein steuern. In der Tat können sich Versetzungen unter einer kritischen Korngröße nicht mehr gemäß dem Frank-Read Modells multiplizieren, da das Ausmaß einer Frank-Read-Quelle den des Kornes nicht übertreffen kann (siehe Abschnitt B.IV.1). Eine der ersten Erklärungsversuche für die Abweichung vom Hall-Petch Verhalten in nk-Metallen wurde von Hahn et al. vorgeschlagen [B.52]. Die Autoren schrieben die anormale bzw. inverse Hall-Petch Beziehung der Korngleitung zu. Nach ihrem Modell bedarf es zur mesoskopischen Korngleitung der Überwindung einer kritischen Eigenscherspannung, die selbst vom Verhältnis der Korngröße zum Korngrenzenbreite abhängt. Auf diese Weise definieren sie eine kritische Korngröße, unter welcher die Eigenscherspannung null wird, so dass Korngrenzengleitung einsetzen kann. Analog kann der Verlauf der Härte im Korngleitungsbereich folgendermaßen beschrieben werden:

$$H = H_0 - \psi d^{-1/2} \quad (\text{B.5})$$

wo ψ die Steigung von $H(d^{1/2})$ ist. Andere erklärten die negative Steigung der Festigkeit bzw. Härte als Funktion von $d^{1/2}$ als Zeichen von Kriechen, und erklärten dies mit dem erhöhten Diffusionskoeffizient in nk-Werkstoffen als Folge der zahlreichen Grenzflächen. In der Tat konnte das Kriechen in einigen nk-Metallen schon bei Temperaturen $T \ll 0,8 T_m$ beobachtet werden, wo T_m die Schmelztemperatur ist. Da weiter die experimentellen Untersuchungen der Plastizitätsmechanismen in nk-Werkstoffen durch extrinsische Parameter (Porosität, Defekten und chemische Verunreinigungen) gestört bzw. verfälscht werden, haben sich zahlreiche Forschungsgruppen mit der Untersuchung der Deformationsmechanismen als Funktion der Korngrößen mittels atomistischer Computersimulation beschäftigt. Dabei wurden fast ausschließlich kfz nk-Metallen (Ni, Cu, Pd, Al) berücksichtigt. Diese Untersuchungen halfen den Übergang von versetzungs- zu korngrenzengesteuerter plastischer Deformation zu verstehen [B.53 - B.56]. Weiter konnten diese Ergebnisse mit Experimenten aus TEM-Untersuchungen verglichen und diskutiert werden [B.57, B.58].

B.IV.1 Versetzungsaktivität in nk-Metallen

Wie oben erwähnt, wird die plastische Deformation in konventionellen pk-Metallen durch kontinuierliche Multiplikation von Versetzungen an Frank-Readschen Quellen und Versetzungsgleiten durch den Kristall gesteuert. Dabei kann die Größe einer Frank-Readschen Quelle die des Kristalls nicht übertreffen. Gemäß Gleichung (B.6) erkennt man dann, dass die notwendige Spannung τ_p zur Aktivierung einer Frank-Readschen Quelle umgekehrt proportional zur Quellengröße bzw. zur Korngröße ist und so werden Frank-Readsche Quellen typischerweise nur für Korngröße $d > 1 \mu\text{m}$ aktiviert (für genauere Abschätzungen siehe Kapitel E).

$$\tau_p = \alpha \frac{\mu b}{l} \quad (\text{B.6})$$

wo μ der Schermodul, b der Burgersvektor, l die Länge des Versetzungssegmentes und α eine werkstoffabhängige Konstante ist, die die Natur der Versetzung beschreibt.

Versetzungen können auch an Korngrenzen nukleiert bzw. emittiert werden [B.59 - B.60]. Experimentelle Untersuchungen der plastischen Deformation von pk-Metallen zeigten, dass für kleine Korngrößen Korngrenzen die Hauptquelle für Versetzungen sind [B.61] und daher die notwendigen Versetzungsquellen zur plastischen Deformation von nk-Metallen bei niedrigen Temperaturen bereitstellen. In kfz Metallen wird die plastische Deformation durch $1/2[110]$ -Stufenversetzungen getragen. Aus energetischen Gründen spalten sich solche jedoch in zwei partiale Versetzungen mit Burgersvektor $b = 1/6[112]$ auf. Diese sind durch einen Stapelfehler gebunden [B.62]. Solch eine Struktur wird Shockley-Paar genannt und wird durch ihre Aufspaltungslänge r_{split} charakterisiert:

$$r_{split} = K \frac{b^2}{\gamma_{SF} - bm\sigma}, \text{ wo } b = a_0 / \sqrt{6} \quad (\text{B.7})$$

wo K ein Parameter ist, der von den elastischen Konstanten und dem Schmid'schen Parameter m abhängt. Weiterhin ist a_0 der Gitterparameter, γ_{SF} die Stapelfehlerenergie und σ die aufgebrauchte mechanische Spannung. Die kritische Spannung zur Nukleation einer Versetzung an einer Korngrenze kann als die kritische Scherspannung zur heterogenen Versetzungsnukleation $\tau^* = \frac{\mu}{33}$ angenommen werden [B.63]. Mit der von H. Whang et al. [B.64] abgeschätzter kritischer Scherspannung zur Nukleation einer Versetzung von einem Tripelpunkt erhält man für eine Korngröße $d = 20$ nm:

$$\tau_c = (1 - \ln 2)\mu \sqrt{\frac{b}{2d}} \approx \frac{\mu}{22} \quad (\text{B.8})$$

Somit ergibt sich für die Aufspaltungslänge $r_{split} \approx 74$ nm, falls $a_0 = 0,4$ nm, $\mu = 85$ GPa, $m = 0,38$, $K = 66$ GPa und $\gamma = 140$ mJ/m². Die Aufspaltungslänge liegt in der gleichen Größenordnung wie die Korngröße selbst und fungiert somit als limitierender Parameter für die Versetzungsgleitung in kfz nk-Metallen, da zur Erzeugung eines mobilen Shockley-Paar $d > r_{split}$ gelten muss.

Yamakov et al. [B.65] haben die plastische Deformation in nk-Al mit $20 \text{ nm} < d < 70$ nm mittels Computersimulation untersucht. Es konnte damit gezeigt werden, dass die kritische Spannung zur Versetzungsnukleation von einer Korngrenze von der Korngröße unabhängig war. Sie fanden $\tau^* = 2,3$ GPa. Jedoch mit klein werdenden Korngrößen konnte kein Shockley-Paar mehr erzeugt werden, so dass für $d = 20$ nm Stapelfehler im Innern der Körner verblieben. Interessant war außerdem, dass nach Entlastung die Versetzungen im Korninneren zu gleiten aufhörten und sogar gegen ihren Ursprung zurückglitten, um dort absorbiert zu werden. Dies deutet darauf hin, dass Versetzungen in Nanokörnern ohne mechanische Spannung nicht im Gleichgewicht existieren können. Ähnliche Computersimulation wurden von A.G. Froseth et al. durchgeführt [B.55]. Auch sie führten die Aufspaltungslänge einer Versetzung als Kriterium zur Versetzungsaktivität in nk-Al ein. Jedoch wurde dabei keine Aussage über die kritische Spannung zur heterogenen Nukleation einer Versetzung getroffen. In-situ Untersuchungen der plastischen Deformation mittels TEM deuten auch darauf hin, dass es eine kritische Korngröße d_c gibt, unter welche sich keine Versetzungsgleitung mehr ereignet. Anstatt dessen werden einzelne partiale Versetzungen gebildet, die einen Stapelfehler nach

sich ziehen. In der Tat zeigten Chen et al. [B.66], dass für $d < d_c$ die kritische Spannung zur Nukleation einer partialen Versetzung kleiner ist als die zur Nukleation einer Perfekten. Dabei hängt d_c vom betrachteten Werkstoff und seiner zugehörigen Stapelfehlerenergie ab. Außerdem konnte die von Yamakov et al. beobachtete Reversibilität der versetzungsgesteuerten plastischen Deformation in nk-Metallen durch Budrovic et al. [B.67] experimentell verifiziert werden. In ihrer Arbeit haben Budrovic et al. nk-Ni mittels Zugversuch und unter gleichzeitiger Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen untersucht. Bei Belastung wurde wie erwartet eine Zunahme der Halbwertsbreite der Röntgenreflexen beobachtet, die durch der Zunahme der Versetzungsdichte bedingt war. Interessanterweise nahm die Halbwertsbreite der Röntgenreflexe wieder ab, als die Probe entlastet wurde. Dieser Effekt wurde im Sinne der Reversibilität der versetzungsgesteuerten plastischen Deformation in nk-Metallen erklärt.

Eine Möglichkeit, die kritische Spannung zur heterogenen Versetzungsnukleation in nk-Metallen zu ermitteln, stellen Untersuchungen mittels Nanoindentierung mit geringer Indentierungstiefe. Nanoindentierung wurde zur experimentellen Untersuchungen der versetzungsgesteuerten plastischen Verformung in pk- und ultrafeinkörnigen ufk-Metallen angewendet [siehe z.B. B.68 - B.70]. Jedoch ist diese Technik nur für einkristalline und pk-Metalle mit einer minimalen Korngröße von einigen 100 nm beschränkt, um die Versetzungsnukleationsmechanismen in einzelnen Körnern zu untersuchen. Dies liegt daran, dass gewöhnliche Nanoindenterspitzen einen Radius R von mehreren 100 nm besitzen, so dass der geprüfte Bereich sich über einen halbkugelförmiges Volumen V vom Radius r erstreckt, das größer als nk-Körner ist:

$$r = \frac{h}{\tan\theta} \quad (\text{B.9})$$

wo h die Eindrucktiefe und θ der Winkel zwischen der Indenter- und Probenoberfläche (siehe Abb. B.7) ist. Weiter ist h eine Funktion der Auflagekraft P und des Spitzenradius R [B.71]. Mit $h = 50 \text{ nm}$ und $\theta = 24,65^\circ$ als übliche Größen für Nanoindentationsexperimente mit einer Berkovitz-Spitze erhält man $r = 110 \text{ nm}$, was größer ist als die Korngröße für nk-Werkstoffe ist.

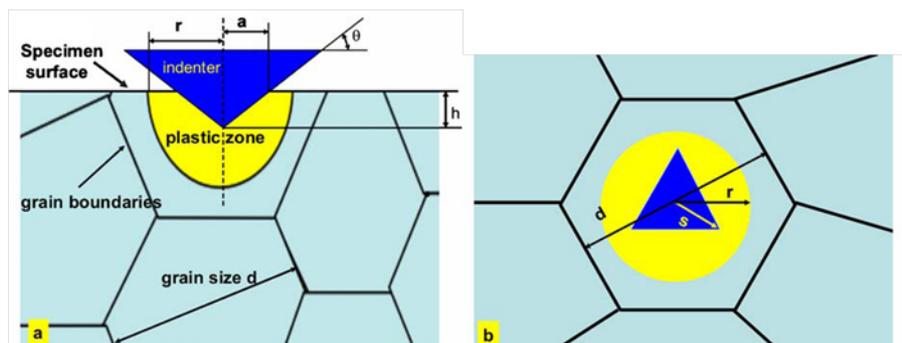


Abbildung B.7: Schematische Darstellung eines mittels Nanoindentierung in der Mitte eines Körners aufgebracht Eindrucks. Die Größe der plastischen Zone wird als eine Halbkugel mit dem Radius r angenommen. Hier ist d die Korngröße, a der Kontaktradius, s die Größe des Eindrucks, h die Eindrucktiefe, und θ der Winkel zwischen Indenteroberfläche und Probenoberfläche [B.70]; a) Seitenansicht; b) Aufsicht.

In den Kapiteln E und H wird beschrieben, wie ein akustisches Rasterkraftmikroskop zur Nanoindentierung mit einer Auflösung von ca. 10 nm benutzt werden kann. Hierbei wird das akustische Signal des AFAMs als Funktion der Auflagekraft aufgenommen. Es zeigt sich, dass dieses Signal empfindlich auf den elastisch-plastischen Übergang ist.

B.IV.2 Korngrenzengesteuerte plastische Deformation in nk-Werkstoffen

Es wurde durch Computersimulation gezeigt, dass für $d < d_c$ die plastische Deformation von Korngrenzenmechanismen getragen wird. Parallel ergibt sich aus diesen Simulation eine Festigkeitsabnahme der untersuchten nk-Werkstoffe mit kleiner werdenden Körnern. Jedoch werden je nach Simulation verschiedene Mechanismen als Ursache für diese Abnahme der Festigkeit vorgeschlagen. Die experimentell beobachtete Abnahme der Festigkeit von nk-Metallen mit kleiner werdenden Körnern wurde erst von Schiotz et al. und dann von Swygenoven et al. durch Visualisierung von Computersimulation bei niedriger Temperatur Korngrenzengleitung und -rotation zugeschrieben [B.72, B.73]. Es wurde weiter vorgeschlagen, dass kfz-nk-Metalle mit Korngröße von $d \sim 10$ nm außer durch spannungsinduzierte Korngrenzengleitung auch gemäß dem Coble-Kriechmechanismus bei niedriger Temperatur deformieren und dass dies das beobachtete inverse Hall-Petch Verhalten für $d < d_c$ erklären könnte. Diese Vermutung konnte durch Computersimulation von Yamakov et al. an nk-Pd verifiziert werden [B.74]. Somit scheint der inverse Hall-Petch Effekt, eine Folge von Korngrenzendiffusionskriechen zu sein, dessen Geschwindigkeit mit kleinwerdender Korngröße gemäß d^3 abnimmt.

Referenzliste

- [B.1] R.W. Siegel, *Nanostruct. Mater.* **4**, (1994) 121
- [B.2] H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.* **6**, (1995) 3
- [B.3] H. Gleiter, *Acta Mater.* **48**, (2000) 1
- [B.4] R.W. Siegel, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **20**, (1991) 559
- [B.5] H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* **33**, (1989) 223
- [B.6] Y.K. Huang, A.A. Menovsky, and F.R. de Boer, *Nanostruct. Mater.* **2**, (1993) 505
- [B.7] S.C. Tjuong and H. Chen, *Mat. Sci. Eng. R* **45**, (2004) 1
- [B.8] T. Haubold, R. Birringer, B. Lengeler, and H. Gleiter, *Phys. Lett. A* **135**, (1989) 461
- [B.9] M.R. Fitzsimmons, J.A. Eastman, M. Müller-Stach, and G. Wallner, *Phys. Rev. B* **44**, (1991) 2452
- [B.10] S. Ranganathan, R. Divakar, and V.S. Raghunathan, *Scripta Mater.* **44**, (2001) 1169
- [B.11] D. Chen, *Comput. Mat. Sci.* **3**, (1995) 327
- [B.12] S.R. Phillpot, D. Wolf, and H. Gleiter, *Scripta Metall. Mater.* **33**, (1995) 1245
- [B.13] K. Lu and Y.H. Zhao, *Nanostruct. Mater.* **12**, (1999) 559
- [B.14] T.G. Nieh and J. Wadsworth, *Scripta Metall. Mater.* **25**, (1999) 955
- [B.15] W. Qin, Z.H. Chen, P.Y. Huang, and Z.H. Zuhang, *J. All. Comp.* **292**, (1999) 230
- [B.16] M. Hilbert, *Acta Metall.* **13**, (1965) 227
- [B.17] B. Gunther, A. Kumpmann, and H.D. Kunze, *Scripta Metall. Mater.* **27**, (1992) 833
- [B.18] V.Y. Gertsman and R. Birringer, *Scripta Metall. Mater.* **30**, (1994) 577
- [B.19] S.C. Metha, D.A. Smith, and U. Erb, *Mat. Sci. Eng. A* **204**, (1995) 227
- [B.20] L.C. Chen, S. Spaepen, J.L. Robertson, S.C. Moss, and K. Hiraga, *J. Mat. Res.* **5**, (1990) 1871
- [B.21] K. Lu, W.D. Wei, and J.T. Wang, *J. Appl. Phys.* **69**, (1991) 7345
- [B.22] R.S. Averbach, H.J. Höfler, H. Hahn, and J.C. Logas, *Nanostruct. Mater.* **1**, (1992) 173
- [B.23] U. Klement, U. Erb, and K.T. Aust, *Nanostruct. Mater.* **6**, (1995) 581
- [B.24] N. Wang, Z. Wang, K.T. Aust, and U. Erb, *Acta Mater.* **45**, (1997) 1655
- [B.25] A.J. Halsam, S.R. Phillpot, D. Wolf, D. Moldovan, and H. Gleiter, *Mat. Sci. Eng. A* **318**, (2001) 293
- [B.26] A.J. Halsam, D. Moldovan, S.R. Phillpot, D. Wolf, and H. Gleiter, *Comput. Mat. Sci.* **23**, (2002) 15
- [B.27] D. Moldovan, D. Wolf, S.R. Phillpot, and A.J. Halsam, *Acta Mater.* **50**, (2002) 3397
- [B.28] S.C. Metha, D.A. Smith, and U. Erb, *Mat. Sci. Eng. A* **204**, (1995) 227
- [B.29] K. Boylan, D. Ostrander, U. Erb, G. Palumbo, and K.T. Aust, *Scripta Metall. Mater.* **25**, (1991) 2711
- [B.30] D. Osmola, P. Nolan, U. Erb, G. Palumbo, and K.T. Aust, *Phys. Status Solidi (a)* **131**, (1992) 569
- [B.31] B. Färber, E. Cadel, A. Menand, G. Schmitz, and R. Kirchheim, *Acta Mater.* **48**, (2000) 789
- [B.32] T. Hentschel, D. Isheim, R. Kirchheim, F. Müller, and H. Kreye, *Acta Mater.* **48**, (2000) 933
- [B.33] R. Kirchheim, *Acta Mater.* **50**, (2002) 413
- [B.34] P. Choi, T. Al-Kassab, F. Gärtner, H. Kreye, and R. Kirchheim, *Mat. Sci. Eng. A* **353**, (2002) 74
- [B.35] G.W. Nieman, J.R. Wertmann, and R.W. Siegel, *J. Mat. Res.* **6**, (1991) 1012
- [B.36] H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* **33**, (1989) 223
- [B.37] T.D. Shen, C.C. Koch, T.Y. Tsui, and G.M. Pharr, *J. Mat. Res.* **10**, (1995) 2292
- [B.38] Y. Zhou, U. Erb, K.T. Aust, and G. Palumbo, *Scripta Mater.* **48**, (2003) 825
- [B.39] A. Latapie and D. Farkas, *Scripta Mater.* **48**, (2003) 611

- [B.40] G.F. Wang, X.Q. Feng, S.W. Yu, and C.W. Nan, *Mat. Sci. Eng. A* **363**, (2003) 1
- [B.41] H. Tanimoto, S. Sakai, and H. Mitsubayashi, *Mat. Sci. Eng. A* **370**, (2004) 135
- [B.42] M.J. Lang, M. Duarte-Dominguez, R. Birringer, R. Hempelmann, H. Natter, and W. Arnold, *NanoStruct. Mater.* **12**, (1999) 811
- [B.43] G.W. Nieman, J.R. Weertman, and R.W. Siegel, *Scripta Metall.* **23**, (1989) 2013
- [B.44] G.W. Nieman, J.R. Weertman, and R.W. Siegel, *J. Mat. Res.* **6**, (1991) 1012
- [B.45] H.J. Hoffer and R.S. Averbach, *Scripta Metall. Mater.* **24**, (1990) 2407
- [B.46] A.M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, and K.T. Aust, *Scripta Metall. Mater.* **27**, (1992) 1185
- [B.47] R.W. Siegel and G.E. Fougere, *Nanostruct. Mater.* **6**, (1995) 205
- [B.48] A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, and H. Gleiter, *Scripta Metall.* **23**, (1989) 1679
- [B.49] K. Lu, W.D. Wei, and J.T. Wang, *Scripta Metall. Mater.* **24** (1990) 2319
- [B.50] G.E. Fougere, J.R. Weertman, R.W. Siegel, and S. Kim, *Scripta Metall. Mater.* **26**, (1992) 1879
- [B.51] D.A. Konstantinidis and E.C. Aifantis, *Nanostruct. Mater.* **10**, (1998) 1111
- [B.52] H. Hahn, P. Mondal, and K.A. Padmanabhan, *Nanostruct. Mater.* **9**, (1997) 603
- [B.53] D. Wolf, V. Yamakov, S.R. Phillpot, A. Mukherjee, and H. Gleiter, *Acta Mater.* **53**, (2005) 1
- [B.54] V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, and H. Gleiter, *Acta Mater.* **50**, (2002) 5005
- [B.55] A.G. Forseth, P.M. Derlet, and H. Van Swygenhoven, *Acta Mater.* **52**, (2004) 5863
- [B.56] V. Yamakov, D. Wolf, M. Salazar, S.R. Phillpot, and H. Gleiter, *Acta Mater.* **49**, (2001) 2713
- [B.57] Y.T. Zhu and T.G. Langdon, *Mat. Sci. Eng. A* **409**, (2005) 234
- [B.58] X.Z. Liao, F. Zhou, J. Lavernia, S.G. Srinivasan, M.I. Baskes, D.W. He, and Y.T. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **83**, (2003) 632
- [B.59] N.F. Mott, *J. Inst. Met.* **72**, (1946) 367
- [B.60] J.P. Hirth, *Metal. Trans.* **3**, (1972) 3047
- [B.61] J.C.M. Li and Y.T. Chou, *Metal. Trans.* **1**, (1970) 1145
- [B.62] J.P. Hirth and L. Lothe, *Theory of Dislocations* (2nd Ed.), Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1982)
- [B.63] D. Hull and D.J. Bacon, *Introduction to Dislocations* (4th Ed.), Elsevier Butterworth-Heinemann (2001)
- [B.64] H. Whang and W. Yang, *Int. J. Plast.* **21**, (2005) 2053
- [B.65] V. Yamakov, D. Wolf, M. Salazar, S.R. Phillpot, and H. Gleiter, *Acta. Mater.* **49**, (2001) 2713
- [B.66] M. Chen, E. Ma, K.J. Hemker, H. Sheng, Y. Wang, and X. Cheng, *Science* **300**, (2003) 1275
- [B.67] Z. Budrovic, H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet, S. Van Petegem, and B. Schmitt, *Science* **304**, (2004) 273
- [B.68] S.G. Corcoran, R.J. Colton, E.T. Lilleodden, and W.W. Gerberich, *Phys. Rev. B* **55**, (1997) 16057
- [B.69] T.A. Michalske and J.E. Houston, *Acta Mater.* **46**, (1998) 391
- [B.70] B. Yang and H. Vehoff, *Acta Mater.* **55**, (2007) 849
- [B.71] W.D. Nix and H.J. Gao, *J. Mech. Phys. Solids* **46**, (1998) 411
- [B.72] J. Schiotz, F.D. Di Tolla, and K. Jakobsem, *Nature* **391**, (1998) 561
- [B.73] H. Van Swygenhoven and A. Caro, *Appl. Phys. Lett.* **71**, (1997) 1652
- [B.74] V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, and H. Gleiter, *Acta Mater.* **50**, (2002) 61

C. Rasterkraftmikroskopie und akustische Rasterkraftmikroskopie

Mit der Entwicklung von mikroelektromechanischen Systemen (MEMS) und der Herstellung von Werkstoffen mit Mikrostrukturen im nm-Bereich ist die experimentelle Ermittlung von physikalischen und mechanischen Eigenschaften mit hoher räumlicher Auflösung äußerst wichtig geworden. Zu diesem Zweck sind verschiedene Techniken entwickelt worden, die auf der Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*, AFM) basieren. AFM [C.1] erlaubt in erster Linie die Topographie zu messen, indem sich die Spitze am Ende eines Federbalkens mit Abmessungen im Mikrobereich die zu untersuchende Oberfläche mit konstanter Auflagekraft $P = k_c d$ rastert, wo k_c die Federkonstante des AFM-Sensors und d seine Auslenkung ist. Die Auslenkung wird dabei mittels eines Vierquadrantenphotodetektors gemessen (siehe Abbildung C.1).

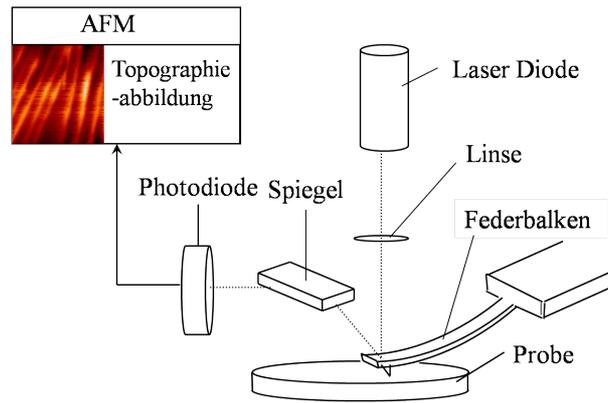


Abbildung C.1: Aufbau eines AFM. Die Sensorspitze befindet sich in Kontakt oder nahe der Probenoberfläche. Durch die Wirkung der Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche wird der AFM-Federbalken ausgelenkt. Die Auslenkung des Sensors und ihre Änderungen werden mit einem Vierquadrantenphotodetektor gemessen. Eine Rückkopplerschleife kompensiert diese Änderung, indem der Sensor weg bzw. hin zur Probe bewegt wird, um die Auflagekraft konstant zu halten. Die Änderung entspricht der Topographie der Probenoberfläche.

Bei Änderung der Topographie ändert sich die Auslenkung des Sensors. Um jedoch die Kraft konstant zu halten, wird von einer Rückkopplerschleife Gebrauch gemacht, die der Sensor in z-Richtung bewegt, und so die Auslenkung konstant hält. Der Weg in z-Richtung, der m Sensor gefahren wird, kann digitalisiert werden und wird als Topographiesignal dargestellt. Die laterale Auflösung des Verfahrens ist durch den Kontaktradius a gegeben. Unter Annahme, dass die Kontaktkräfte elastisch sind, gilt nach der Hertz'schen Theorie:

$$a = 3 \sqrt[3]{\frac{3R_{eq}P}{4E^*}} \quad (C.1)$$

wo R_{eq} ein äquivalenter Radius ist und $E^* = \left(\frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_t^2}{E_t} \right)^{-1}$ ist der reduzierte Elastizitätsmodul, $E_{s,t}$ sind der Elastizitätsmodulen der Probe bzw. der Spitze und $\nu_{s,t}$ sind die Poisson Zahlen der Probe bzw. der Spitze. Aus Gleichung (C.1) erkennt man, dass die Auflösung von den elastischen Eigenschaften der Probe und der Auflagekraft abhängt. Weiter gilt:

$$R_{eq} = \left(\frac{1}{R_t} + \frac{1}{R_s} \right)^{-1} \quad (C.2)$$

wo R_t der Spitzenradius ist und R_s ist der Krümmungsradius der Probenoberfläche. Wird eine glatte Probenoberfläche betrachtet vereinfacht sich Gleichung (C.2) zu $R_{eq} = R_t$, da $R_s = \infty$.

Als alternatives Messverfahren zur Messung der Topographie von weichen Oberflächen wurde der AFM-*tapping mode* entwickelt [C.2]. Hierbei wird der AFM-Sensor in seiner freien Biegeresonanz durch ein piezoelektrisches Element an seiner Basis angeregt und in die Nähe der Probenoberfläche gebracht, so dass ein periodischer Impakt entsteht. Abhängig von der Topographie ändert sich die Schwingungsamplitude. Unter Anwendung einer Rückkopplerschleife kann die Schwingungsamplitude konstant gehalten werden, indem der Topographie entsprechend der AFM-Sensor hin oder weg von der Probeoberfläche gefahren wird. Bei kleiner Schwingungsamplitude und schwachem Impakt erfahren Spitze und Probe im *tapping mode* keinen Verschleiß. Aus demselben Grund weist der *tapping mode* eine höhere laterale Auflösung auf, als der Kontaktmode bei gleichem Spitzenradius R .

Es sind verschiedene Methoden zur Messung der Elastizität entwickelt worden, wie *force modulation microscopy* (FMM) [C.3], *atomic force acoustic microscopy* (AFAM) [C.4], und *ultrasonic atomic force microscopy* (UAFM) [C.5]. Diese beruhen auf dem Schwingungsverhalten eines AFM-Sensors und auf seiner Empfindlichkeit auf die elastischen Kontakteigenschaften zwischen Sensorspitze und Probenoberfläche. AFAM und UAFM sind Kontaktresonanzspektroskopietechniken, deren laterale Auflösung ebenfalls durch den Kontaktradius a gegeben ist.

C.I. Akustische Rasterkraftmikroskopie

Mit der akustischen Rasterkraftmikroskopie (AFAM, *Atomic Force Acoustic Microscopy*) wird die Empfindlichkeit von Ultraschall auf elastische Eigenschaften mit der hohen Auflösung eines AFM kombiniert. Wie in Abbildung C.2 gezeigt werden longitudinale Ultraschallwellen von einem piezoelektrischen Prüfkopf in die Probe injiziert. Dies führt zu vertikalen periodischen Auslenkungen an der zu untersuchenden Oberfläche. Diese Auslenkungen koppeln durch die kontaktierende Spitze an den AFM-Sensor und regen ihn zu Biegeschwingungen an. Die hochfrequenten Sensorschwingungen werden mit demselben Vierquadrantenphotodetektor detektiert, wie für Topographiemessungen. Da in Resonanz gearbeitet wird, erhöht sich der Signal-Rausch Abstand entsprechend.

Für AFAM-Messungen werden typischerweise Sensoren aus geätzten Silizium Einkristallen benutzt (Typ ncl, Nanosensors, Erlangen, Deutschland). Aus dem Ätzprozess ergeben sich ein trapezförmiger Querschnitt sowie ein dreieckiges Ende und eine pyramidenförmige Spitze. Typische Angaben zu den Abmessungen eines solchen Sensors sind $(L + L') = 220 \mu\text{m}$, $w = 38 \mu\text{m}$, $t = 6,8 \mu\text{m}$ (siehe Abb. C.3). Da für diese Sensoren $L \gg w$ gilt, können sie in gute Näherung für ihr Schwingungsverhalten als Federbalken behandelt werden. Ihre Feder-

konstante ist $k_c = \frac{Ewt^3}{4(L+L')^3} \approx 40 \text{ N/m}$ [C.6], wo $(L + L')$ die Länge ist, w ist die mittlere Breite und t ist die Dicke.

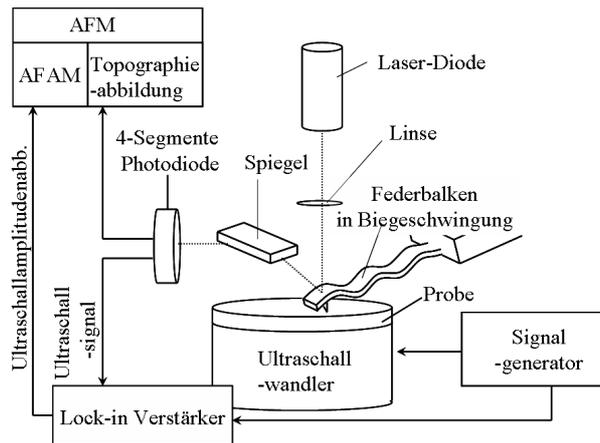


Abbildung C.2: Experimenteller AFAM-Aufbau. Ein mit einem Sinussignal angeregter Ultraschallwandler induziert vertikale und periodische Auslenkung an der oberen Probenoberfläche. Über die Spitze-Probe Wechselwirkungen werden diese Auslenkungen in den Federbalken eingekoppelt, so dass dieser zu Biegeschwingungen angeregt wird. Die Federbalkenschwingungen werden mit dem Vierquadrantenphotodetektor detektiert, wobei das hochfrequente Schwingungssignal mittels eines *Lock-in* Verstärkers gemessen wird. Das Ausgangssignal wird dann als akustisches Bild aufgetragen.

Um die Verschleißeigenschaften der Sensorspitze zu verbessern, werden z.B. polykristalline Diamantbeschichtungen von den Herstellern angeboten (Typ dt-nclr, Nanosensors, Deutschland). Außer der guten Verschleißbeständigkeit weisen solche beschichteten Spitzen einen erhöhten Indentationsmodul als Siliziumspitzen auf. Trotz ihrem Radius von $R \approx 100$ nm, liefern solche Spitzen aufgrund ihrer Nanorauigkeit von $R_q \approx 10$ nm eine gleichwertige Auflösung auf glatten Oberflächen wie unbeschichtete Siliziumspitzen (siehe Abbildung C.4). Diamantbeschichtete Spitzen haben außerdem den Vorteil, dass sie bei gleicher Auflagekraft und untersuchter Probe höhere mechanische Spannungen im Kontaktvolumen der Probe erzeugen. Dieser Vorteil wurde in dieser Arbeit zur Untersuchung des elastisch-plastischen Übergangs ausgenutzt.

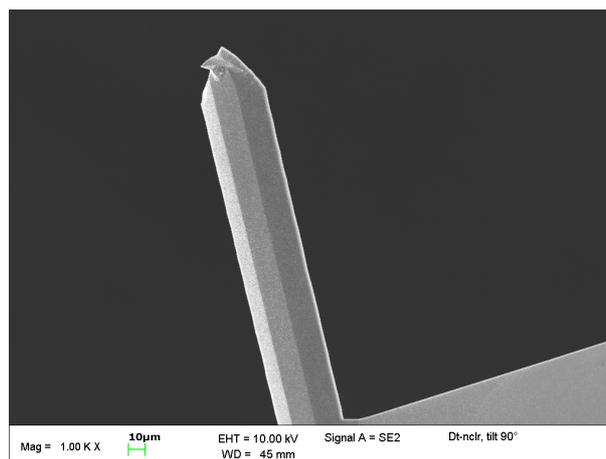


Abbildung C.3: Elektronenmikroskopische Abbildung eines AFM-Federbalkens (Typ: dt-nclr, hergestellt von Nanosensors, Erlangen, Deutschland). Die Maße des Balkens sind $L + L' = 260 \mu\text{m}$, $w = 30 \mu\text{m}$ und $t = 6,8 \mu\text{m}$. Außerdem konnte die relative Spitzenposition gemessen werden: $L / (L + L') = 0,96$.

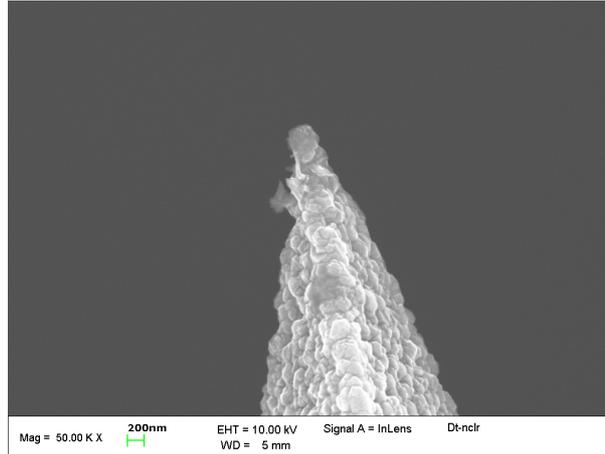


Abbildung C.4: Elektronenmikroskopische Abbildung einer Diamantbeschichteten Si-Spitze. Aus dieser Abbildung erkennt man eine Diamantkorngröße in der Größenordnung von 100 nm. Anhand dieses Bildes kann jedoch keine Aussage über die Rauheit der Diamant-Beschichtung getroffen werden.

Die freien Biegeresonanzfrequenzen von einem Federbalken sind durch seine Geometrie, elastischen Eigenschaften so wie seine Massendichte gegeben (siehe nächster Abschnitt). Weiter zeichnen sich die in Luft gemessenen freien Resonanzkurven durch Q -Werte von 200 bis 1000 aus. Wird nun der Sensor in Kontakt mit der Probenoberfläche gebracht, beobachtet man eine beträchtliche Verschiebung der Resonanz zu höheren Frequenzen, gleichzeitig wird ein Abfall vom Q -Wert auf 20 - 100 beobachtet. Diese Effekte sind auf die versteifenden und Dämpfungseigenschaften des Kontaktes zurückzuführen.

C.I.1 Schwingungsverhalten eines Federbalkens

Frei und fest eingespannte schwingende Balken werden in Lehrbüchern der technischen Mechanik behandelt [siehe z. Bp. C.7]. Die Bewegungsgleichung für freie Biegeschwingungen eines Balkens mit rechteckigem Querschnitt ist:

$$EI \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} + \eta_{air} \frac{\partial y}{\partial t} + \rho A \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0 \quad (C.3)$$

wo E der Elastizitätsmodul, I das Flächenträgheitsmoment, η_{air} eine Dämpfungskonstante, ρ die Massendichte, A die Querschnittfläche, und $y(x,t)$ die vertikale Auslenkung des Balkens ist. Die Position auf der Längsachse des Balkens ist x und die Zeit t . Die allgemeine Lösung der Gleichung (C.3) ist:

$$y(x,t) = (a_1 e^{kx} + a_2 e^{-kx} + a_3 e^{ikx} + a_4 e^{-ikx}) e^{-i\omega t} \quad (C.4)$$

wo a_i Konstanten sind. Die Wellenzahl ist k und $\omega = 2\pi f$ ist die Kreisfrequenz. Nach Ableitungen von Gleichung (C.4) nach x und t und folgendem Einsetzen in die Bewegungsgleichung erhält man folgende Dispersionsbeziehung:

$$k^4 = \frac{i\eta\omega + \rho A \omega^2}{EI} \quad (C.5)$$

Für ungedämpfte Biegeschwingungen vereinfacht sich Gleichung (C.5) zu:

$$k^4 = \frac{\rho A \omega^2}{EI} \quad (C.6)$$

Im Fall eines einseitig eingeklemmten Balkens, mit $x = L$ für sein freies Ende und $x = 0$ für seine eingeklemmte Seite, sind folgende Randbedingungen zu beachten:

$$y(0) = 0, \quad \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad (C.7)$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \Big|_{x=L} = 0, \quad \frac{\partial^3 y}{\partial x^3} \Big|_{x=L} = 0$$

Diese bedeuten, dass die Balkenauslenkung und die Steigung an der eingeklemmten Seite null sein müssen und dass das freie Balkenende weder Momente noch Scherkräfte tragen kann. Unter Berücksichtigung von Gleichungen (C.7) und trigonometrischen Identitätsregeln erhält man die charakteristische Gleichung:

$$\cos k_n L \cosh k_n L + 1 = 0 \quad (C.8)$$

Es gibt unendlich viele $k_n L$ die Gleichung (C.8) befriedigen. Weiter erhält man mit Gleichung (C.6) und $\omega = 2\pi f$:

$$f_n = \frac{(k_n L)^2}{L^2 2\pi \frac{\rho A}{EI}} \quad (C.9)$$

Wird nun die Sensorspitze in Kontakt mit der Probenoberfläche gebracht, lenkt sich der Federbalken aus und gleicht somit die Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe aus. Die Natur der Wechselwirkungskräfte hängt mit der Art der Spitze und der Probe zusammen. Die Kräfte können elektrostatisch, hydrostatisch, magnetisch, usw. sein. Zusätzlich wirken unter Umgebungsbedingungen Adhäsionskräfte, die hauptsächlich durch eine kondensierte Wasserschicht auf der Probenoberfläche hervorgerufen werden. Bei Anwendung einer diamantbeschichteten Siliziumspitze setzen sich die Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe in der Regel aus abstoßenden elastischen Kräften und anziehenden Adhäsionskräften zusammen. Letztere können vernachlässigt werden, falls genügend hohe Auflagekräfte aufgebracht werden. Weiter können die abstoßenden Kräfte für kleine Schwingungsamplituden als linear angenähert werden, so dass $P = k^* z$, wo $k^* = \frac{\partial P}{\partial z} \Big|_{z_e}$ die vertikale Kontaktsteifigkeit ist.

Als entsprechendes mechanisches Modell schlugen U. Rabe et al [C.4] das in Abbildung C.5 dargestellte Modell. In Abbildung C.5 sind die Kontaktkräfte als zwei lineare Federn für die vertikale und die laterale Kontaktsteifigkeiten k^* und k_{lat}^* dargestellt, die parallel mit Dämpfungstopfen geschaltet sind, die für die vertikale und die laterale Kontaktdämpfungen γ^* und γ_{lat}^* stehen. Aus kontaktmechanischen Überlegungen in [C.9] folgt $k_{Lat}^* \approx 0,85k^*$. Es werden für dieses Modell zwei Koordinatensysteme festgelegt: (x, y) und (x', y') . Die Amplitude wird durch $y(x)$ für den Teil des Balkens zwischen eingespanntem Ende ($x = 0$) und Spitze ($x = L$) beschrieben. Weiter beschreibt $y'(x')$ die Balkenamplitude von freiem Ende des Balkens ($x' = 0$) bis zur Spitze ($x' = L$).

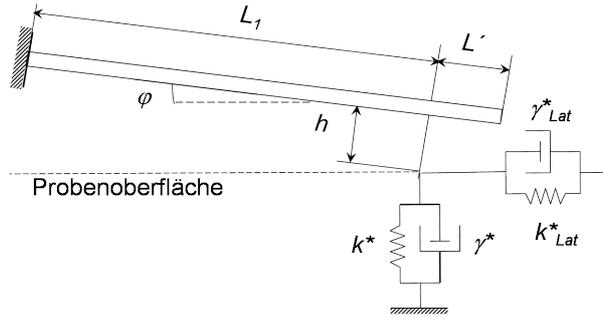


Abbildung C.5: Mechanisches Modell des AFM-Federbalkens. Der Kontakt wird hier als eine Anordnung von parallel geschalteten Federn und Dämpfungstöpfe für die vertikale und laterale Kräfte, jeweils mit den Konstanten k^* , k_{lat}^* , γ^* und γ_{lat}^* gekennzeichnet. Weitere Unbekannte sind durch die Geometrie des Balkens bedingt. Dazu zählt die unbekannte Position der Spitzenlage. Die Gesamtlänge des Balkens sei $L+L'$, wo L' der Abstand zwischen Spitze und freiem Balkenende ist. Weiter ist h die Spitzenlänge und der Winkel α_0 beschreibt die Neigung des Federbalkens.

Rabe [C.8] hat eine analytische Lösung für dieses Modell erarbeitet. Zur Berechnung der Auslenkung $y(x,t)$ des AFM-Federbalkens wird zunächst das Verhältnis $L/(L + L')$ aus den zwei ersten Kontaktresonanzfrequenzen ermittelt. An dem eingespannten Ende des Balkens müssen die Auslenkung und die Steigung des Balkens gleich null sein, während die Kräfte und die Momente am freien Ende des Balkens gleich null sind entsprechend den Randbedingungen für $y(x)$ und $y'(x')$:

$$x = 0 : \left\{ \begin{array}{l} y(x) = 0 \\ \frac{\partial y(x)}{\partial x} = 0 \end{array} \right. \quad (C.10)$$

$$x' = 0 : \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 y'(x')}{\partial x'^2} = 0 \\ \frac{\partial^3 y'(x')}{\partial x'^3} = 0 \end{array} \right.$$

Unter Verwendung der allgemeinen Lösung und ihrer Ableitungen zusammen mit den in (C.10) eingeführten Randbedingungen erhält man folgende Ausdrücke für die Teillösungen $y(x)$ und $y'(x')$:

$$y_1(x) = A_2(\cos\alpha x - \cosh\alpha x) + A_4(\sin\alpha x - \sinh\alpha x) \quad (C.11)$$

$$y'(x') = A_1(\cos\alpha x' + \cosh\alpha x') + A_3(\sin\alpha x' + \sinh\alpha x')$$

Weiter muss aus Kontinuitätsgründen Folgendes gelten:

$$x = L \text{ or } x' = L' : \left\{ \begin{array}{l} y(x) = y'(x') \\ \frac{\partial y(x)}{\partial x} = - \frac{\partial y'(x')}{\partial x'} \end{array} \right\} \quad (\text{C.12})$$

Eine weitere Randbedingung erhält man aus dem Gleichgewicht zwischen den Scherkräften aus der Balkenauslenkung und den Rückstellkräften im Kontakt. Für den Fall, wo nur vertikale Kräfte wirken, erhält man folgender Ausdruck:

$$EI \frac{\partial^3 y(x)}{\partial x^3} \Big|_{x=L} + EI \frac{\partial^3 y'(x')}{\partial x'^3} \Big|_{x'=L'} = k^* y(L,t) + \gamma^* \frac{\partial y(L,t)}{\partial t} \quad (\text{C.13})$$

Nach Umformung erhält man (siehe [C.8] für mehr Detail):

$$x = L \text{ or } x' = L' : \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 y(x)}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 y'(x')}{\partial x'^2} = a_0 - T(\alpha) \frac{\partial y(x)}{\partial x} - X(\alpha) y(x) \\ \frac{\partial^3 y(x)}{\partial x^3} + \frac{\partial^3 y'(x')}{\partial x'^3} = -b_0 + U(\alpha) y(x) + X(\alpha) \frac{\partial y(x)}{\partial x} \end{array} \right\}$$

wo $T(\alpha)$, $U(\alpha)$, $X(\alpha)$, a_0 , und b_0 folgendermaßen definiert sind:

$$\begin{aligned} T(\alpha) &= \frac{h^2}{L^3} \varphi(\alpha) \sin^2 \alpha_0 + \frac{h^2}{L^3} \varphi_{Lat}(\alpha) \cos^2 \alpha_0 \\ U(\alpha) &= \frac{1}{L^3} \varphi(\alpha) \cos^2 \alpha_0 + \frac{1}{L^3} \varphi_{Lat}(\alpha) \sin^2 \alpha_0 \\ X(\alpha) &= \frac{h}{L^3} \sin \alpha_0 \cos \alpha_0 [\varphi_{Lat}(\alpha) - \varphi(\alpha)] \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

$$a_0 = -u_0 \frac{h}{L^3} \varphi_{Lat}(\alpha) \sin \alpha_0$$

$$b_0 = u_0 \frac{1}{L^3} \varphi(\alpha) \cos \alpha_0$$

In Gleichungen (C.14) werden ϕ und ϕ_{Lat} folgendermaßen ausgedrückt:

$$\varphi(\alpha) = 3 \frac{k^*}{k_c} + i(\alpha L)^2 \frac{L \gamma^*}{\sqrt{EI \rho A}} \quad (\text{C.15})$$

$$\varphi_{Lat}(\alpha) = 3 \frac{k^*_{Lat}}{k_c} + i(\alpha L)^2 \frac{L \gamma^*_{Lat}}{\sqrt{EI \rho A}}$$

In Gleichung (C.14) ist u_0 die maximale Schwingungsamplitude an der Probenoberfläche. Somit ergibt sich an der Stelle $x' = 0$:

$$y'(0) = 2A_1$$

$$\frac{\partial y'(0)}{\partial x'} = -2\alpha A_3 \quad (\text{C.16})$$

wobei A_1 und A_3 folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$A_1 = \left\{ -\alpha^3 a_0 [(\cos \alpha L' + \cosh \alpha L') \sin \alpha L \sinh \alpha L + (\sin \alpha L' + \sinh \alpha L') (\sin \alpha L \cosh \alpha L \right.$$

$$+ \cos \alpha L \sinh \alpha L) + (\cos \alpha L' - \cosh \alpha L') (1 - \cos \alpha L \cosh \alpha L)] - \alpha^2 b_0 [(\cos \alpha L'$$

$$+ \cosh \alpha L') (\sin \alpha L \cosh \alpha L - \cos \alpha L \sinh \alpha L) + (\sin \alpha L' + \sinh \alpha L') \sin \alpha L \sinh \alpha L - (\sin \alpha L'$$

$$- \sinh \alpha L') (1 - \cos \alpha L \cosh \alpha L)] + \alpha (Xa_0 - Tb_0) (\cos \alpha L' + \cosh \alpha L') (1 - \cos \alpha L \cosh \alpha L)$$

$$+ (Xb_0 - Ua_0) (\sin \alpha L' + \sinh \alpha L') (1 - \cos \alpha L \cosh \alpha L) \} / N(\alpha)$$

$$A_3 = \left\{ \alpha^3 a_0 [(\cos \alpha L' + \cosh \alpha L') (\sin \alpha L \cosh \alpha L + \cos \alpha L \sinh \alpha L) (\sin \alpha L'$$

$$- \sinh \alpha L') \sin \alpha L \sinh \alpha L - (\sin \alpha L' - \sinh \alpha L') (1 - \cos \alpha L \cosh \alpha L)] - \alpha^2 b_0 [- (\cos \alpha L'$$

$$+ \cosh \alpha L') \sin \alpha L \sinh \alpha L + (\sin \alpha L' - \sinh \alpha L') (\sin \alpha L \cosh \alpha L - \cos \alpha L \sinh \alpha L)$$

$$+ (\cos \alpha L' - \cosh \alpha L') (1 - \cos \alpha L \cosh \alpha L)] + \alpha (Xa_0 - Tb_0) (\sin \alpha L' - \sinh \alpha L') (1 - \cos \alpha L \cosh \alpha L)$$

$$- (Xb_0 - Ua_0) (\cos \alpha L' + \cosh \alpha L') (1 - \cos \alpha L \cosh \alpha L) \} / N(\alpha)$$

$$(\text{C.17})$$

mit

$$\begin{aligned}
N(\alpha) = & 2\{-2\alpha^5[1 + \cos\alpha(L + L')\cosh\alpha(L + L')] + \alpha^4T[(\sin\alpha L' \cosh\alpha L' \\
& + \cos\alpha L' \sinh\alpha L')(1 - \cos\alpha L \cosh\alpha L) - (1 + \cos\alpha L' \cosh\alpha L')(\sin\alpha L \cosh\alpha L \\
& + \cos\alpha L \sinh\alpha L)] - 2\alpha^3X[(1 + \cos\alpha L' \cosh\alpha L')\sin\alpha L \sinh\alpha L \\
& + \sin\alpha L' \sinh\alpha L'(1 - \cos\alpha L \cosh\alpha L) + \alpha^2U[(\sin\alpha L' \cosh\alpha L' \\
& - \cos\alpha L' \sinh\alpha L')(1 - \cos\alpha L \cosh\alpha L) - (1 + \cos\alpha L' \cosh\alpha L')(\sin\alpha L \cosh\alpha L \\
& - \cos\alpha L \sinh\alpha L)] - \alpha(TU - X^2)(1 + \cos\alpha L' \cosh\alpha L')(1 - \cos\alpha L \cosh\alpha L)\}
\end{aligned}
\tag{C.18}$$

Beim Abschluss dieser Arbeit stellten Yuya et al. ein ähnliches Modell zur Beschreibung der Balkenschwingung von AFM-Sensoren im Kontakt mit einer viskoelastischen Proben [C.10]. Dieses Modell beschreibt wie in unserem Fall auch den Kontakt als eine parallele Schaltung von einer Feder und einem Dämpfungstopf, anhand deren Konstanten Yuha et al. die Speicher- und Verlustmoduln von viskoelastischen Proben bestimmen können. Dafür wird davon Gebrauch gemacht, dass Kontaktresonanzkurven eines AFM-Federbalkens Lorentzförmig sind.

C.I.2 Akustische Rasterkraftmikroskopie als Abbildungsverfahren

AFAM kann als Abbildungsverfahren betrieben werden. Dabei wird die Schwingungsamplitude des AFM-Balkens an jedem Punkt der gerasterten Oberfläche aufgenommen. In diesem Arbeitsmode wird der Federbalken bei einer festen Frequenz nah an seiner Kontaktresonanz angeregt. Bei Änderung der lokalen Elastizität verschiebt sich die Kontaktresonanzfrequenz, so dass sich bei der Arbeitsfrequenz die Schwingungsamplitude des Sensors ändert. Als Beispiel zeigt Abbildung C.6 die Topographie und das Schwingungsamplitudensignal des Federbalkens der Oberfläche einer polykristallinen Nickelprobe. In der Topographieabbildung wurden die Korngrenzen bzw. Zwillingsgrenzen durch mechanisches und elektrolytisches Polieren sichtbar, da die mechanische Abtragung bzw. die Stromdichte an den Korngrenzen stärker waren als im Korninnern. Im Gegensatz dazu ist der Kontrastunterschied zwischen den Körnern in der Schwingungsamplitudenabbildung durch die Anisotropie von Nickel bedingt. Dies wurde auch von Hurley et al. [C.11] zur Abbildung von Ni-Oberflächen ausgenutzt.

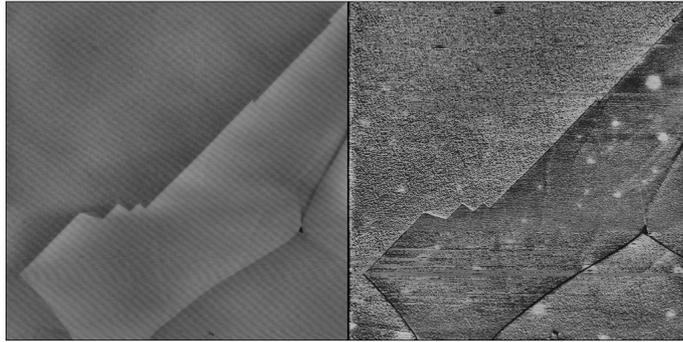


Abbildung C.6: Links: AFM Topographieabbildung von polykristallinem Nickel; Höhengkala: 20 nm. Die Körner sind wegen der mechanischen und elektrolytischen Präparation sichtbar, da mechanische Abtragung und Stromdichte stärker an den Korngrenzen als im Korninnern sind; rechts: AFAM-Aufnahme. Die Arbeitsfrequenz $f = 699$ kHz war nah an der Kontaktbiegeresonanzfrequenz des AFM-Federbalkens. In diesem Fall entsteht der Kontrast zwischen den Körnern aus der elastischen Anisotropie von Nickel. Die Bildgröße ist jeweils $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Die Abbildungen wurden mit einem Federbalken aus einkristallinem Silizium, dessen Spitze mit polykristallinem Diamant beschichtet war (Type dt-nclr Nanoworld, Erlangen, Deutschland).

C.I.3 Akustische Rasterkraftmikroskopie als quantitatives Verfahren zur Messung der Kontaktsteifigkeit k^* und -Dämpfung γ^*

Der quantitative Arbeitsmode des AFAMs besteht in der Aufnahme von Kontaktresonanzkurven bei mindestens drei verschiedenen Auflagekräften und ihrem Vergleich mit freien Resonanzkurven, wobei $\frac{f_k}{f_f}$ von $\frac{k^*}{k_c}$ abhängig ist. Dabei ist f_k die Kontaktresonanzfrequenz und f_f

die freie Resonanzfrequenz. In der Praxis werden Kontaktresonanzkurven als Funktion der Auflagekraft P bzw. der Federbalkenauslenkung aufgenommen. Nachdem der Kontakt bei einer bestimmten Auflagekraft hergestellt ist, wird die Kraft weiter erhöht und wieder zurückgefahren mit einer Wiederholungsfrequenz von ca. 0,01 Hz. An ca. 30 Punkten des Kraftzyklus werden dabei Kontaktresonanzkurven aufgenommen (siehe Abbildungen C.7, C.8). Die Aufnahme der Resonanzkurven erfolgt dabei durch Wobbeln der Frequenz über einen vorgegebenen Bereich. Die benötigte Zeit ist weniger als eine Sekunde.

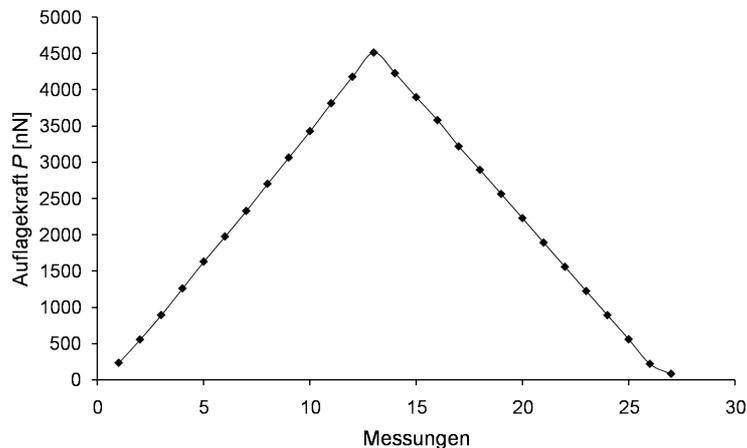


Abbildung C.7: Typischer Kraftzyklus zur kontinuierlichen AFAM-Messung. Der Kraftzyklus setzt sich aus dem Teil der abstoßenden Kräfte der AFM-Kraft-Abstandskurve zusammen. Diese Messung erfolgte auf Quarzglas mit einem Diamant beschichteten einkristallinen Si-Federbalken mit $k_c = 41$ N/m (Typ: dt-nclr, Nanosensors, Erlangen, Deutschland).

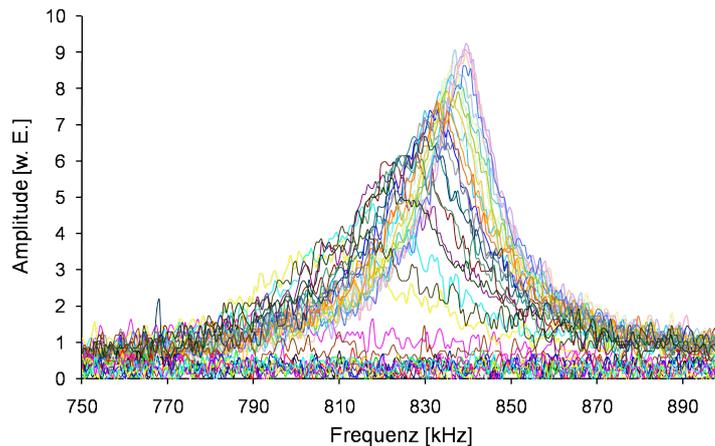


Abbildung C.8: Aufnahme von Resonanzkurven an jedem Punkt des in Abbildung C.7 gezeigten Kraftzyklus. Mit steigender Kraft beobachtet man eine Verschiebung der Kontaktresonanzfrequenz zur höheren Frequenzen und eine Zunahme der Güte. Diese Messung erfolgte auf Quarzglas mit einem Diamant beschichteten einkristallinen Si-Federbalken mit $k_c = 41 \text{ N/m}$ (Typ: dt-nclr, Nanosensors, Erlangen, Deutschland)

Zur Auswertung der Kontaktresonanzkurven wurde ein Anpassungsprogramm basierend auf dem oben vorgestellten mechanischen Modell mit *Labview* benutzt, womit nach Angabe der Balkengeometrie, der freien Resonanzfrequenz und ihrer Güte eine Reihe von Kontaktresonanzkurven nach k^* und γ^* ausgewertet wurden (siehe Abb. C.9). Zur Vollständigkeit der Geometrieangaben muss aber vorerst die Spitzenposition entlang des Balkens bestimmt werden. Dies geschieht, indem die Kontaktsteifigkeit k^* , die aus zwei Kontaktresonanzen verschiedener Biegemoden (z.B. 1. & 2. Biegemoden) ermittelt wird, als Funktion von $(L'/(L'+L))$ aufgetragen wird. Der Schnittpunkt der erhaltenen $k^*(L'/(L'+L))$ -Kurven für den 1. und den 2. Biegemoden liefert die Spitzenposition L (siehe Abb. C.10).

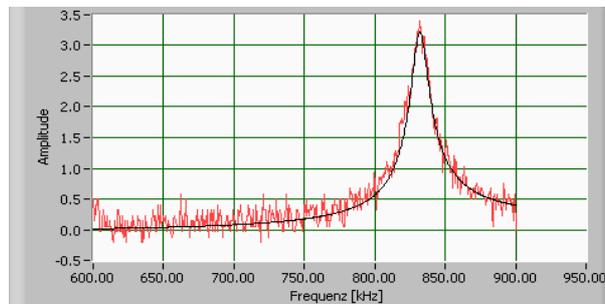


Abbildung C.9: Anpassung einer gemessenen Resonanzkurve mit einem auf dem in [C.8] beschriebenen mechanischen Modell basierenden *Labview*-Programm. Die rote Kurve zeigt eine auf Quarzglas mit $P = 4510 \text{ N/m}$ gemessene Kontaktresonanzkurve. Diese schwarze Kurve ergibt die Parameter $k^* = 1795 \text{ N/m}$ und $\gamma^* = 1,81 \times 10^{-5} \text{ Ns/m}$.

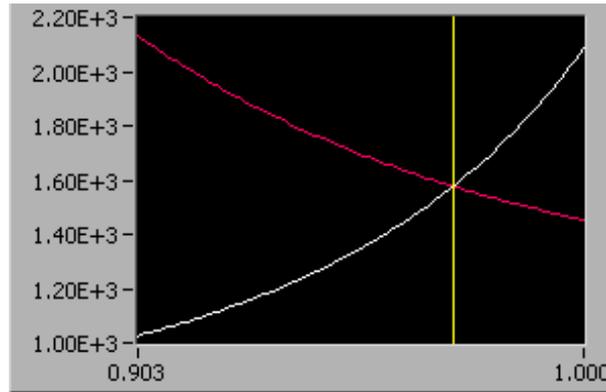


Abbildung C.10: Ermittlung der relativen Spitzenposition $L'/(L+L')$ aus dem Schnittpunkt von zwei $k^*(L'/(L+L'))$ -Kurven für die 1. und 2. Biegemoden mit einem *Labview*-Programm. Die Auswertung berücksichtigt sowohl vertikale als auch laterale Kontaktkräfte. Auf der x -Achse des Diagramms ist die Größe $L'/(L+L')$ aufgetragen und auf der y -Achse die Kontaktsteifigkeit k^* . Die weiße Kurve zeigt der zur ersten Kontaktresonanzfrequenz gehörende Kontaktsteifigkeitsverlauf. Die rote zeigt der zur zweiten Kontaktresonanzfrequenz gehörende Kontaktsteifigkeitsverlauf. Hier ist $L'/(L+L') = 0,972$ und $k^* = 1576$ N/m und basiert auf Messdaten, die auf Quarzglas mit einem steifen diamantbeschichteten einkristallinen Si-Federbalken ($k_c = 41$ N/m; Nanosensors, Erlangen, Deutschland) aufgenommen wurden. Die Frequenzen $f_{1f} = 198,29$ kHz, $f_{2f} = 1200,06$ kHz und $f_{1c} = 771,6$ KHz, $f_{2c} = 1625,6$ kHz, wo f_{if} die i -ten freien Resonanzfrequenzen und f_{ic} die i -ten Kontaktresonanzfrequenzen sind. Die zugehörigen Kontaktresonanzkurven wurden bei einer Auflagekraft $P = 4510$ nN aufgenommen.

Im nächsten Schritt werden die Ergebnisse als Funktion der Auflagekraft P dargestellt werden (siehe Abb. C.11, C.12). Dabei ist es bequemer die Größe $Q_{contact}^{-1}$ einzuführen, die ein Maß für die Energiedissipation in der Kontaktzone ist. $Q_{contact}^{-1}$ trägt zum gemessenen Q^{-1} bei, das aus Kontaktresonanzkurven gewonnen wird. Es gilt:

$$Q_{contact}^{-1} = \frac{\gamma^* \omega}{k^*} \quad (C.19)$$

wobei $\omega = 2\pi f$ die Kreisfrequenz ist. Abbildungen C.11 – 13 zeigen die Änderung der Resonanzkurven auf Quarzglas, einkristallinem Nickel und nanokristallinem Nickel als Funktion der Auflagekraft. Während der Aufnahme dieser Kurven variierte die Auflagekraft gemäß einer Kraftkurve wie in Abbildung C.7 gezeigt. Mit zunehmender Auflagekraft verschieben sich die Resonanzkurven zu höheren Frequenzen. Parallel nimmt die Halbwertbreite der Kurven ab. Abbildungen C.11 – 13 zeigen außerdem einzelne Resonanzkurven, die auf Quarzglas, einkristallinem Nickel und nanokristallinem Nickel aufgenommen wurden. Es sind auch Lorentzkurven eingetragen, die den experimentellen Resonanzkurven angepasst wurden und die im Fall von Quarzglas und einkristallinem Nickel gut übereinstimmen. Im Fall von einkristallinem Nickel ist die Übereinstimmung auch von der Auflagekraft abhängig. Dies wird auf Plastizitätsereignisse zurückgeführt (siehe Kapitel D, H, und I), die die Nichtlinearität Resonanzkurven erzeugen [C12].

Außerdem wurden die Güten, die gemäß $Q^{-1} = \Delta f/f_0$ aus den Resonanzkurven berechnet wurden, wobei f_0 die Resonanzfrequenz und die Δf die volle Breite bei der maximalen Amplitude/ $\sqrt{2}$ ist mit den Gütewerten verglichen, die mittels Gleichung (C.19) berechnet wurden, wobei γ^* aus dem oben erwähnten *Labview*-Programm für die Blattfederschwingungen gewonnen wurde (Abb. C.9), und miteinander verglichen.

Im Fall von Quarzglas (Abbildung C.11) erhält man mit $k^* = 1923$ N/m, $\gamma^* = 1,54 \times 10^{-5}$ Ns/m (*Labview*-programm) und $f = 773$ kHz $Q = 26$ aus Gleichung (C.19) und $Q = 55$ aus der Resonanzkurve ($Q^{-1} = \Delta f/f_0$). Für einkristallines Nickel (Abbildung C.12) und mit $k^* = 2494$

N/m, $\gamma^* = 1,77 \times 10^{-5}$ Ns/m (*Labview*-programm) und $f = 846$ kHz erhält man $Q = 27$ aus Gleichung (C.19) und $Q = 41$ aus der Resonanzkurve. Für nanokristallinem Nickel (Abbildung C.13) erhält man mit $k^* = 2522$ N/m, $\gamma^* = 2,6 \times 10^{-5}$ Ns/m und $f = 850$ kHz $Q = 18$ aus Gleichung (C.19) und $Q = 37$ aus der Resonanzkurve. Für alle Werte gilt, dass die Güten aus den Resonanzkurven stets größer sind im Vergleich zu den Werten aus Gleichung (C.19). Der Unterschied könnte ein Faktor zwei sein, dessen Ursache im Moment nicht bekannt ist.

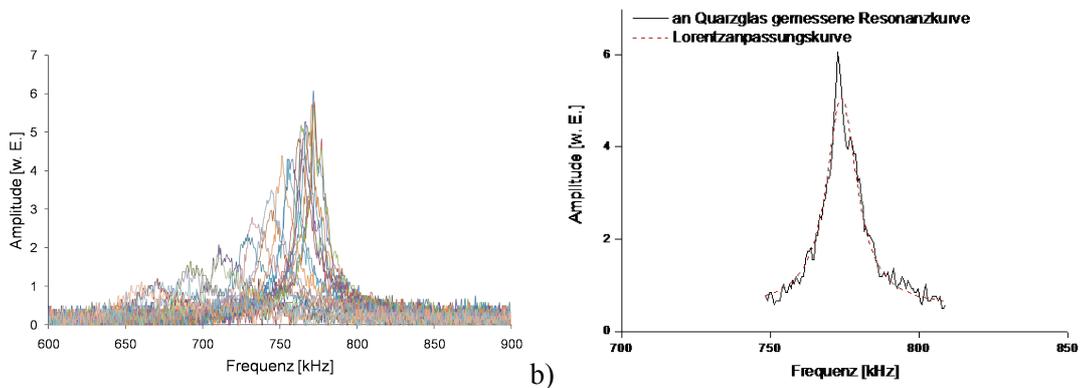


Abbildung C.11: a) Auf Quarzglas aufgenommene Kontaktresonanzkurven als Funktion der Auflagekraft, die mit einem 41 N/m steifen AFM-Federbalken (Typ: dt-nclr, Nanosensors, Erlangen) erhalten wurden; b) Anpassung von einer auf Quarzglas aufgenommenen Kontaktresonanzkurve bei $P = 4,5$ μ N mit einer Lorentzkurve. Man erkennt die gute Übereinstimmung.

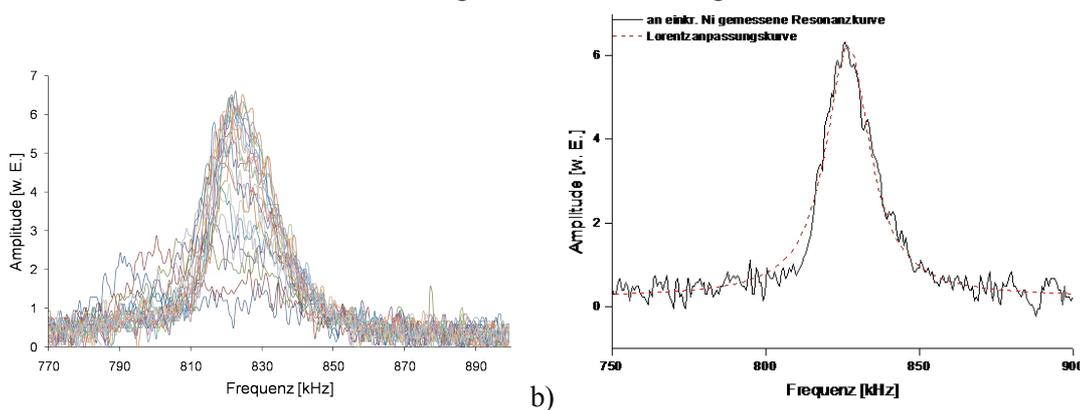


Abbildung C.12: a) Auf einkristallinem Nickel aufgenommene Kontaktresonanzkurven als Funktion der Auflagekraft, die mit einem 41 N/m steifen AFM-Federbalken (Typ: dt-nclr, Nanosensors, Erlangen) erhalten wurden; b) Anpassung von einer auf einkristallinem Nickel aufgenommenen Kontaktresonanzkurve bei $P = 4,5$ μ N mit einer Lorentzkurve.

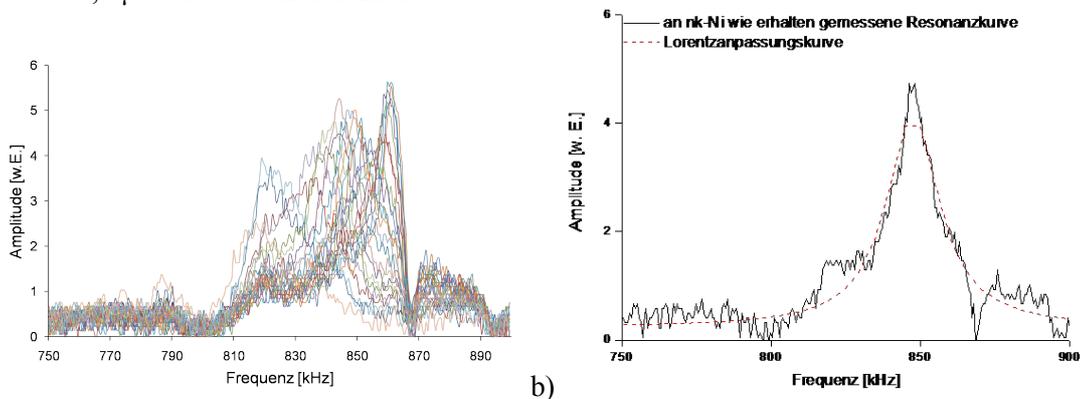


Abbildung C.13: a) Auf nanokristallinem Nickel aufgenommene Kontaktresonanzkurven als Funktion der Auflagekraft; b) Anpassung von einer auf nanokristallinem Nickel aufgenommenen Kontaktresonanzkurve bei $P = 4,5$ μ N und mit einem 41 N/m steifen AFM-Federbalken (Typ: dt-nclr, Nanosensors, Erlangen).

Abbildung C.14 weist einen Anstieg der Kontaktsteifigkeit k^* mit der Auflagekraft P auf, wie dies von der Kontaktmechanik her erwartet wird (siehe nächstes Kapitel). Währenddessen nimmt die innere Kontaktreibung $Q_{contact}^{-1}$ mit der Auflagekraft P stetig ab. Eine nähere Diskussion hierzu wird im nächsten Kapitel geführt. Weiter zeigen Abbildungen C.14 und C.15 Hysteresen zwischen Be- und Entlastung des Kontaktes zwischen AFM-Sensorspitze und Probe. Der Kontaktsteifigkeitsverlauf liegt bei Entlastung unterhalb des Kontaktsteifigkeitsverlaufs bei der Belastung. Konsistent damit liegt der Verlauf von $Q_{contact}^{-1}$ bei der Entlastung oberhalb des Verlaufs von $Q_{contact}^{-1}$ bei der Belastung. Dies spricht für Verluste der gespeicherten elastischen Energie in der Kontaktzone, vielleicht in Form von Reibung an der Grenzfläche zwischen Spitze und Probe.

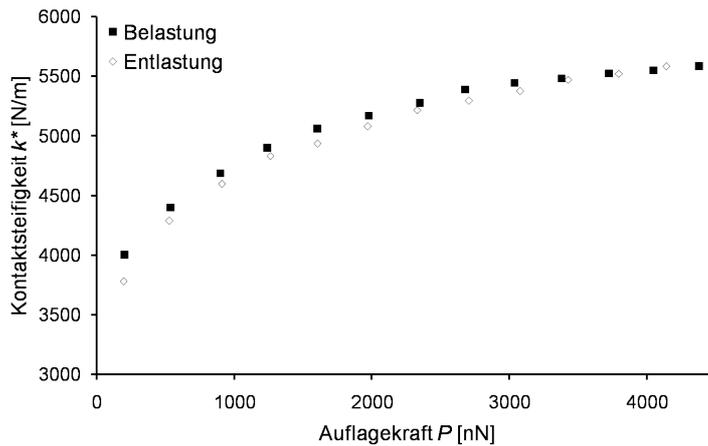


Abbildung C.14: Verlauf der Kontaktsteifigkeit k^* auf Quarzglas als Funktion der Auflagekraft P . Die Kontaktsteifigkeit wurde anhand der in Abbildung C.8 gezeigten Kontaktresonanzkurven ausgewertet.

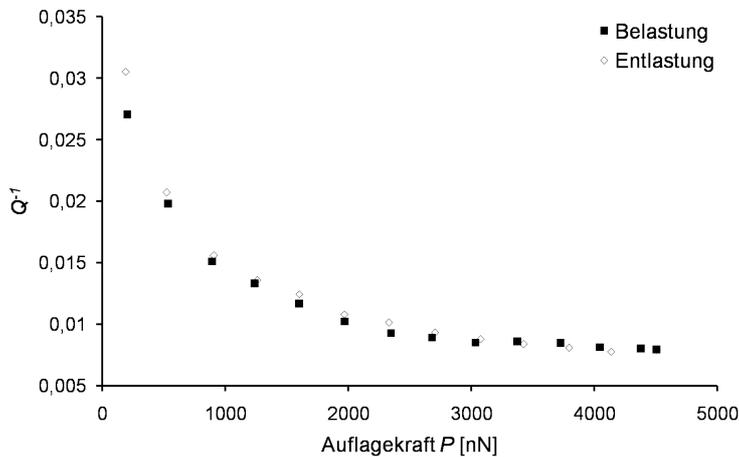


Abbildung C.15: Verlauf von $Q_{contact}^{-1}$ auf Quarzglas als Funktion der Auflagekraft P . $Q_{contact}^{-1}$ wurde mittels Gl. (C.19) und γ^* aus den in Abbildung C.8 gezeigten Kontaktresonanzkurven gewonnen.

Referenzliste

- [C.1] G. Binnig, C.F. Quate, and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, (1986) 930
- [C.2] V. B. Elings and J. A. Gurley, US Patent No. 5,266,801 (1993)
- [C.3] *P. Maivald, H. J. Butt, S.A.C. Gould, C. B. Prater, B. Drake, J. A. Gurley, V. B. Elings, and P. K. Hansma*, *Nanotechnology* **2**, (1991) 103
- [C.4] U. Rabe, K. Janser, and W. Arnold, *Rev. Sci. Instr.* **67**, (1996) 3281
- [C.5] K. Yamanaka, A. Noguchi, T. Tsuji, T. Koike, and T. Goto, *Surface and Interface Analysis* **27**, (1999) 600
- [C.6] T. J. Senden and W. A. Ducker, *Langmuir* **10** (1994) 103
- [C.7] W.T. Thomson, *Theory of Vibration with Applications*, George Allen & Unwin (1981)
- [C.8] U. Rabe, *Applied Scanning Probe Methods*, Vol. II, Eds. B. Bhushan and H. Fuchs, Springer, (2006) 37-90
- [C.9] J. J. Vlassak and W. D. Nix, *Phil. Mag. A* **67** (1993) 1045
- [C.10] P.A. Yuya, D.C. Hurley, and J.A. Turner, *J. Appl. Phys.* **104**, (2008) 074916
- [C.11] D.C. Hurley, M. Kopycinska-Müller, A.B. Kos, and R.H. Geiss, *Adv. Eng. Mater.* **7**, (2005) 713
- [C.12] U. Rabe, M. Kopycinska-Müller, M. Reinstädler, S. Hirsekorn, and W. Arnold, *Proc. Int. Symp. Nonlinear Acoustics*, Moscow, August 19 – 23, 2002, Ed. O. Rudenko and O.A. Sapozhnikov, Faculty of Physics, Moscow State University, Vol. 2, (2002) 711

D. Kontaktmechanische Modelle für AFAM Messdaten zur Untersuchung von elastischen Eigenschaften

Aus dem in Abbildung C5 dargestellten mechanischen Modell für einen Federbalken, dessen Spitze sich im Kontakt mit einer viskoelastischen Probe befindet, ersieht man, dass die im Kontakt wirkende Kontaktsteifigkeit einen Imaginärteil besitzt, d.h. die Gesamtkontaktsteifigkeit komplex ist. Sie kann aus einer komplexen Kraft abgeleitet werden:

$$P_{complex} = \int (k^* + i\omega\gamma^*) d\delta \quad (D.1)$$

mit δ als Eindringtiefe. Die komplexe Kontaktsteifigkeit ist:

$$k_{complex}^* = \frac{\partial P_{complex}}{\partial \delta} = k^* + i\omega\gamma^* \quad (D.2)$$

Im Allgemein hängen innere Reibungsvorgänge von der elastischen Verzerrung und deren zeitliche Ableitung ab, die bei Kriechvorgänge wiederum von der mechanischen Spannung abhängen [D.1]. Diese obige Definition der komplexen Kontaktsteifigkeit berücksichtigt jedoch nicht die Abhängigkeit der inneren Reibung im Kontaktvolumen zwischen Spitze und Probe von der Spannungsverteilung. In dieser Arbeit wurde zur Vereinfachung die innere Reibung im Kontaktvolumen bzw. die Kontaktdämpfung γ^* auf die Kontaktdämpfung reduziert, die in der Zone maximaler aufgelöster Scherkräfte hervorgerufen wird.

In Gleichungen (D.1) und (D.2) ist k^* der Realteil und $\omega\gamma^*$ ist der Imaginärteil der Kontaktsteifigkeit. Experimentelle Werte für γ^* betragen ca. 10^{-5} Ns/m bei $f_c = 800$ kHz. Für den Imaginärteil der komplexen Kontaktsteifigkeit führt dies zu $\omega\gamma^* \approx 25$ N/m. Dieser Wert ist um mehrere Größenordnungen kleiner als der Realteil k^* , der mehrere 1000 N/m erreicht. Somit kann der Imaginärteil zunächst vernachlässigt werden und die Kontaktsteifigkeit als reell behandelt werden. Im Folgenden wird gezeigt, wie die Kontaktsteifigkeit k^* mit den elastischen Eigenschaften der Sensorspitze und der Probenoberfläche zusammenhängt.

D.I. Hertzsche Theorie des elastischen Kontakts

Der elastische Kontakt zweier Körper wurde von Hertz theoretisch entwickelt [D.2]. Es handelt hauptsächlich um den Kontakt zwischen zwei achsensymmetrischen anisotropen Körpern mit den Radien R_1 und R_2 , so dass ein äquivalenter Radius R_{eq} formuliert werden kann:

$$R_{eq} = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^{-1} \quad (D.3)$$

Geht man davon aus, dass nur Normalkräfte im Kontakt angreifen und keine Adhäsionskräfte wirken (siehe Abbildung D.1), so gilt für den Druck zwischen den beiden kontaktierenden Körpern [D.2]:

$$p = p_0 \left[1 - (r/a)^2 \right]^{1/2} \quad (D.4)$$

wo a der Kontaktradius und r der Abstand zur Mitte der Kontaktfläche ist. Diese Druckverteilung befriedigt sowohl den Fall von gleichmäßiger Auslenkung über die Kontaktfläche (wie

beim Kontakt zwischen einem Zylinder und einer glatten, ebenen Oberfläche) als auch den Fall einer Kugel im Kontakt mit einer glatten, ebenen Oberfläche, wo die Auslenkung ebenfalls von r abhängt [D.2].

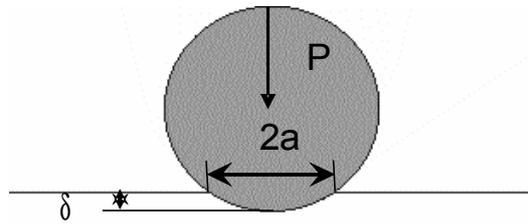


Abbildung D.1: Schematische Darstellung des elastischen Kontaktes zwischen Kugel und ebener Oberfläche. Kennzeichnend für den elastischen Kontakt ist die Auflagekraft P , der Kontaktradius a und die Eindringtiefe δ .

Der maximale Kontaktdruck p_0 hängt mit der Auflagekraft P wie folgt zusammen:

$$P = \frac{2}{3} p_0 \pi a^2 \quad (\text{D.5})$$

mit

$$a = \frac{\pi p_0 R}{2E^*} \quad (\text{D.6})$$

Im letzten Kapitel wurde der reduzierte Elastizitätsmodul E^* eingeführt:

$$E^* = \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)^{-1} \quad (\text{D.7})$$

wo E_1 und E_2 jeweils die Elastizitätsmoduln der kontaktierten Körper und ν_1 und ν_2 ihre Poissonzahlen sind. Dieser Ausdruck ist deshalb gerechtfertigt, da der Druck, der auf beiden Körpern wirkt, gleich ist. Im Fall von anisotropen Körpern wird ein Indentationsmodul M eingeführt, der aus den elastischen Konstanten des entsprechenden Einkristalls berechnet wird [D.2]. Unter Berücksichtigung von Symmetrien kann Gleichung (D.7) durch folgenden Ausdruck ersetzt werden:

$$E^* = \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{-1} \quad (\text{D.8})$$

wo M_1 und M_2 jeweils die Indentationsmoduln der kontaktierenden Körper sind [D.3]. Für isotrope Körper gilt $M = \frac{E}{1 - \nu^2}$, so dass in diesem Fall Gleichungen (D.7) und (D.8) identisch sind.

Nach Umformung der Gleichungen (D.4 - D.6) ergeben sich drei Ausdrücke zur Beschreibung des elastischen Kontaktes:

$$a = \left(\frac{3PR}{4E^*} \right)^{1/3} \quad (\text{D.9})$$

$$\delta = \frac{a^2}{R} = \left(\frac{9P^2}{16RE^{*2}} \right)^{1/3} \quad (\text{D.10})$$

$$p_0 = \frac{3P}{2\pi a^2} = \left(\frac{6PE^{*2}}{\pi^3 R^2} \right)^{1/3} \quad (\text{D.11})$$

$$k^* = \frac{\partial P}{\partial \delta} = \sqrt[3]{6PRE^{*2}} \quad (\text{D.12})$$

D.II. Verallgemeinerte Formulierung der Kontaktsteifigkeit k^* für beliebige Spitzengeometrien

Mit der Entwicklung von Indentierungsverfahren mit geringer Eindringtiefe unter 100 nm wurde intensiv nach allgemeinen Formulierungen der vertikalen Kontaktsteifigkeit k^* als Funktion der elastischen Eigenschaften und der Auflagekraft gesucht. Auf der Arbeit von Sneddon [D.4] aufbauend, haben Oliver und Pharr k^* für den elastischen Kontakt zwischen einem achsensymmetrischen Indenter und einer ebenen Oberfläche folgenden Ausdruck benützt [D.5]:

$$k^* = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E^* \sqrt{A} \quad (\text{D.13})$$

wo $A = \pi a^2$ die Kontaktfläche ist. Dieser Ausdruck ist jedoch nicht geeignet für die Auswertung von AFAM-Messungen. Dies liegt daran, dass AFAM-Spitzen bezüglich ihrer Geometrie und daher auch ihrer Kontaktfläche nicht gut definiert sind. Bisher sind für die Auswertung von AFAM-Messungen zwei Spitzengeometrien berücksichtigt worden: die kugelförmige und die zylindrische Spitze. Gemäß der Hertzischen Kontakttheorie ist die Kontaktfläche zwischen einer Kugel mit Radius R_s und einer ebenen Oberfläche:

$$A = \pi a^2 \text{ mit } a = \sqrt[3]{\frac{3PR_s}{4E^*}} \quad (\text{D.14})$$

In diesem Fall sind Gleichungen (D.12) und (D.13) identisch:

$$k^* = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E^* \sqrt{A} = \sqrt[3]{6PR_s E^2}$$

Im Fall einer zylindrischen Spitze ist der Radius des Zylinders R_p gleich dem Kontaktradius a :

$$a = R_p \quad (\text{D.15})$$

In diesem Fall vereinfacht sich Gleichung (D.13) zu:

$$k^* = 2R_p E^* \quad (\text{D.16})$$

so dass k^* nicht mehr von der Auflagekraft P abhängig ist.

Um Geometrieabweichungen der Spitze von diesen beiden Grenzfällen zu berücksichtigen, wird in dieser Arbeit folgender Ausdruck für die Kontaktsteifigkeit k^* vorgeschlagen:

$$k^* = C^{q_1+t_1n} R_a^{q_2+t_2n} P^{q_3+t_3n} E^{*q_4+t_4n} \quad (\text{D.17})$$

wo n ein geometrischer Parameter ist, dessen Wert 1 im Fall eines Zylinders und $2/3$ im Fall einer kugelförmigen Spitze ist. Diese Grenzfälle führen auf Gleichungen (D.13) und (D.16) zurück. In Gleichung (D.17) sollte R_a als ein Parameter betrachtet werden und nicht als der tatsächliche Krümmungsradius des Spitzenprofils. C , q_i und t_i sind Anpassparameter. In ähnlicher Weise wie oben können Gleichungen (D.12) und (D.16) folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$k^* = 6^{1/3} R_s^{1/3} P^{1/3} E^{*2/3} \quad \text{für die kugelförmige Spitze} \quad (\text{D.18})$$

$$k^* = 2R_p P^0 E^* \quad \text{für die zylinderförmige Spitze}$$

Somit können folgende Gleichungssysteme aufgestellt und gelöst werden:

$$\begin{cases} q_1 + \frac{2}{3}t_1 = 1,5555 & q_1 = \frac{2}{3} \\ \Leftrightarrow \\ q_1 + t_1 = 1 & t_1 = \frac{1}{3} \end{cases} \quad (\text{D.19a})$$

$$\begin{cases} q_2 + \frac{2}{3}t_2 = \frac{1}{3} & q_2 = -1 \\ \Leftrightarrow \\ q_2 + t_2 = 1 & t_2 = 2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} q_3 + \frac{2}{3}t_3 = \frac{1}{3} & q_3 = 1 \\ \Leftrightarrow \\ q_3 + t_3 = 0 & t_3 = -1 \end{cases} \quad (\text{D.19b})$$

$$\begin{cases} q_4 + \frac{2}{3}t_4 = \frac{2}{3} & q_4 = 0 \\ \Leftrightarrow \\ q_4 + t_4 = 1 & t_4 = 1 \end{cases}$$

Somit ergibt sich aus Gleichungen (D.17) und (D.19) folgender Ausdruck für die Kontaktsteifigkeit k^* :

$$k^* = 2 \frac{2+n}{3} R_a^{2n-1} P^{1-n} E^{*n} \quad (\text{D.20})$$

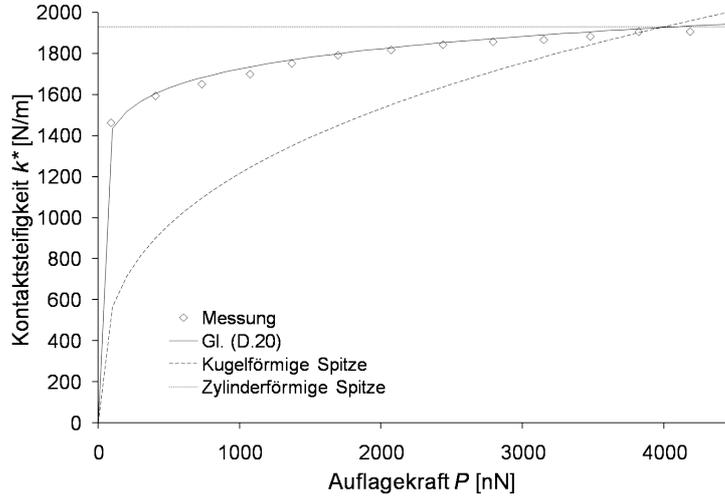


Abbildung D.2: Anpassung von auf Quarzglas gemessener Kontaktsteifigkeit k^* als Funktion der Auflagekraft P mit Gl. (D.20), wo $R_a = 18,8$ nm, $n = 0,93$, $M_{quarz} = 75,8$ GPa und $M_{tip} = 243$ GPa. Zum Vergleich sind ebenfalls die Daten für eine kugelförmige Spitze (gestrichelte Linie) und eine zylindrische Spitze (punktgestrichelte Linie) gemäß Gl. (D.20), (D.12) und (D.16) dargestellt.

Abbildung D.2 zeigt, wie gut die ausgewertete Kontaktsteifigkeit k^* als Funktion der Auflagekraft P mit Gleichung (D.20) beschrieben werden kann (Linie), wenn $R_a = 18,8$ nm, $n = 0,93$, $M_{quarz} = 75,8$ GPa und $M_{tip} = 243$ GPa eingesetzt werden. Weiter wird in Abbildung D.2 der Verlauf von Gleichungen (D.20), (D.12) und (D.16) verglichen. Zu diesem Zweck wurde Gleichung (D.20) in Gleichung (D.13) eingesetzt. Nach Auflösung nach dem Kontaktradius a erhält man:

$$a = \frac{k^*}{2E^*} = 2 \frac{n-1}{3} R_a^{2n-1} P^{1-n} E^{*n-1} \quad (\text{D.21})$$

wo R_a und n dieselben Parameter sind, wie sie in Gleichung (D.20) eingeführt wurden. In diesem Fall führt $n = 1$ oder $2/3$ in Gleichung (D.21) auf den Kontaktradius jeweils für den Zylinder und die Kugel zurück. Die gestrichelte und punktgestrichelte Linien in Abbildung D.2 wurden erhalten, indem der Kontaktradius a und die Kontaktsteifigkeit k^* bei $P = 4510$ nN gleich gesetzt wurden, so dass $k^* \approx 1960$ N/m und $a \approx 16$ nm. Die experimentellen Ergebnisse weisen eine klare Abweichung von den Grenzfällen auf. Dies ist ein typisches Verhalten in AFAM-Messungen, das auf die Abweichung der Spitzengeometrie von der Kugel und dem Zylinder zurückzuführen ist. Zum Vergleich zeigt Abbildung D.3 die Abhängigkeit des Kontaktradius a von der Auflagekraft P im Fall vom Quarzglas für beide Grenzfälle und Gleichung (D.21). Hierfür wurden folgende Ansätze gemacht: $R_s = R_p = R_a = 18,8$ nm und $E^* = 57,77$ GPa; Gleichung (D.21) wurde mit $n = 0,93$ aufgetragen.

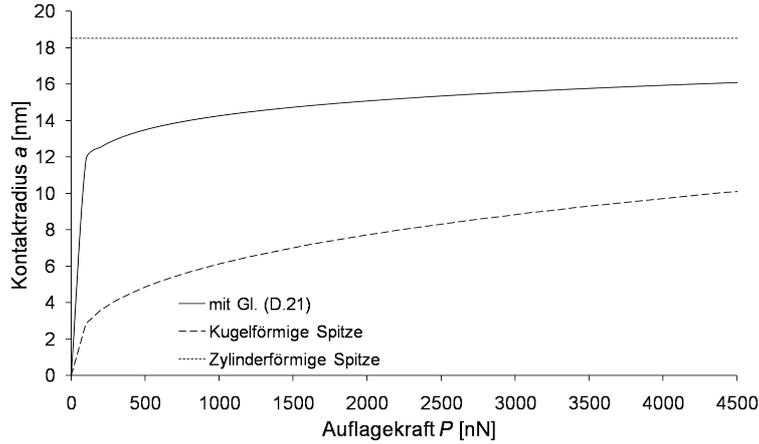


Abbildung D.3: Kontaktradius als Funktion der Auflagekraft für die Fälle kugelförmige Spitze (gestrichelte Linie), Zylinder (punkt-gestrichelte Linie) und für Gleichung (D.21) mit $n = 0,93$. Alle Kurven wurden mit $R_s = R_p = R_a = 18,8$ nm und $E^* = 57,77$ GPa aufgetragen.

Die Eindringtiefe δ ist nach der Hertzschen Theorie folgendermaßen gegeben [D.1]:

$$\delta = \frac{3P}{4E^*a} \quad (\text{D.22})$$

Einsetzen von Gleichung (D.21) in (D.22) ergibt für δ :

$$\delta = 3P^n 2^{-\frac{n+5}{3}} R_a^{1-2n} E^{*-n} \quad (\text{D.23})$$

wo R_a und n wie in Gleichung (D.20) definiert sind. In Abbildung D.4 wird der Verlauf der Eindringtiefe δ gegen die Auflagekraft P auf Quarzglas für den Fall einer kugelförmigen Spitze ($n = 2/3$), einer zylindrischen Spitze ($n = 1$) und für $n = 0,93$ verglichen. Dabei wurde $R_s = R_p = R_a = 18,8$ nm und $E^* = 57,77$ GPa gesetzt.

Der für die AFAM-Messung verwendete Silizium Sensor war samt Spitze mit polykristallinem Diamant beschichtet (Typ dt-nclr, Nanosensors mit $k_c = 39 - 41$ N/m). Der Hersteller macht keine Angabe bezüglich des Spitzenindentationsmoduls. Da die Dicke und die elastischen Eigenschaften der Beschichtung unbekannt sind, ist es schwierig, M_{ip} abzuschätzen. Der hier eingesetzte Wert für den Indentationsmodul wurde über Kalibration bestimmt (siehe nächster Abschnitt). Der Wert $M_{ip} = 243$ GPa scheint aber vernünftig, wenn mit veröffentlichten Angaben für Diamant ähnliche Schichten (DLC-Schichten, *Diamond-Like Carbon*) verglichen [D.6, D.7, D.8].

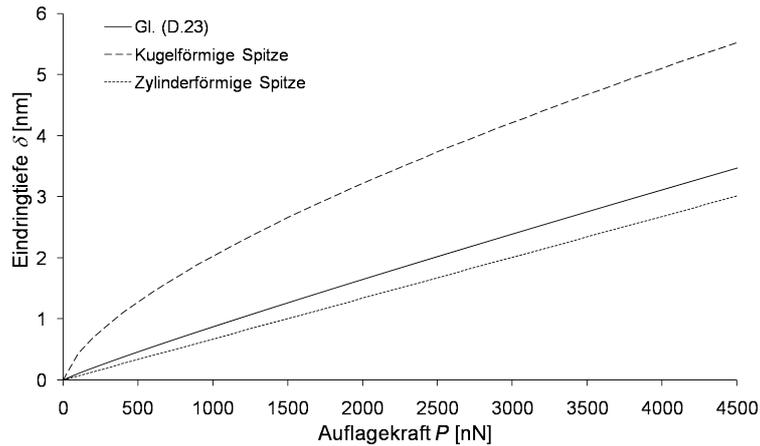


Abbildung D.4: Eindringtiefe δ als Funktion der Auflagekraft P für die Fälle kugelförmige Spitze (gestrichelte Linie), Zylinder (punkt-gestrichelte Linie) und für Gleichung (D.23) mit $n = 0,93$. Alle Kurven wurden für $R_s = R_p = R_a = 18,8$ nm und $E^* = 57,77$ GPa aufgetragen.

Weiter wurde es im Rahmen dieser Arbeit versucht, den Einfluss des Parameters n auf das Spitzenprofil $h(r)$ zu beschreiben, ähnlich zu [D.1]:

$$h(r) = Yr^m \tag{D.24}$$

wo Y eine Konstante ist und m folgendermaßen zu n in Beziehung steht:

$$m = 6(1 - n) \tag{D.25}$$

Im Fall eines Zylinders ist h unabhängig von r , wobei für die Kugel $h \sim r^2$. Abbildung D.5 stellt die Abhängigkeit des Parameters h von n graphisch dar.

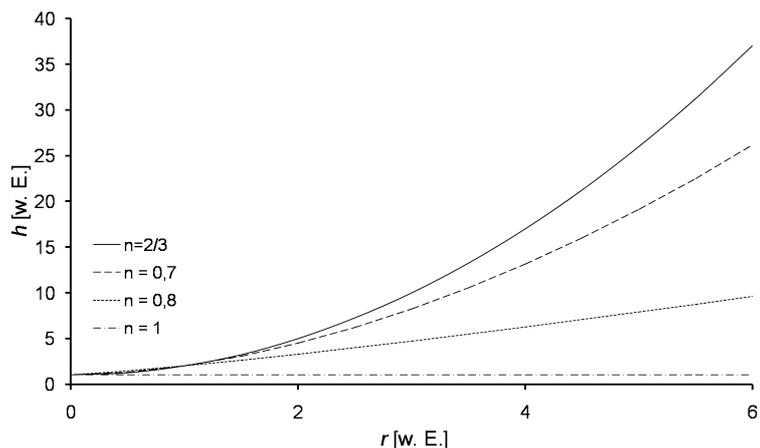


Abbildung D.5: Berechnung des Spitzenprofiles als Funktion des geometrischen Parameters n .

In [D.9] verwendeten Yamanaka et al. auch Gleichung (D.24), um den Einfluss der Spitzengeometrie auf die Kontaktsteifigkeitsmessungen zu berücksichtigen. Dabei konnten sie die Parameter m und Y einer Spitze durch Anpassung von Gleichung (D.24) an dem gemessenen Spitzenprofil bestimmen.

D.III. Kalibrierung der elastischen Eigenschaften

In AFAM-Messungen sind Spitzenabmessungen und –form zunächst unbekannt. Die Geometrie von AFM-Spitzen wurde mittels Rasterelektronmikroskopie untersucht, weiter wurden Teststrukturen mit scharfen Kanten oder flachen Bereichen mittels AFM *tapping mode* gerasert. Die erhaltenen Abbildungen ergaben Spitzengeometrien zwischen perfekter Kugel und Zylinder [D.10]. Es wurde außerdem mehrmals darüber berichtet, dass sich die Spitzeneigenschaften während den Messungen wegen Verschleiß im Besonderen auf harten Oberflächen ändern [D.6]. Um diese Beobachtung gerecht zu werden, haben verschiedene Autoren folgende Gleichung zur Kalibrierung des reduzierten Moduls einer unbekannter Probe angewandt [D.11, D.12]:

$$E^* = E_{\text{Ref}}^* \left(\frac{k^*}{k_{\text{Ref}}^*} \right)^{1/n} \quad (\text{D.26})$$

wo E_{Ref}^* der Indentationsmodul der Referenzprobe, k_{Ref}^* die Kontaktsteifigkeit auf der Referenzprobe ist, und n beschreibt die Form der Spitze und nimmt den Wert $n = 2/3$ für eine Kugel und $n = 1$ für ein Zylinder an, so dass damit nur zwei Grenzfälle berücksichtigt werden. Gleichung (D.26) wird aus dem Verhältnis der Kontaktsteifigkeit k^* auf einer unbekannt Probe zur Kontaktsteifigkeit k_{Ref}^* der Referenzprobe gebildet, die entweder mit Gleichungen (D.12) oder (D.16) beschrieben werden. Typische Kalibrationsmessungen benutzen eine oder zwei Referenzproben, deren elastische Eigenschaften idealerweise unter und über den elastischen Eigenschaften der zu untersuchenden Probe liegen. Die Kalibrationsmessung fängt mit der Aufnahme von Kontaktresonanzkurven auf den Referenzproben bei verschiedenen Auflagekräften (üblicherweise drei) an. Aus diesen wird k_{Ref}^* ausgewertet. Weiter werden Kontaktresonanzkurven auf der zu untersuchenden Probe aufgenommen, woraus k^* bestimmt wird. Bei der Anwendung von Gleichung (D.26) die Annahme gemacht, dass der Spitzenradius während der Messungen konstant bleibt. Diese Gleichung ist die Grundlage von Kalibrationsmessungen mit einer oder zwei Referenzproben, wie sie mehrmals in der Literatur behandelt wurden [D.6, D.13]. Verändert sich der Radius der Spitze während einer Messung, lässt sich die Messung nicht mehr wiederholen. Dies kann durch wiederholte Messung erkannt werden.

Gegenüber den Arbeiten in denen Gl. (D.26) verwendet wurde, wurde in dieser Arbeit ein Schritt weiter gegangen. Durch Anpassung der Kontaktsteifigkeitsverläufe $k^*(P)$ auf Referenzproben mit bekannten elastischen Eigenschaften können mittels Gleichung (D.20) die Parameter R_a und n bestimmt werden. Dies erlaubt Änderung der Spitzeneigenschaften während der Messungen zu berücksichtigen. Es können $k^*(P)$ -Daten von zwei Referenzproben mit Gleichung (D.20) angepasst werden, so dass daraus obere und untere Grenzen für die Parameter R_a und n gewonnen werden können. In einem nächsten Schritt wird Gleichung (D.20) dazu benutzt, den reduzierten Elastizitätsmodul der zu untersuchenden Probe zu bestimmen. In diesem Fall werden die Parameter R_a und n innerhalb der vordefinierten oberen und unteren Grenzen variiert. Da die in dieser Arbeit benutzten AFM Si-Federbalken mit polykristallinem Diamant beschichtet waren und keine Angabe über die Elastizität dieser Schicht seitens des Herstellers gemacht werden, wurde mittels Gl. (D.20) zuerst der Indentationsmodul der Spitze kalibriert. Es wurden die Kontaktsteifigkeiten k^* von zwei Referenzproben mit bekannten Indentationsmoduln verglichen, die bei der gleichen Auflagekraft P gemessen wurden:

$$\left(\frac{k_1^*}{k_2^*}\right)^{1/n_1} 2^{\frac{n_2-n_1}{3n_1}} \frac{R_{a2}^{\frac{2n_2-1}{n_1}}}{R_{a1}^{\frac{2n_1-1}{n_1}}} P^{\frac{n_1-n_2}{n_1}} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_{tip}}\right) - \left(\frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_{tip}}\right)^{\frac{n_2}{n_1}} = 0 \quad (D.27)$$

wobei $k_{1,2}^*$ die Kontaktsteifigkeiten, $n_{1,2}$ und $R_{1,2}$ die Spitzenparameter sind, die auf den jeweiligen Referenzproben gewonnen wurden. $M_{1,2}$ sind die Indentationsmoduli der jeweiligen Referenzproben. Gleichung (D.27) wurde aus Gl. (D.20) als Verhältnis der Kontaktsteifigkeiten für zwei Referenzproben erhalten. In dieser Gleichung werden Formänderungen der Spitze berücksichtigt, die z.B. von Kopycinska-Müller et al. [D.10] berichtet wurden. Werden, wie in bisherigen Modellen, keine Spitzenänderungen während der Messungen berücksichtigt, erfolgt die Kalibrierung mit folgender Gleichung [D.14]:

$$M_{tip} = \frac{M_1 M_2 \left[1 - \left(\frac{k_1^*}{k_2^*}\right)^{1/n} \right]}{\left(\frac{k_1^*}{k_2^*}\right)^{1/n} M_2 - M_1} \quad (D.28)$$

Gleichung (D.28) liefert direkt M_{tip} und braucht nicht im Gegensatz zu Gl. (D.27), numerisch gelöst zu werden.

D.IV. Dämpfungsmessung

In Abbildung C.15 war zu erkennen, wie die innere Reibung Q^{-1} in der Kontaktzone von der Auflagekraft P abhängig ist bzw. wie sie mit zunehmender Auflagekraft P abnimmt, wobei die Kontaktsteifigkeit k^* mit der Auflagekraft P zunimmt. Gemäß Gleichung (C.19) hängt $Q_{contact}^{-1}$ von der Kontaktsteifigkeit k^* , der Kontaktresonanzkreisfrequenz ω und der Kontaktdämpfungskonstante γ^* ab. Daraus wird zunächst erwartet, dass $Q_{contact}^{-1}$ mit zunehmender Auflagekraft P abnimmt, da die Kontaktsteifigkeit k^* mit P zunimmt. Trägt man aber die Größe γ^* gegen P auf, erkennt man, dass die Kontaktdämpfung γ^* ebenfalls mit zunehmender Auflagerkraft P abnimmt (siehe Abbildung D.6).

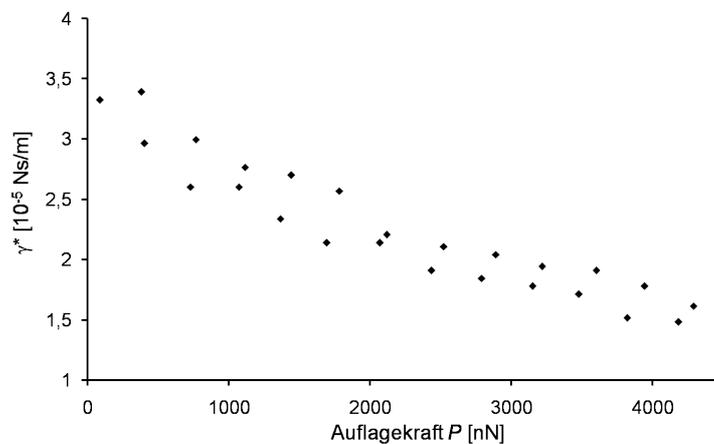


Abbildung D.6: Experimentelles Ergebnis der Kontaktdämpfungskonstante γ^* als Funktion der Auflagekraft P für Quarzglas.

Zur Aufklärung dieses Verhaltens wurden Messungen bei verschiedenen Ultraschallamplituden, die durch Änderung der Anregungsspannung des 2,25 MHz-Prüfkopfes (hergestellt von Panametrics/Olympus-NDT, Deutschland) variiert wurden, auf Quarzglas durchgeführt. Abbildung D.7 zeigt γ^* als Funktion von P und der Anregungsspannung des Schallwandlers als Parameter. Man erkennt, dass mit zunehmender Anregungsspannung der Unterschied zwischen Be- und Entlastung verschwindet. Außerdem wird γ^* mit steigender Anregungsspannung größer.

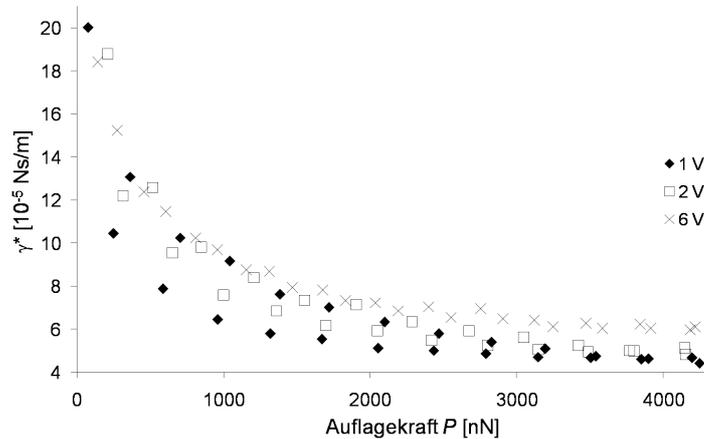


Abbildung D.7: Auf Quarzglas gemessene Kontaktdämpfung γ^* als Funktion der Auflagekraft P und der Anregungsspannung des Schallwandlers. Bei gegebener Anregungsspannung des 2,25 MHz-Schallwandlers sind liegen die während der Belastung aufgenommene Datenpunkte unter die während der Entlastung aufgenommene Datenpunkte.

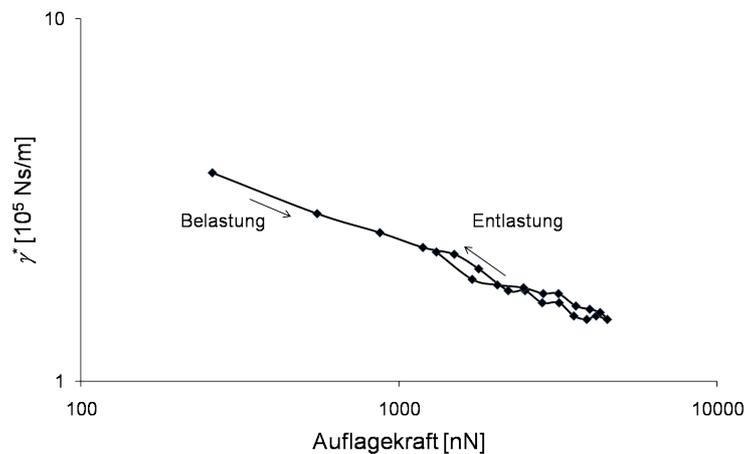


Abbildung D.8: Doppellogarithmische Darstellung von auf Quarzglas gemessene Dämpfung γ^* als Funktion der Auflagekraft. Es lässt sich eine Spannungsabhängigkeit der Dämpfung erkennen, die angenähert proportional zu $1/\sqrt{P}$ ist.

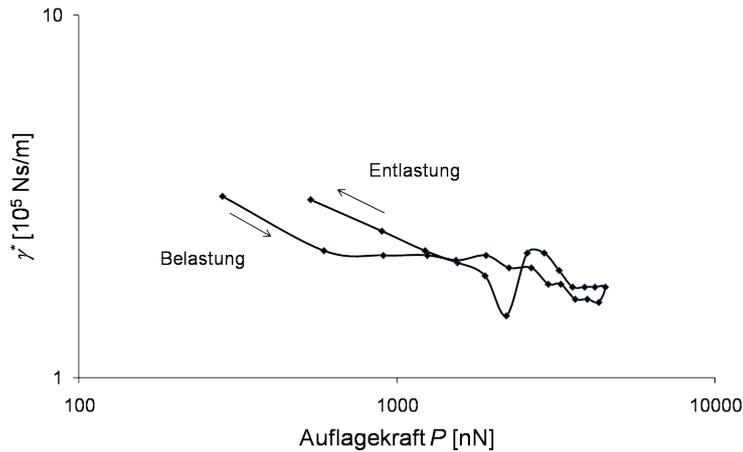


Abbildung D.9: Doppellogarithmische Darstellung der auf einkristallinem Nickel gemessenen Dämpfung γ^* als Funktion der Auflagekraft. Es gilt angenähert $\gamma^* \propto 1/\sqrt{P}$.

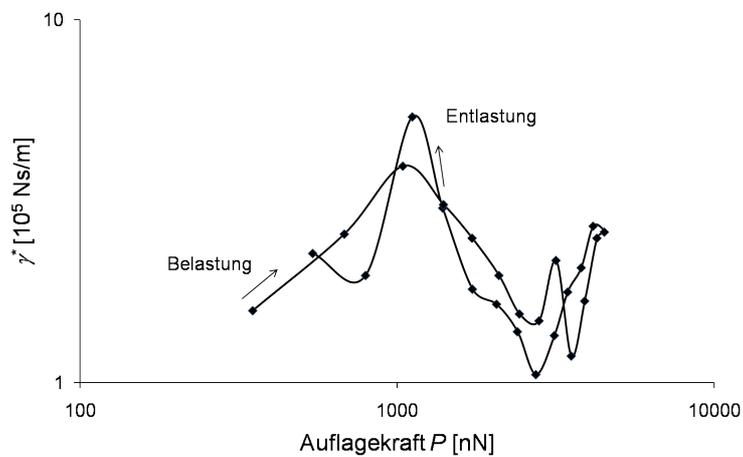


Abbildung D.10: Doppellogarithmische Darstellung der auf nanokristallinem Nickel wie erhalten gemessenen Dämpfung γ^* als Funktion der Auflagekraft. Man erkennt keine einfache Abhängigkeit.

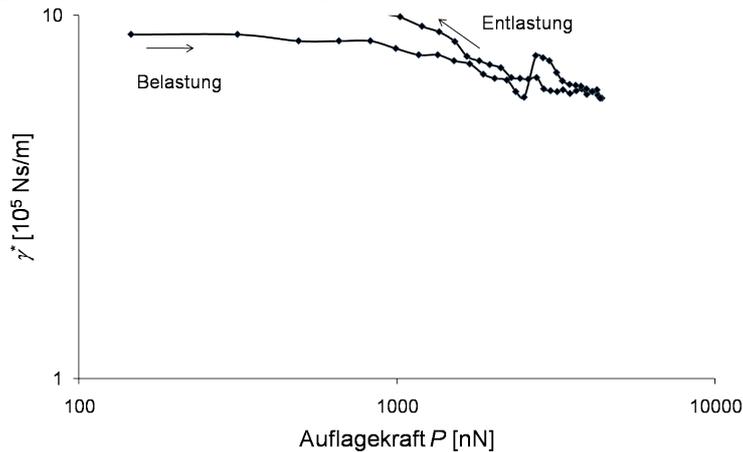


Abbildung D.11: Doppellogarithmische Darstellung der auf nanokristallinem Nickel nach 15 min bei 200 °C Wärmebehandlung gemessenen Dämpfung γ^* als Funktion der Auflagekraft. Die Darstellung liefert zeigt dass $\gamma^* \propto 1/\sqrt{P}$ für die Belastungskurve.

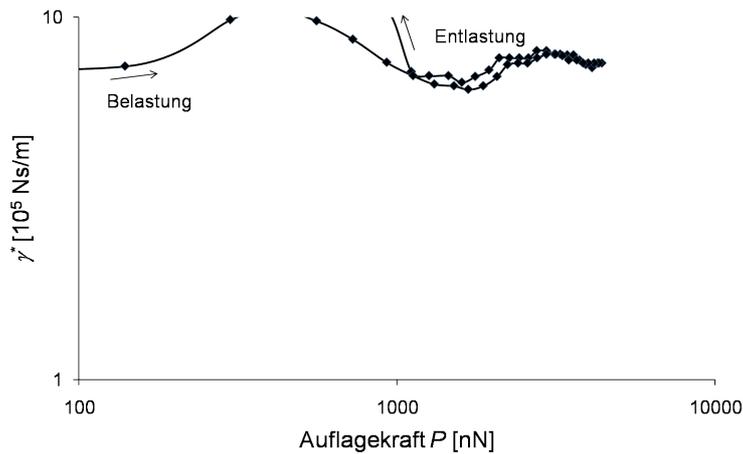


Abbildung D.12: Doppellogarithmische Darstellung der auf nanokristallinem Nickel nach 30 min bei 200 °C Wärmebehandlung gemessenen Dämpfung γ^* als Funktion der Auflagekraft. Man erkennt keine einfache Abhängigkeit.

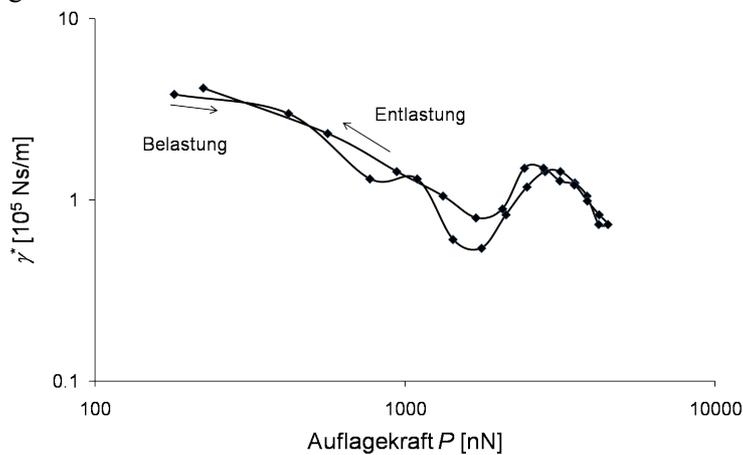


Abbildung D.13: Doppellogarithmische Darstellung der auf nanokristallinem Nickel nach 45 min bei 200 °C Wärmebehandlung gemessenen Dämpfung γ^* als Funktion der Auflagekraft. Die Darstellung zeigt γ^* ungefähr proportional zu $1/\sqrt{P}$ ist.

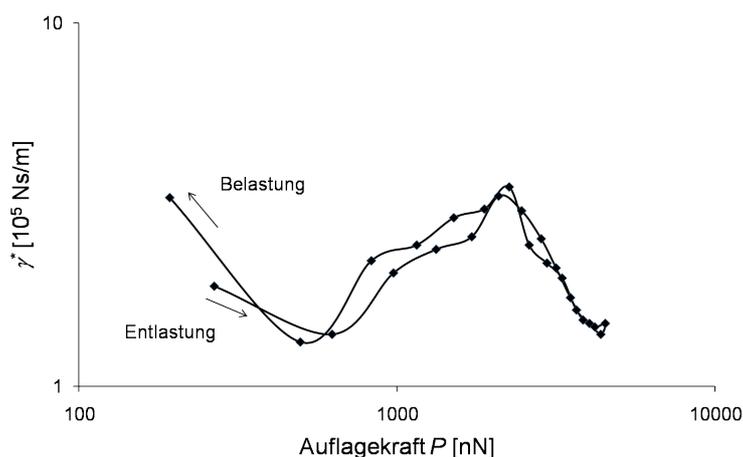


Abbildung D.14: Doppellogarithmische Darstellung der auf nanokristallinem Nickel nach 45 min bei 200 °C Wärmebehandlung gemessenen Dämpfung γ^* als Funktion der Auflagekraft. Man erkennt keine einfache Abhängigkeit.

Abbildung D.8 - 14 zeigen die doppellogarithmische Darstellung der Kontaktdämpfung als Funktion der Auflagekraft P . Die Messungen erfolgten auf Quarzglas (Abbildung D.8), einkristallinem Nickel (Abbildung D.9), und nanokristallinem Nickel nach verschiedenen Wärmebehandlungsdauern (Abbildungen D.10 – 14). In den Abbildungen D.8, 9, und 13 ist eine Spannungsabhängigkeit der Dämpfung zu erkennen, und zwar ist γ^* angenähert $\propto 1/\sqrt{P}$. Eine solche Abhängigkeit ist z.Bp. wegen der inhomogenen Spannungsverteilung im Kontakt möglich. Ebenso könne ein reibungsabhängiger Term in der Kontaktdämpfung eine Rolle spielen, siehe auch später. Die physikalischen Ursachen dieses Verhaltens wurden jedoch im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter untersucht.

Diese Messungen erfolgten in Luft bei Raumtemperatur, so dass die Kondensation eines Wasserfilms auf der Probe unvermeidbar war. Es wirkt eine zusätzliche Kapillarkraft zwischen Spitze und Probe [D.15]:

$$F_{cap}(d) = \frac{\pi \sigma R^2 (d - t)^2}{r_k (2R + d - t)^2} \quad (D.29)$$

wo R der Spitzenradius ist, σ die Oberflächenenergie von Wasser, t die Wasserfilmdicke, d die Eindringtiefe im Wasserfilm und r_k der Kelvinradius. Für Wasser wird $|r_k| \approx 5$ nm angenommen [D.16]. Mit $k_{cap} = \frac{\partial F_{cap}}{\partial d}$ und Gleichung (D.29) ergibt sich:

$$k_{cap} = \frac{4\pi \sigma R^3}{r_k} \frac{d - t}{(2R + d - t)^3} \quad (D.30)$$

Mit der Annahme, dass $R = 20$ nm, $t = 1$ nm, $d = 0,5$ nm und $\sigma = 70$ mJ/m², erhält man $k_{cap} = -2,14 \times 10^{-2}$ N/m. Die negative Kontaktsteifigkeit drückt die anziehende Wirkung des Films aus. Daraus ersieht man, dass der Beitrag der Kapillarkräfte auf den Realteil der Kontaktsteifigkeit k^* klein ist. Zum Vergleich betragen die auf feste Proben gemessenen Kontaktsteifigkeiten mehrere 1000 N/m (siehe Kapitel G). Im Folgenden wird der Effekt der Kapillarkräfte auf den Imaginärteil der Kontaktsteifigkeit, d.h. γ^* , anhand von Gleichungen (C.19) und (D.30) abgeschätzt. Hierfür wird der Q^{-1} -Wert gemäß Messergebnissen angenommen, die auf Quarzglas bei niedrigen Auflagekräften gemessen wurden.

$$\gamma_{cap}^* = \frac{k_{cap}}{\omega} Q^{-1} = \frac{\pi \sigma R^3}{\omega r_k Q} \frac{d - t}{(2R + d - t)^3} \quad (D.33)$$

Somit ergibt sich eine Abhängigkeit der Dämpfung mit $1/d^2$, wobei d nicht mit δ zu verwechseln ist. Wahrscheinlich ist es jedoch, dass d mit δ korreliert ist, und zwar über die Steifigkeit des Wasserfilms und seine Dicke t . Mit der Annahme, dass $R = 20$ nm, $t = 1$ nm, $d = 0,5$ nm und $\sigma = 70$ mJ/m², $\omega = 5 \times 10^6$ rad/s und $Q = 33$ erhält man $\gamma_{cap}^* \approx 1,3 \times 10^{-10}$ Ns/m. Somit sollte der Einfluss der Kapillarkräfte auf die gemessenen γ^* -Werte vernachlässigbar sein.

M. Reinstädler et al. haben den Effekt der Reibung zwischen Sensorspitze und Probenoberfläche auf die Dämpfung von Torsionschwingungen untersucht [D.17]. Gemäß Gleichung (D.34) sieht man das die zugehörige dissipierte Energie von der Auflagekraft abhängt [D.17]:

$$\Delta W = \frac{9\mu^2 P^2}{10aG^*} \left[1 - \left(1 - \frac{T}{\mu P} \right)^{5/3} - \frac{5T}{6\mu P} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{T}{\mu P} \right)^{2/3} \right\} \right] \quad (\text{D.34})$$

wo μ der Reibungskoeffizient ist, T die Kraftamplitude der Lateralkraft, und G^* der reduzierte Schermodul. Gleichung (D.34) beschreibt die Reibungsverluste bei Einsatz des Mikrogleitens. In Gleichung (D.34) ist $T < \mu P$. In [D.18] schätzte Reinstädler die Reibungsverluste durch Mikrogleiten der Torsionsmoden anhand von Gleichung (D.34) als $\Delta W_{max} \approx 10^{-20} - 10^{-19}$ J. Dabei und gemäß den Messungen in [D.18] war P viel kleiner als die in dieser Arbeit aufgebrauchten Kräfte, da Reinstädler mit Federbalken arbeitete, die eine Federkonstante von ca. 0,1 N/m besaßen. Im Fall des lateralen Mikrogleitens der Biegemoden sollte weiter berücksichtigt werden, dass die Vertikalsteifigkeit um den Faktor 1,25 größer als die Lateralsteifigkeit $8aG^*$ ist. Somit müssten die Reibungsverluste bei Mikrogleiten der Biegemoden kleiner als im Fall von Torsionsmoden sein. Mit $P = 1 \mu\text{N}$, $T = \mu P$, $\mu = 0,1$ und $k_{vert}^* = 4700$ N/m erhält man $\Delta W_{max} \approx 1,5 \times 10^{-17}$ J. Aus dieser Abschätzung ist es jedoch schwierig die dazugehörige reziproke Güte abzuschätzen, da die gespeicherte elastische Energie im Kontaktvolumen stark von der Spitzengeometrie abhängt. Ändert man n von $2/3$ zu $0,8$ so variiert die gespeicherte Energie W^c über zwei Größenordnungen (für mehr Detail siehe Kapitel E).

Weiter untersuchte Hirsekorn die Energieverluste durch Abstrahlung der Schwingungsenergie [D.19]. Abschätzungen zeigten, dass $Q^{-1} \sim 10^{-6}$, und dass dieser Effekt vernachlässigt werden kann.

Referenzliste

- [D.1] K. L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press (1987)
- [D.2] J. J. Vlassak and W. D. Nix, *Phil. Mag. A* **67**, (1993) 1045
- [D.3] U. Rabe, M. Kopycinska, S. Hirsekorn, J. Munoz Saldana, G. A. Schneider, and W. Arnold, *J. Phys. D* **35**, (2002) 2621
- [D.4] I. N. Sneddon, *Int. J. Eng. Sci.* **3**, (1965) 47
- [D.5] W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7**, (1992) 613
- [D.6] S. Amelio, A. V. Goldade, U. Rabe, V. Scherer, B. Bhushan, and W. Arnold, *Thin Solid Films* **392**, (2001) 75-84
- [D.7] B. Bhushan, *Diamond and Related Mat.* **8** (1999) 1985-2015; X. Li and B. Bhushan, *J. Mater. Res.* **14** (1999) 2328
- [D.8] D. Schneider, T. Schwarz, H.J. Scheibe, and M. Panzner, *Thin Solid Films* **295**, (1997) 107
- [D.9] K. Yamanaka, T. Tsuji, A. Noguchi, T. Koike, and T. Mihara, *Rev. Sci. Instr.* **71**, (2000) 2403
- [D.10] M. Kopycinska-Müller, R. H. Geiss, and D. C. Hurley, *Ultramicroscopy* **106**, (2006) 466
- [D.11] D. Passeri, A. Bettucci, A. M. Germano, M. Rossi, and A. Alippi, *Rev. Sci. Instr.* **76**, (2005) 93904
- [D.12] K. Yamanaka, A. Noguchi, T. Tsuji, T. Koike, and T. Goto, *Surface and Interface Analysis* **27**, (1999) 600
- [D.13] G. Stan and W. Price, *Rev. Sci. Instr.* **77**, (2006) 103707
- [D.14] M. Kopycinska-Müller, *On the elastic properties of nanocrystalline materials and the determination of elastic properties on a nanoscale using the atomic force acoustic microscopy technique*; Dissertation, Naturwissenschaftliche und Technische Fakultät III, Universität des Saarlandes, (2005) und IZFP Bericht Nr. 050116-TW
- [D.15] U. Hartmann, *Theory of Non-contact Force Microscopy* in *Scanning Tunneling Microscopy III*, Eds. R. Wiesendanger und H.-J. Güntherodt, Springer Verlag (1993)
- [D.16] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces with Applications to Colloidal and Biological Systems*, Academic, London (1985)
- [D.17] M. Reinstädler, U. Rabe, U. Hartmann, A. Goldade, B. Bhushan, and W. Arnold, *Appl. Phys. Lett.* **82**, (2003) 2604
- [D.18] M. Reinstädler, *Oberflächencharakterisierung mittels Torsionsresonanzen von Kraftmikroskop Sensoren*; Diplomarbeit IZFP und Fachbereich Physik, Universität des Saarlandes, (2002) und IZFP Bericht Nr. 020109-TW und M. Reinstädler, *Elastische und tribologische Oberflächencharakterisierung auf der Nanoskala mittels Torsions- und Lateralmoden von Sensorbalken der Rasterkraftmikroskopie*; Dissertation Naturwissenschaftliche und Technische Fakultät III, Universität des Saarlandes, (2005) und IZFP-Bericht Nr. 050112-TW
- [D.19] S. Hirsekorn, U. Rabe, and W. Arnold, *Appl. Phys. A* **72**, (2001) 87

E. Untersuchung des elastisch-plastischen Übergangs in nk-Metallen mittels Indentierungsverfahren und akustischer Rasterkraftmikroskopie

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zur Untersuchung des versetzungsgesteuerten elastisch-plastischen Übergangs beschrieben. Hierfür werden zunächst die Versetzungstheorie und im Besonderen die Theorie zur Versetzungsnukleation kurz dargestellt. Weiter werden die daraus erhaltenen Kenngrößen in dem im letzten Kapitel vorgestellten kontaktmechanischen Modell einbezogen, um dann die mechanische Spannung beim elastisch-plastischen Übergang abzuschätzen. Es werden die zu erwartenden Effekte einer Versetzungsnukleation auf die Kontaktsteifigkeit k^* und innere Reibung im Kontaktvolumen $Q^l_{contact}$ diskutiert und abgeschätzt.

E.1. Versetzungstheorie

Versetzungen sind Liniendefekte des Kristallgitters. Die Geometrie einer Versetzung wird durch ihren Burgersvektor charakterisiert. Dieser definiert die Verschiebung des Gitters um die Versetzungslinie. Es wird zwischen zwei Arten von Versetzungen unterschieden:

- Die Stufenversetzung, deren Burgersvektor b_{\perp} senkrecht zur Versetzungslinie l steht;
- Die Schraubenversetzung, deren Burgersvektor b_{\parallel} parallel zur Versetzungslinie l steht.

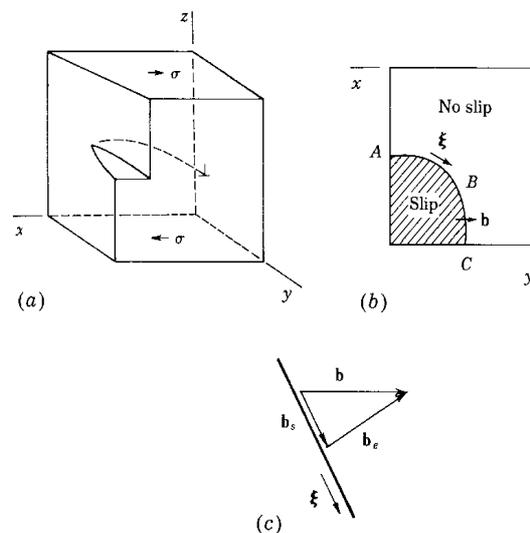


Abbildung E.1: Geometrische Darstellung einer gemischten Versetzung. a) Bildung einer gemischten Versetzung durch Scherung eines perfekten Kristalls; b) Normale Projektion zur Gleitebene in a); c) Auflösung von b) in Komponentenform am Punkt B [E.1].

Im Allgemeinen kann eine Versetzung in ihre Stufen- und Schraubenanteile zerlegt werden, wobei ihr Burgersvektor $b = b_{\perp} + b_{\parallel}$ aus zwei Anteilen besteht (siehe Abb. E.1). Die elastische Energie einer geraden Versetzung mit einer Länge L im isotropen Material pro Längeneinheit ist [E.1]:

$$\frac{W_{el}}{L} = \frac{\mu b^2}{4\pi} \left(\cos^2 \beta + \frac{\sin^2 \beta}{1 - \nu} \right) \ln \frac{r_a}{r_0} \quad (\text{E.1})$$

wo μ der Schermodul, β der Winkel zwischen Versetzungslinie und Burgersvektor, r_a der äußere Abschneidradius ist und beschreibt die Reichweite des Versetzungsspannungsfeldes. In der Regel wird r_a als mittlerer Abstand zwischen zwei Versetzungen bzw. Versetzungsdichte angegeben. Weiter ist r_0 der innere Abschneidradius und stellt die Grenze der kontinuumstheoretischen Beschreibung für den Versetzungskern dar. Somit setzt sich die Gesamtenergie einer Versetzung aus der Kernenergie und der elastischen Energie außerhalb des Kernes zusammen. Der Radius r_0 kann aber so gewählt werden, dass die aus atomistischen oder Kernpotentialrechnungen ermittelten Energien in Gleichung (E.1) eingehen, so dass letztere dann als Gesamtenergie gilt. Aus Gleichung (E.1) sieht man weiter, dass wegen der b^2 Abhängigkeit der elastischen Energie, Versetzungen mit kleinem Burgersvektor bevorzugt werden. Aus demselben Grund können unter Umständen dissoziierte Versetzungen energetisch günstiger werden, obwohl ihre Entstehung mit einer zusätzlichen Stapelfehlerenergie γ_{SF} verbunden ist. Für Nickel erhält man aus Gleichung (E.1) und z.B. für $\mu = 76$ GPa, $\nu = 0,32$, $r_a = 100$ nm, $r_0 = b/1,7$ für Stufenversetzungen oder $r_0 = b/2,2$ für Schraubenversetzungen und $L = 100$ nm wie z.B. im Fall eines ultra-feinkörnigen (ufk) Werkstoffes [E.2], und $b = \frac{\sqrt{2}}{2} a_0$ mit $a_0 = 0,352$ nm als Gitterparameter, $W_{el} \approx 3,7 \times 10^{-16}$ J. Diese Energie ist bei Raumtemperatur sehr groß im Vergleich zur thermischen Energie $k_B T$ ($W_{th} = k_B T \approx 4 \times 10^{-21}$ J bei Raumtemperatur), so dass letztere nicht zur Versetzungserzeugung beiträgt.

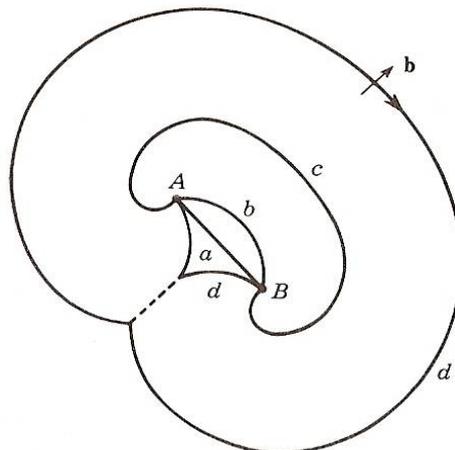


Abbildung E.2: Versetzungssegment als Frank-Read Quelle: a) an A und B verankertes Versetzungssegment; b) Ausbauchung des Segmentes in seiner Gleitebene; c) und d) Bildung einer Versetzungsschleife aus dem Ausgangssegment, das sich als eine Frank-Read-Quelle auswirkt [E.1].

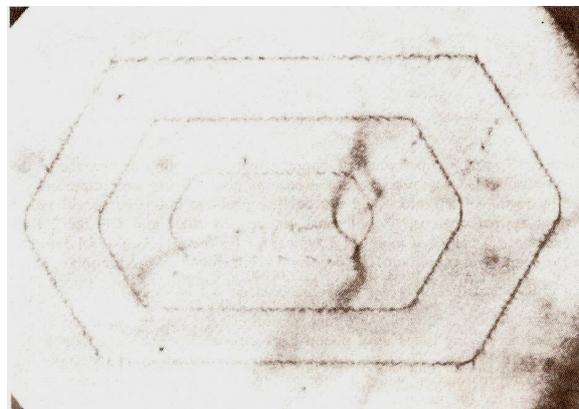


Abbildung E.3: Optische Mikrographie einer mit Kupfer dekorierten Frank-Read-Quelle in Silizium [E.3]

Ein für polykristalline Metalle realistischer Versetzungsvervielfältigungsmechanismus ist die Aktivierung einer Frank-Read Quelle. Dabei wird eine im Kristall vorhandene Versetzung, die an zwei Hindernissen verankert ist, unter Einwirkung einer Scherspannung soweit ausgebaucht, dass sich ihre Enden wieder schließen, so dass sich eine neue Versetzungsschleife bildet (siehe Abbildungen E.2 und E.3). Die kritische Spannung zur Erzeugung einer neuen Versetzungsschleife aus einem verankerten Versetzungssegment der Länge L kann in guter Näherung folgendermaßen abgeschätzt werden [E.4]:

$$\tau \approx \frac{\mu b}{4\pi r(1-\nu)} \left\{ \left[1 - \frac{\nu}{2} (3 - 4 \cos^2 \beta) \right] \ln \frac{L}{\rho} - 1 + \frac{\nu}{2} \right\} \approx \frac{\mu b}{L} \quad (\text{E.2})$$

In nk-Metallen ist dieser Mechanismus jedoch nicht mehr relevant, da solche Materialien zum einen herstellungsverfahrensbedingt beinahe versetzungsfrei sind und zum Anderen durch Reduzierung der Korngröße die Versetzungssegmentlänge L drastisch abnimmt, so dass τ dermaßen ansteigt und dass der Frank-Readsche Mechanismus nicht mehr kompetitiv gegenüber anderen Prozessen ist, wie die heterogene Nukleation bzw. die Emission von Versetzungen von einer Korngrenze (siehe nächster Abschnitt).

E.II. Homogene Nukleation einer Versetzungsschleife

Da Versetzungen keine Verzerrung tragen, darf eine Versetzungslinie nie im Kristall enden, sondern nur an freien Oberflächen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass eine Versetzungslinie in sich geschlossen ist, d.h. sie bildet eine Schleife. Zum Beispiel kann man sich eine perfekte Versetzungsschleife als einen um den Burgersvektor abgeglittenen kreisförmigen Kristallbereich vorstellen, der von einer in sich geschlossenen perfekten (im Sinne von nicht dissoziierten) Versetzungslinie umschlossen ist (siehe Abbildungen E.4 und E.5). Die spannungsinduzierte Erzeugung eines solchen Defektes in einem defektfreien Kristall wird als homogene Versetzungsnukleation bezeichnet. Diese wurde intensiv in einkristallinen Werkstoffen mittels Nanoindentierung untersucht [E.5 - E.8], wo sich das Einsetzen der versetzungsgesteuerten Plastizität in einem „Pop-in“ in der Kraft-Abstandskurve bemerkbar macht. Die homogene Nukleation einer Versetzungsschleife wurde im Rahmen der Kontinuum-Elastizitätstheorie von isotropen Körpern untersucht, wobei von einer kreisförmigen Schleife ausgegangen wurde und von dem Kernstrukturunterschied zwischen Schrauben- und Stufenversetzung abgesehen wurde.

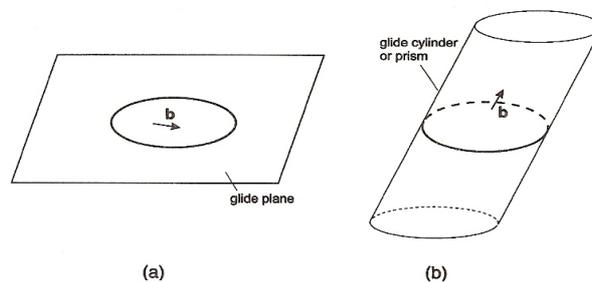


Abbildung E.4: Geometrische Darstellung von Versetzungsschleifen; a) Gleitebene einer Versetzungsschleife mit ihrem Burgersvektor in der Schleifenebene; b) Gleitzylinder einer Versetzungsschleife mit ihrem Burgersvektor gegenüber der Schleifenebene geneigt [E.4].

Das Nukleationskriterium wird aus der Abhängigkeit der freien Energie einer Schleife ΔG von ihrem Radius r ermittelt, wobei nach dem Maximum der freien Energie ΔG_c gesucht wird. Die freie Energie einer Versetzungsschleife setzt sich aus ihrer elastischen Energie, ih-

rer zugehörigen plastischen Arbeit unter Spannungseinwirkung und im Fall von einer dissoziierten Versetzung zusätzlich aus der Stapelfehlerenergie zusammen [E.1].

Einfachheitshalber wird zunächst die Nukleation einer perfekten Versetzungsschleife untersucht. Die elastische Energie einer solchen Schleife ist gegeben durch:

$$W_{el} = \frac{\mu b^2 r}{4} \frac{2-\nu}{1-\nu} \left(\ln \frac{4r}{r_0} - 2 \right) \quad (\text{E.3})$$

Weiter ist die unter Einwirkung einer äußeren Scherspannung τ verrichtete plastische Arbeit:

$$W_\tau = -\tau b \pi r^2 \quad (\text{E.4})$$

Somit kann der kritische Schleifenradius bestimmt werden, indem nach dem Maximum der freien Energie gesucht wird bzw. nach der Nullstelle ihrer ersten Ableitung nach dr :

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = \frac{\mu b^2}{4} \frac{2-\nu}{1-\nu} \left(\ln \frac{4r}{r_0} - 1 \right) - 2\tau b \pi r \quad (\text{E.5})$$

Dabei ist $\Delta G = W_{el} + W_\tau$. Für $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$ ergibt sich:

$$r_c = \frac{\mu b}{8\pi \tau} \frac{2-\nu}{1-\nu} \left(\ln \frac{4r_c}{r_0} - 1 \right) \quad (\text{E.6})$$

Durch Auflösung von Gleichung (E.6) nach τ und Einsetzen in ΔG erhält man für die zugehörige maximale freie Energie:

$$\Delta G_c = \frac{\mu b^2 r_c}{8} \frac{2-\nu}{1-\nu} \left(\ln \frac{4r_c}{r_0} - 3 \right) \quad (\text{E.7})$$

Da bekannterweise die thermische Energie bei $T = 300$ K nicht ausreicht, um Versetzungen zu nukleieren, muss $\Delta G = 0$ sein. Man erhält:

$$r_{c_{0K}} = \frac{\exp(3)r_0}{4} \quad (\text{E.8})$$

Mit Literaturwerten für Nickel erhält man $r_{c_{0K}} \approx 0,624$ nm. Für $T = 300$ K liefert eine numerische Lösung für Nickel mit $\mu = 76$ GPa, $\nu = 0,32$, $b = \frac{\sqrt{2}}{2} a_0$ mit $a_0 = 0,352$ nm, und $r_0 = b/2$: $r_{c_{300K}} \approx 0,626$ nm. Da der kritische Nukleationsradius nun bekannt ist, kann anhand von Gleichung (E.6) die kritische Schubspannung bestimmt werden. Es ergibt sich:

$$\tau_{c_{0K}} = \frac{\mu b}{\pi \exp(3)r_0} \frac{2-\nu}{1-\nu} \quad (\text{E.9})$$

Im Fall von Nickel ergibt sich somit $\tau_{c_{0K}} \approx \frac{\mu}{12,77} \approx 5,95$ GPa. Weiter ergibt sich bei $T = 300$ K $\tau_{c_{300K}} \approx \frac{\mu}{12,78} \approx 5,94$ GPa. Daran erkennt man, dass bei steigender Temperatur beide kritische Nukleationsscherspannung und der kritische Nukleationsradius so gut wie konstant bleiben. Selbst bei $T = 0,8T_m = 1380$ K bleibt der thermische Effekt für Nickel kaum messbar. In dieser Arbeit wurden $r_{c_{T=0,8T_m}} \approx 0,632$ nm und $\tau_{c_{T=0,8T_m}} \approx \frac{\mu}{12,84} \approx 5,91$ GPa berechnet. Gleichung (E.9) führt zum bekannten Ergebnis $\tau \approx \frac{\mu b}{2\pi r_c} \approx \frac{\mu}{10}$.

Wie oben erwähnt ist es für eine perfekte Versetzung unter Umständen energetisch günstiger trotz zusätzlicher Stapelfehlerenergie aufzuspalten, d.h. je nach Temperatur und Stapelfehlerenergie. Im Folgenden wird die homogene Nukleation einer Shokleyschen Versetzungsschleife in kfz Struktur untersucht. Shokleysche partielle Versetzungen zeichnen sich durch einen Burgersvektor $b = 1/6\langle 211 \rangle$ und eine Gleichgewichtsaufspaltungslänge r_{split} , die durch Gleichung (B.7) gegeben ist. Bei der Formulierung der freien Energie einer Shokleyschen partielle Versetzungsschleife muss zusätzlich die Stapelfehlerenergie zu elastischer und Verzerrungsenergie berücksichtigt werden:

$$W_{SF} = \pi r^2 \gamma_{SF} \quad (E.10)$$

wo γ_{SF} die Stapelfehlerenergie pro Flächeneinheit ist. Somit ändern sich Gleichungen (E.6) und (E.7) zu:

$$r_{c_{SF}} = \frac{\mu b^2}{8\pi (\tau b - \gamma_{SF})} \frac{2-\nu}{1-\nu} \left(\ln \frac{4r_{c_{SF}}}{r_0} - 1 \right) \quad (E.11)$$

$$\Delta G_{c_{SF}} = \frac{\mu b^2 r_{c_{SF}}}{8} \frac{2-\nu}{1-\nu} \left(\ln \frac{4r_{c_{SF}}}{r_0} - 3 \right) \quad (E.12)$$

Dies ergibt mit Literaturwerten für Nickel: $r_{c_{SF;T=0K}} \approx 0,360$ nm. Auch in diesem Fall ist $kT \ll \Delta G_c$, so dass eine Temperaturerhöhung keinen Effekt auf den kritischen Versetzungsschleifenradius hat. Nach Auflösen von Gleichung (E.11) nach τ ergibt sich weiter:

$$\tau_{c_{SF}} = \frac{\mu b}{8\pi r_{c_{SF}}} \frac{2-\nu}{1-\nu} \left(\ln \frac{4r_{c_{SF}}}{r_0} - 1 \right) + \frac{\gamma_{SF}}{b} \quad (E.13)$$

Setzt man für Nickel $\gamma_{SF} = 140$ mJ/m², liefert obige Gleichung $\tau_{c_{SF}} \approx \frac{\mu}{10,97} \approx 6,92$ GPa. Gemäß der Gleichgewichtsaufspaltungslänge folgt mit zunehmendem Schleifenradius die zweite partielle Versetzung, so dass eine dissoziierte Versetzungsschleife entsteht (siehe Abb. E.5). Eine solche Konfiguration ist daher energetisch günstiger, dass das Wachstum der zweiten Partialversetzungsschleife durch Minimierung der Stapelfehlerenergie angetrieben wird.

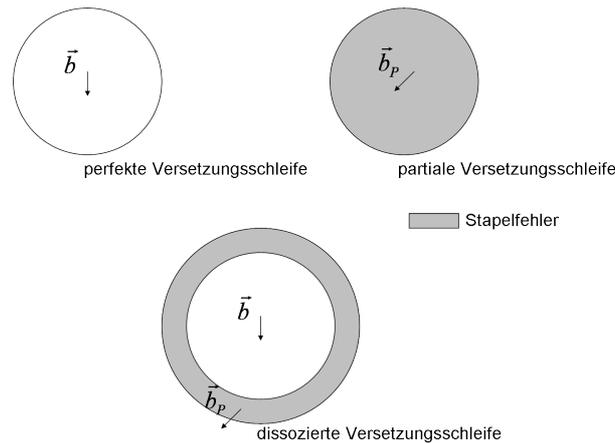


Abbildung E.5: Schematische Darstellung von perfekter, partieller und dissoziierter Versetzungsschleifen. Im Falle einer perfekten Versetzungsschleife mindert sich die freie Energie der Schleife mit ihrer Ausbreitung gemäß der plastischen Arbeit, die innerhalb der Schleife verrichtet wurde. Diese Arbeit ist $-\pi r^2 \tau b$ wo r der Schleifenradius ist, τ ist die Scherspannung. Im Falle der partiellen Versetzungsschleife muss zusätzlich zur plastischen Arbeit die zur Stapelfehler assoziierte Energie $\pi r^2 \gamma_{SF}$ berücksichtigt werden, wo γ_{SF} die Stapelfehlerenergie pro Flächeneinheit ist. Weiter zieht eine partielle Versetzungsschleife einen Stapelfehler hinter sich, bis dieser den Radius r_{split} erreicht hat (siehe Kapitel B), um dann eine dissoziierte Versetzungsschleife zu bilden.

E.III. Nukleation bzw. Emission einer Versetzung an einer Korngrenze

Wie im Kapitel B beschrieben wurde Versetzungsaktivität in kfz nk-Metallen an Korngrenzen beobachtet. In der Tat haben Computersimulationen gezeigt (siehe E.5, D.6 Yamakov und Swygenhoven), wie unter Einwirkung von Scherspannungen partielle Versetzungen von einer Korngrenze emittiert werden. Solche partielle Versetzungen ziehen dann einen Stapelfehler hinter sich. Abhängig von der Korngröße bzw. vom Verhältnis von der Korngröße zur Gleichgewichtsaufspaltungslänge folgt unter weiterer Einwirkung von Scherspannungen eine zweite partielle Versetzung, so dass eine dissoziierte Versetzung gebildet wird, die zur Plastizität im Korn beiträgt. Die Phänomenologie der Emission von Versetzungen von einer Korngrenze wurde zuerst von Li [E.11] untersucht, weiter folgten Beiträge von Gleiter, und Price und Hirth [E.12, E.13]. Li schlug z.B. vor, dass eine Korngrenzenstufenversetzung ins Korn hinein emittiert werden kann. Price und Hirth behandelte ihrerseits die Erzeugung einer Schraubenversetzung aus einer Korngrenzenversetzung. Diese Untersuchungen waren jedoch rein qualitativ, so dass keine quantitative Aussage über die kritische Scherspannung zur Emission gemacht werden konnte. In ihrer Arbeit schlugen Soer et al. [E.14] vor, dass der Vorzug der Nukleation einer Versetzung an der Korngrenze so erklärt werden kann, dass Korngrenzenversetzungen mit Scherspannungskomponenten in der Gleitebene die äußere aufgebrachte Scherspannung bei der Erzeugung einer Gitterversetzung unterstützen. In diesem Fall ist die gesamte Scherspannung maximal bei einer Entfernung von der Korngrenze, die gleich der Korngrenzenbreite ξ ist. Für die Nukleation einer Schleife in der Nähe einer Korngrenze ergibt sich nun folgende kritische Scherspannung [E.14]:

$$\tau_{c_{GB}} = \tau_c - \frac{\mu b}{\pi(1-\nu)} \frac{1}{\xi} \quad (\text{E.14})$$

wo τ_c die kritische Scherspannung zur homogenen Nukleation ist. Somit ergibt sich in Nickel für die Korngrenzennukleation einer partiellen Versetzungsschleife bei Raumtemperatur folgende kritische Scherspannung, dabei wird die Korngrenzenbreite als $\xi \approx 1$ nm angenommen:

$$\tau_{c_{GB,SF}} \approx \frac{\mu}{42} \approx 1,77 \text{ GPa} \quad (\text{E.15})$$

Somit kann der kritische Nukleationsradius aus dem Maximum der freien Energie der Schleife $\Delta G(r)$ abgelesen werden (siehe Abbildung E.6); im Fall von Nickel beträgt er ca. 3 nm.

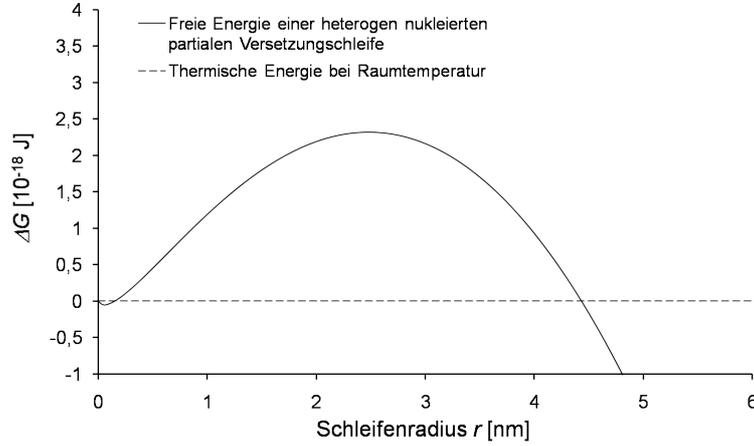


Abbildung E.6: Verlauf der freien Energie einer in Nickel von einer Korngrenze emittierten Partialversetzungsschleife. Der kritische Nukleationsradius beträgt $r_{c_{GB,SF}} \approx 3$ nm, gemäß Gleichungen (E.3), (E.4), (E.10) und (E.14).

E.IV. Kontaktmechanische Überlegungen zur Nukleation einer Versetzungsschleife mittels Indentationstechniken

In diesem Abschnitt wird die kritische Auflagekraft P_c zur homogenen oder heterogenen Nukleation einer Versetzungsschleife abgeschätzt, die in einem AFM-Experiment aufgebracht werden muss. In der Hertzschen Theorie des elastischen Kontakts ist die maximale Scherspannung durch

$$\tau_{\max} = \frac{0,45P}{\pi a^2} \quad (\text{E.16})$$

gegeben [E.15], wobei a der Kontaktradius ist, der im Weiteren gemäß Gleichung (D.21)

$$a = 2^{\frac{n-1}{3}} R_a^{2n-1} P^{1-n} E^{*n-1}$$

angenommen wird. Für den Fall einer Diamant beschichteten Spitze mit $R_a = 24$ nm, $n = 0,8$ und $E^* = 114,5$ GPa erhält man z.B. bei $P = 2$ μN auf Nickel $a \approx 11$ nm. Um die notwendige Auflagekraft P_c zur homogenen Nukleation einer perfekten Versetzungsschleife zu ermitteln, werden Gleichung (E.16) und $\tau_c \approx \frac{\mu}{12,77}$ gleichgesetzt, man erhält:

$$P_c = 2^{\frac{2(n-1)}{3(2n-1)}} R_a^2 E^{*\frac{2(n-1)}{2n-1}} \left(\frac{\pi \mu}{5,751} \right)^{\frac{1}{2n-1}} \quad (\text{E.17})$$

Für $E^* = 114,5$ GPa, $R_a = 24$ nm, $n = 0,8$ und $\mu = 76$ GPa liefert Gleichung (E.17): $P_c \approx 10,4$ μ N und $a \approx 15,8$ nm, dies entspricht für eine kugelförmige Spitze mit dem gleichen Krümmungsradius $P_c \approx 2$ μ N und $a \approx 7$ nm. Im Fall der homogenen Nukleation einer Partialversetzungsschleife ändert sich Gleichung (E.17) zu:

$$P_{c_{SF}} = 2^{\frac{2(n-1)}{3(2n-1)}} R_a^2 E^{*\frac{2(n-1)}{2n-1}} \left(\frac{\pi \mu}{4,959} \right)^{\frac{1}{2n-1}} \quad (\text{E.18})$$

Dies liefert für Nickel, $P_{c_{SF}} \approx 13,3$ μ N und $a \approx 16,6$ nm. Dies entspricht für eine kugelförmige Spitze mit dem gleichen Krümmungsradius $P_{c_{SF}} \approx 3$ μ N und $a \approx 8$ nm. Ähnlich erhält man aus gleicher Überlegung für die heterogenen Nukleation einer partialen Versetzungsschleife an einer Korngrenze:

$$P_{c_{GB,SF}} = 2^{\frac{2(n-1)}{3(2n-1)}} R_a^2 E^{*\frac{2(n-1)}{2n-1}} \left(\frac{\pi \mu}{18,9} \right)^{\frac{1}{2n-1}} \quad (\text{E.19})$$

Für Nickel ergibt sich somit $P_{c_{GB,SF}} \approx 1,43$ μ N und $a \approx 10,6$ nm. Für eine kugelförmige Spitze mit dem gleichen Krümmungsradius entspricht dies $P_{c_{GB,SF}} \approx 0,05$ μ N und $a \approx 2$ nm.

Die Messungen zur Verifizierung dieser Abschätzungen wurden an einem AFM D 3000 von Veeco Metrology (früher Digital Instruments, Santa Barbara, Ca) durchgeführt (siehe Kapitel H und Kapitel I). An diesem Gerät wird eine maximale Balkenauslenkung von 110 nm zugelassen. Mit einem Federbalken, deren Steifigkeit $k_c = 41$ N/m, entspricht dies einer maximalen möglichen Auflagekraft $P = 4510$ nN. Aus diesen Abschätzungen und den Auswertungen vom Kapitel G wird ersichtlich, dass nur die Nukleation einer partialen Versetzungsschleife von einer Korngrenze mit AFAM möglich ist, da die kritische Auflagekraft P_c zur homogenen Nukleation von einer Versetzungsschleife mit den verwendeten Blattfedern nicht erreichbar ist. Alternativ könnte man mit Stahlfederbalken arbeiten, an deren Ende eine massive Diamant Spitze befestigt ist. Damit würde aber die für Rasterkraftmikroskopieverfahren typischer Auflösungsvermögen verloren gehen.

E.V. Effekte der Nukleation einer Versetzungsschleife auf die AFAM-Messgrößen

In Nanoindentierungsexperimenten wird das Einsetzen der Plastizität bzw. der Versetzungsaktivität über das Auftreten von sogenannten „Pop-ins“ in der Kraft-Abstandskurve festgestellt. Im Fall von AFAM-Messungen werden die Kontaktsteifigkeit k^* und –dämpfung Q^{-1} als Funktion der Auflagekraft P ausgewertet. Im Folgenden wird abgeschätzt, welchen Einfluss die heterogene Nukleation einer partialen Versetzungsschleife auf diese beiden Messgrößen haben sollte. Zwei Effekte werden dabei berücksichtigt: Die Dissipation von elastischer Energie durch die Nukleation selbst, und die Energiedissipation durch anelastische Wechselwirkung von Versetzungen mit mechanischen Schwingungen. Die innere Reibung Q_1^{-1} ist wie folgt definiert:

$$Q_{contact}^{-1} = \frac{W''}{2\pi W'} \quad (E.20)$$

wobei W' die im System gespeicherte elastische Energie ist und W'' ist die pro Zyklus dissipierte Energie. Bei Ultraschallexperimenten ergeben sich diese Energien aus dem elastischen Feld von einer sich ausbreitenden Ultraschallwelle. Im spezifischen Fall dieses Experimentes muss beachtet werden, dass W' und W'' vom quasi-statischen Spannungsfeld zwischen AFM-Spitze und Probe herrühren und nicht von der anregenden Ultraschallwelle. Die Balkenschwingungen werden in der AFAM Meßtechnik durch „innere Reibung“ in der Kontaktzone und durch Dämpfung in der umgebenden Luft gedämpft. Dies berücksichtigend wird hier W' als die in der Kontaktzone gespeicherte elastische Energie ausgedrückt:

$$W' = \int P_{c_{GB,SF}} d\delta \quad (E.21)$$

mit der Eindringtiefe δ von Gleichung (D.23). Es ergibt sich für $R = 24$ nm, $n = 0,8$, $E^* = 114,5$ GPa, und $P_c = 1,43$ μ N:

$$W' = \frac{3n}{n+1} 2^{\frac{n^2+5n+10}{3n}} R_a^{1-2n} P_{c_{GB,SF}}^{n+1} E^{*-n} \approx 1,46 \times 10^{-13} \text{ J} \quad (E.22)$$

Für eine kugelförmige Spitze mit gleichem Krümmungsradius erhält man $W' = 1,41 \times 10^{-15}$ J. Weiter wird in dieser Arbeit die durch heterogene Nukleation einer partialen Versetzungsschleife dissipierte Energie als der Beitrag zum anelastischen Verhalten im Kontakt aufgefasst. Dabei wird $r = 0,5a$ angenommen. Es ergibt sich für W'' (siehe Gl. (E.3)):

$$W'' = \frac{\mu b^2 a}{8} \frac{2-\nu}{1-\nu} \left(\ln \frac{2a}{r_0} - 2 \right) \approx 1,91 \times 10^{-17} \text{ J} \quad (E.23)$$

wo $0,5a$ in guter Näherung der maximale Radius des Spannungsfeldes der Scherspannung zwischen AFM-Spitze und Probe ist [E.15]. Die Gleichsetzung $r = 0,5a$ folgt der Überlegung, dass die Versetzungsschleife nicht über dieses Feld hinauswachsen sollte. Für die heterogene Nukleation einer einzigen partialen Versetzungsschleife ergibt sich im Fall von Nickel $Q_1^{-1} \approx 0,0008$, wenn $n = 0,8$ und $Q_1^{-1} \approx 0,08$, wenn $n = 2/3$. Dies entspricht einer Güte $Q_l \approx 1200$ für $n = 0,8$ bzw. $Q_l \approx 12$ für $n = 2/3$. Anhand dieser Abschätzungen erkennt man, wie groß der Einfluss der Spitzengeometrie auf die zu erwartende Kontaktdämpfung ist.

Als weiterer Beitrag zur dissipierten Energie wird die innere Reibung berücksichtigt, die durch die Bewegung der Versetzungen unter Wirkung einer äußeren Kraft zustande kommt. In [E.16] beschrieben Gremaud et al. das Losreißen einer Versetzung von unbeweglichen punktförmigen Hindernissen unter Wirkung einer periodischer Kraft als eine Ursache für versetzungsassoziierte amplitudenabhängige innere Reibung. Diese Hindernisse können entweder auf die Versetzungslinie verteilt sein oder die Versetzung kann sich über eine stochastische Annordnung solcher Hindernisse bewegen. Beide Fälle führen zu unterschiedlichen Spannung-Verzerrungshysteresen. Abbildung E.7 zeigt schematisch die Vorgänge bei den Spannung - Verzerrungshysteresen für beide genannten Fälle. Die schraffierten Flächen in Abbildung E.7 markieren die Energie, die während eines vollen Schwingungszyklus dissipiert wird.

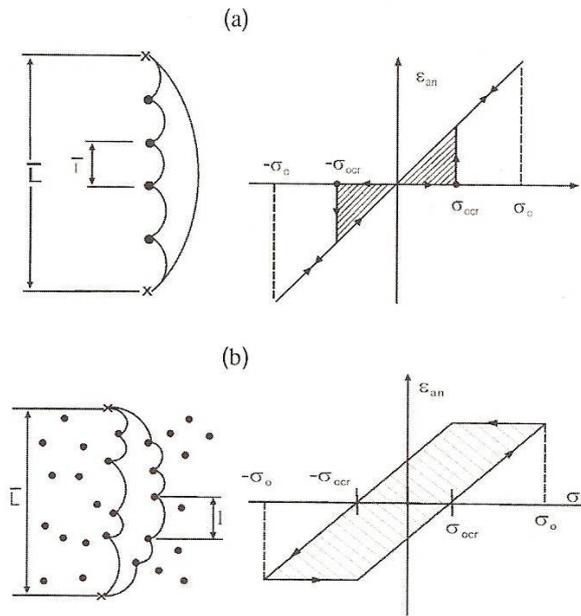


Abbildung E.7: Versetzungsmodelle (Versetzungsschleifen und Hindernisse) und Spannung - Verzerrungshysteresen für a) das Losreißen einer Versetzung von Hindernissen entlang der Versetzungslinie und für b) die Bewegung einer Versetzung durch eine stochastische Anordnung von Hindernissen auf der Gleitebene. Die schraffierte Fläche stellt die dissipierte Energie während eines Schwingungszyklus dar. σ_{ocr} ist die kritische Spannung zum Losreißen, σ_o die Spannungsamplitude und ϵ_{an} ist die Verzerrungsamplitude.

Bei einer Schwingungsfrequenz im kHz-Bereich ist die Zeit zum Losreißen der Versetzung vernachlässigbar und die schraffierte Fläche in Abbildung E.7 entspricht der dissipierten Leistung pro Spannungszyklus. Die entsprechende anelastische Verzerrung wird dabei als

$$\epsilon_d = \Lambda b y_m \quad (\text{E.24})$$

angenommen, wobei Λ die Versetzungsdichte ist und y_m die über die Gesamtlänge gemittelte Verschiebung der Versetzung. Mit der Annahme einer Verteilung von Segmentenlängen l zwischen Hindernissen in einer Schleife der Länge L als $f(l) = (\Lambda/l_m^2) \exp(-l/l_m)$, wobei l_m die mittlere Segmentlänge ist, erhielt Gremaud folgender Dämpfungsbeitrag:

$$Q_2^{-1} = \frac{K_t \Lambda}{\epsilon_0} \exp\left(-\frac{K_2 E_c}{l_m \epsilon_0}\right) \quad (\text{E.25})$$

mit $K_t = \frac{4\Omega(1-\mu)L^3}{\pi^4 l_m}$ jenach Kristallorientierung Ω , $K_2 = \frac{\Delta\mu}{\mu}$, wobei E_c die Versetzung-Hindernisswechselwirkungsenergie ist, und ϵ_0 die Verzerrungsamplitude. Gleichung (E.25) wurde für $T = 0$ K abgeleitet. Für den Fall $T > 0$ K ereignet sich das Losreißen mit einer thermisch aktivierten Wartezeit $\tau = \tau_0 \exp(E_c/kT)$ [E.16-E.19]. Dies führt zu einem ähnlichen Ausdruck wie Gleichung (E.25), jedoch mit einer leichten zusätzlichen Frequenzabhängigkeit in Q_2^{-1} . In [E.20] Gremaud et al. haben Q_2^{-1} bei $T = 7 - 8$ K an Cu-Ni-Legierungen gemessen,

sie fanden mit $f = 100$ kHz und jenach Verzerrungsamplitude $Q_2^{-1} \approx 3 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-3}$. Dies entspricht einer Güte $Q_2 \approx 333 - 2500$.

Um den Effekt der Nukleation einer Versetzungsschleife auf die Kontaktsteifigkeit k^* zu quantifizieren, wird in dieser Arbeit zuerst darauf zurückgegriffen, dass die Ausbreitung einer partialen Versetzungsschleife bzw. einer plastischen Zone mit der Dissipation von mechanischer Arbeit verbunden ist:

$$W = \pi r^2 (\tau b - \gamma) \quad (\text{E.24})$$

Anhand von Gleichung (E.24) kann der Effekt der Ausbreitung einer partialen Versetzungsschleife auf die Kontaktsteifigkeit k^* folgendermaßen abgeschätzt werden:

$$k^* = k_{\text{elast}}^* - 2\pi (\tau b - \gamma) \Big|_{P \geq P_c} \quad (\text{E.25})$$

wo k_{elast}^* wie in Gleichung (D.20) ausgedrückt wird und τ ist in unserem Fall die maximale Scherspannung in der Kontaktzone (siehe Gl. E.16). Aus Gleichung (E.25) ersieht man, dass die heterogene Nukleation einer partialen Versetzungsschleife und ihre folgende Ausbreitung zu einer Erniedrigung der Kontaktsteifigkeit führen sollten. Jedoch bleibt dieser Effekt klein gegenüber der gesamten Kontaktsteifigkeit. Mit $P_c = 1430$ nN und $\tau = \mu/12,8$ schätzt man den Effekt der Nukleation einer einzelnen partialen Versetzungsschleife kleiner als 1 %. Dieser Beitrag kann vernachlässigt werden.

In Abschnitt I dieser Arbeit werden weitere Ursachen der beobachteten inneren Kontakreiebung diskutiert. Diese bewirken einen sogenannten Defektmodul. In Ultraschallexperimenten ist der Defektmodul, falls $\omega\tau = 1$, $\Delta G/G = \pi Q^{-1}$ [E.16]. Durch Einsetzen der oben abgeschätzten Q^{-1} -Werte erhält man $\Delta G/G \approx 1$ % und gemäß Gl. (D.20) $\Delta k^*/k^* \approx 1$ %.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente sollte ein weiterer Absorptionsmechanismus eine Rolle spielen. Normalerweise ist die Absorption des Elektronengas in Metallen bei MHz Frequenzen und Zi-Temperatur vernachlässigbar, da die Elektronen bei der Deformation der Fermifläche sofort relaxieren, d.h. $\omega\tau \ll 1$. Der Ausdruck des Defektmoduls könnte der Gleiche sein, falls $d_e/d \approx 1$, wo d_e die Diffusionslänge für Elektronen ist und d der Durchmesser des deformierten Volumens ist. Die Diffusionslänge für Elektronen ist in Metallen $d_e \approx 10$ nm. Die gerade genannte Bedingung ist das Analogon der erhöhten Ultraschallabsorption, falls die Korngröße vergleichbar zur thermischen Diffusionslänge wird [E.21]. In hier beschriebenen Fall würde der deformierte Bereich durch das Kontaktvolumen die Rolle der Korngröße übernehmen [E.22]. Nähere Abschätzungen zur thermischen Dämpfung im Kontaktvolumen werden im Kapitel I präsentiert. Sie beruhen auf den ungleichmäßigen thermischen Strömen in einer polykristallinen Mikrostruktur, die auf Grund der elastischen Anisotropie vorhanden sind [E.21].

Referenzliste

- [E.1] J.P. Hirth and L. Lothe, *Theory of Dislocations* (2nd Ed.), Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1982)
- [E.2] F. Prinz, A. Korner, and H.O.K. Kirchner, *Phil. Mag. A* **47**, (1983) 441
- [E.3] W.C. Dash, *J. Appl. Phys.* **27**, (1956) 1193
- [E.4] D. Hull and D.J. Bacon, *Introduction to Dislocations* (4th Ed.), Elsevier Butterworth-Heinemann (2001)
- [E.5] W.W. Gerberich, J.C. Nelson, E.T. Lilleodden, P. Anderson, and J.T. Wyrbeck, *Acta Mater.* **44**, (1996) 3585
- [E.6] S.G. Corcoran, R.J. Colton, E.T. Lilleodden, and W.W. Gerberich, *Phys. Rev. B.* **55**, (1997) 16057
- [E.7] T.A. Michalske and J.E. Houston, *Acta Mater.* **46**, (1998) 391
- [E.8] B. Yang and H. Vehoff, *Acta Mater.* **55**, (2007) 849
- [E.9] V. Yamakov, D. Wolf, M. Salazar, S.R. Phillpot, and H. Gleiter, *Acta Mater.* **49**, (2001) 2713
- [E.10] A.G. Froseth, P.M. Derlet, and H. Van Swygenhoven, *Acta Mater.* **52**, (2004) 5863
- [E.11] J.C.M. Li, *Trans AIME* **227**, (1963) 239
- [E.12] H. Gleiter, *J. Less-Common Metals* **28**, (1972) 297
- [E.13] C.W. Price and J.P. Hirth, *Mater. Sci. Eng.* **9**, (1973) 15
- [E.14] W.A. Soer, K.E. Aifantis, and J.Th.M. De Hosson, *Acta Mater.* **53**, (2005) 4665
- [E.15] K.L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press (1985)
- [E.16] G. Gremaud, S. Kustov, and O. Bremmes, in *Mechanical Spectroscopy Q-1 2001 with Applications to Material Science*, (Eds.) R. Schaller, G. Fantozzi, und G. Gremaud, Trans Tech Publication, Switzerland (2001), pp. 652 – 666; G. Gremaud, E. Dupas, and A. Kulik, in *Mechanical Spectroscopy Q-1 2001 with Applications to Material Science*, (Eds.) R. Schaller, G. Fantozzi, und G. Gremaud, Trans Tech Publication, Switzerland (2001), pp. 667 – 675
- [E.17] J.S. Koehler, in *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, (Eds.) W. Shockley, J.H. Hollomon, R. Maurer, and F. Seitz, Wiley, New York, (1952) pp. 197 – 212
- [E.18] A.V. Granato and K. Lücke, *J. Appl. Phys.* **27**, (1956) 789
- [E.19] M.S. Blanter, I.S. Golovin, N. Neuhäuser, and H.-R. Sinnig, *Internal Friction in Metallic Materials, a Handbook*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2007)
- [E.20] G. Gremaud and S. Kustov, *J. Alloy and Compounds* **310**, (2000) 85
- [E.21] A.B. Bathia, *Ultrasonic Absorption*, Clarendon Press, Oxford, 1967
- [E.22] W. Arnold, private Mitteilung, 2008

F. Mikrostrukturuntersuchung von nk-Nickel

In dieser Arbeit wurde hauptsächlich am gepulst elektroabgeschiedenem nk-Ni-P System gearbeitet. Die gepulste Elektroabscheidung genoss in den letzten Dekaden ein wachsendes Interesse. Grund dafür sind die Möglichkeiten mittels Elektroabscheidung massive und hoch reine Materialien herzustellen, die fast keine Porosität aufweisen und je nach Zulegierung eine gute thermische Stabilität besitzen. Weiter ermöglicht dieses Verfahren, die Mikrostruktur im nm-Bereich einzustellen [F.1].

F.I. Probenherstellung und Präparation

Die gepulste Elektroabscheidung (*pulsed electrodeposition*, PED) von nk-Werkstoffen lässt sich in zwei Schritten unterteilen. Zunächst nukleieren nk-Kristallite an der Kathode, deren Größe durch die Kelvinsche Gleichung [F.2] gegeben ist:

$$r = \frac{2\sigma\sigma}{ze_0|\eta|} \quad (\text{F.1})$$

wo r der kritische Nukleationsradius, σ die spezifische Oberflächenenergie, V das Atomvolumen im Kristall, z die Anzahl an Elementarladungen e_0 , und η die elektrische Spannung ist. Daraus erkennt man, dass je höher die Spannung ist, desto kleiner wird der kritische Nukleationsradius, so dass für eine hohe Spannung und einen kleinen spezifischen Widerstand eine hohe Stromdichte bzw. Nukleationsrate hervorgerufen wird. Wegen Ionenverarmung an der Kathode kann die hohe Abscheidungsrate nur einige Millisekunde aufrechterhalten werden. Aus diesem Grund wird dann der Strom für einige 10 ns abgestellt, so dass sich der Elektrolyt um die Kathode wieder mit Ionen anreichern kann. In dieser Zeit beobachtet man ein Wachstum der Nanokristallite durch Ostwald Reifung. Neben diesen beiden physikalischen Parametern Stromdichte und Spannungsabstellzeit stehen weitere Möglichkeiten zur Verfügung, um die Kristallitgröße einzustellen [F.3]. Die Zugabe von organischen Verbindungen in den Elektrolyten ermöglicht z.B. das Kristallitwachstum während der Spannungsabstellzeit zu kontrollieren, indem diese Moleküle an der Kathode reversibel adsorbieren und somit die Diffusion der Adatome verhindern. Weiter können die Diffusionsvorgänge sowohl an der Oberfläche, als auch in den Elektrolyten durch die Temperatur beeinflusst werden. Zur Einstellung von kleinen Kristallitgrößen sollte demnach die Abscheidung bei oder unterhalb der Raumtemperatur erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit ist eine PED Probe aus einer Ni-3 w% P Legierung vom Lehrstuhl „Physikalische Chemie“ der Universität des Saarlandes zur Verfügung gestellt worden [F.4]. Nach Angabe von H. Natter betrug die Korngröße ca. 18 nm. Aus dem abgeschiedenen Rohling wurden 10 Proben geschnitten. Weiter wurden die gewonnenen Proben einer Wärmebehandlung in einem Niederdruckofen bei 200 °C unterzogen. Die Wärmebehandlung dauerte bis zu 150 min, wobei alle 15 min eine Probe aus dem Ofen herausgenommen wurde. Dies hatte den Zweck eine genügende Anzahl an Proben mit unterschiedlichen Korngrößen zu erhalten, an der die Messungen mittels AFAM durchgeführt wurden. Anschließend wurden die Proben zuerst mit SiC-Papier geschliffen und mit Diamantsuspension und Tonerde (Partikelgröße: 0,25 µm) poliert. Um das dadurch gestörte Oberflächenvolumen zu entfernen, wurden die Proben abschließend in einer HS₂O₄ – Methanol Lösung elektrolytisch poliert.

F.II. Mikrostrukturuntersuchung von elektroabgeschiedenem nk-Nickel nach Wärmebehandlung

Nach der metallographischen Präparation wurden die Proben mittels Röntgendiffraktometrie (Cu $K_{\alpha 1}$ Strahlung) in Bezug auf Korngröße, Gitterparameter, Makroverzerrung und Textur charakterisiert. Die Korngröße wurde aus der Breite und der Winkelposition der (111)-, (200)-, und (311)-Diffraktionsprofile berechnet, indem die Scherrersche Gleichung

$$\beta_{size} = \frac{0,9}{d \cos \theta} \quad (\text{F.2})$$

angewandt wurde [F.5], wobei λ die Wellenlänge des Röntgenstrahls, d die Kristallitgröße und θ der Bragg'sche Winkel ist. Für die instrumentelle Reflexverbreiterung wurde $\beta_{inst} = 0,1^\circ$ angenommen, was mit der Einstellung der Blende für kleine Probengrößen zusammenhängt. Aus jedem Reflex, ob (111), (200), oder (311) wurden unterschiedliche Korngrößen berechnet, woraus der Mittelwert bestimmt wurde. Eine Fehlerangabe erfolgte aus der zugehörigen Standardabweichung. Weiter wurde der Gitterparameter für die jeweiligen Proben aus der Winkellage der (311)-Diffraktionsreflexe ausgewertet. Beim Vergleich mit Literaturwerten von Nickel konnte die offensichtlich vorhandene Makroverzerrung gemäß

$$\varepsilon = \frac{\Delta \chi}{\chi_0} = - \cot \theta \Delta \theta \quad (\text{F.3})$$

berechnet werden, wobei χ_0 der ungestörte Gitterparameter, $\Delta \chi$ die Abweichung des aus Messergebnissen gemessenen Gitterparameter vom ungestörten Gitterparameter, θ der Bragg'sche Winkel und $\Delta \theta$ die Abweichung des gemessenen Bragg'schen Winkels vom ungestörten Winkel ist.

Abbildungen F.1–10 zeigen die Röntgen-Diffraktogramme der untersuchten nk-Ni-P Proben. Anhand der Diffraktogramme erkennt man aus den Intensitätsverhältnisse einen Vorzug der (111)-Orientierung. Weiter war die Intensität der (220)-Diffraktionsreflexe sehr niedrig. Auffällig sind weiter die Diffraktionsmaxima bei $2\theta \approx 44^\circ$, $2\theta \approx 93^\circ$ und $2\theta \approx 81,45^\circ$. In dieser Arbeit werden diese Nickelphosphide (Ni_2P , Ni_7P_3 , Ni_5P_2) bzw. Nickelsulfide (NiS_2 , $\text{NiS}_{1,03}$, Ni_3S_2 , NiS) zugeschrieben [F.6]. Die Wirkung der Wärmebehandlung auf die Mikrostruktur von nk-Ni-P zeigt Abbildung F.11 anhand der Änderung des (111)-Diffraktionsmaximums nach Breite und Winkellage. In den ersten 30 Minuten der Wärmebehandlung ändert sich die Lage des (111)-Diffraktionsmaximums stark und es stellt sich danach eine „Ruhelage“ ein. Weiter erkennt man, dass die Halbwertbreite des Beugungsprofils mit der Zeit abnimmt. Außerdem ist zu sehen, dass sich nach 75 min eine asymmetrische Schulter gebildet hat, die in dieser Arbeit der Ausscheidung von Nickelphosphide zugeschrieben wird [F.6]. Abbildung F.12 zeigt die Änderung des (311)-Diffraktionsmaxima als Funktion der Wärmebehandlungszeit. In diesem Fall beobachtet man auch wie sich die Winkellage des (311)-Diffraktionsmaximums in den ersten 45 min einstellt. Weiter konnte wie oben erwähnt ein zusätzliches Maximum bei $2\theta \approx 93^\circ$ ab 15 min Wärmebehandlung festgestellt werden, das im Rahmen dieser Arbeit Nickelsulfide zugeschrieben wird [F.6]. Anhand dieser Daten konnte kein anormales Kornwachstum festgestellt werden, da keine symmetrische Schulter an den Reflexen zu erkennen sind [F.7]. Solche werden durch die Überlagerung von zwei Diffraktionsprofilen hervorgerufen: ein scharfes für die groben Körner und ein breites für die Feinen.

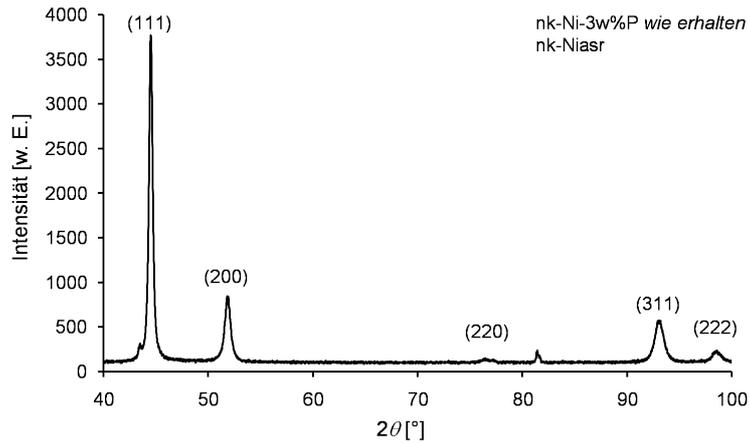


Abbildung F.1: Röntgen-Diffraktogramm von gepulst elektroabgeschiedenem nk-Ni-3%wP wie erhalten. Die Messung wurde mit der $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung durchgeführt.

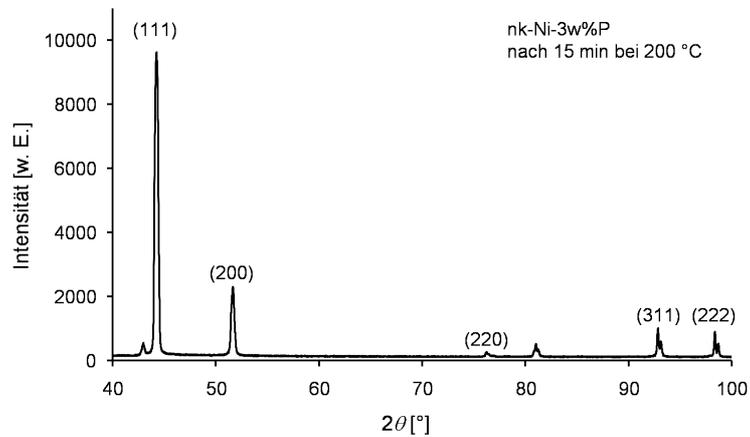


Abbildung F.2: Röntgen-Diffraktogramm von gepulst elektroabgeschiedenem nk-Ni-3%wP nach 15 min Wärmebehandlung bei 200 °C. Die Messung wurde mit der $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung durchgeführt.

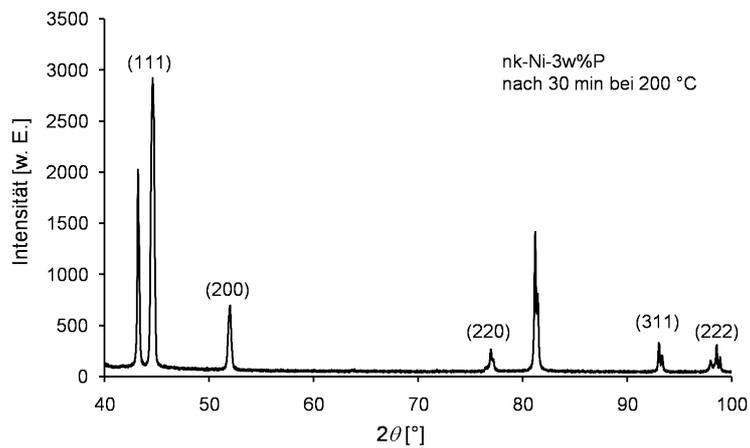


Abbildung F.3: Röntgen-Diffraktogramm von gepulst elektroabgeschiedenem nk-Ni-3%wP nach 30 min Wärmebehandlung bei 200 °C. Die Messung wurde mit der $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung durchgeführt.

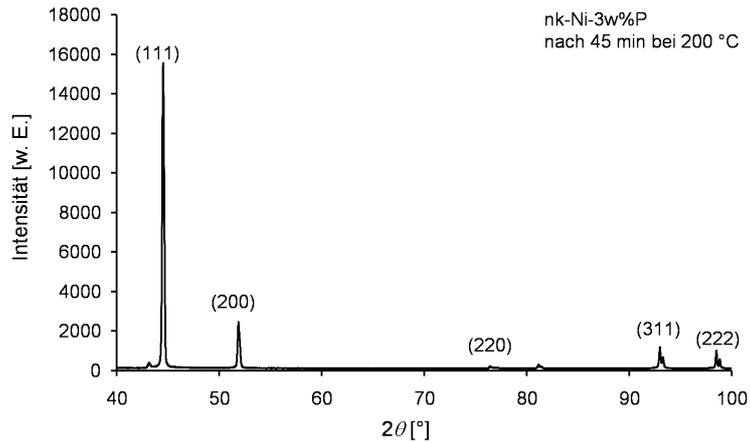


Abbildung F.4: Röntgen-Diffraktogramm von gepulst elektroabgeschiedenem nk-Ni-3w%P nach 45 min Wärmebehandlung bei 200 °C. Die Messung wurde mit der $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung durchgeführt.

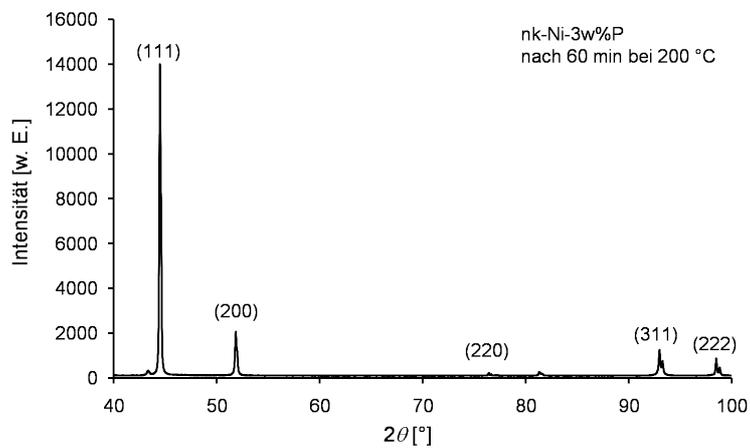


Abbildung F.5: Röntgen-Diffraktogramm von gepulst elektroabgeschiedenem nk-Ni-3w%P nach 60 min Wärmebehandlung bei 200 °C. Die Messung wurde mit der $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung durchgeführt.

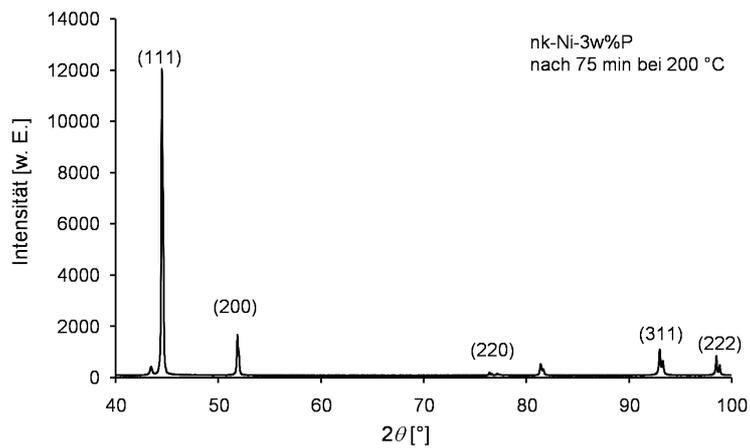


Abbildung F.6: Röntgen-Diffraktogramm von gepulst elektroabgeschiedenem nk-Ni-3w%P nach 75 min Wärmebehandlung bei 200 °C. Die Messung wurde mit der $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung durchgeführt.

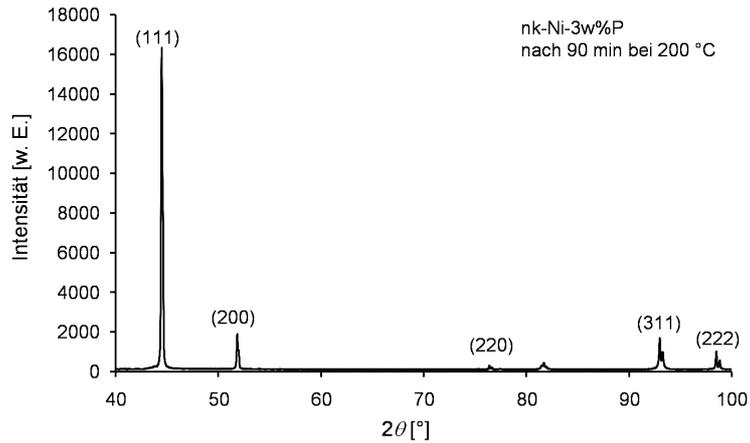


Abbildung F.7: Röntgen-Diffraktogramm von gepulst elektroabgeschiedenem nk-Ni-3w%P nach 90 min Wärmebehandlung bei 200 °C. Die Messung wurde mit der $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung durchgeführt.

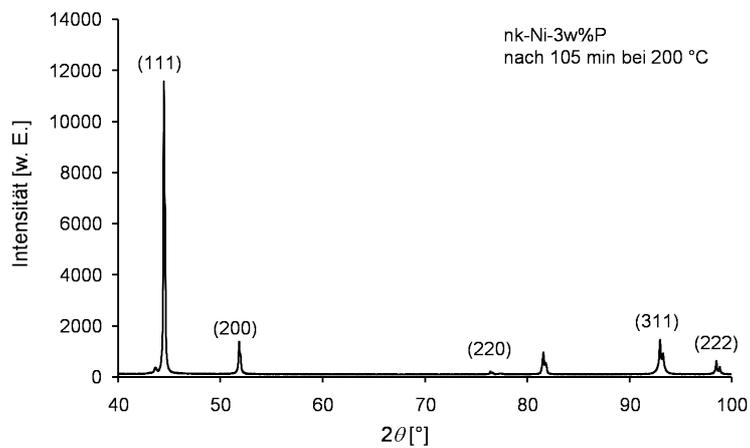


Abbildung F.8: Röntgen-Diffraktogramm von gepulst elektroabgeschiedenem nk-Ni-3w%P nach 105 min Wärmebehandlung bei 200 °C. Die Messung wurde mit der $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung durchgeführt.

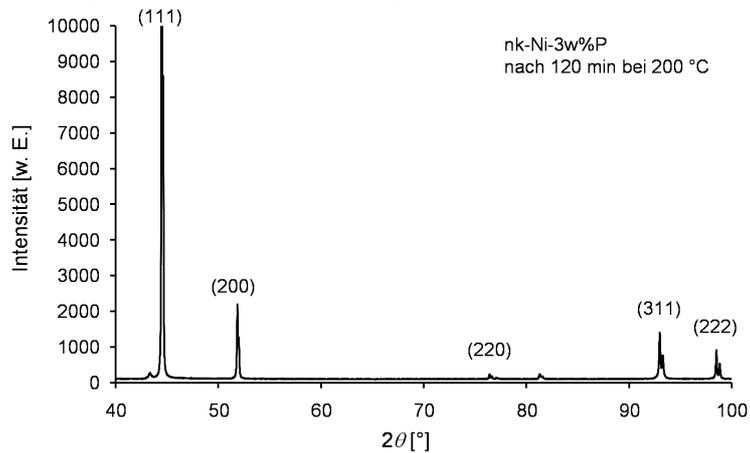


Abbildung F.9: Röntgen-Diffraktogramm von gepulst elektroabgeschiedenem nk-Ni-3w%P nach 120 min Wärmebehandlung bei 200 °C. Die Messung wurde mit der $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung durchgeführt.

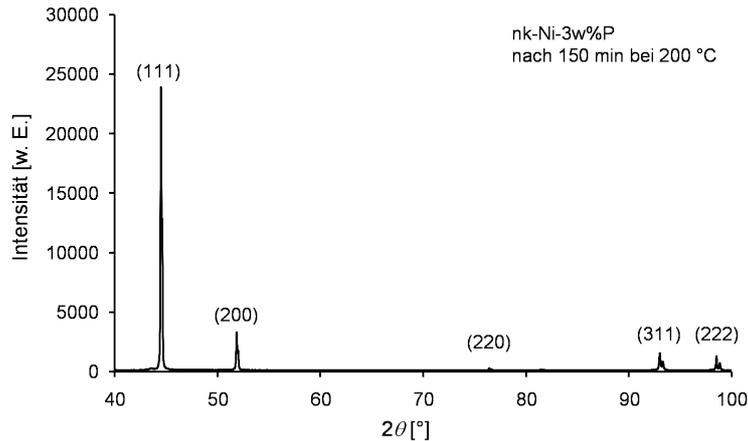


Abbildung F.10: Röntgen-Diffraktogramm von gepulst elektroabgeschiedenem nk-Ni-3w%P nach 150 min Wärmebehandlung bei 200 °C. Die Messung wurde mit der $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung durchgeführt.

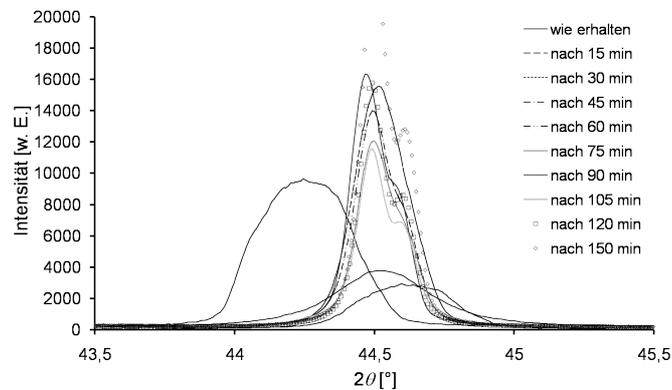


Abbildung F.11: Breiten- und Winkellagenänderung des (111)-Diffraktionsprofils als Funktion der Wärmebehandlungszeit bei 200 °C. In den ersten 45 min der Wärmebehandlung beobachtet man merkbare Änderungen der Winkellage des (111)-Diffraktionsreflexes, bis er nahezu konstant bleibt. Weiter werden die Reflexe mit zunehmender Wärmebehandlungszeit schärfer. Ab 75 min Wärmebehandlungszeit erkennt man einen zusätzlichen Diffraktionsreflex bei $2\theta = 44,6^\circ$, das in dieser Arbeit der Bildung von Nickelphosphide zugeschrieben wird [F.6].

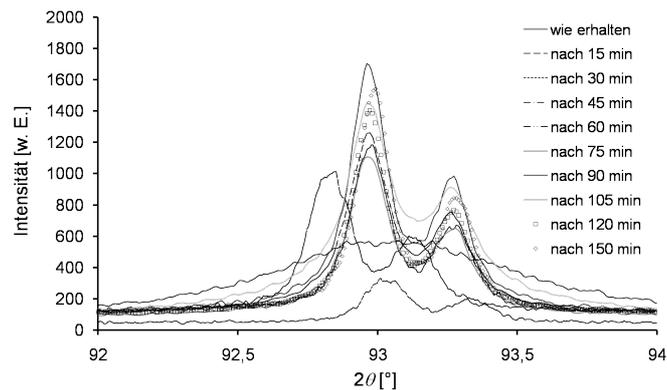


Abbildung F.12: Breiten- und Winkeländerung des (311)-Diffraktionsprofils als Funktion der Wärmebehandlungszeit bei 200 °C. In den ersten 45 min der Wärmebehandlung beobachtet man merkbare Änderungen der Winkellage des (311)-Diffraktionsreflexes, bis er nahezu konstant bleibt. Weiter werden die Reflexe mit zunehmender Wärmebehandlungszeit schärfer. Bereits nach 15 min Wärmebehandlungszeit erkennt man einen zusätzlichen Diffraktionsreflex bei $2\theta = 93,3^\circ$, das in dieser Arbeit der Bildung von Nickelsulfide zugeschrieben wird [F.6].

In dieser Arbeit wurde Gleichung (F.2) auf die (111)-, (200)- und (311)-Diffraktionsprofile angewendet. Tabelle F.1 fasst die Änderungen bezüglich der Korngröße als Funktion

der Wärmebehandlungszeit bei 200 °C zusammen. Die Fehler wurden aus den Standardabweichungen der aus den (111)-, (200)-, und (311)-Diffraktionsprofilen berechneten Korngrößen ermittelt. Für die ersten 30 min der Wärmebehandlung sind die Fehler groß, was auf die Anwesenheit von Spannungen 2. bzw. 3. Art hinweist. In der Tat tragen solche Spannungen ebenfalls zu einer Verbreiterung der Diffraktionsprofile bei. Nach 45 min Wärmebehandlung sind die Fehler zum größten Teil auf die angenommene instrumentelle Profilverbreiterung von $\beta_{inst} = 0,1^\circ$ zurückzuführen.

Tabelle F.1: Korngröße als Funktion der Wärmebehandlungszeit bei 200 °C. Die Korngröße wurde aus der Breite und der Winkellage der Röntgen-Diffraktionsmaxima mit der Scherrerschen Gleichung [F.5] berechnet.

	Wärmebehandlungszeit bei 200 °C [min]	Korngröße [nm]
nk-Niasr	0	14 ± 3.2
nk-Ni15	15	34.5 ± 22
nk-Ni30	30	35.1 ± 19
nk-Ni45	45	50 ± 7
-	60	54.6 ± 6
-	75	61.3 ± 5
nk-Ni90	90	66.8 ± 4
-	105	64.4 ± 4
-	120	77.5 ± 3
-	150	78.1 ± 3

Aus diesen Daten ersieht man eine Inkubationszeit von ca. 30 min bevor die Korngröße zu wachsen anfängt. Nach 150 min beträgt die Korngröße 78 nm. Während derselben Inkubationszeit wurde eine Relaxation des Gitters beobachtet, wie in Abbildungen F.13 und F.14 gezeigt wird. Diese Abbildungen zeigen eine starke Änderung des Gitterparameters und der Makroverzerrung in den ersten 30 min der Wärmebehandlung. Nach 45 min verschwand die Verzerrung fast vollständig. Es ist jedoch verwunderlich, dass in den ersten 45 Minuten der Wärmebehandlung keine einheitliche Tendenz bezüglich der Änderung des Gitterparameter χ vorhanden ist. Die Diffraktionsmaxima wurden mit einer Gauß-Kurve angepasst, woraus der die Braggschen Winkel erhalten wurden. Weiter wurden anhand der entsprechenden Korrelationsfaktoren zwischen Mess- und Gausschen Kurven Fehler errechnet die im Prozentbereich lagen und somit nicht für die beobachtete Tendenz des Gitterparameters χ und der Verzerrung ε verantwortlich gemacht werden können.

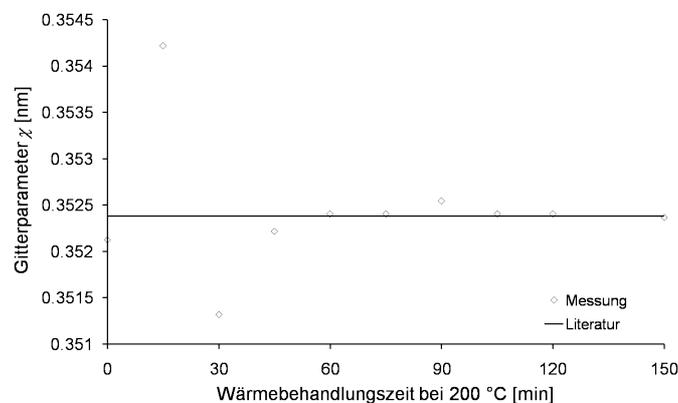


Abbildung F.13: Gitterparameter als Funktion der Wärmebehandlungszeit bei 200 °C. Der Gitterparameter wurde aus der Winkellage des (311)-Diffraktionsmaximums berechnet.

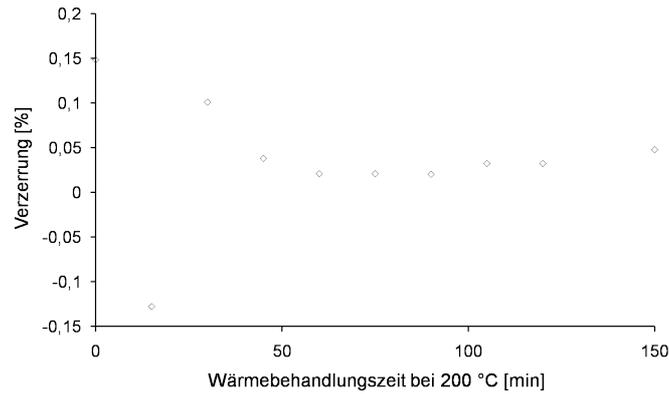


Abbildung F.14: Makroverzerrung als Funktion der Wärmebehandlungszeit. Die Verzerrung wurde aus dem Vergleich zwischen gemessenen Gitterparametern und Literaturwerten für einkristallines Nickel berechnet.

Es sind außerdem Polfiguren für die (111), (200) und (311) kristallographischen Ebenen aufgenommen worden, und zwar für die erhaltene Probe (nk-Niasr) und nach 90 min bzw. 150 min Wärmebehandlung bei 200 °C. Abbildungen F.15-17 zeigen die Normalenverteilungen der (111)-, (200)- und (311)-Ebenen im Bezug auf die Probenoberfläche. Aus diesen Abbildungen erkennt man, dass die erhaltene Probe bereits eine Textur in die [111]-Richtung aufweist, die vermutlich auf das Probenherstellungsverfahren zurückzuführen ist. Mit zunehmender Wärmebehandlungszeit sieht man weiter, dass die Textur in die [111]-Richtung stärker wird.

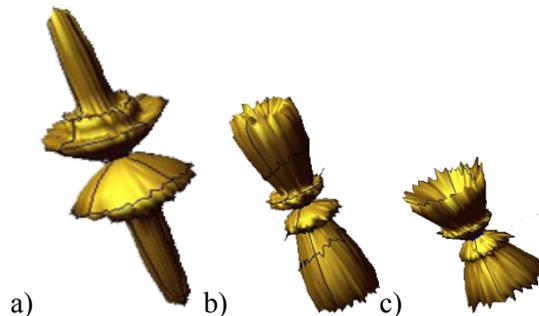


Abbildung F.15: Polfiguren der (111) kristallographischen Ebenennormalenrichtung für verschiedene Wärmebehandlungszeiten bei 200 °C; a) erhaltene Probe; b) nach 90 min; c) nach 150 min. Die abgebildeten Polfiguren stellen die Normalenverteilung der {111}-Ebenen relativ zur Probenoberfläche.

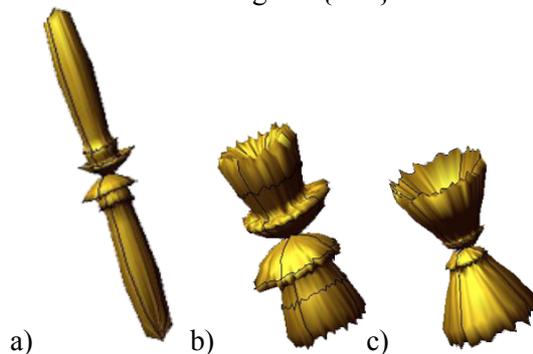


Abbildung F.16: Polfiguren der (200) kristallographischen Ebenennormalenrichtung für verschiedene Wärmebehandlungszeiten bei 200 °C; a) erhaltene Probe; b) nach 90 min; c) nach 150 min. Die abgebildeten Polfiguren stellen die Normalenverteilung der {200}-Ebenen relativ zur Probenoberfläche.

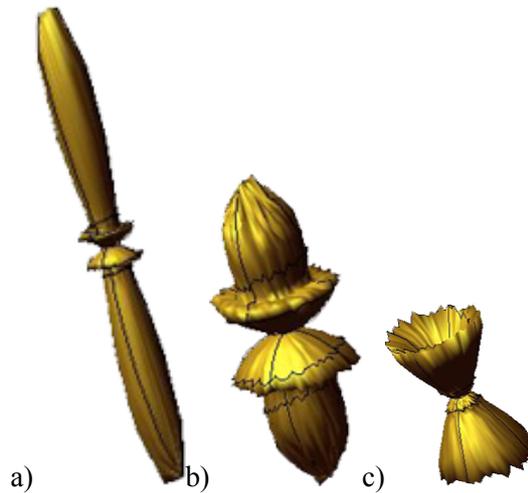


Abbildung F.17: Polfiguren der (311) kristallographischen Ebenennormalenrichtung für verschiedene Wärmebehandlungszeiten bei 200 °C; a) erhaltene Probe; b) nach 90 min; c) nach 150 min. Die abgebildeten Polfiguren stellen die Normalenverteilung der {311}-Ebenen relativ zur Probenoberfläche.

Um ein gesamtes Bild der Texturänderung, auch in der Inkubationszeit, zu gewinnen, bietet es sich an dieser Stelle an, die Intensitätsverhältnisse der (200)- und (111)-Diffraktionsreflexe näher anzuschauen (siehe Abbildung F.18). In einer untexturierten polykristallinen Nickel-Probe beträgt dieses Verhältnis 0,42. Abbildung F.18 zeigt der Verlauf dieses Verhältnis als Funktion der Wärmebehandlungszeit bei 200 °C. Aus dieser Abbildung sieht man, dass sich die (111)-Textur zunächst abschwächt und beim Einsetzen des Kornwachstums deutlich verstärkt wird. Nichtsdestotrotz zeigten Untersuchungen mittels Beugung von rückgestreuten Elektronen (EBSD), dass nach 90 min Wärmebehandlung bei 200 °C alle Kornorientierungen vorlagen, wobei die Vorzugsorientierung (111) ist (siehe Abbildung E.19).

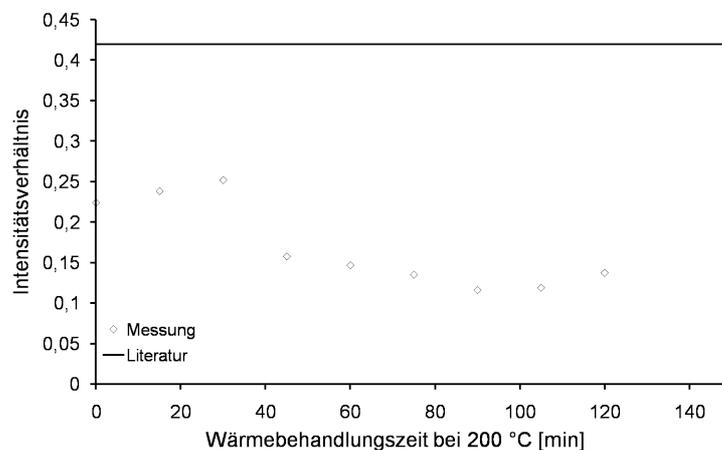


Abbildung F.18: Verlauf der Intensitätsverhältnisse für die (200)- und (111)-Diffraktionsmaxima. Als Referenz sei der Literaturwert für texturfrees polykristallines Nickel angegeben (durchgezogene Linie).

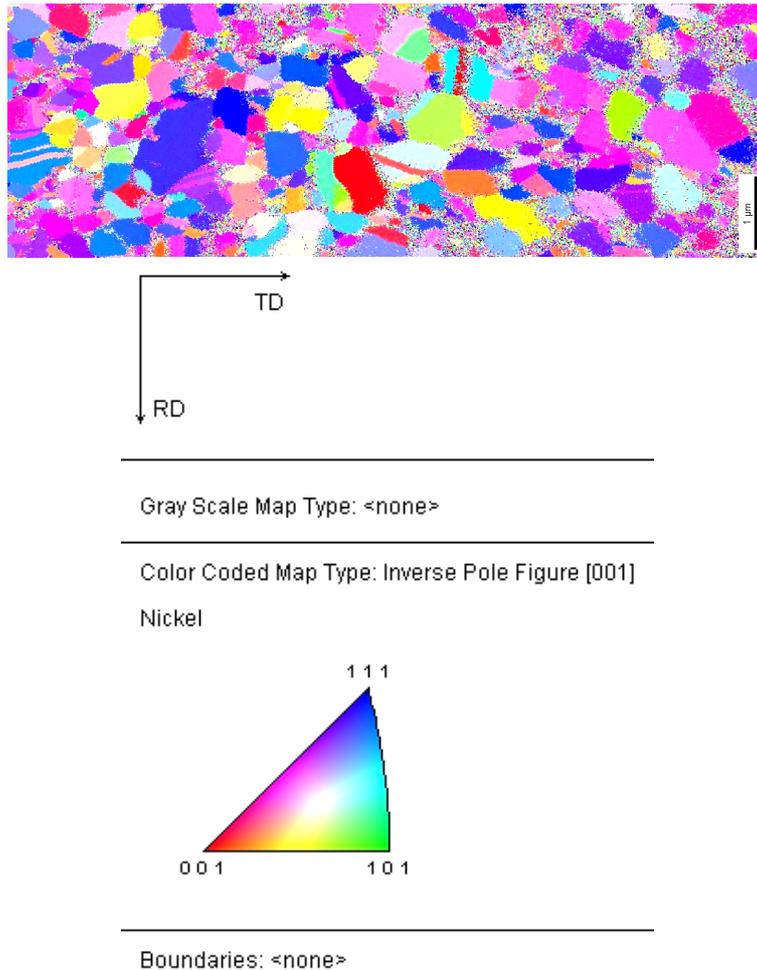


Abbildung F.19: EBSD-Orientierungskarte von (nc) Ni-3 w % P nach 90 min Wärmebehandlung bei 200 °C.

Neben der (111)-Textur in der 90 min bei 200 °C wärmebehandelten Probe zeigte die EBSD-Orientierungskarte eine gröbere Mikrostruktur als mittels Röntgenbeugung gemessen. Die EBSD-Abbildung (siehe Abbildung F.19) ähnelt einer anormal gewachsenen Mikrostruktur. Trotzdem wurde wie oben ausgeführt, keine symmetrische Schulter auf den Röntgen-Diffraktionsprofile festgestellt. Parallel wurden AFM-Abbildungen von nk-Ni-3 w% P Proben nach Wärmebehandlung bei 200 °C für verschiedene Zeiten aufgenommen. Abbildung F.20 vergleicht AFM-Abbildungen von nk-Ni-3%w P nach verschiedenen Wärmebehandlungszeiten bei 200 °C. Man erkennt hier auch einen Kontrast, der auf die Anisotropie von Nickel zurückzuführen ist. Weiter erkennt man mit zunehmender Wärmebehandlungszeit größere Bereiche mit gleichmäßigem Kontrast, ähnlich der EBSD-Abbildung. Weiter ist im Rahmen dieser Arbeit die Mikrostruktur mittels des Phasenkontrasts des AFM *tapping mode* nach verschiedenen Wärmebehandlungszeiten bei 200 °C abgebildet worden (siehe Abbildung F.21). Der AFM *tapping mode* bietet gegenüber Kontaktarbeitsmoden des AFMs den Vorteil an, dass die geringe Auflagekraft während des intermittierenden Kontakts zu einer höheren Auflösung führt. Der Phasenkontrast des AFM *tapping mode* wurde außerdem dem Höhenkontrast vorgezogen, da Phasenkontrastaufnahmen empfindlicher auf Korngrenzen zu sein scheinen. Dies könnte an der erhöhten Dämpfung an diesen durch die Probenpräparation angeätzten Grenzflächen liegen. Abbildung F.22 zeigt eine Gegenüberstellung von gleichzeitig aufgenommenen Höhen- und Phasenkontrastabbildungen. Man erkennt aus dieser Abbildung, dass die Nanostruktur im Phasenkontrast besser aufgelöst wird, als im Höhenkontrast. Wie in Abbildung F.21 gezeigt, haben sich bereit nach 15 min Wärmebehandlung bei 200 °C merkliche

mikrostrukturelle Änderungen ereignet, obwohl keine wesentliche Änderung in der mittels Röntgendiffraktometrie gemessenen Korngröße festzustellen war (siehe Tabelle F.1). Im Detail beobachtet man, wie die homogene Nanokörnerverteilung vor der Wärmebehandlung sich gleichzeitig mit der Verzerrungsrelaxierung über die Bildung von Nanokörnernagglomeraten umordnet. Die Größe dieser Agglomerate beläuft sich auf einige 100 nm. Innerhalb dieser Agglomerate zeigt der Phasenkontrast des AFM *tapping mode* Körner, deren Größe in guter Näherung gleich ist wie in der Probe vor der Wärmebehandlung (Zustand wie erhalten). Nach 45 min Wärmebehandlung fingen die Körner an, zu wachsen und sie erreichten eine Größe von 76 nm nach 150 min Wärmebehandlung bei 200 °C.

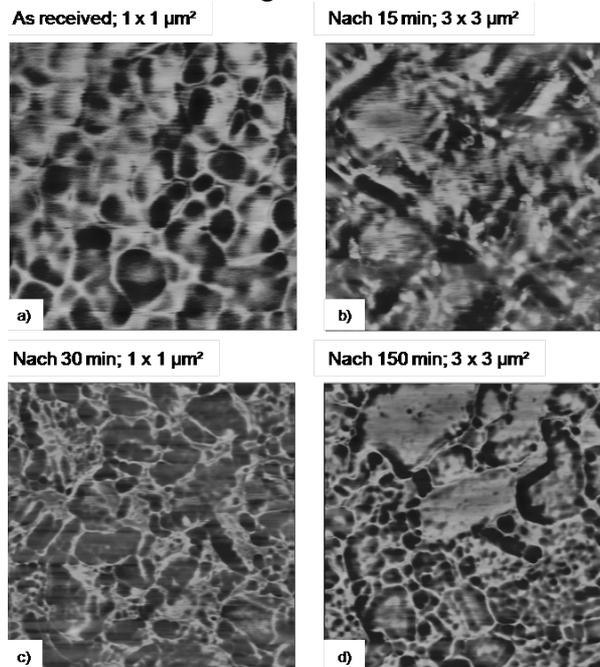


Abbildung F.20: AFAM-Bild von nk-Ni-P nach verschiedenen Wärmebehandlungszeiten. Die Abbildungen wurden bei der ersten Kontaktbiegeresonanz ($f = 720 - 770$ kHz) eines diamantbeschichteten Silizium Federbalkens aufgenommen (Typ: dt-nclr, Nanosensors, Erlangen, Deutschland; $k_c = 40$ N/m).

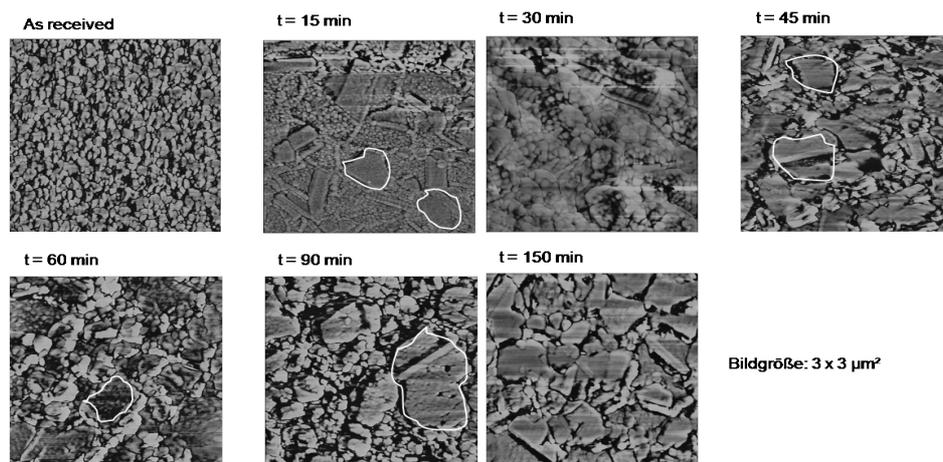
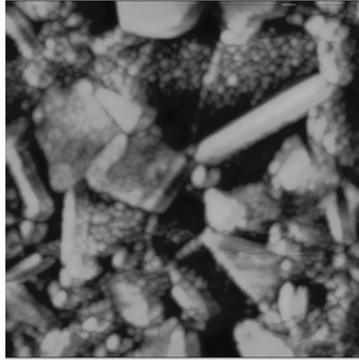
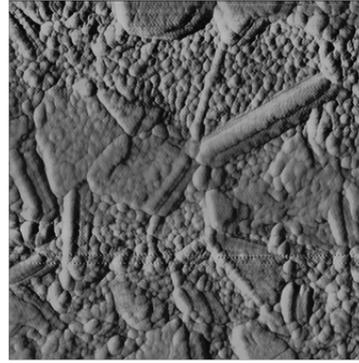


Abbildung F.21: Mikrostrukturabbildung von nk-Ni-P nach Wärmebehandlung bei 200 °C mittels AFM *tapping mode* Phasenkontrasts des AFM *tapping mode*. Die Bilderaufnahme erfolgte bei der ersten freien Biegeresonanz eines Diamant beschichteten Silizium Federbalkens (dt-nclr, Nanosensors, Erlangen, Deutschland; $k_c = 40$ N/m). Mit zunehmender Zeit wird eine Umordnung der Mikrostruktur beobachtet. Ursprünglich homogen verteilt, bilden die einzelnen Nanokörner Agglomerate (mit weißer Umrandung markiert), bevor sie zu wachsen anfangen.



AFM tapping mode:
Topographieaufnahme
Höhenskala: 30 nm



AFM tapping mode:
Phasenkontrast
Höhenskala: 40 °

Abbildung F.22: Vergleich von Höhen- und Phasenkontrast des AFM *tapping mode*. Beide Abbildungen wurden bei der ersten freien Biegeresonanz eines Diamant beschichteten Silizium Federbalkens (dt-nclr von Nanosensors, Erlangen, Deutschland; $k_c = 40$ N/m) aufgenommen; links: Topographieaufnahme, Höhenskala: 30 nm; rechts: Phasenkontrast, Skala: 40 °. Bildgröße: 3 x 3 μm^2 .

Unter Berücksichtigung aller in dieser Arbeit angewandten mikrostrukturellen Untersuchungsmethoden wird angenommen, dass die nanokörnige Mikrostruktur sich während der beobachteten Inkubationszeit erst über die Bildung von Agglomeraten umordnet, bevor Kornwachstum mittels Korngrenzenmigration überhaupt einsetzt. Jedoch sind die an diesen mikrostrukturellen Änderungen beteiligten Mechanismen nicht genau verstanden und würden weitere Untersuchungen verdienen.

Referenzliste

- [F.1] H. Natter and R. Hempelmann, *J. Phys. Chem.* **100**, (1996) 1361
- [F.2] E. Budevski, G. Staikov, and L.W. Lorenz, *Electrochemical Phase Transformation and Growth*, VCH, Weinheim (1996)
- [F.3] H. Natter and R. Hempelmann, *Electrochem. Acta* **49**, (2003) 51
- [F.4] H. Natter, M. Schmelzer, and R. Hempelmann, *J. Mat. Res.* **13**, (1998) 1186
- [F.5] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken und G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, Teubner Verlag/GWV Fachverlag GmbH, Wiesbaden (2005)
- [F.6] Siehe z.B. die Datenbank von *Highscore plus* oder von anderen kommerziellen Programmen zur Auswertung von Röntgendiffraktionsmessungen
- [F.7] J. Weissmuller, W. Krauss, T. Haubold, R. Birringer, and H. Gleiter, *Nanostr. Mat.* **1**, (1992) 439

G. Elastizitätsmessungen

Wie in den Kapiteln C und D ausführlich behandelt, bedürfen quantitative AFAM-Messungen Referenzproben mit bekannten elastischen Eigenschaften. Es hat sich in der Praxis eingebürgert, Gebrauch von zwei Referenzproben zu machen, deren Indentationsmoduln höher bzw. niedriger als derjenige der zu untersuchenden Probe liegen. Die Referenzproben dienen bei den AFAM-Messungen der Kalibrierung der Spitzeneigenschaften (d.h. Indentationsmodul und Geometrie). Die Kalibrierung besteht in der kontinuierlichen Aufnahme von Kontaktresonanzkurven als Funktion der Auflagekraft, nacheinander auf den Referenzproben und auf der zu untersuchenden Probe. Die Messungen werden mehrmals wiederholt, bis die sie reproduzierbar sind. Unter Anwendung des im Kapitel C beschriebenen Modells werden die gemessenen Resonanzkurven weiter ausgewertet, um die Kontaktsteifigkeit k^* als Funktion der Auflagekraft P zu erhalten. Die entsprechenden Kurven werden nun mit Gl. (D.20) angepasst, so dass für beide Referenzproben die Geometrieparameter der Spitze R_a und n gewonnen werden. Weiter führt ein Vergleich der Kontaktsteifigkeiten der Referenzproben bei gleichen Auflagekräften unter Anwendung von Gl. (D.27) zum Spitzenindentationsmodul. Dem gleichen Verfahren folgend kann die Kontaktsteifigkeitskurve der unbekannt Probe mit Gleichung (D.20) bestimmt werden. Dabei werden R_a und n so bestimmt, dass sie im Rahmen derjenigen Werte liegen, die an den Referenzproben ermittelt wurden und gleichzeitig eine gute Übereinstimmung zwischen Gl. (D.20) und den gemessenen Daten vorliegt. Daraus erhält man den reduzierten Elastizitätsmodul E^* . Da der Indentationsmodul der Spitze bereits kalibriert wurde, lässt sich der Indentationsmodul der unbekannt Probe berechnen (siehe Gl. (D.7)).

Drei verschiedene Kalibrationsproben wurden in dieser Arbeit verwendet: Quarzglas, Strontiumtitanat und (111) einkristallines Nickel. Deren jeweiligen Indentationsmoduln wurden aus Literaturwerten bzw. Herstellerangaben bezüglich ihrer elastischen Konstanten berechnet. Es ergab $M_{\text{Quarz}} = 75,8$ GPa, $M_{\text{SrTiO}_3} = 299$ GPa, und $M_{\text{Ni(111)}} = 255$ GPa. Außerdem wurde im Fall von einkristallinem Nickel die Elastizitätskonstante aus der Ausbreitungsgeschwindigkeit longitudinaler und transversaler Ultraschallwellen in [111]-Richtung berechnet. Sie waren im Einklang mit den Literaturwerten, die für die Berechnung von $M_{\text{Ni(111)}}$ verwendet wurden. Abbildungen G.1-3 zeigen Resonanzkurven, die auf diesen jeweiligen Referenzproben aufgenommen wurden. Die Anregungsspannung am piezoelektrischen Prüfkopf wurde immer konstant gehalten. Ihre Wahl erfolgte nach einem Kompromiss zwischen Erhalt eines guten Signal-Rauschabstands und Erhalt einer Kontaktresonanzkurve, die auf ein lineares Verhalten der Balkenschwingungen hinweist. In der Tat wiesen auf Quarzglas und (111) einkristallinem Ni aufgenommene Resonanzkurven immer ein lineares Verhalten der Balkenschwingungen auf, so dass sie sich auch gut mit dem im Kapitel C vorgestellten mechanischen Modell anpassen ließen. Im Fall von Strontiumtitanat wurde eine merkliche Nichtlinearität beobachtet, die mit der Auflagekraft zunahm. In diesem Fall war eine Anpassung mit dem beschriebenen mechanischen Modell schwierig, falls überhaupt möglich. Folglich wurde im Weiteren dieser Arbeit ausschließlich mit Quarzglas und (111) einkristallinem Nickel gearbeitet. Dies hatte weiter den Vorteil, dass die später erhaltenen Werte für nk-Nickel direkt mit einkristallinem Nickel verglichen werden konnten.

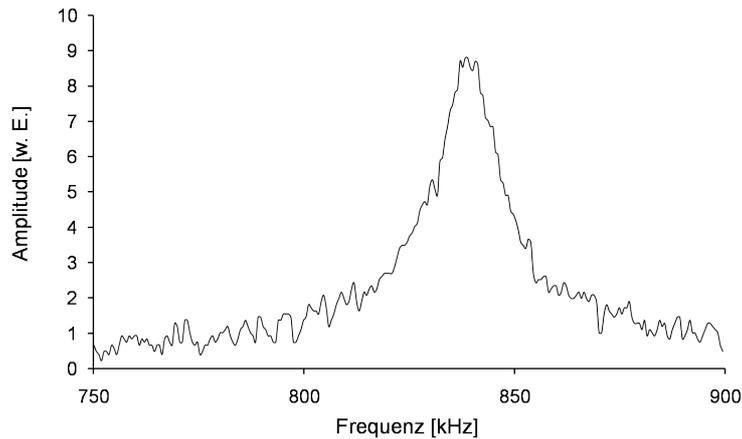


Abbildung G.1: Typische Kontaktresonanzkurve eines dt-nclr Federbalken ($k_c = 41$ N/m) in Kontakt mit Quarzglas. Die Resonanzkurve wurde bei $P = 4510$ nN aufgenommen.

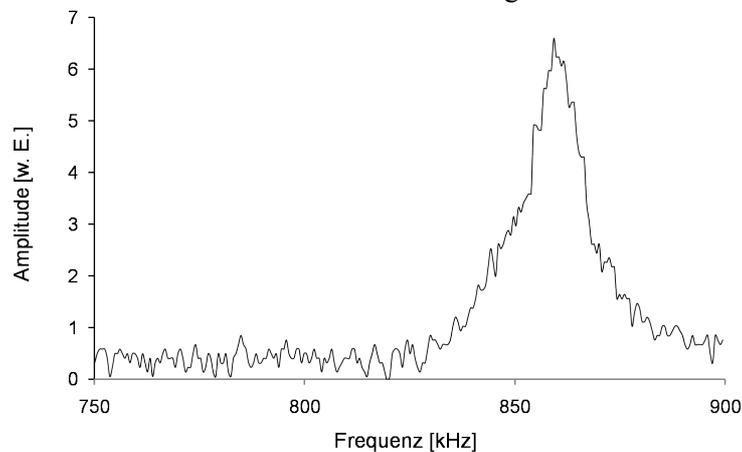


Abbildung G.2: Typische Kontaktresonanzkurve eines dt-nclr Federbalken ($k_c = 41$ N/m) in Kontakt mit (111) einkristallinem Nickel. Die Resonanzkurve wurde bei $P = 4510$ nN aufgenommen.

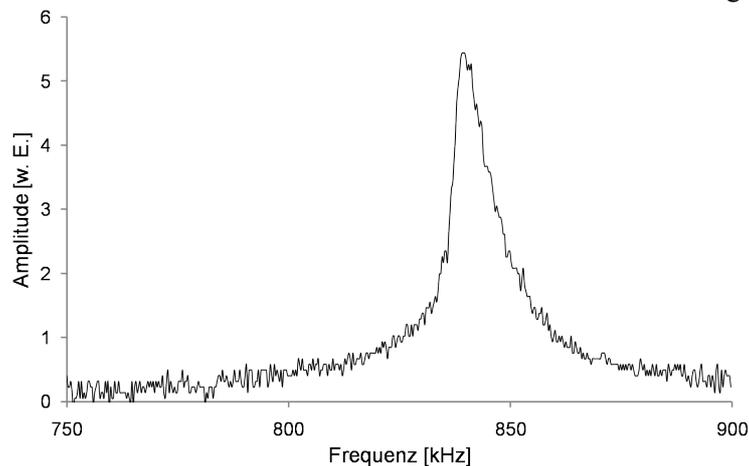


Abbildung G.3: Typische Kontaktresonanzkurve eines dt-nclr Federbalken ($k_c = 40$ N/m) in Kontakt mit SrTiO_3 . Die Resonanzkurve wurde bei $P = 4400$ nN aufgenommen.

In dieser Arbeit wurden die Messungen ausschließlich mit steifen einkristallinen Silizium Federbalken ($k = 39 - 41$ N/m) mit diamantbeschichteten Spitzen (Typ dt-nclr, Nanosensors GmbH, Erlangen, Deutschland) durchgeführt. Die Kraft wurde dabei von 0 bis ca. 4500 nN hin und zurück variiert. Abbildung G.4 zeigt einen typischen Kraftverlauf für eine Messung, die auf Quarzglas aufgenommen wurde.

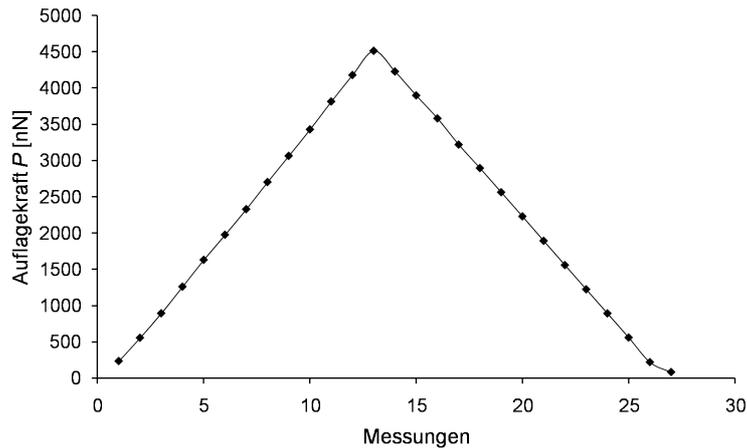


Abbildung G.4: Auflagekraft als Funktion der Anzahl von Messungen für die kontinuierliche Aufnahme von Kontaktresonanzspektren; durchgeführt auf Quarzglas.

G.I. Nanokristallines Nickel

Es wurden insgesamt fünf nk-Ni-P Proben nach ihren Indentationsmoduln untersucht. Wie im Kapitel F beschrieben wurden zuerst die Proben bei 200 °C für verschiedene Zeiten wärmebehandelt. Darauf wurden die Proben metallographisch präpariert, d.h. mit Diamant Suspension (1 µm) und Tonerde (0,25 µm) poliert. Anschließend wurden die Proben in eine Schwefelsäure (25 %) und Methanol Lösung elektropoliert. Wie oben beschrieben erfolgten die Elastizitätsmessungen mit 2 Referenzproben, Quarzglas und (111) einkristallinem Nickel. Entlang dem in Abbildung G.4 dargestellten Kraftverlauf wurden Resonanzkurven sukzessiv auf den Referenzproben und auf der zu untersuchenden Probe aufgenommen. Für diese Messungen wurden steife und diamantbeschichtete einkristalline Silizium AFM-Federbalken benutzt, deren Steifigkeiten zwischen $k_c = 39 - 41$ N/m variierten (Type dtnc1r, Nanosensors GmbH, Erlangen, Deutschland). Für jede nanokristalline Probe wurde ein neuer AFM-Federbalken benutzt. Der Vorgang wurde mehrmals wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. In der Regel unterschied sich die erste Kalibrierungsmessung von den Nachfolgenden. Dies wies auf eine Änderung der Spitzegeometrie hin. Die 2., 3. und 4. Kalibrierungsmessungen waren in guter Übereinstimmung (siehe z.B. Abb. G.5) und wurden für weitere Auswertungen benutzt. Ausserdem wurde versucht anhand von *tapping mode* Bildern die AFAM-Messungen in der Mitte eines Kornes durchzuführen. Dies erwies aber nicht unbedingt zuverlässig, da der AFM-Piezoscanner Kriechen aufwies, das bei der untersuchten Korngröße nicht vernachlässigbar war.

Die Spitzenposition wurde für jeden Federbalken aus den Aufnahmen der ersten und zweiten Kontaktbiegeresonanz auf Quarzglas als das Verhältnis $L'/(L+L')$ ermittelt. Der Federbalkensspitzenindentationsmodul M_{tip} wurde über Anpassung der $k^*(P)$ -Kurven für die Referenzproben mit Gl. (D.27) ermittelt. Hierfür wurden zunächst Anfangswerte für M_{tip} , R_a und n für Quarzglas und (111) einkristallines Nickel angenommen, wobei der Anfangswert für M_{tip} stets gleich 250 GPa eingestellt wurde. Diese Parameter wurden weiter für beide Referenzproben optimiert, bis kleine Änderungen von M_{tip} zu unwesentlichen Änderungen der Parameter R_a und n führten (siehe z.B. Abb. G.6a, b). Für die in Abb. G.6a, b gezeigten Daten wurden $n = 0,88$ und $R = 18,8$ nm für Quarzglas und $n = 0,93$ und $R = 11,2$ nm für (111) einkristallines Nickel gefunden. Dies entspricht bei $P = 4510$ nN und bei gleichem reduziertem Elastizitätsmodul $E^* = 125$ GPa (für $M_{Ni} = 255$ GPa und $M_{tip} = 243$ GPa) einer Änderung des Kontaktradius a von 25 %. Anschließend konnte der Indentationsmodul der zu untersuchenden Probe durch Anpassung der zugehörigen $k^*(P)$ -Kurve mit Gl. (D.20) ermittelt werden.

Dabei wurden die Parameter n und R_a im Rahmen der Werte gewählt, die für die Referenzproben ermittelt wurden. Um darüber hinaus den Fehler dieser Methode abzuschätzen, wurde dieser Vorgang auf die 2., 3. und 4. Wiederholungen der Kalibrierungsmessungen angewandt.

G.I.1 Elastizitätsmessungen an nk-Niasr

Abbildung G.5 fasst die Kalibrierungsmessungen der ohne weitere Wärmebehandlung erhaltenen nk-Ni-P Probe (nk-Niasr) zusammen und zeigt, wie sich die erste Kalibrierung (3 erste Punkte bei gleicher Auflagekraft) von den Nachfolgenden unterschied. Die drei nächsten Wiederholungen zeigten einen ähnlichen Verlauf und wurden wie oben beschrieben ausgewertet.

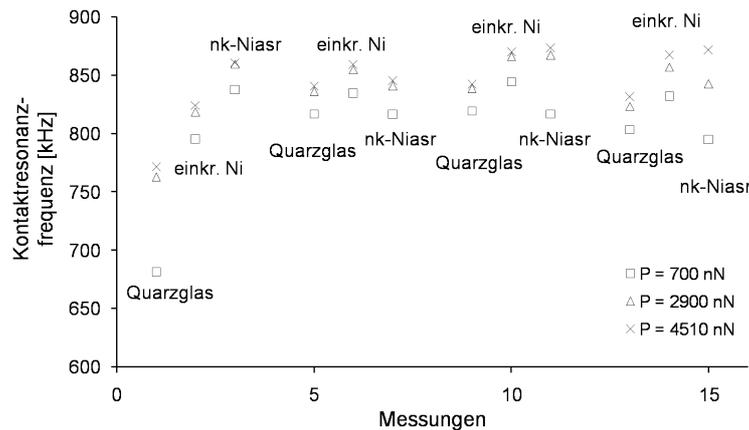


Abbildung G.5: Ergebnisse der Kontaktresonanzen an ohne weitere Wärmebehandlung erhaltenem nanokristallinem Ni-P (nk-Niasr), im Vergleich zu Quarzglas und einkristallinem Nickel (einkr. Ni).

Tabelle G.1-3 fassen die Ergebnisse zur Bestimmung des AFM-Federbalkenspitzenindentationsmoduls für die 3 letzten Kalibrierungsmessungen zusammen. Aus den ermittelten Werten wurde der Mittelwert berechnet. Es ergibt sich $M_{tip} = 254,55 \text{ GPa} \pm 28,14 \text{ GPa}$ mit einem Fehler von 11 %. Weiter zeigen Abb. G.6-8 die jeweiligen $k^*(P)$ -Kurven für die sukzessiven Messungen an den Referenzproben und an der nk-Niasr-Probe. Ebenfalls sind die zugehörigen Anpassungskurven gezeichnet. Für die einzelnen Messungen führten die Schwankungen der Parameter R_a und n zu Änderungen der Kontaktradien von 26 % bis 36 %. Dabei wurden die Kontaktradien bei gleicher Auflagekraft $P = 4510 \text{ nN}$ und mit $M = 255 \text{ GPa}$ berechnet. Dabei variierte M_{tip} entsprechend den Ergebnissen der jeweiligen Messungen. Der Indentationsmodul der nk-Niasr-Probe wurde gleich $191,55 \pm 34 \text{ GPa}$ gefunden. Dieser Wert ist ein Mittelwert aus den drei vorgestellten Messungen, die zugehörige Fehlerangabe wurde aus der entsprechenden Standardabweichung berechnet. Der prozentuale Fehler beträgt 17,7 %. Weiter wird an dieser Stelle der Fehler $\Delta k^*/k^*$ eingeführt, was die Abweichung zwischen Mess- und Anpassungskurven beschreibt. Für die Messungen auf Quarzglas schwankt der prozentuale Wert für $\Delta k^*/k^*$ zwischen 0,05 % und 0,77 %. Für (111) einkristallines Nickel findet man $0,73 \% < \Delta k^*/k^* < 1,32 \%$. Für nk-Niasr findet man $1,12 \% < \Delta k^*/k^* < 8,74 \%$.

Tabelle G.1: Bestimmung von M_{tip} durch numerische Lösung von Gl. (D.27) anhand der Kalibrationsdaten von den in Abbildung G.5 dargestellten Messungen (Messpunkte 4, 5). Als Mittelwert erhält man $M_{tip} = 243,33 \pm 11,11$ GPa.

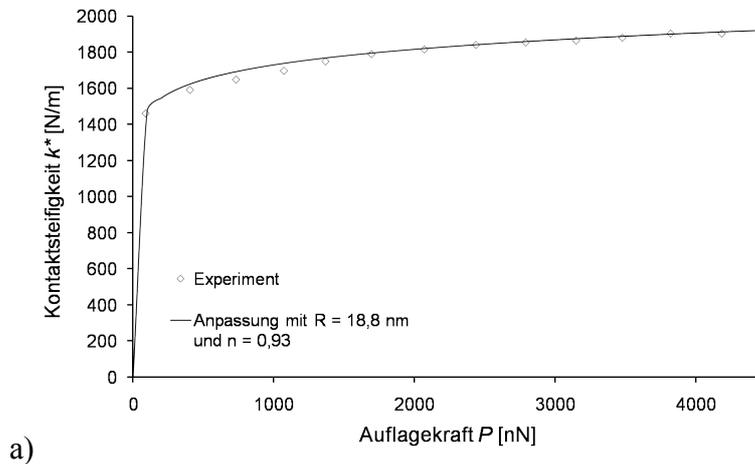
P [nN]	k_{Quarz}^* [N/m]	M_{Quarz} [GPa]	R_{Quarz} [nm]	n_{Quarz}	$k_{(111)Ni}^*$ [N/m]	$M_{(111)Ni}$ [GPa]	$R_{(111)Ni}$ [nm]	$n_{(111)Ni}$	M_{tip} [GPa]
4510	1903	75,8	18,8	0,93	2330	255	11,2	0,88	260
3100	1866	75,8	18,8	0,93	2211	255	11,2	0,88	240
2000	1817	75,8	18,8	0,93	2074	255	11,2	0,88	230

Tabelle G.2: Bestimmung von M_{tip} durch numerische Lösung von Gl. (D.27) anhand der Kalibrationsdaten von den in Abbildung G.5 dargestellten Messungen (Messpunkte 7, 8). Als Mittelwert erhält man $M_{tip} = 223,33 \pm 15,55$ GPa.

P [nN]	k_{Quarz}^* [N/m]	M_{Quarz} [GPa]	R_{Quarz} [nm]	n_{Quarz}	$k_{(111)Ni}^*$ [N/m]	$M_{(111)Ni}$ [GPa]	$R_{(111)Ni}$ [nm]	$n_{(111)Ni}$	M_{tip} [GPa]
4510	1944	75,8	21,5	0,88	2473	255	12,5	0,9	200
3100	1829	75,8	21,5	0,88	2461	255	12,5	0,9	240
2000	1744	75,8	21,5	0,88	2340	255	12,5	0,9	230

Tabelle G.3: Bestimmung von M_{tip} durch numerische Lösung von Gl. (D.27) anhand der Kalibrationsdaten von den in Abbildung G.5 dargestellten Messungen (Messpunkte 10, 11). Als Mittelwert erhält man $M_{tip} = 297 \pm 14,66$ GPa.

P [nN]	k_{Quarz}^* [N/m]	M_{Quarz} [GPa]	R_{Quarz} [nm]	n_{Quarz}	$k_{(111)Ni}^*$ [N/m]	$M_{(111)Ni}$ [GPa]	$R_{(111)Ni}$ [nm]	$n_{(111)Ni}$	M_{tip} [GPa]
4510	1795	75,8	18,5	0,88	2436	255	11	0,85	315
3100	1712	75,8	18,5	0,88	2287	255	11	0,85	286
2000	1636	75,8	18,5	0,88	2113	255	11	0,85	290



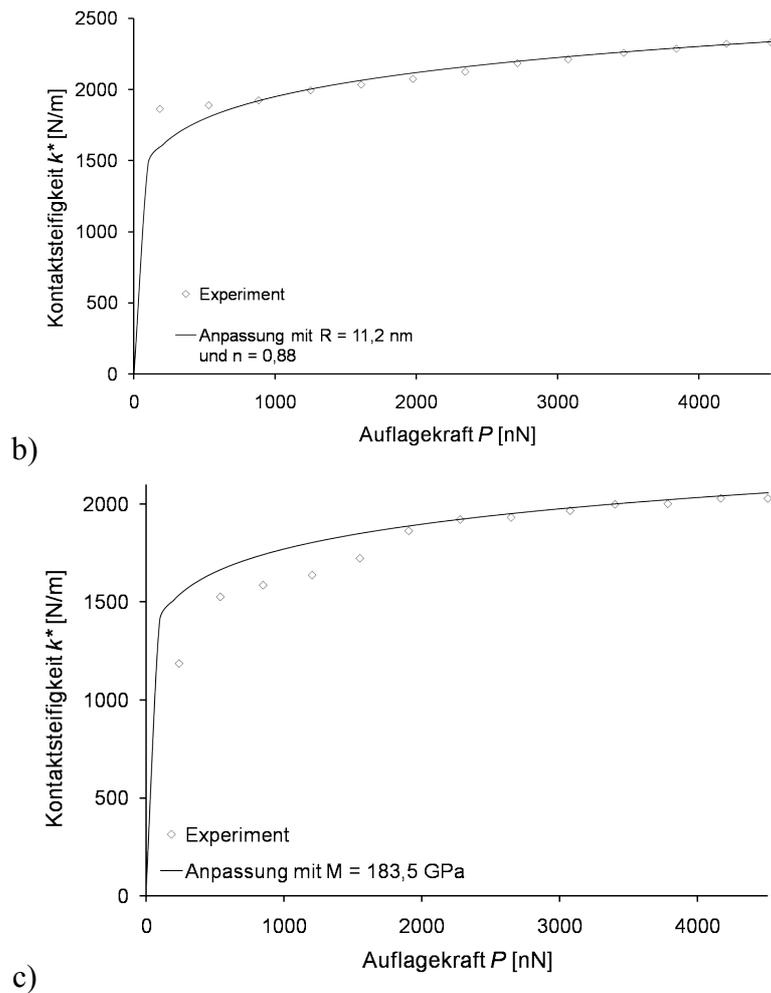
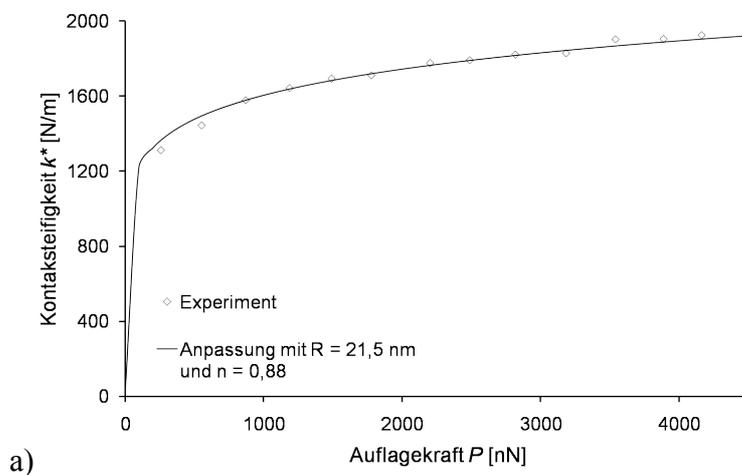


Abbildung G.6: Elastizitätsmessung an der nk-Niasr Probe: Steifigkeitsverlauf $k^*(P)$ auf a) Quarzglas; b) (111) einkristallinem Nickel und c) nk-Niasr. Für diese Messung wurde $M_{tip} = 243,33 \pm 11,11$ GPa erhalten. Dabei wurden die Messungen auf den Referenzproben mit $R_a = 18,8$ und $n = 0,93$ auf Quarzglas, und $R_a = 11,2$ und $n = 0,88$ auf (111) einkristallinem Nickel angepasst. Bei gleicher Auflagekraft und gleichem reduziertem Elastizitätsmodul ergibt sich dabei eine prozentuale Änderung des Kontakt-radius a von 26 %. Die Auswertung führte zu $M = 183,5$ GPa für den Indentationsmodul der nk-Niasr Probe.



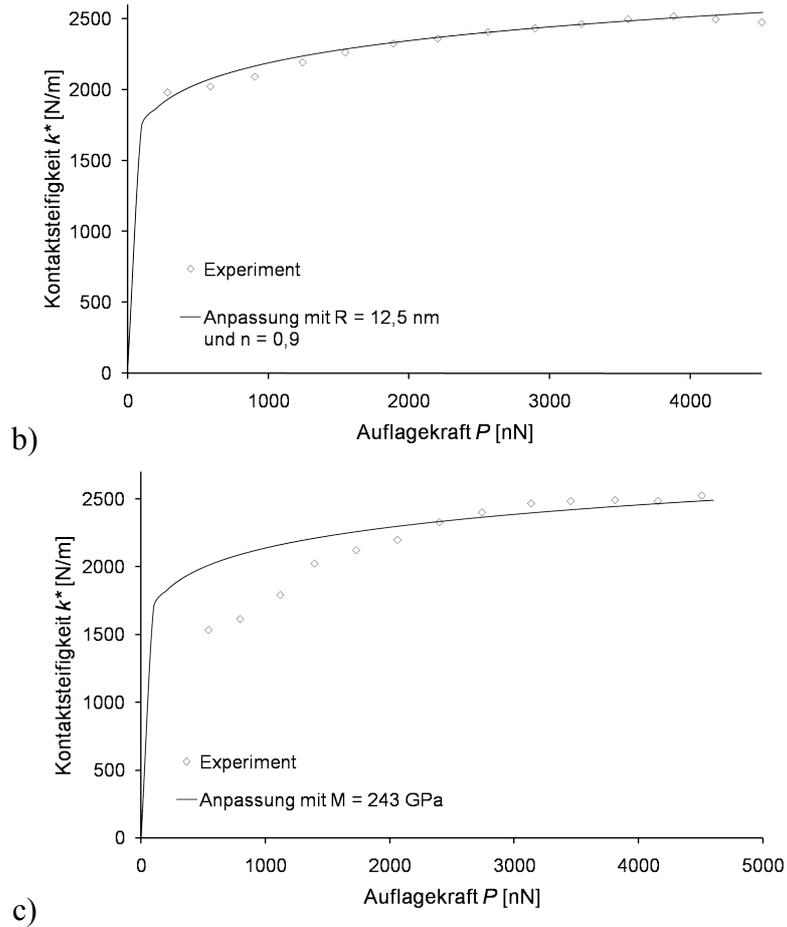
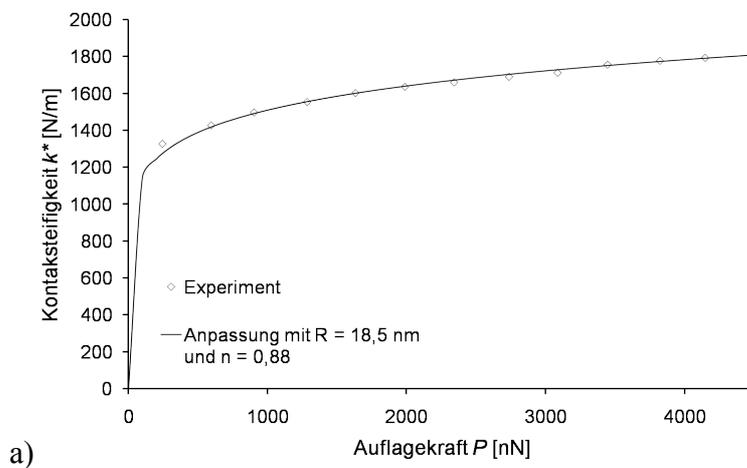


Abbildung G.7: Elastizitätsmessung an der nk-Niasr Probe: Steifigkeitsverlauf $k^*(P)$ auf a) Quarzglas; b) (111) einkristallinem Nickel und c) nk-Niasr. Für diese Messung wurde $M_{tip} = 223,33 \pm 15,55$ GPa erhalten. Dabei wurden die Messungen auf den Referenzproben mit $R_a = 21,5$ und $n = 0,88$ auf Quarzglas, und $R_a = 12,5$ und $n = 0,9$ auf (111) einkristallinem Nickel angepasst. Bei gleicher Auflagekraft und gleichem reduziertem Elastizitätsmodul ergibt sich eine prozentuale Änderung des Kontaktradius a von 30 %. Die Auswertung führte zu $M = 243$ GPa für den Indentationsmodul der nk-Niasr Probe.



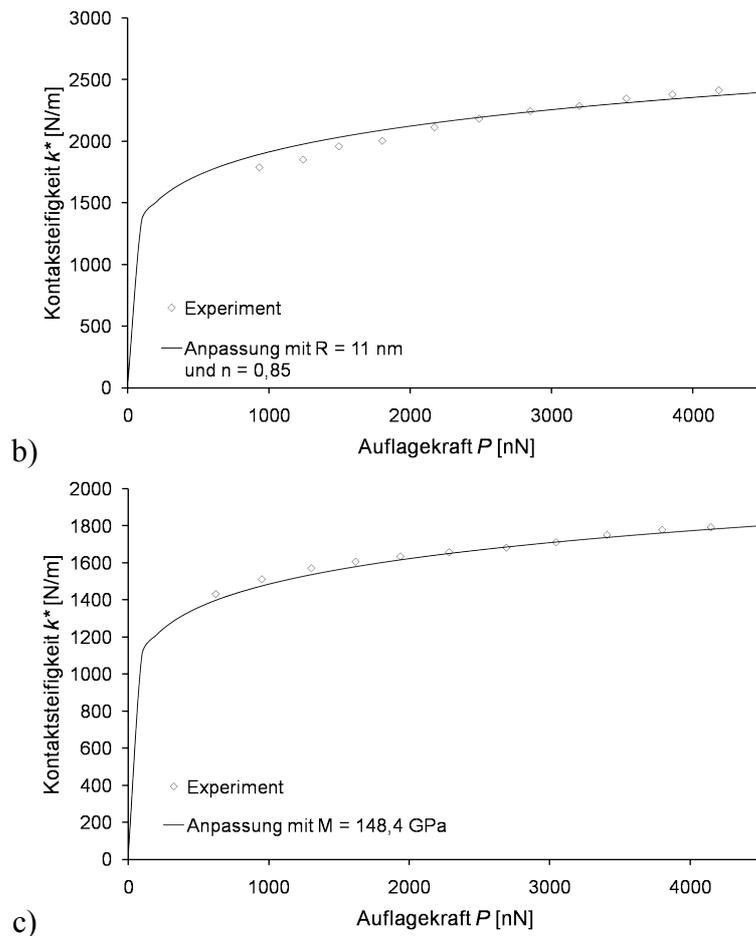


Abbildung G.8: Elastizitätsmessung an der nk-Niasr Probe: Steifigkeitsverlauf $k^*(P)$ auf a) Quarzglas; b) (111) einkristallinem Nickel und c) nk-Niasr. Für diese Messung wurde $M_{tip} = 297 \pm 14,66$ GPa erhalten. Dabei wurden die Messungen auf den Referenzproben mit $R_a = 18,5$ und $n = 0,88$ auf Quarzglas, und $R_a = 11$ und $n = 0,85$ auf (111) einkristallinem Nickel angepasst. Bei gleicher Auflagekraft und gleichem reduziertem Elastizitätsmodul ergibt sich eine prozentuale Änderung des Kontaktradius a von 36 %. Die Auswertung führte zu $M = 148,4$ GPa für den Indentationsmodul der nk-Niasr Probe.

G.I.2 Elastizitätsmessungen an nk-Ni15 und nk-Ni30

Abbildung G.9 fasst die Ergebnisse der Kalibrationsmessungen der 15 und 30 min bei 200 °C wärmebehandelten nk-Ni Proben (nk-Ni15 und nk-Ni30) zusammen. Für diese Auswertung des Indentationsmoduls dieser Probe wurden die zwei letzten Wiederholungen der Kalibrierungsmessungen ausgewertet. Tabellen G.4-5 fassen die Ergebnisse zur Bestimmung des AFM-Federbalkenspitzenindentationsmoduls für die zwei letzten Kalibrierungsmessungen zusammen. Aus den ermittelten Werten wurde der Mittelwert berechnet. Es ergibt sich $M_{tip} = 248,33$ GPa \pm 1,67 GPa mit einem Fehler von 0,67 %. Weiter zeigen Abb. G.10, 11 die jeweiligen $k^*(P)$ -Kurven für die sukzessiven Messungen an den Referenzproben und an den nk-Ni15 und nk-Ni30 Proben. Ebenfalls sind die zugehörigen Anpassungskurven dargestellt. Für die einzelnen Messungen führten die Schwankungen der Parameter R_a und n zu prozentualen Änderungen der Kontaktradien a von 45 % bis 50 %. Dabei wurden die Kontaktradien bei gleicher Auflagekraft $P = 4510$ nN und mit $M = 255$ GPa berechnet. M_{tip} variierten entsprechend den Ergebnissen zu den jeweiligen Messungen. Für die Indentationsmoduln der nk-Ni15- und nk-Ni30-Proben wurde jeweils $124,75 \pm 4,75$ GPa und $152,9 \pm 31,7$ GPa gefunden. Diese Werte sind Mittelwerte aus den zwei vorgestellten Messungen, die zugehörigen Fehlerangaben wurden aus den entsprechenden Standardabweichungen berechnet. Die prozentualen

Fehler betragen 3,8 % bzw. 20,7 %. Für Quarzglas schwankt $\Delta k^*/k^*$ zwischen 0,47 % und 0,75 %. Für (111) einkristallines Nickel findet man $0,71 \% < \Delta k^*/k^* < 21,2 \%$. Für nk-Ni15 findet man $0,24 \% < \Delta k^*/k^* < 1,41 \%$ und für nk-Ni30 $4,83 \% < \Delta k^*/k^* < 12,6 \%$.

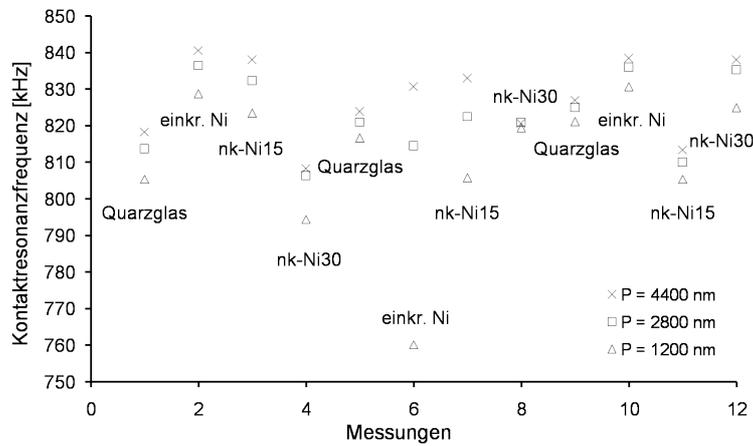


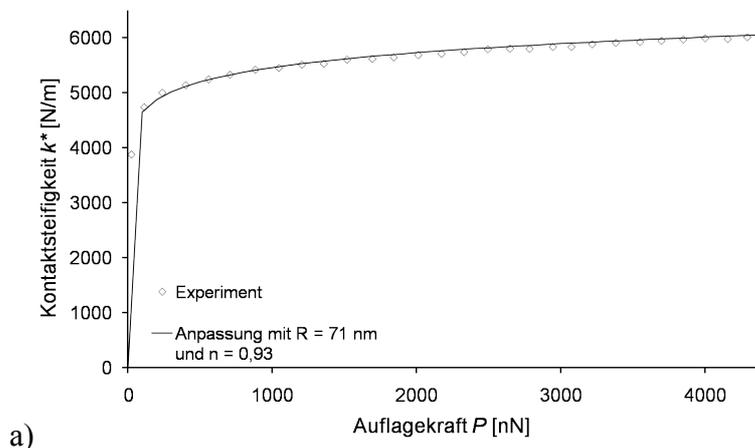
Abbildung G.9: Ergebnisse der Kontaktresonanzen für die Kalibrationsmessung von nk-Nickel, das für die Dauer von 15 und 30 min bei 200 °C wärmebehandelt wurde, im Vergleich zu Quarzglas und einkristallinem Nickel (einkr. Ni).

Tabelle G.4: Bestimmung von M_{tip} durch numerische Lösung von Gl. (D.27) anhand der Kalibrationsdaten von den in Abbildung G.9 dargestellten Messungen (Messpunkte 5, 6). Als Mittelwert erhält man $M_{tip} = 250$ GPa.

P [nN]	k^*_{Quarz} [N/m]	M_{Quarz} [GPa]	R_{Quarz} [nm]	n_{Quarz}	$k^*_{(111)Ni}$ [N/m]	$M_{(111)Ni}$ [GPa]	$R_{(111)Ni}$ [nm]	$n_{(111)Ni}$	M_{tip} [GPa]
4400	6000	75,8	71	0,93	6470	255	280	0,7	250
3100	5835	75,8	71	0,93	5800	255	280	0,7	250

Tabelle G.5: Bestimmung von M_{tip} durch numerische Lösung von Gl. (D.27) anhand der Kalibrationsdaten von den in Abbildung G.9 dargestellten Messungen (Messpunkte 9, 10). Als Mittelwert erhält man $M_{tip} = 246,66 \pm 4,44$ GPa.

P [nN]	k^*_{Quarz} [N/m]	M_{Quarz} [GPa]	R_{Quarz} [nm]	n_{Quarz}	$k^*_{(111)Ni}$ [N/m]	$M_{(111)Ni}$ [GPa]	$R_{(111)Ni}$ [nm]	$n_{(111)Ni}$	M_{tip} [GPa]
4400	6280	75,8	76	0,93	7159	255	42	0,91	250
3100	6216	75,8	76	0,93	6969	255	42	0,91	240
2000	6045	75,8	76	0,93	6784	255	42	0,91	250



a)

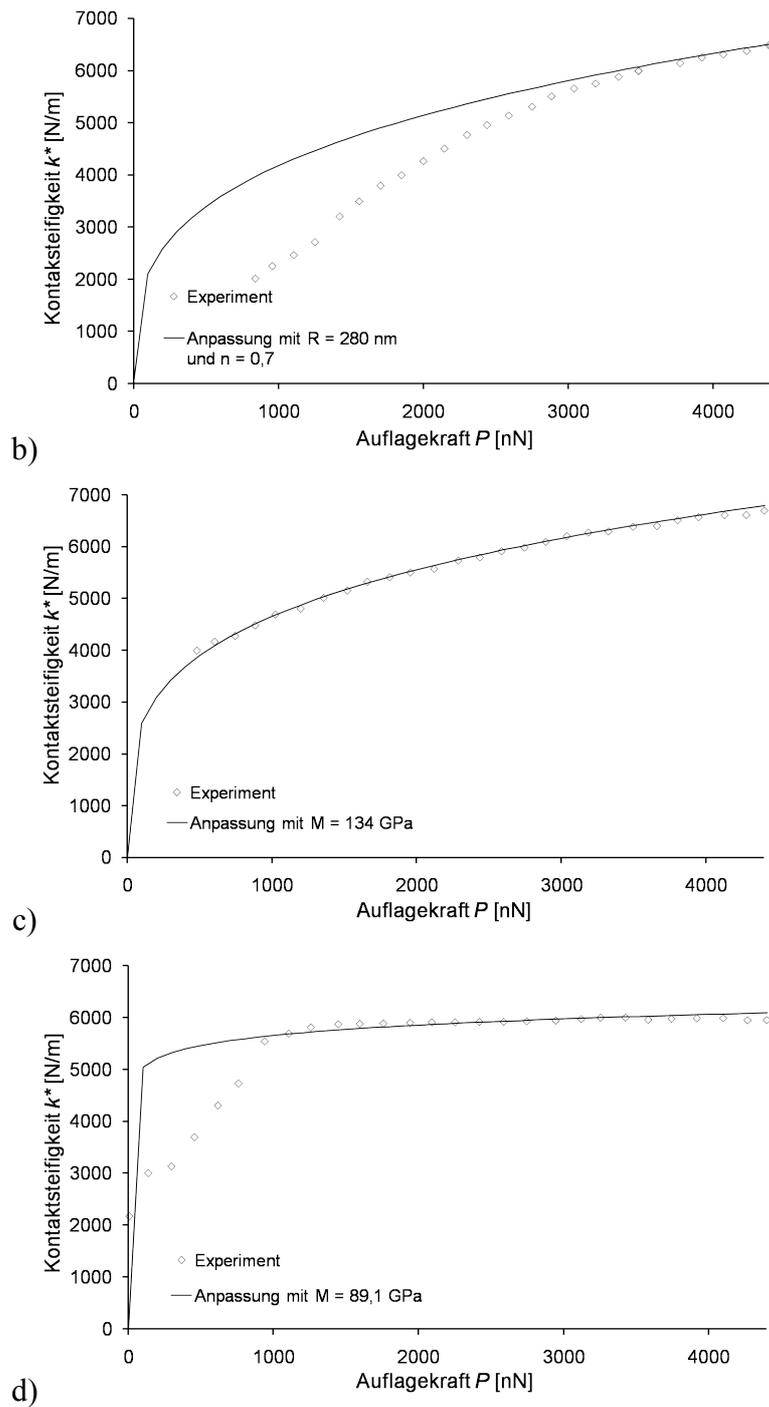
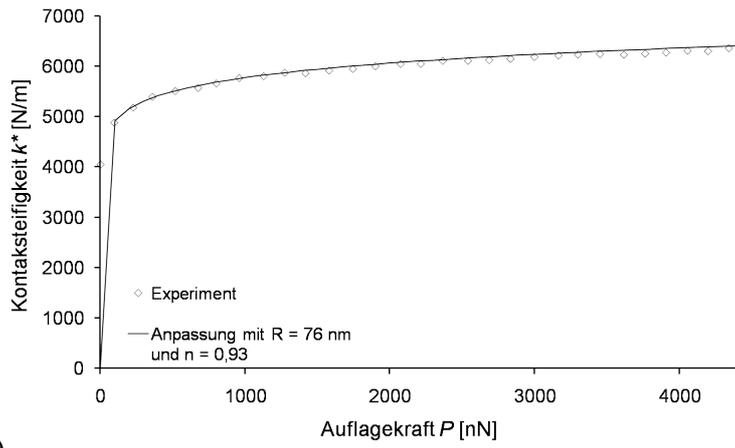
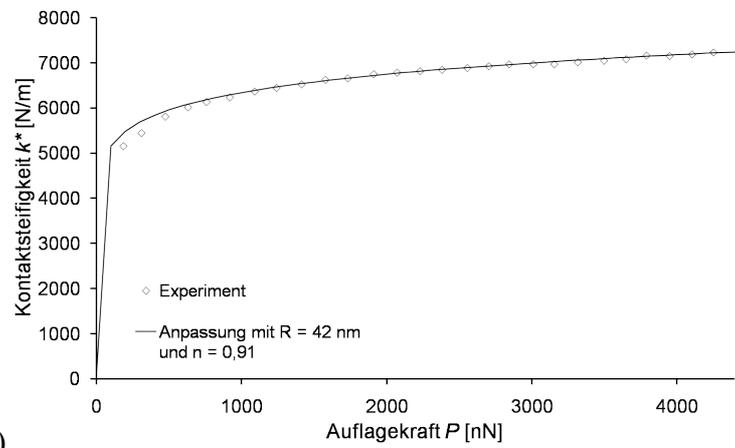


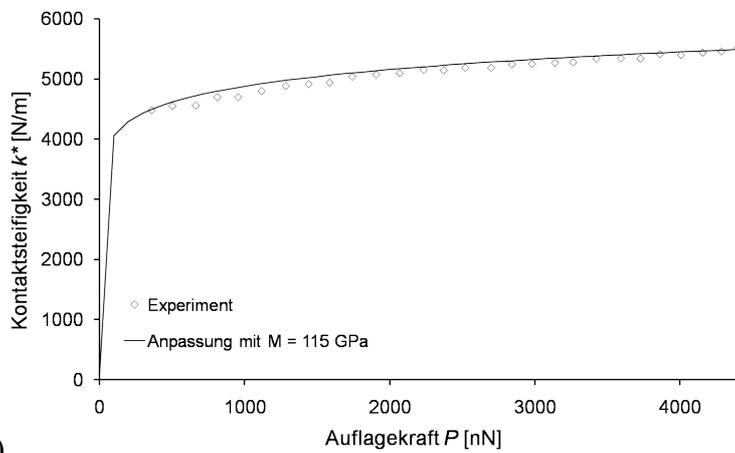
Abbildung G.10: Elastizitätsmessung an den nk-Ni15 und nk-Ni30 Proben: Steifigkeitsverlauf $k^*(P)$ auf a) Quarzglas; b) (111) einkristallinem Nickel; c) nk-Ni15 und d) nk-Ni30. Für diese Messungen wurde $M_{ip} = 250$ GPa erhalten. Dabei wurden die Messungen auf den Referenzproben mit $R_a = 71$ nm und $n = 0,93$ auf Quarzglas, und $R_a = 280$ nm und $n = 0,7$ auf (111) einkristallinem Nickel angepasst. Bei gleicher Auflagekraft und gleichem reduziertem Elastizitätsmodul ergibt sich eine prozentuale Änderung des Kontaktradius a von 50 %. Die Auswertung ergab für den Indentationsmodul der nk-Ni15 Probe $M = 134$ GPa. Für die nk-Ni30 Probe ergab sich $M = 89,1$ GPa.



a)



b)



c)

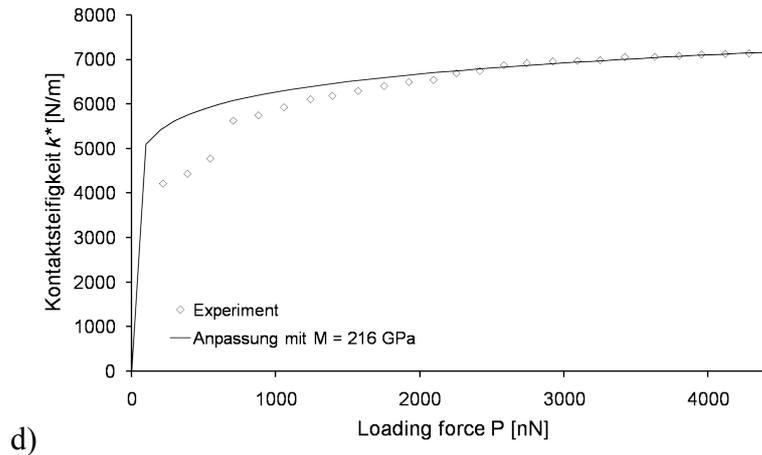


Abbildung G.11: Elastizitätsmessung an den nk-Ni15 und nk-Ni30 Proben: Steifigkeitsverlauf $k^*(P)$ auf a) Quarzglas; b) (111) einkristallinem Nickel; c) nk-Ni15 und d) nk-Ni30. Für diese Messungen wurde $M_{tip} = 246,66 \pm 4,44$ GPa erhalten. Dabei wurden die Messungen auf den Referenzproben mit $R_a = 76$ nm und $n = 0,93$ auf Quarzglas, und $R_a = 42$ nm und $n = 0,91$ auf (111) einkristallinem Nickel angepasst. Bei gleicher Auflagekraft und gleichem reduziertem Elastizitätsmodul ergibt sich eine prozentuale Änderung des Kontaktradius a von 45 %. Die Auswertung ergab für den Indentationsmodul der nk-Ni15 Probe $M = 115$ GPa. Für die nk-Ni30 Probe ergab sich $M = 216$ GPa.

G.I.3 Elastizitätsmessungen an nk-Ni45

Abbildung G.12 fasst die Kalibrationsmessungen der bei 200°C 45 min lang wärmebehandelten nk-Ni Probe (nk-Ni45) zusammen. Für die Auswertung des Indentationsmoduls dieser Probe wurden die drei letzten Wiederholungen der Kalibrierungsmessungen ausgewertet.

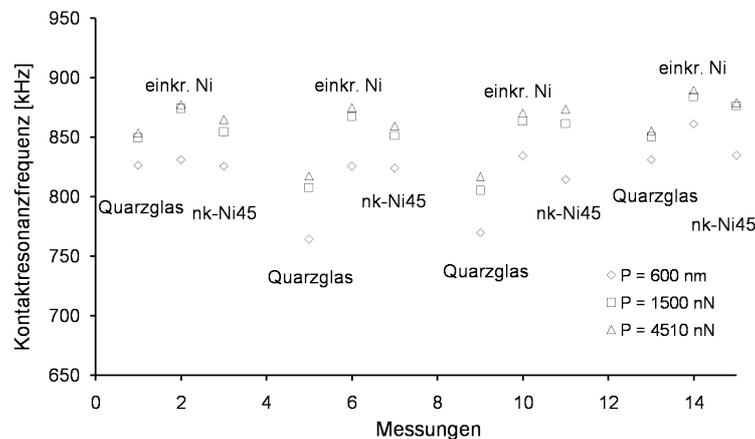


Abbildung G.12: Kontaktresonanzfrequenzen für die Kalibrationsmessung der für eine Dauer von 45 min bei 200 °C wärmebehandelten nk-Nickel (nk-Ni45), im Vergleich zu Quarzglas und einkristallinem Nickel (einkr. Ni).

Tabelle G.6: Bestimmung von M_{tip} durch numerische Lösung von Gl. (D.27) anhand der Kalibrationsdaten von den in Abbildung G.12 dargestellten Messungen (Messpunkte 4, 5). Als Mittelwert erhält man $M_{tip} = 226,66 \pm 11,11$ GPa.

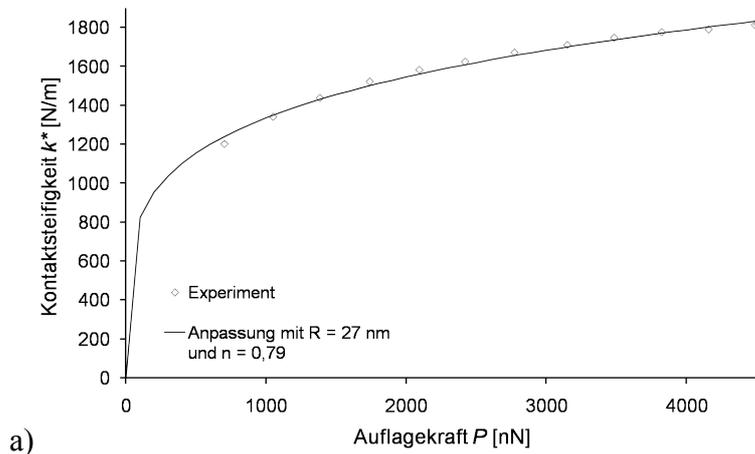
P [nN]	k^*_{Quarz} [N/m]	M_{Quarz} [GPa]	R_{Quarz} [nm]	n_{Quarz}	$k^*_{(111)Ni}$ [N/m]	$M_{(111)Ni}$ [GPa]	$R_{(111)Ni}$ [nm]	$n_{(111)Ni}$	M_{tip} [GPa]
4510	1818	75,8	27	0,79	3108	255	25	0,78	240
3100	1710	75,8	27	0,79	2870	255	25	0,78	230
2000	1582	75,8	27	0,79	2600	255	25	0,78	210

Tabelle G.7: Bestimmung von M_{tip} durch numerische Lösung von Gl. (D.27) anhand der Kalibrationsdaten von den in Abbildung G.12 dargestellten Messungen (Messpunkte 7, 8). Als Mittelwert erhält man $M_{tip} = 226,66 \pm 11,11$ GPa.

P [nN]	k^*_{Quarz} [N/m]	M_{Quarz} [GPa]	R_{Quarz} [nm]	n_{Quarz}	$k^*_{(111)Ni}$ [N/m]	$M_{(111)Ni}$ [GPa]	$R_{(111)Ni}$ [nm]	$n_{(111)Ni}$	M_{tip} [GPa]
4510	1827	75,8	24	0,81	3158	255	24	0,79	230
3100	1723	75,8	24	0,81	2996	255	24	0,79	240
2000	1597	75,8	24	0,81	2654	255	24	0,79	210

Tabelle G.8: Bestimmung von M_{tip} durch numerische Lösung von Gl. (D.27) anhand der Kalibrationsdaten von den in Abbildung G.12 dargestellten Messungen (Messpunkte 10, 11). Als Mittelwert erhält man $M_{tip} = 220 \pm 7,47$ GPa, wobei der Fehler aus der Abweichung zwischen den gemessenen Kontaktsteifigkeiten an Quarzglas und einkristallinem Nickel und den Anpassungskurven berechnet wurde.

P [nN]	k^*_{Quarz} [N/m]	M_{Quarz} [GPa]	R_{Quarz} [nm]	n_{Quarz}	$k^*_{(111)Ni}$ [N/m]	$M_{(111)Ni}$ [GPa]	$R_{(111)Ni}$ [nm]	$n_{(111)Ni}$	M_{tip} [GPa]
4510	1776	75,8	24	0,8	2924	255	21,5	0,8	220
3100	1638	75,8	24	0,8	2782	255	21,5	0,8	220
2000	1451	75,8	24	0,8	2446	255	21,5	0,8	220



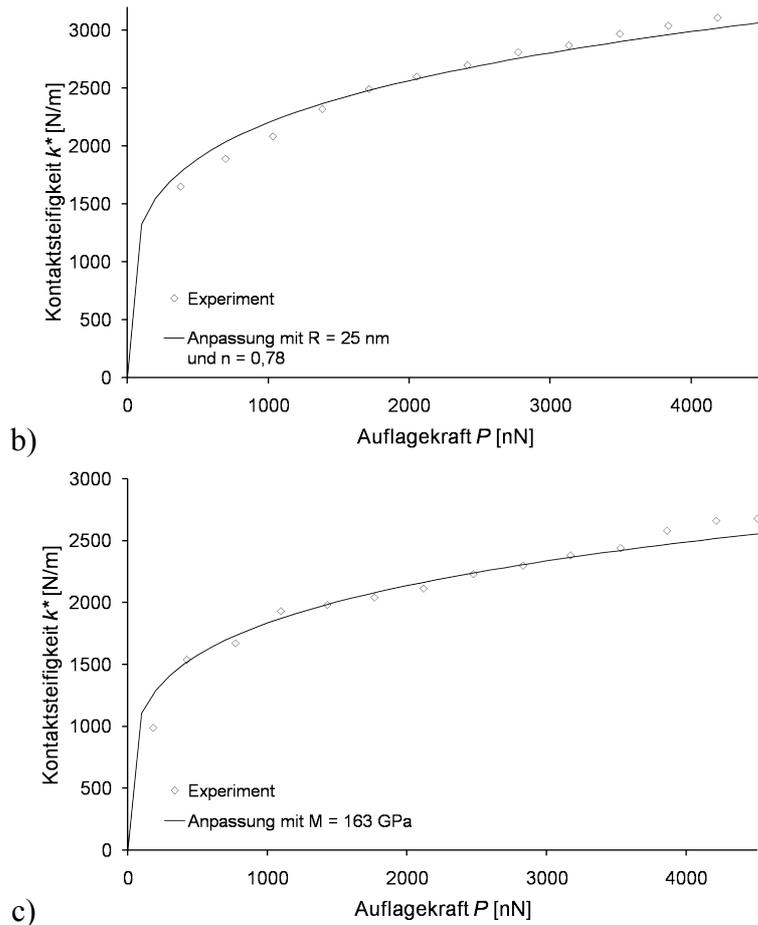


Abbildung G.13: Elastizitätsmessung an der nk-Ni45 Probe: Steifigkeitsverlauf $k^*(P)$ auf a) Quarzglas; b) (111) einkristallinem Nickel und c) nk-Ni45. Für diese Messungen wurde $M_{tip} = 226,66 \pm 11,11$ GPa erhalten. Dabei wurden die Messungen auf den Referenzproben mit $R_a = 27$ nm und $n = 0,79$ auf Quarzglas, und $R_a = 25$ nm und $n = 0,78$ auf (111) einkristallinem Nickel angepasst. Bei gleicher Auflagekraft und gleichem reduziertem Elastizitätsmodul ergibt sich eine prozentuale Änderung des Kontaktradius a von 7,44 %. Die Auswertung ergibt zu $M = 163$ GPa für den Indentationsmodul der nk-Ni45 Probe.

Die Tabellen G.6-8 fassen die Ergebnisse zur Bestimmung des AFM-Federbalkenspitzenindentationsmoduls für die drei letzten Kalibrierungsmessungen zusammen. Aus den ermittelten Werten wurde der Mittelwert berechnet. Es ergibt sich $M_{tip} = 224,44$ GPa \pm 2,96 GPa mit einem Fehler von 1,31 %. Weiter zeigen Abb. G.13 - 15 die jeweiligen $k^*(P)$ -Kurven für die sukzessiven Messungen an den Referenzproben und an der nk-Ni45 Probe. Ebenfalls sind die zugehörigen Anpassungskurven dargestellt. Für die einzelnen Messungen führten die Schwankungen der Parameter R_a und n zu prozentualen Änderungen der Kontaktradien von 5,30 % bis 7,44 %. Dabei wurden die Kontaktradien bei gleicher Auflagekraft $P = 4510$ nN und mit $M = 255$ GPa berechnet. M_{tip} variierte entsprechend den Ergebnissen zu den jeweiligen Messungen. Der Indentationsmodul der nk-Ni45 Probe wurde zu $186,98 \pm 34,68$ GPa ermittelt. Dieser Wert ist der Mittelwert aus den drei vorgestellten Messungen, die zugehörige Fehlerangabe wurde aus der entsprechenden Standardabweichung berechnet. Der prozentuale Fehler beträgt 18,5 %. Für Quarzglas schwankt $\Delta k^*/k^*$ zwischen 0,02 % und 2,26 %. Für (111) einkristallines Nickel findet man $0,73 \% < \Delta k^*/k^* < 1,86 \%$. Für nk-Ni45 findet man $0,76 \% < \Delta k^*/k^* < 8,41 \%$.

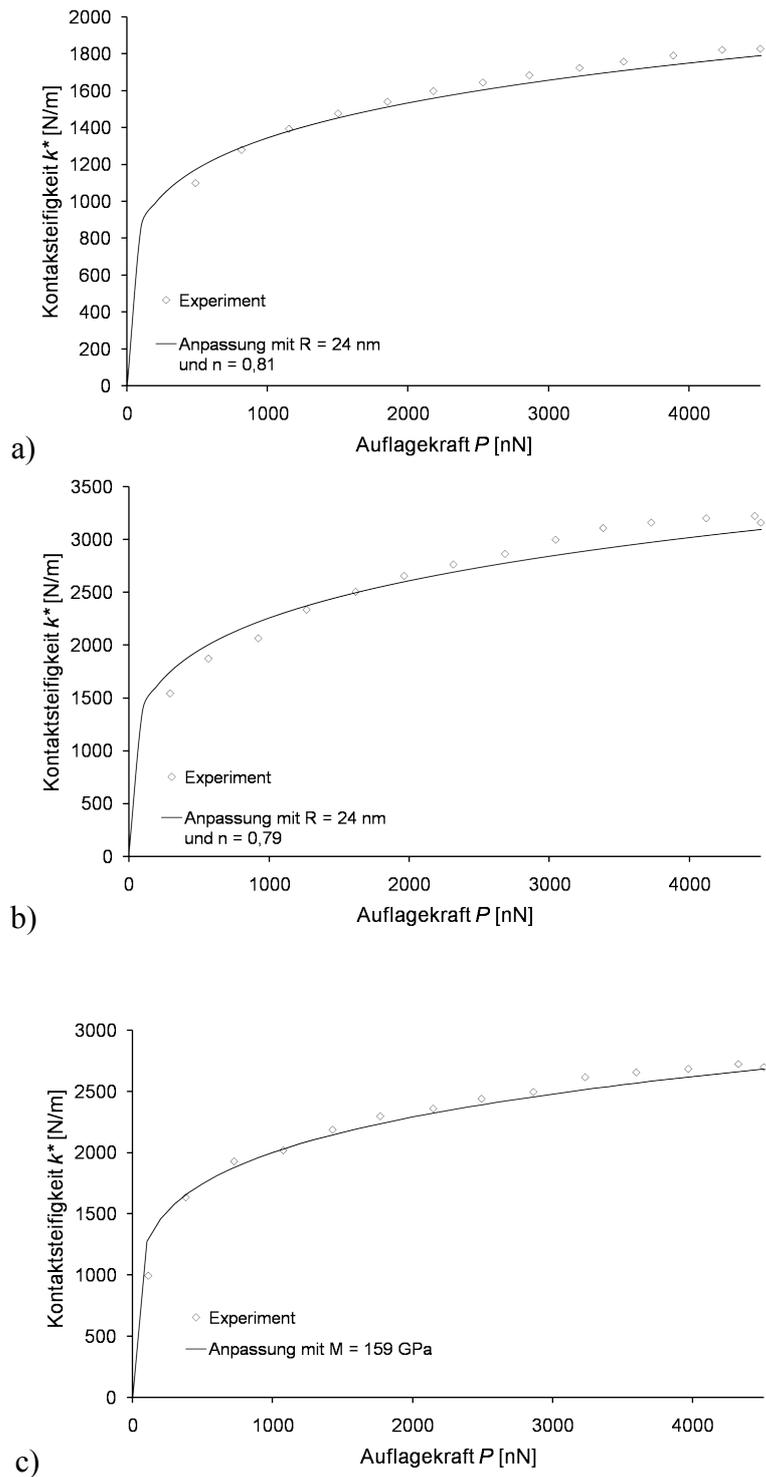


Abbildung G.14: Elastizitätsmessung an der nk-Ni45 Probe: Steifigkeitsverlauf $k^*(P)$ auf a) Quarzglas; b) (111) einkristallinem Nickel und c) nk-Ni45. Für diese Messungen wurde $M_{tip} = 226,66 \pm 11,11$ GPa erhalten. Dabei wurden die Messungen auf den Referenzproben mit $R_a = 24$ nm und $n = 0,81$ auf Quarzglas, und $R_a = 24$ nm und $n = 0,79$ auf (111) einkristallinem Nickel angepasst. Bei gleicher Auflagekraft und gleichem reduziertem Elastizitätsmodul ergibt sich eine prozentuale Änderung des Kontaktradius a von 5,30 %. Die Auswertung führte zu $M = 159$ GPa für den Indentationsmodul der nk-Ni45 Probe.

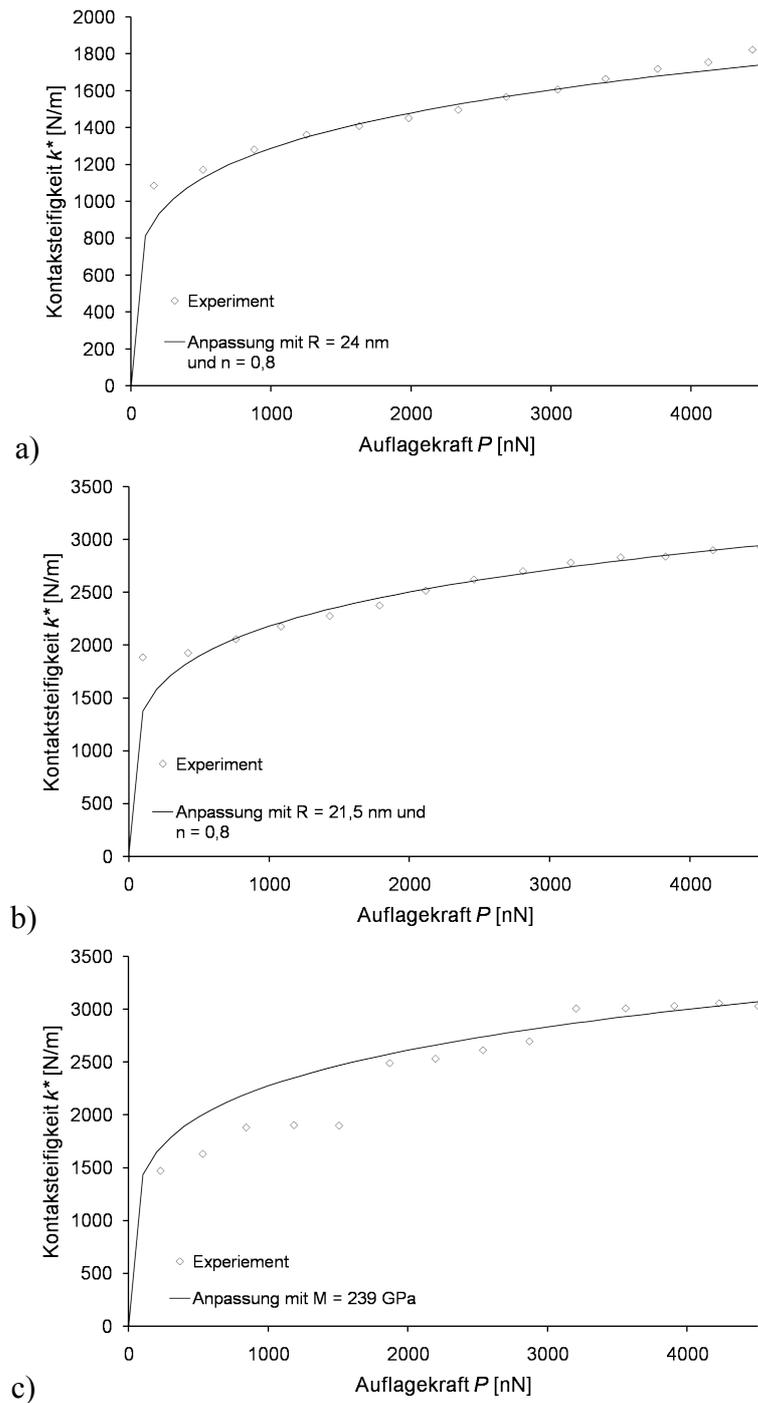


Abbildung G.15: Elastizitätsmessung an der nk-Ni45 Probe: Steifigkeitsverlauf $k^*(P)$ auf a) Quarzglas; b) (111) einkristallinem Nickel und c) nk-Ni45. Für diese Messungen wurde $M_{np} = 220$ GPa erhalten. Dabei wurden die Messungen auf den Referenzproben mit $R_a = 24$ nm und $n = 0,8$ auf Quarzglas, und $R_a = 21,5$ nm und $n = 0,8$ auf (111) einkristallinem Nickel angepasst. Bei gleicher Auflagekraft und gleichem reduziertem Elastizitätsmodul ergibt sich eine prozentuale Änderung des Kontaktradius a von 6,38 %. Die Auswertung führte zu $M = 239$ GPa für den Indentationsmodul der nk-Ni45 Probe.

G.I.4 Elastizitätsmessungen an nk-Ni90

Abbildung G.16 fasst die Kalibrationsmessungen der 90 min und bei 200 °C wärmebehandelten nk-Ni Probe (nk-Ni90) zusammen. Für die Auswertung des Indentationsmoduls dieser Probe wurden die drei letzten Wiederholungen der Kalibrierungsmessungen ausgewertet. Tabellen G.9-11 fassen die Ergebnisse zur Bestimmung des AFM-Federbalkenspitzenindentationsmoduls für die 3 letzten Kalibrierungsmessungen zusammen. Aus den ermittelten Werten wurde der Mittelwert berechnet. Es ergibt sich $M_{tip} = 218,88 \text{ GPa} \pm 5,92 \text{ GPa}$ mit einem Fehler von 2,70 %. Weiter zeigen Abb. G.17 - 19 die jeweiligen $k^*(P)$ -Kurven für die sukzessiven Messungen an den Referenzproben und an der nk-Ni90 Probe. Ebenfalls sind die zugehörigen Anpassungskurven dargestellt. Für die einzelnen Messungen führten die Schwankungen der Parameter R_a und n zu prozentualen Änderungen der Kontaktradien von 3,57 % bis 24,43 %. Dabei wurden die Kontaktradien bei gleicher Auflagekraft $P = 4510 \text{ nN}$ und mit $M = 255 \text{ GPa}$ berechnet. M_{tip} wurde gleich den Ergebnissen zu jeweiligen Messungen gleichgesetzt. Der Indentationsmodul der nk-Ni90 Probe wurde gleich $193 \pm 6 \text{ GPa}$ gefunden. Dieser Wert ist der Mittelwert aus den drei vorgestellten Messungen, die zugehörige Fehlerangabe wurde aus der entsprechenden Standardabweichung berechnet. Der prozentuale Fehler beträgt 3,1 %. Für Quarzglas schwankt $\Delta k^*/k^*$ zwischen 0,5 % und 3,72 %. Für (111) einkristallines Nickel findet man $0,2 \% < \Delta k^*/k^* < 3,48 \%$. Für nk-Ni90 findet man $0,15 \% < \Delta k^*/k^* < 8,73 \%$.

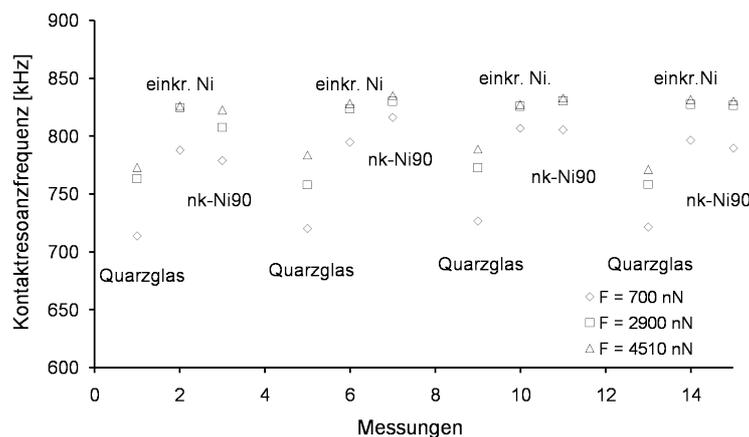


Abbildung G.16: Erhaltene Kontaktresonanzfrequenzen für die Kalibrationsmessung von nk-Nickel, das für die Dauer von von 90 min bei 200 °C wärmebehandelt wurde (nk-Ni90), im Vergleich zu Quarzglas und einkristallinem Nickel (einkr. Ni).

Tabelle G.9: Bestimmung von M_{tip} durch numerische Lösung von Gl. (D.27) anhand der Kalibrationsdaten von den in Abbildung G.16 dargestellten Messungen (Messpunkte 4, 5). Als Mittelwert erhält man $M_{tip} = 227 \pm 44 \text{ GPa}$.

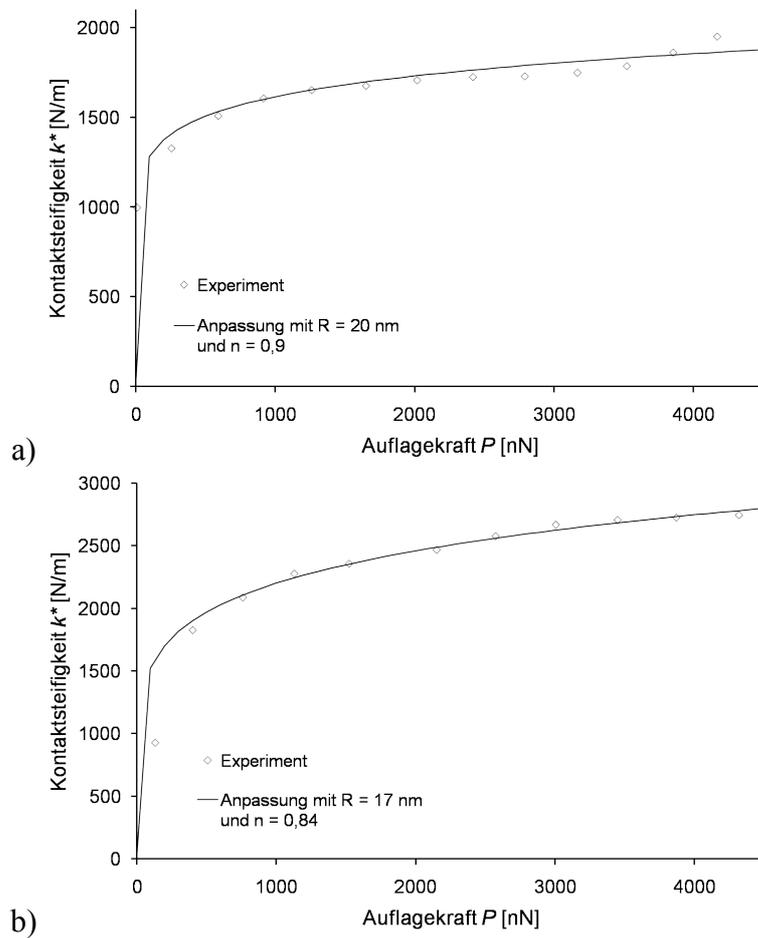
P [nN]	k^*_{Quarz} [N/m]	M_{Quarz} [GPa]	R_{Quarz} [nm]	n_{Quarz}	$k^*_{(111)Ni}$ [N/m]	$M_{(111)Ni}$ [GPa]	$R_{(111)Ni}$ [nm]	$n_{(111)Ni}$	M_{tip} [GPa]
4510	2005	75,8	20	0,9	2798	255	17	0,84	160
3100	1749	75,8	20	0,9	2680	255	17	0,84	280
2000	1707	75,8	20	0,9	2467	255	17	0,84	240

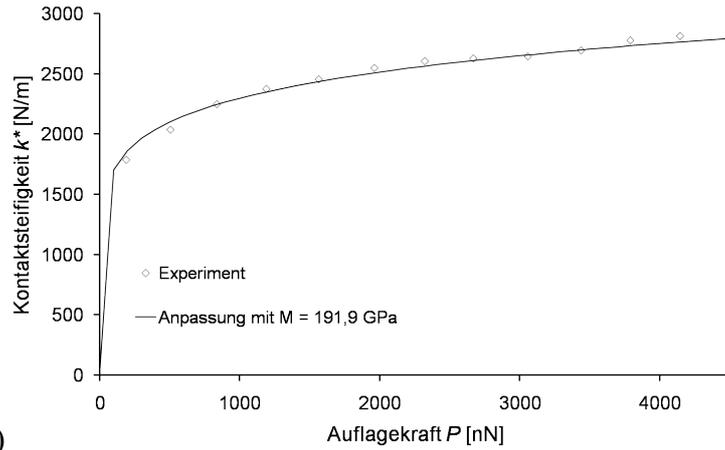
Tabelle G.10: Bestimmung von M_{tip} durch numerische Lösung von Gl. (D.27) anhand der Kalibrationsdaten von den in Abbildung G.16 dargestellten Messungen (Messpunkte 7, 8). Als Mittelwert erhält man $M_{tip} = 220 \pm 26,66 \text{ GPa}$.

P [nN]	k^*_{Quarz} [N/m]	M_{Quarz} [GPa]	R_{Quarz} [nm]	n_{Quarz}	$k^*_{(111)Ni}$ [N/m]	$M_{(111)Ni}$ [GPa]	$R_{(111)Ni}$ [nm]	$n_{(111)Ni}$	M_{tip} [GPa]
4510	1842	75,8	37	0,72	2680	255	13,6	0,91	200
3100	1645	75,8	37	0,72	2640	255	13,6	0,91	200
2000	1364	75,8	37	0,72	2577	255	13,6	0,91	260

Tabelle G.8: Bestimmung von M_{tip} durch numerische Lösung von Gl. (D.27) anhand der Kalibrationsdaten von den in Abbildung G.16 dargestellten Messungen (Messpunkte 10, 11). Als Mittelwert erhält man $M_{tip} = 210 \pm 6,66$ GPa.

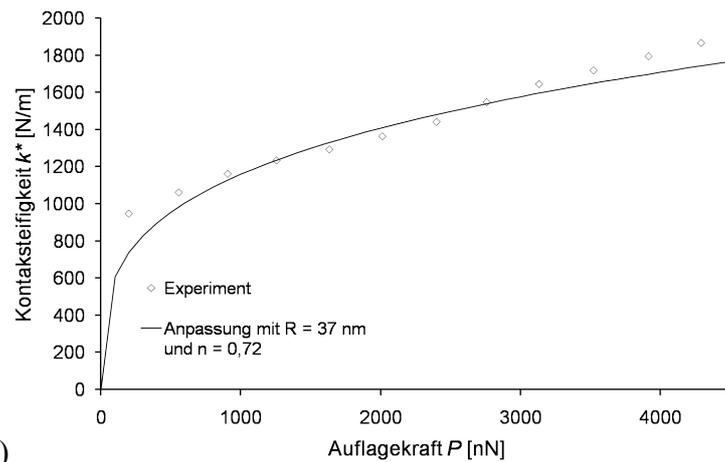
P [nN]	k^*_{Quarz} [N/m]	M_{Quarz} [GPa]	R_{Quarz} [nm]	n_{Quarz}	$k^*_{(111)Ni}$ [N/m]	$M_{(111)Ni}$ [GPa]	$R_{(111)Ni}$ [nm]	$n_{(111)Ni}$	M_{tip} [GPa]
4510	1607	75,8	19,5	0,82	2873	255	15,5	0,9	210
3100	1479	75,8	19,5	0,82	2784	255	15,5	0,9	200
2000	1349	75,8	19,5	0,82	2684	255	15,5	0,9	220



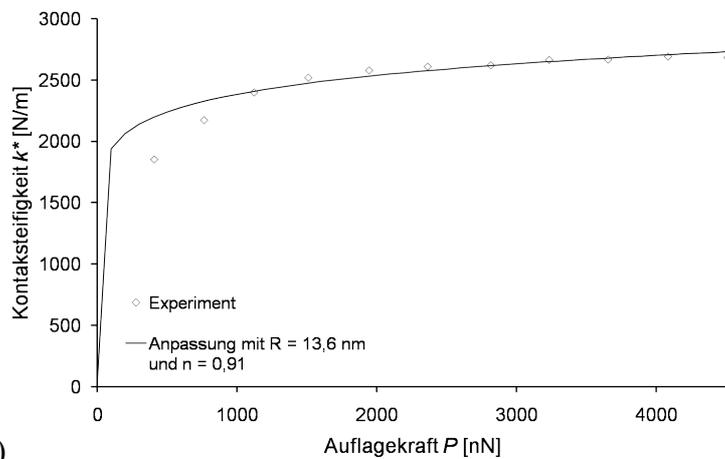


c)

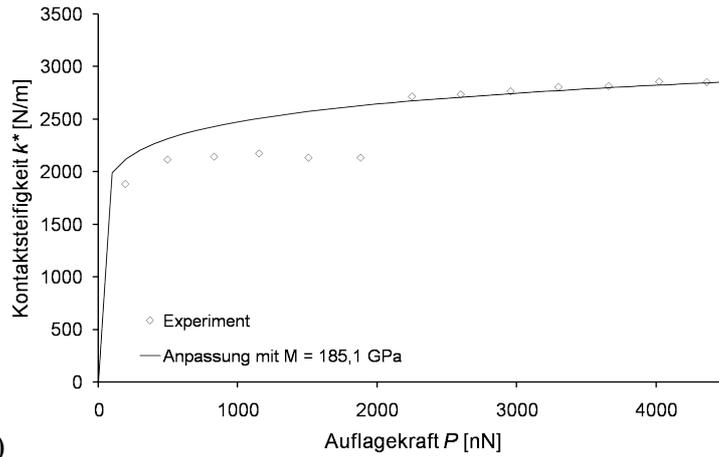
Abbildung G.17: Elastizitätsmessung an der nk-Ni90 Probe: Steifigkeitsverlauf $k^*(P)$ auf a) Quarzglas; b) (111) einkristallinem Nickel und c) nk-Ni90. Für diese Messungen wurde $M_{tip} = 226,66$ GPa erhalten. Dabei wurden die Messungen auf die Referenzproben mit $R_a = 20$ nm und $n = 0,9$ auf Quarzglas, und $R_a = 17$ nm und $n = 0,84$ auf (111) einkristallinem Nickel angepasst. Bei gleicher Auflagekraft und gleichem reduziertem Elastizitätsmodul ergibt sich eine prozentuale Änderung des Kontaktradius a von 24,43 %. Die Auswertung führte zu $M = 191,9$ GPa für den Indentationsmodul der nk-Ni90 Probe.



a)

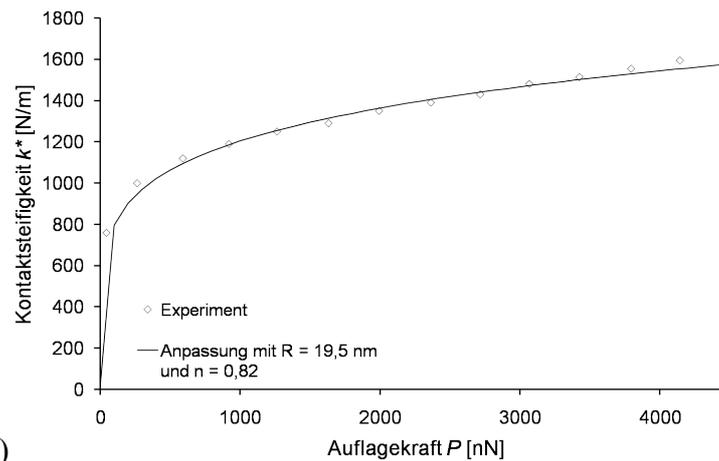


b)

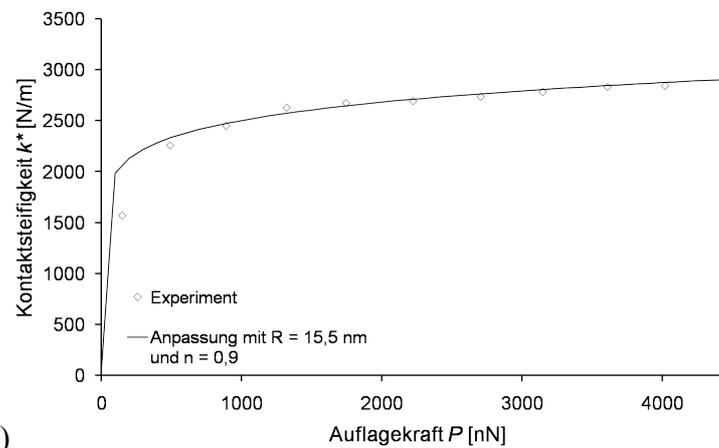


c)

Abbildung G.18: Elastizitätsmessung an der nk-Ni90 Probe: Steifigkeitsverlauf $k^*(P)$ auf a) Quarzglas; b) (111) einkristallinem Nickel und c) nk-Ni90. Für diese Messungen wurde $M_{tip} = 220$ GPa erhalten. Dabei wurden die Messungen auf den Referenzproben mit $R_a = 37$ nm und $n = 0,72$ auf Quarzglas, und $R_a = 13,6$ nm und $n = 0,91$ auf (111) einkristallinem Nickel angepasst. Bei gleicher Auflagekraft und gleichem reduziertem Elastizitätsmodul ergibt sich eine prozentuale Änderung des Kontaktradius a von 5,14 %. Die Auswertung ergab $M = 185,1$ GPa für den Indentationsmodul der nk-Ni90 Probe.



a)



b)

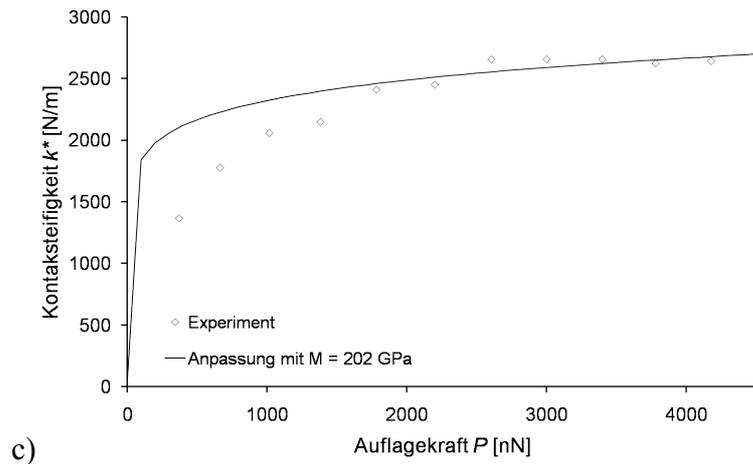


Abbildung G.19: Elastizitätsmessung an der nk-Ni90 Proben: Steifigkeitsverlauf $k^*(P)$ auf a) Quarzglas, b) (111) einkristallinem Nickel und c) nk-Ni90. Für diese Messungen wurde $M_{tip} = 210$ GPa erhalten. Dabei wurden die Messungen auf den Referenzproben mit $R_a = 19,5$ nm und $n = 0,82$ auf Quarzglas, und $R_a = 15,5$ nm und $n = 0,9$ auf (111) einkristallinem Nickel angepasst. Bei gleicher Auflagekraft und gleichem reduziertem Elastizitätsmodul ergibt sich eine prozentuale Änderung des Kontaktradius a von 3,57 %. Die Auswertung ergab $M = 202$ GPa für den Indentationsmodul der nk-Ni90 Probe.

G.1.5 Zusammenstellung der Elastizitätsmessungen

Die Auswertungen der oben gezeigten Messungen ergaben Werte für den Indentationsmodul der AFM-Sensorspitze, die je nach AFM-Federbalken zwischen $218,88 \pm 5,92$ GPa und $254,55 \pm 21,14$ GPa liegen. Die Fehler zur Bestimmung von M_{tip} liegen zwischen 0,67 % und 8,3 %. Außerdem zeigen Abb. G.20-23 den Verlauf des Kontaktradius während der Kalibrierungsmessungen für jede gemessene nk-Ni-P Probe. Dabei wurde der Kontaktradius a gemäß Gl. (D.21) bei gleicher Auflagekraft $P = 4510$ nN und gleichem Indentationsmodul $M = 255$ GPa berechnet. M_{tip} , R_a und n variierten entsprechend den Ergebnissen der jeweiligen Messungen. Für die Messungen auf den nk-Ni45 und nk-Ni90 Proben blieb der Kontaktradius a in guter Näherung konstant (siehe Abb. G.22-23). Hingegen sind für die Messungen auf den nk-Niasr, nk-Ni15 und nk-Ni30 Proben merkliche Änderungen des Kontaktradius a festzustellen. Dies könnte mit Änderungen der Spitzengeometrie während der Messungen erklärt werden. Solche Änderungen ereignen sich z.B., wenn die Spitze während der Kontakterstellung abbricht. Weiter vergleicht Tabelle G.9 die auf den untersuchten nk-Ni-P Proben erhaltenen Werte zum Indentationsmodul M . Es ist zu beobachten, dass für alle gemessene nk-Ni-P Proben kleinere Indentationsmoduln erhalten wurden, als dem Indentationsmodul für (111) einkristallines Nickel entsprechen würde.

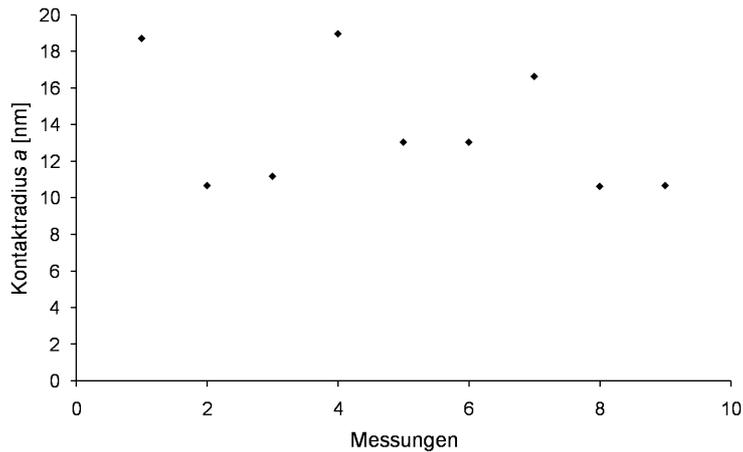


Abbildung G.20: Änderung des Kontaktradius a während der Messungen auf der nk-Niasr Probe. Die Berechnung von a erfolgte gemäß Gl. (D.21) bei $P = 4510$ nN und $M = 255$ GPa. Die Werte für M_{tip} , R_a und n wurden gleich den jeweiligen ermittelten Werten gesetzt.

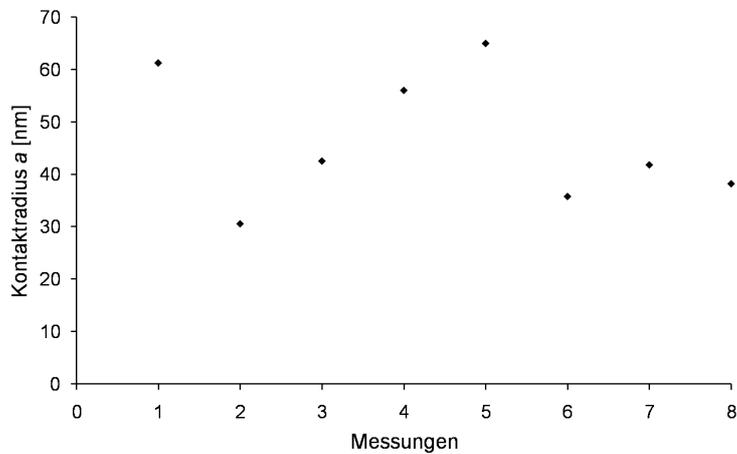


Abbildung G.21: Änderung des Kontaktradius a während der Messungen auf den nk-Ni15 und nk-Ni30 Proben. Die Berechnung von a erfolgte gemäß Gl. (D.21) bei $P = 4510$ nN und $M = 255$ GPa. Die Werte für M_{tip} , R_a und n wurden gleich den jeweiligen ermittelten Werten gesetzt.

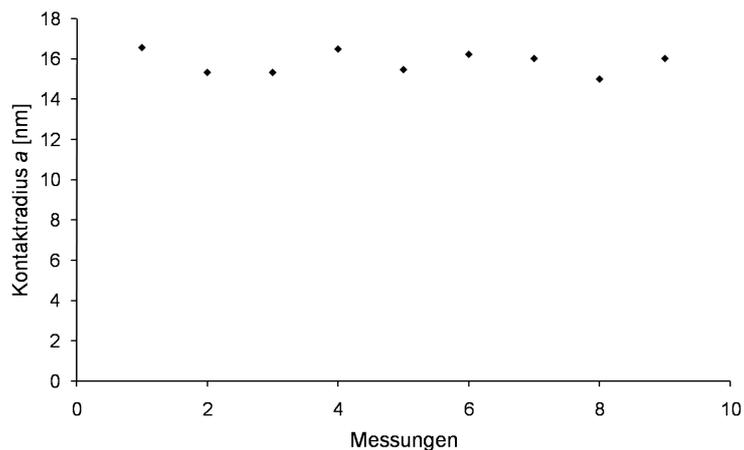


Abbildung G.22: Änderung des Kontaktradius a während der Messungen auf der nk-Ni45 Probe. Die Berechnung von a erfolgte gemäß Gl. (D.21) bei $P = 4510$ nN und $M = 255$ GPa. Die Werte für M_{tip} , R_a und n wurden gleich den jeweiligen ermittelten Werten gesetzt.

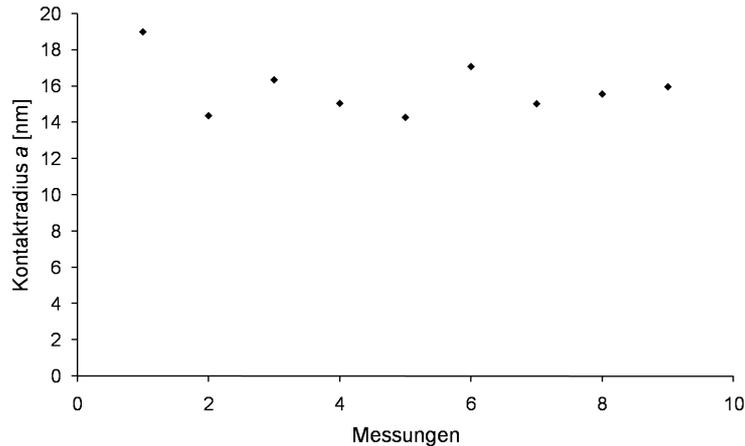


Abbildung G.23: Änderung des Kontaktradius a während der Messungen auf der nk-Ni90 Probe. Die Berechnung von a erfolgte gemäß Gl. (D.21) bei $P = 4510$ nN und $M = 255$ GPa. Die Werte für M_{tip} , R_a und n wurden gleich den jeweiligen ermittelten Werten gesetzt.

Tabelle G.9: Zusammenstellung der Indentationsmoduln der untersuchten nk-Ni-P Proben.

	nk-Niasr	nk-Ni15	nk-Ni30	nk-Ni45	nk-Ni90
Korngröße [nm]	$14 \pm 3,2$	$34,5 \pm 22$	$35,1 \pm 19$	50 ± 7	$66,8 \pm 4$
M_{tip} [GPa]	$254,55 \pm 28,14$	$248,33 \pm 1,67$	$248,33 \pm 1,67$	$224,44 \pm 2,96$	$218,88 \pm 5,92$
M [GPa]	$191,55 \pm 34$	$124,75 \pm 4,75$	$152,9 \pm 31,7$	$186,98 \pm 34,68$	193 ± 6
$\Delta k^*/k^*$ [%]	$< 8,74$	$< 1,41$	$< 12,6$	$< 8,41$	$< 8,73$

Die Vorteile des vorgestellten mechanischen Modells müssen noch genauer untersucht werden. Eine Überprüfung seiner Gültigkeit ist z.B. durch den Autor mittels REM-Untersuchung der AFM-Sensorspitze vor und nach Abschluß der Messungen und mit anschließender Anpassung des Spitzenprofils bereits angefangen worden.

Alleine aus denen im Verlauf dieser Arbeit ermittelten Indentationsmoduln ist es nicht möglich, eine Änderung der elastischen Eigenschaften als Funktion der Korngröße in nk-Ni festzustellen. In der Gesamtschau aller ermittelten Daten verschiedener Gruppen lässt sich jedoch eine solche Abhängigkeit erkennen, siehe Kapitel I. Des Weiteren waren die ermittelten Werte von $\Delta k^*/k^*$ für drei nk-Ni-P Proben größer als für die Referenzproben. Weiterhin erkennt man auch aus den $k^*(P)$ -Verläufe dieser Proben, dass die Anpassungskurven bei bestimmten Auflagerkräften P von den Messungen abweichen. Bei diesen Kräften wurden gleichzeitig Dämpfungsmaxima in den zugehörigen $Q^{-1}(P)$ -Verläufen festgestellt. Im nächsten Kapitel wird auf die angesprochenen Dämpfungsmaxima eingegangen und sie werden in Zusammenhang mit der Nukleation von Versetzungen gebracht.

H. Kontaktdämpfungsmessungen auf nk-Nickel-P Legierungen

Neben der Kontaktsteifigkeit k^* lieferte die Auswertung der aufgenommenen Kontaktresonanzkurven gemäß dem im Kapitel C präsentierten mechanischen Modell auch die Dämpfungskonstante γ^* . Gemäß Gl. (C.19) lässt sich aus diesen beiden Größen die reziproke Güte Q^{-1} berechnen, die eine weit verbreitete Größe zur Beschreibung von dissipativen Vorgängen ist. Abb. H.1 - 5 zeigen die $k^*(P)$ -Verläufe und ihre zugehörigen $Q^{-1}(P)$ -Verläufe für ausgewählte Messungen auf denselben fünf nk-Ni-P Proben, deren Elastizitätsmessungen im Kapitel G bereits dargestellt wurden. Weiter werden diese $k^*(P)$ - und $Q^{-1}(P)$ -Verläufe mit denjenigen verglichen, die für (111) einkristallines Nickel gewonnen wurden (siehe Abb. H.6).

Die $Q^{-1}(P)$ -Verläufe wurden mit Gleichung (C.19) errechnet und unterscheiden sich wenig von der reziproken der aufgenommenen Kontaktresonanzkurven, bei denen man meistens $Q^{-1} = \Delta f/f_0$ verwendet, wobei f_0 die Resonanzfrequenz und die Δf die volle Breite bei der maximalen Amplitude/ $\sqrt{2}$ der Resonanzkurve ist [H.1]. Nimmt man die volle Breite bei der halben Höhe der maximalen Amplitude der Resonanzkurve gilt $Q^{-1} = \Delta f/(\sqrt{3} f_0)$.

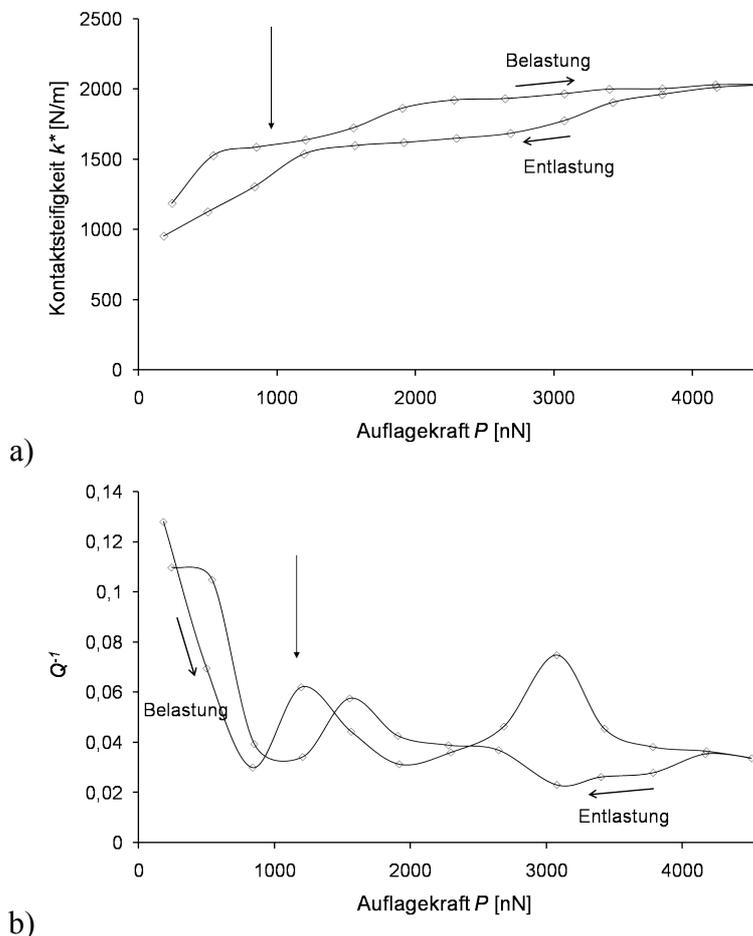
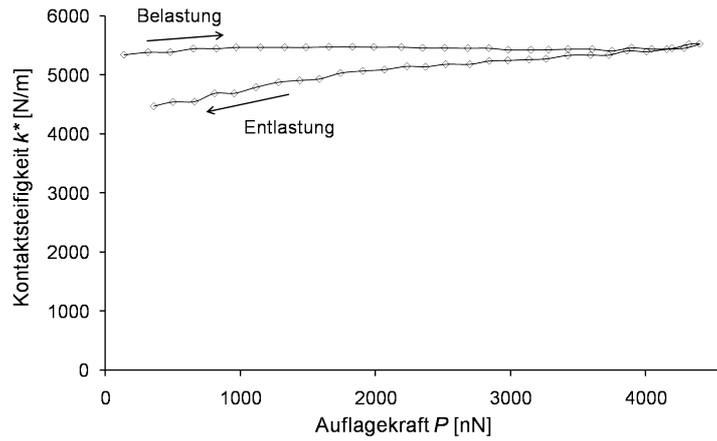
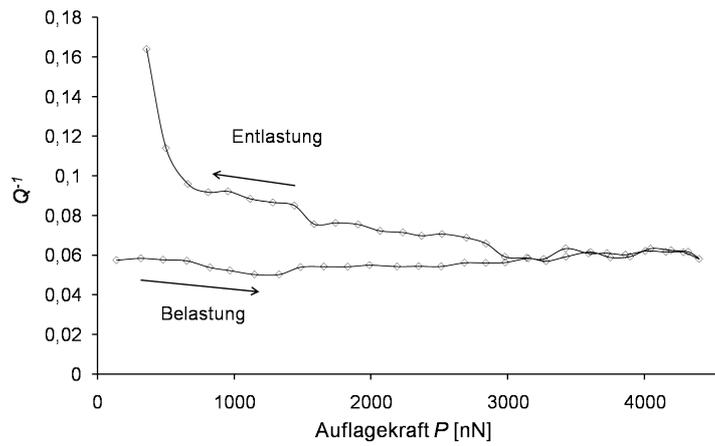


Abbildung H.1: a) Kontaktsteifigkeit k^* und b) Kontaktdämpfung Q^{-1} als Funktion der Auflagekraft P für die nk-Niasr-Probe mit einer Korngröße von 14 nm. Die vertikalen Pfeile in a) und b) markieren das Dämpfungsmaximum bei der ersten Kontaktresonanz bzw. die Abnahme der Kontaktsteifigkeit, die durch die heterogene Nukleation von Partialversetzungen verursacht werden.

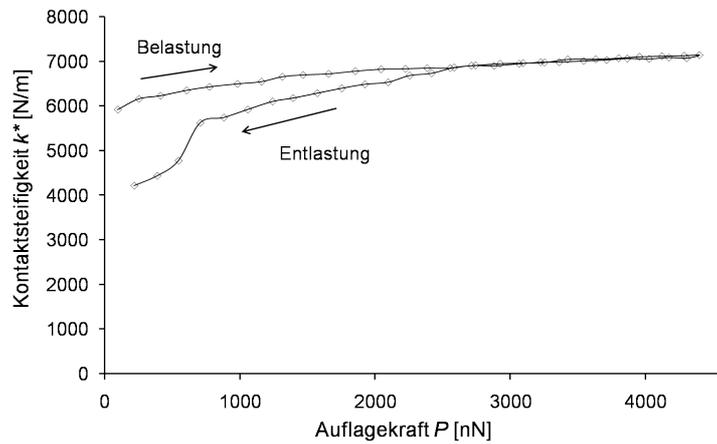


a)

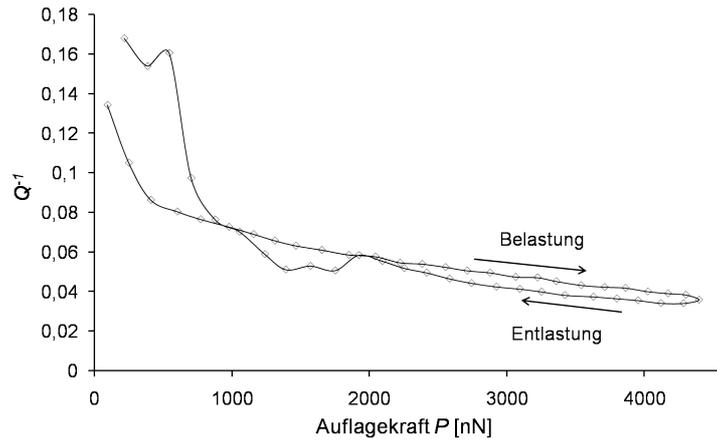


b)

Abbildung H.2: a) Kontaktsteifigkeit k^* und b) Kontaktdämpfung Q^{-1} als Funktion der Auflagekraft P für die nk-Ni15-Probe mit einer Korngröße von 34,5 nm.

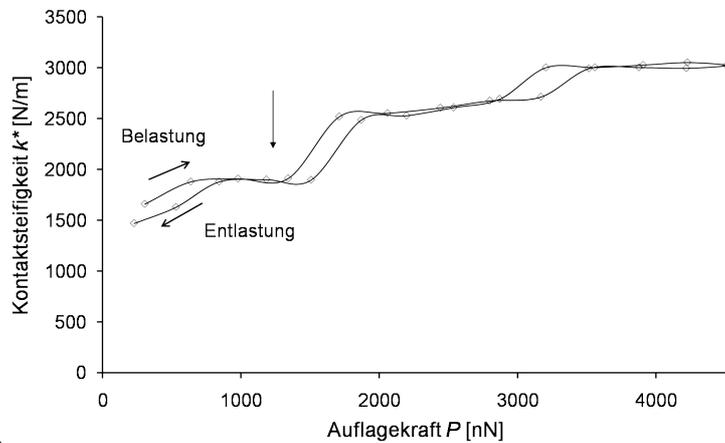


a)

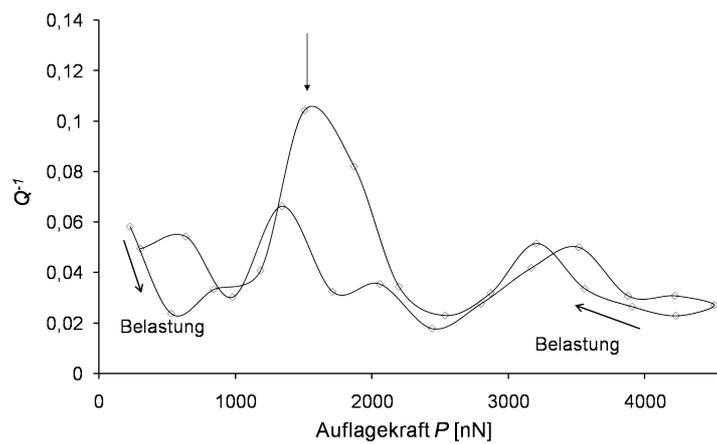


b)

Abbildung H.3: a) Kontaktsteifigkeit k^* und b) Kontaktdämpfung Q^{-1} als Funktion der Auflagekraft P für die nk-Ni30-Probe mit einer Korngröße von 35,1 nm.



a)



b)

Abbildung H.4: a) Kontaktsteifigkeit k^* und b) Kontaktdämpfung Q^{-1} als Funktion der Auflagekraft P für die nk-Ni45-Probe mit einer Korngröße von 50 nm. Die vertikalen Pfeile in a) und b) markieren das Dämpfungsmaximum bei der ersten Kontaktresonanz bzw. die Abnahme der Kontaktsteifigkeit, die durch die heterogene Nukleation von Partialversetzungen verursacht werden.

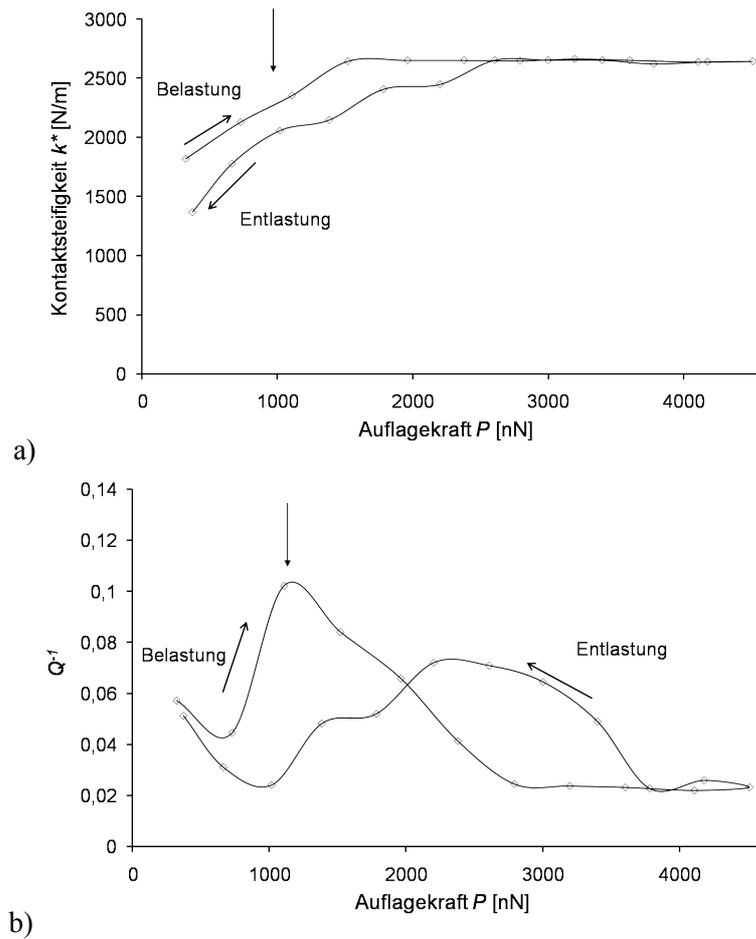
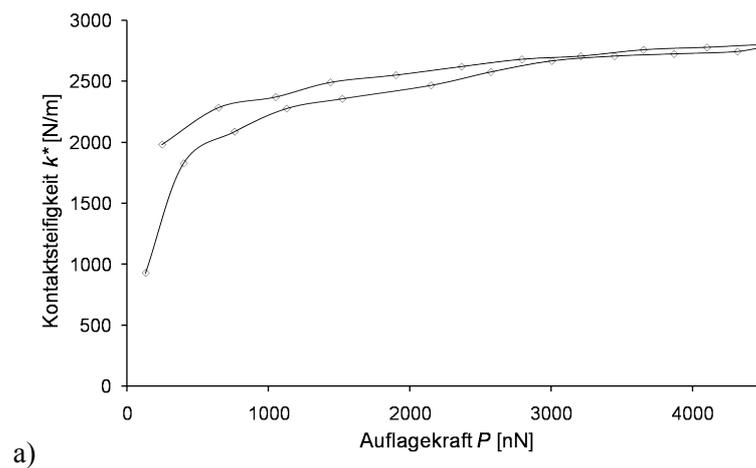


Abbildung H.5: a) Kontaktsteifigkeit k^* und b) Kontaktdämpfung Q^{-1} als Funktion der Auflagekraft P für die nk-Ni90-Probe mit einer Korngröße von 66 nm. Die vertikalen Pfeile in a) und b) markiert das Dämpfungsmaximum bei der ersten Kontaktresonanz und die Abnahme der Kontaktsteifigkeit, die durch die heterogene Nukleation von Partialversetzungen verursacht werden.



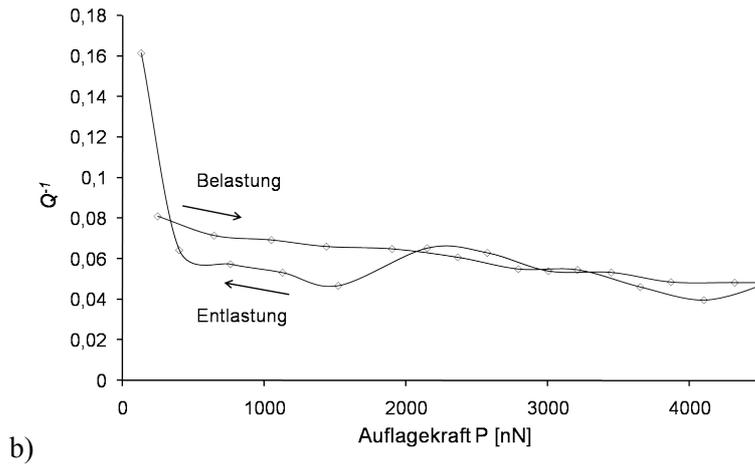


Abbildung H.6: a) Kontaktsteifigkeit k^* und b) Kontaktdämpfung Q^{-1} als Funktion der Auflagekraft P für (111) einkristallines Nickel in (111) Richtung.

Für die nk-Niasr, nk-Ni45 und nk-Ni90 Proben wird ein Dämpfungsmaximum in den $Q^{-1}(P)$ -Verläufen beobachtet, mit gleichzeitiger Reduzierung der Kontaktsteifigkeit in den $k^*(P)$ -Verläufen. Die Dämpfungsmaxima ereigneten sich bei folgenden Auflagekräften: $P_c = 1553$ nN für die nk-Niasr Probe, $P_c = 1870$ nN für die nk-Ni45 Probe und $P_c = 2200$ nN für die nk-Ni90 Probe (siehe Pfeile in den obigen Abbildungen). Unter Anwendung von Gl. (E.16) können aus diesen Auflagekräften die maximalen Scherspannungen in den jeweiligen Kontaktzonen berechnet werden. Man erhält $\tau_{max} = 3,27$ GPa für die nk-Niasr Probe, $\tau_{max} = 2,27$ GPa für die nk-Ni45 Probe und $\tau_{max} = 2,28$ GPa für die nk-Ni90 Probe. Dabei wurde der Kontaktradius a gemäß Gl. (D.21) bei den oben genannten Auflagekräften und mit den im letzten Kapitel ermittelten Parametern R_a und n berechnet. Es ergab sich $a = 8,23$ nm bei $P_c = 1553$ nN für die nk-Niasr Probe, $a = 10,86$ nm bei $P_c = 1870$ nN für die nk-Ni45 Probe und $a = 11,89$ nm bei $P_c = 2200$ nN für die nk-Ni90 Probe. In allen Fällen waren die Q^{-1} -Werte zwischen 0,06 und 0,12 (siehe obige Abbildungen). Außerdem wurde die Verminderung der Kontaktsteifigkeit als die Differenz des Messwertes und der Anpasskurve gemäß Gl. (D.20) für der Auflagekraft berechnet, bei welcher sich das Dämpfungsmaximum ereignete. Es ergab sich $\frac{\Delta k^*}{k^*} \Big|_{P=P_c} \approx 8$ %.

Das Auftreten der Dämpfungsmaxima und die parallel auftretende Reduktion der Kontaktsteifigkeit waren stets reversibel mit der Entlastung. Es ist weiter zu betonen, dass die Beobachtung solcher Dämpfungsmaxima nicht systematisch war, jedoch war sie stets an der gleichen Stelle über mehrere Belastungs- und Entlastungszyklen wiederholbar. Die Erklärung dieser Ergebnisse wird im nächsten Kapitel diskutiert.

Referenzliste

[H.1] E. Meyer and D. Guicking, *Schwingungslehre*, Vieweg, Braunschweig, 1974

I. Diskussion der Ergebnisse

Die Auswertung der im Kapitel G diskutierten Elastizitätsmessungen an einem nk-Ni-P Legierung mit unterschiedlichen Korngrößen mittels des im Kapitel D vorgeschlagenen kontaktmechanischen Modells lieferten vernünftige Ergebnisse für den Indentationsmodul von Diamant beschichteten Sensorspitzen aus einkristallinem Silizium, wenn man sie mit Literaturwerten für DLC-Schichten vergleicht. Man erhält für den Mittelwert aus den Messungen $M_{tip} = 237$ GPa (siehe Tabelle G.9). Der zugehörige Fehler wurde aus der Standardabweichung berechnet und beträgt 7 %. Wie bereits erwähnt gibt der Sensorhersteller keine Angabe zu den elastischen Eigenschaften der diamantbeschichteten Sensorspitzen. Bekannt ist jedoch dass die Beschichtung aus in einer amorphen Kohlenstoffmatrix eingebetteten Diamant Nanokörner besteht. Die Dicke wird als ca. 100 nm angegeben. Typische diamantähnliche Schichten weisen einen E-Modul von 140 [I.1] – 230 GPa [I.2] auf, je nach Hybridierungsverhältnis sp^3/sp^2 . Die in dieser Arbeit erhaltenen Werte sind ähnlich wie die Daten, die Amelio et al. erhalten haben. Weiter könnten die Schwankungen von $M_{tip} = 237$ GPa auf Änderungen der Schichtdicke der benutzten Spitzen zurückgeführt werden. Zum Beispiel berichten Schneider et al. über eine empfindliche Abhängigkeit der elastischen Eigenschaften von DLC-Schichten von ihrer Dicke [I.3]. In [I.3] wurde berichtet, dass eine Änderung der Dicke um ca. 200 nm zu einer Änderung des E-Moduls um ca. 15 % führt.

Weiter zeigte sich anhand der Messungen, dass Gl. (D.20) zur Auswertung von $k^*(P)$ -Kurven geeignet ist. Als Argument wird an dieser Stelle der geringe Unterschied zwischen Anpassungskurven mit Gl. (D.20) und den experimentellen Werten genannt, die auf beiden Referenzproben aufgenommen wurden (siehe z.B. Abb. G.6a, b). Die Unterschiede schwankten im Falle von Quarzglas und (111) einkristallinem Nickel zwischen 0,02 % und 3,72 %. Nur bei einer Messung auf (111) einkristallinem Nickel (siehe Beschreibung der Kalibrierungsmessungen an den nk-Ni15 und nk-Ni30 Proben im Kapitel G) wurde einen Unterschied von 21,2 % festgestellt. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist dieser Unterschied auf eine Änderung der Spitzengeometrie während der Aufnahme der entsprechenden Kontaktresonanzkurven als Funktion der Kraft zurückzuführen, wie z.B. durch Bruch der Spitze. Weiter lieferten die Anpassungsparameter R_a und n sinnvolle Werte für den Kontaktradius a . Mit Ausnahme einer Messung wo a einen Wert von ca. 60 nm erreichte (siehe Abb. G.21) lag der Kontaktradius für die restlichen Messungen um $a \approx 16$ nm (siehe Abb. G.20, 22, 23). Außerdem war der Kontaktradius a in der Regel nahezu konstant über eine ganze Reihe von Messungen, die mit Gl. (D.21) ausgewertet wurden. Im Kapitel G Abschnitt I.5 wurde der Kontaktradius a gegen die Nummer der Messung für alle gemessenen Proben aufgetragen. Dabei wurden sowohl die für die jeweiligen Proben ermittelten Parameter R_a und n als auch die kalibrierten Werte für M_{tip} berücksichtigt. Weiter wurde zu diesem Zweck $M = 255$ GPa in Gl. (D.21) gesetzt. Dieser Wert entspricht dem Indentationsmodul von einkristallinem Nickel in (111)-Richtung.

Mit diesem Wert konnten weiter die auf den jeweiligen nk-Ni-P Proben aufgenommenen $k^*(P)$ -Kurven unter Anwendung von Gl. (D.20) ausgewertet werden. Für alle nk-Ni-P Proben lagen die Werte für M unter den Indentationsmoduln von einkristallinem Nickel. Je nach kristallographischer Orientierung ergeben sich im Fall von Nickel für die Indentationsmoduln aus den elastischen Konstanten folgende Werte: $M_{100} = 219$ GPa, $M_{110} = 249$ GPa und $M_{111} = 255$ GPa. Die Messungen lieferten für die Indentationsmoduln der untersuchten nk-Ni-P Proben Werte zwischen 124 GPa und 193 GPa (siehe Tabelle G.9). Die zugehörigen Fehler schwankten zwischen 3,8 % und 18,5 %. Bei Auftragung der gemessenen Indentationsmoduln gegen die Korngröße konnte keine systematische Reduzierung festgestellt werden. Die Werte für M sind, mit Ausnahme der Messung an der nk-Ni15 Probe, mit den von Kopycinska-Müller an nk-Ni Proben erhaltenen Werten vergleichbar [I.4].

Zur Diskussion der Messfehler der gemessenen Indentationsmoduln von nk-Ni-P wurde eine weitere Messung an einem (100) Silizium Einkristall durchgeführt. Dabei wurde der

Kristall nach jeder Aufnahme der Kontaktresonanz des ersten Biegemodes jeweils um 10° um seine Oberflächennormal gedreht, so dass insgesamt zehn Kontaktbiegeresonanzkurven (von 0° bis 90°) bei gleicher Auflagekraft $P = 2,4 \mu\text{N}$ aufgenommen wurden. Abbildung I.1 zeigt den Verlauf der Kontaktresonanzfrequenz als Funktion des Drehwinkels. Daraus erkennt man, dass sich bei besonderen Winkeln die Kontaktresonanzfrequenz ändert, und zwar bei den Winkeln 30° , 50° , 70° und 90° . Der Anstieg in der Resonanzfrequenz zwischen 0° und 10° wird einem Bruch der Spitze während der Spitzenannäherung zur Probe in der zweiten Messung zugeschrieben.

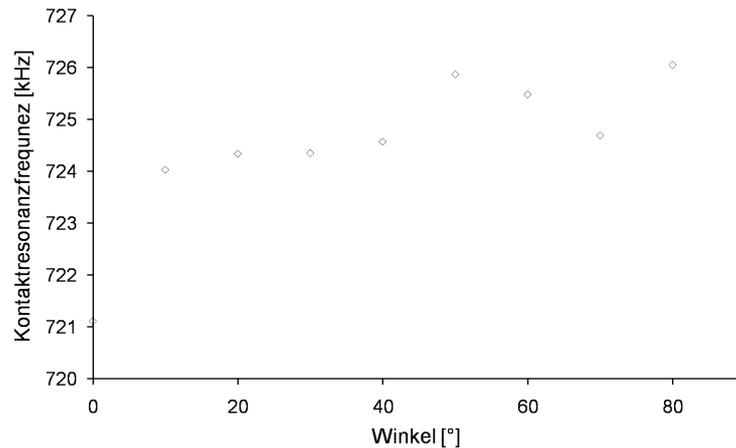


Abbildung I.1: Verlauf der 1. Kontaktbiegeresonanz eines steifen Diamant beschichteten Si einkristallinen Federbalken (Typ: dt-nclr, Nanosensors, Erlangen, Deutschland; $k_c = 47 \text{ N/m}$) als Funktion des Drehwinkels um die Probenoberflächennormal eines (100) Si Einkristalls.

Der Grund für die Änderungen der Kontaktbiegeresonanzfrequenz bei den Winkeln 30° , 50° , 70° und 90° liegt sehr wahrscheinlich daran, dass in AFM-Geräten der Federbalken einen Winkel mit der Probenoberfläche bildet, hier 11° . Somit steht die Spitze nicht senkrecht zur Probenoberfläche und kann nicht als achsensymmetrisch normal zu Probenoberfläche behandelt werden, wie man es in den kontaktmechanischen Modellen annimmt. Somit hängt die Kontaktsteifigkeit von der Orientierung ab. Aus den Kontaktbiegeresonanzfrequenzen wurde auch die entsprechenden Kontaktsteifigkeiten ohne Berücksichtigung der Dämpfung ausgewertet werden. Abbildung I.2 zeigt den Verlauf der Kontaktsteifigkeit als Funktion des Drehwinkels. Die Schwankungen der Kontaktsteifigkeit belaufen sich auf 2 %. Gemäß Gl. (D.12) entspricht es einem Fehler in M von 2,5 %. Dies allein erklärt jedoch nicht die abgeschätzten Fehler bei der Auswertung der Indentationsmoduln der untersuchten nk-Ni-P Proben. Ein weiterer Grund für die beobachteten Schwankungen liegt sicherlich daran, dass Körner unterschiedlicher Orientierung gemessen wurden.

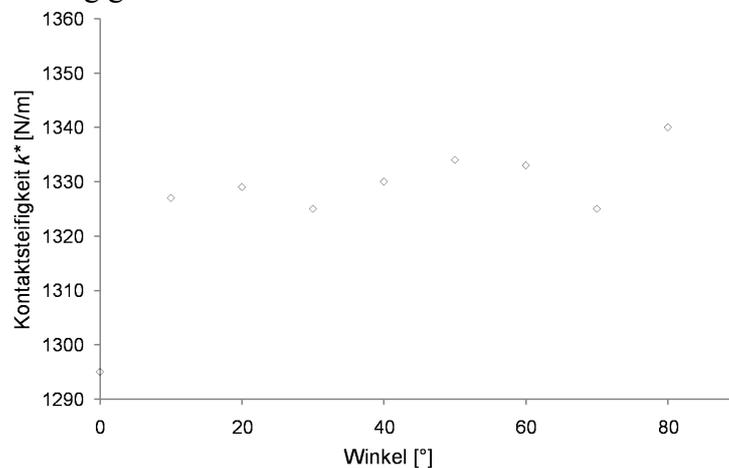


Abbildung I.2: Verlauf der Kontaktsteifigkeit k^* als Funktion des Drehwinkels um die Oberflächennormal eines (100) Si Einkristalls entsprechend den Kontaktresonanzkurven aus Abbildung I.1.

Außerdem wurde mehrmals in der Literatur über einen geringeren elastischen Modul berichtet [I.5 – I.9]. In [I.6] berichteten Kopycinska-Müller et al. Elastizitätsmessungen mittels AFAM an nk-Ni Dünnschichten. Die Korngröße ihrer Proben variierte von 8 bis 50 nm. Da der Kontaktradius vergleichbar war mit der Korngröße, beinhaltete das untersuchte Volumen mehrere Körner und Korngrenzen. Der beobachtete geringere Elastizitätsmodul der nk-Ni Dünnschichten im Vergleich zu (111) einkristallinem Nickel wurde dem Einfluss der Korngrenzen zugeschrieben. In [I.5] wurden ebenfalls kleinere Werte für die elastischen Eigenschaften von nk-Ni festgestellt und auf den Einfluss von Korngrenzphasen zurückgeführt. Aus der Arbeit von Zhou et al. [I.7] geht aber hervor, dass eine klare Abhängigkeit der elastischen Eigenschaften für nk-Ni von der Korngröße erst unterhalb 20 nm beobachtet wird.

Weiter wurde an den nk-Ni-P Proben der Gitterparameter durch Röntgenbeugung gemessen. Es zeigte sich, dass der Gitterparameter der nk-Ni₁₅, nk-Ni₃₀ Proben stark vom Literaturwert abweicht. In den ersten 45 Minuten der Wärmebehandlung änderte sich der Gitterparameter um ca. 1 %, was eine Änderung der elastischen Konstanten bedeuten würde. Nimmt man an, dass die elastischen Konstanten dritter Ordnung von nk-Ni vergleichbar zu denen des Einkristalls sind [I.10], lässt sich der Effekt der Gitterparameteränderung auf die elastischen Eigenschaften mit $\Delta E = c_3 \varepsilon$, und $c_3 = -250$ GPa abschätzen. Es ergibt sich, dass dieser Effekt kleiner als 0,5 % ist und man damit nicht die niedrigeren gemessenen Indentationsmoduln der nk-Ni-P Proben erklären kann. Nach [I.11] hat das Spannungsfeld in der Kontaktzone zwischen Probe und Sensorspitze ein Volumen $V \sim (3a)^3$. Für die vorgestellten Messungen beträgt bei höchster Auflagekraft $P = 4510$ nN $a \approx 14$ nm. Somit ergibt sich eine Tiefe für das Spannungsfeld von ca. 42 nm [I.12], was durchaus vergleichbar mit den Korngrößen der untersuchten Proben ist. Dadurch kann man mit gebotener Vorsicht sagen, dass die hier erzielten Ergebnisse ebenfalls von den Korngrenzen beeinflusst sind. Betrachtet man zusammenfassend alle bisher von uns und anderen gemessenen Daten, lässt sich sehr wohl eine Abhängigkeit der elastischen Eigenschaften von der Korngröße feststellen [I.13] (siehe Abbildung I.3)

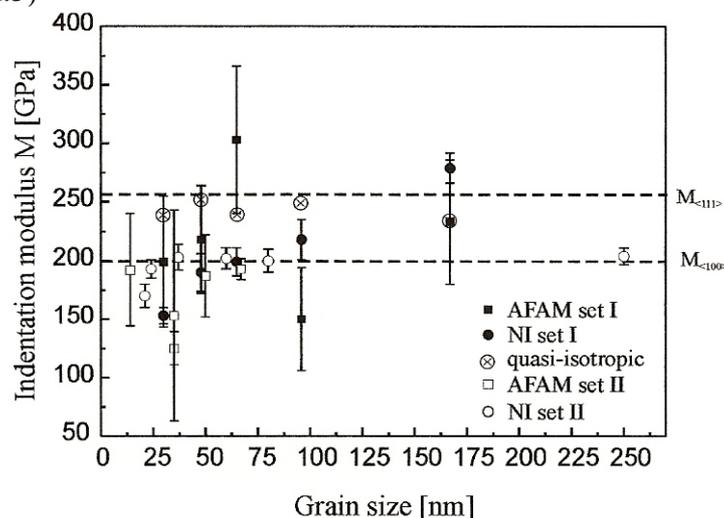


Abbildung I.3: Nanoindentation- und AFAM-Ergebnisse zum Indentationsmodul M von nk-Ni Proben als Funktion der Korngröße. Es ist interessant, dass die Nanoindentation-Ergebnisse von einer anderen Gruppe [I.5, I.14] gut mit unseren AFAM-Ergebnissen zusammenpassen. Die gestrichelten Linien stellen die Indentationsmoduln von einkristallinem Nickel in zwei kristallographischen Richtungen, aus [I.13].

Außerdem wurde im Kapitel G auf die höheren Werte für die $\Delta k^*/k^*$ -Werte für die nk-Ni-P Proben im Vergleich zu den Referenzproben hingewiesen. An denselben Proben wurden Dämpfungsmaxima in den $Q^{-1}(P)$ -Verläufen bei der gleichen Auflagekraft P beobachtet, bei der $\Delta k^*/k^*$ am Größten war. Als Ursache für die auflagekraftabhängigen Kontaktdämpfungsmaxima und gleichzeitige Abnahme der Kontaktsteifigkeit, die in drei der fünf untersuchten nk-Nickel Proben beobachtet wurden, werden die in Kapitel E erzielten Ergebnisse wieder genannt und die beobachteten Effekte werden im Sinne von Plastizitätsereignissen diskutiert.

Ein Beitrag zur Gesamtdämpfung der Blattfederresonanzen wird durch die Kontaktdämpfung verursacht. Zum Beispiel wurde der Abstrahlungsverlust von AFM-Balkenschwingungen in der Kontaktzone berechnet. Dieser Effekt kann hier vernachlässigt werden, da er einer Güte $Q = 10^6$ [I.14] entspricht, wohingegen die hier beobachteten experimentelle Q -Werte ≈ 100 sind.

Eine Abnahme der Kontaktsteifigkeit und eine gleichzeitige Zunahme der Kontaktdämpfung wurden während der Erzeugung von Stufenversetzungen in Graphite [I.15] beobachtet und deren Effekt auf die Kontaktsteifigkeit mit FEM modelliert. In einer weiteren Arbeit wurde das Einsetzen von Mikrogleitreibung in der Kontaktzone zwischen Spitze und blanke oder geschmierte Siliziumoberflächen beobachtet, indem die Zunahme der Kontaktdämpfung Q^{-1} von Kontakttorsionsresonanzen gemessen wurde [I.16]. Eine AFAM ähnliche Technik, die so genannte Ultraschallresonanzmikroskopie (RUM, „Resonant Ultrasonic Microscopy“), wurde benutzt, um die lokale Q^{-1} -Werte in biphasigen Stählen und in CuNbTi Kompositwerkstoffen als C-Bild darzustellen [I.17].

Weiter wurde vorgeschlagen, die Güte von Kontaktresonanz des AFM-Federbalkens auszunutzen, um lokale Messungen der inneren Reibung durchzuführen, z.B. in Polymeren [I.18]. In ähnlicher Weise wurde vorgeschlagen die Güte von an jedem Punkt einer Topographie Abbildung aufgenommenen Kontaktresonanzen eines AFM-Federbalkens als Bild darzustellen, um Bereiche höherer Absorption abzubilden [I.19].

Als Ursache für Dämpfungsmaxima bei bestimmten Auflagekräften wird zunächst der Einfluss der Topographie und eines Bruchs der Sensorspitze diskutiert. Von Spitzenbruch und labilem Kontakt auf einer topographischen Erhöhung, die unter Kraftereinwirkung zu einem Sprung in einen Tal führen würde, wird erwartet, dass sie zu einem Dämpfungsmaximum führen. Diese Effekte können jedoch nicht über die Entlastung des Kontakts reversibel ablaufen.

Wie von Turner et al. beschrieben führt eine Zunahme der Kontaktdämpfungskonstante γ^* zu einer Zunahme der ersten Kontaktbiegeresonanzfrequenz des AFM-Federbalkens [I.20], da der viskoelastische Anteil der Steifigkeit das ganze System ebenfalls versteift. Inwieweit das für auch schwache Dämpfungen, d.h. $\omega\gamma^* \ll k^*$ gilt, müsste näher untersucht werden [I.21]. In den in dieser Arbeit präsentierten Messungen wurden gleichzeitig eine Zunahme der Kontaktdämpfungskonstante und eine Abnahme der ersten Kontaktbiegeresonanzfrequenz des AFM-Federbalkens beobachtet.

Im Kapitel E wurden die homogene und die heterogene Nukleation von Versetzungsschleifen behandelt. Es wurden die Nukleationsspannungen und die kritischen Radien von Versetzungsschleifen abgeschätzt, im Besonderen für die heterogene Nukleation einer partialen Versetzungsschleife an einer Korngrenze. Für letzten wurde $\tau_{cGB, SF} = 2,64$ GPa für Nickel erhalten bei einem kritischen Radius von 3 nm. In drei der untersuchten nk-Ni-P Proben wurde ein Dämpfungsmaximum mit gleichzeitiger Abnahme der Kontaktsteifigkeit bei folgenden Auflagekräften beobachtet: $P_c = 1553$ nN für die nk-Niasr Probe, $P_c = 1870$ nN für die nk-Ni45 Probe und $P_c = 2200$ nN für die nk-Ni90 Probe. Diese Auflagekräfte entsprechen folgenden maximalen Spannungen und Kontaktradien: $\tau = 3,27$ GPa und $a = 8,23$ nm für die nk-Niasr-Probe, $\tau = 2,27$ GPa und $a = 10,86$ nm für die nk-Ni45-Probe und $\tau = 2,28$ GPa und $a = 11,89$ für die nk-Ni90-Probe. Diese Werte liegen sehr nah an dem abgeschätzten Wert für die

heterogene Nukleation einer partialen Versetzungsschleife an einer Korngrenze. Weiter belieben sich die Dämpfungsmaxima auf $Q^{-1} = 0,06 - 0,1$. Zieht man von diesem Wert die Hintergrunddämpfung $Q^{-1} \approx 0,03 - 0,04$ ab, erhält man $Q^{-1} \approx 0,03 - 0,07$. Die zugehörigen relativen Erniedrigungen der Kontaktsteifigkeit betragen $\frac{\Delta k^*}{k^*} \Big|_{P=P_c} \approx 8\%$. Im Kapitel E wurde die Nukleation einer Versetzungsschleife und deren Effekte auf die Kontaktdämpfung und –steifigkeit abgeschätzt. Dies führte zu $Q^{-1} \approx 0,001 - 0,1$ je nach der Spitzengeometrie bzw. dem Wert des Parameter n , und zu $\Delta k^*/k^* \approx 1\%$. Diese Werte entsprechen dem Effekt der Nukleation einer einzelnen partialen Versetzungsschleife und wären in Übereinstimmung mit unseren experimentellen Beobachtungen für den Fall, wo einige Versetzungsschleife im Kontaktvolumen nukleiert wurden. Aus Meßwerten von Gremaud et al. an Cu-Ni-Legierungen [I.22] wurde außerdem der Effekt der Wechselwirkung von Versetzungen mit Verankerungszentren auf die Kontaktdämpfung und –steifigkeit abgeschätzt. Es konnte im Rahmen dieser Arbeit noch nicht geklärt werden, ob dieser Effekt eine Rolle spielt. Um diesen Beitrag besser verstehen zu können, bräuchte man mehr Kenntnis über die Verteilung von Verankerungspunkten in den Nanokörnern. Außerdem wurden die vorliegenden Abschätzungen anhand von Messdaten gemacht, die mit Ultraschallmessungen gewonnen wurden. Ich vermute weiter, dass die innere Reibung, die lokal mittels AFAM gemessen wird, größer sein sollte als im Fall von konventionellen Ultraschallmessungen, da eine konventionelle Ultraschallmessung eine Mittelung über eine ganze Probe darstellt.

In [I.23] wurde abgeschätzt wieviel Energie durch die Schwingung einer Versetzungsschleife mit der gleichen Frequenz als die Balkenschwingungsfrequenz dissipiert wird. Es ist das Analogon zum Saitenmodell einer schwingenden Versetzungslinie, wie man es in Lehrbücher über Versetzungstheorie findet [I.24]. Im schwingenden Saitenmodell ist die Dämpfung durch die Wechselwirkung zwischen der Versetzung mit dem Phonon- und Elektronengas verursacht. Sie wird durch die Größe B beschrieben, die in Metallen ca. 10^{-5} Ns/m ist. Die dissipierte Energie einer einzelnen Versetzung durch Reibung mit der Elektronen- und Phononpopulation kann mit $W'' \approx B\dot{u}L$ abgeschätzt werden, wobei \dot{u} die Geschwindigkeit ist, mit der sich die Versetzung bewegt. \dot{u} kann als $\dot{u} \approx \delta\omega$ angenommen werden. Mit $\delta \approx 1$ nm bei $P = 1.3$ μ N, $\omega/2\pi = 800$ kHz und der Versetzungsschleifenumfang $L \approx 30$ nm erhält man $W'' \approx 10^{-15}$ J. Für die gespeicherte Energie im Kontaktvolumen erhielten wir bereits $W' = 1,41 \times 10^{-15} - 1,46 \times 10^{-13}$ J je nach Wert des Parameter n , dies führt zu $Q^{-1} \approx 0,01 - 1$. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen. Bei dieser Abschätzung sollte man im Sinne behalten, dass das elastische Feld in der Kontaktzone inhomogen ist, so dass die angegebenen Abschätzungen ungenau bleiben. Die Wechselwirkung einer Versetzung mit Ultraschall führt auf ähnliche Weise wie im Kapitel E beschrieben zu einem Defektmodul in der Größenordnung von πQ^{-1} [I.25]. Mit dem abgeschätzten Wert für $Q^{-1} \approx 0,01$ und Gleichung (D.20) erhält man die zugehörige Defektkontaktsteifigkeit $\Delta k^*/k^* \approx 6\%$. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Weiter wurde anhand der Arbeit von Reinstädler [I.26] versucht die Hintergrunddämpfung bei hoher Auflagekraft im Sinne von Mikrogleiten der Kontaktbiegemoden abzuschätzen. Dies führte zu einer reziproken Güte $Q^{-1}_{\text{Hinter}} = 10^{-3}$. Dabei ist es schwierig den Reibungskoeffizient abzuschätzen. Weiter wird die thermoelastische Relaxation nach [I.27] berücksichtigt. Dort untersuchten Nowick und Berry den alternativen transversalen thermischen Strom zwischen den unter Druck- und unter Zugspannungen stehenden Seiten eines isotropen Balkens, der in Biegeschwingungen mit der Frequenz f versetzt ist. In Analogie zu diesem Modell, kann die thermoelastische Dämpfung des Kontaktes zwischen Sensorspitze und Probe mit

$Q^{-1} = \frac{\alpha^2 ET}{\rho C_p} * \frac{ff_0}{f^2 + f_0^2}$ abgeschätzt werden, wo $f_0 \approx \frac{\pi l}{2\delta^2 \rho C_p}$. Hierbei ist α der line-

are thermische Ausdehnungskoeffizient, E der unrelaxierte Elastizitätsmodul, ρ die Massendichte, C_p die Wärmekapazität bei konstantem Druck, f die Frequenz und δ die Eindringtiefe und τ die thermische Leitfähigkeit. Mit $\rho = 8 \text{ g/cm}^3$, $C_p = 500 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$, $\delta = 3 \text{ nm}$, $f = 800 \text{ kHz}$, $T = 300 \text{ K}$, $E = 140 \text{ GPa}$ und $\alpha = 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ erhält man $f_0 \approx 130 \text{ Hz}$ und $Q^{-1} = 10^{-9}$. Dieser Effekt kann in unserem Fall vernachlässigt werden. Ähnlicherweise kann der Energieverlust aufgrund des interkristallinen thermischen Stroms im Kontaktvolumen mit

$$Q^{-1} \approx \mathfrak{R}_a (3\alpha)^2 \frac{K_U T}{\rho C_p} * \frac{f f_0}{f^2 + f_0^2} \text{ abgeschätzt werden [I.27, I.28], wo } f_0 \approx \frac{3}{2} \pi \frac{D}{d^2}, D = \frac{l}{\rho C_p},$$

\mathfrak{R}_a der Anisotropiefaktor, K_U der unrelaxierte Kompressionsmodul, D der thermische Diffusionskoeffizient, und d die Korngröße ist. Mit den vorherigen Werten und mit $\mathfrak{R}_a = 6 \times 10^{-3}$, $K_U = 150 \text{ GPa}$, und $D = 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ erhält man $Q^{-1} = 10^{-11}$. Dieser Wert kann in unserem Fall vernachlässigt werden. Ein weiterer Effekt für die Hintergrunddämpfung von nk-Ni könnte die Korngrenzenrelaxation sein. Nach Zener [I.29] ist die Relaxationzeit von polykristallinen Werkstoffen für die Gleitung von Körnern entlang einer gemeinsamen Korngrenzen gegeben

$$\text{durch } \tau = \frac{\eta d}{G\kappa}, \text{ wo } \eta = \frac{kT}{D\chi} \text{ eine angenäherte Viskosität, } k \text{ die Boltzmann-Konstante, } D \text{ der}$$

Selbstdiffusionskoeffizient, χ das Gitterparameter, d die Korngröße, G der Schermodul und κ die Korngrenzendicke sind. Mit $D = 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $\chi = 0,35 \text{ nm}$, $d = 20 \text{ nm}$, $G = 76 \text{ GPa}$ und $\kappa = 1 \text{ nm}$ erhält man $\tau \approx 3 \times 10^{-10} \text{ s}$. Mit einer Debye-Verteilung zur Beschreibung der Frequenzabhängigkeit von Q^{-1} erhält man $Q^{-1} \ll 10^{-3}$, wenn angenommen wird, die Dämpfungskapazität $\Delta \ll 1$. Somit sollte der Effekt der Korngrenzenrelaxation auf die Hintergrunddämpfung in unserem Fall vernachlässigbar sein.

Auf dem ersten Blick mag die Reversibilität der bei besonderen Auflagekräften beobachteten Effekten mit der Entlastung des Kontaktes verwundern und sogar die Validität der obigen Interpretation in Frage stellen, die beobachteten Effekte als Versetzungsnukleation zu betrachten. Eine erste Erklärung liegt aber in der Tatsache, dass die Größe des Feldes von maximalen Spannungen kleiner ist als der Kontaktradius, und zwar um die Hälfte [I.12]. Der kritische Radius einer heterogen nukleierten partialen Versetzungsschleife wurde zu ca. 3 nm abgeschätzt. Dieser Wert ist vergleichbar mit den ermittelten Werten für 0,5a bei P_c ($a \approx 11 \text{ nm}$). Somit ist es denkbar, dass die nukleierten Versetzungsschleifen sich bei Entlastung zurückbildeten.

Außerdem beobachteten Yamakov et al. [I.30], wie in einer Computersimulation sich partielle Versetzungen unter Entlastung zurückbildeten. In Aluminium beobachteten sie weiter, dass die Nukleationsspannung unabhängig von der Korngröße war und 2,34 GPa betrug. Ähnliche Beobachtungen wurden während der Untersuchung der Verbreiterung von Röntgenreflexen unter Be- und Entlastung von kfz nk-Metalle gemacht [I.31]. In unserem Fall konnte eine Erhöhung der Nukleationsspannung für die nk-Ni-P Probe mit der kleinsten Korngröße ($D_K = 14 \text{ nm}$) festgestellt werden. Die Nukleationsspannung war $\tau = 3,27 \text{ GPa}$. Für die zwei weiteren Proben, bei der gleiche Effekte beobachtet wurden, betrug die Korngröße jeweils 50 nm und 67 nm. Die Nukleationsspannungen betrug jeweils 2,27 GPa und 2,28 GPa. Für die nk-Ni15 und nk-Ni30 Proben wurden diese Effekte nicht beobachtet. Es ist möglich, dass die Messungen nicht auf günstig orientierten Körnern stattfanden. Im Falle von (111) einkristallinem Nickel wurde kein Effekt beobachtet. Dies passt mit der oberen Interpretation, dass die Dämpfungsmaxima mit gleichzeitiger Abnahme der Kontaktsteifigkeit mit der Nukleation von partialen Versetzungsschleifen an Korngrenzen zusammenhängen, da im Fall von einkristallinem Nickel keine Versetzungsnukleation an einer Korngrenze sich hätte ereignen können.

Weitere Messungen auf einer Goldprobe zeigten, dass das Auftreten von Dämpfungsmaxima von der Entfernung von einer Korngrenze abhängt. Die Messungen wurden an einer Goldschicht mit einer Korngröße von ca. 200 nm und einer Dicke von ca. 500 nm durchge-

führt. Abbildung I.4 zeigt eine Kontakt-AFM-Topographieaufnahme dieser Probe, die die Mikrostruktur zeigt. An zwei Stellen, die im Bild als 1 und 2 markiert sind, wurden kontinuierliche Aufnahmen von Kontaktsonanzkurven als Funktion der Auflagekraft durchgeführt. Anschließend wurden diese Messung ausgewertet, um die k^* - bzw. Q^{-1} -Verläufe als Funktion der Auflagekraft P zu erhalten, siehe Abbildung I.5. Man erkennt, dass an der Stelle 1 (im Innern eines Kornes) kein Dämpfungsmaximum vorhanden ist. Dagegen an der Stelle 2 (nah an der Korngrenze) konnte ein Dämpfungsmaximum beobachtet werden. Interessanterweise ist der Effekt in diesem Fall unter Entlastung nicht reversibel. Dies kann daran liegen, dass die Elastizitätsmoduln von Gold kleiner sind als die von Nickel, so dass sowohl die Zone der Scherspannungen größer wird und der kritische Nukleationsradius einer partialen Versetzung kleiner wird. Diese Beobachtungen bekräftigen die Rolle von Korngrenzen zu diesen Phänomenen und die Plausibilität der obigen Interpretation.

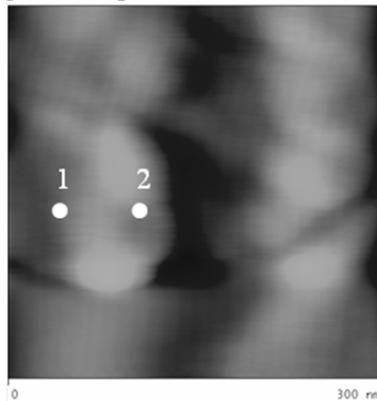


Abbildung I.4: Kontakt-AFM Topographie Aufnahme einer Gold Schicht mit einer Korngröße von ca. 200 nm. Die Höhenskala beträgt 20 nm. Die Abbildungen wurden mit einem steifen und diamantbeschichteten einkristallinen Si Federbalken (Typ: dt-nclr mit $k_c = 41$ N/m von Nanosensors, Erlangen, Deutschland) bei einer Auflagekraft $P = 1,6$ μ N. Die Bildgröße beträgt 300 x 300 nm². Die Punkte 1 und 2 markieren die Stellen an den kontinuierliche Aufnahmen von Kontaktresonanzkurven durchgeführt wurden. Punkt 1 befindet sich im Innern eines Kornes und Punkt zwei nah an einer Korngrenze.

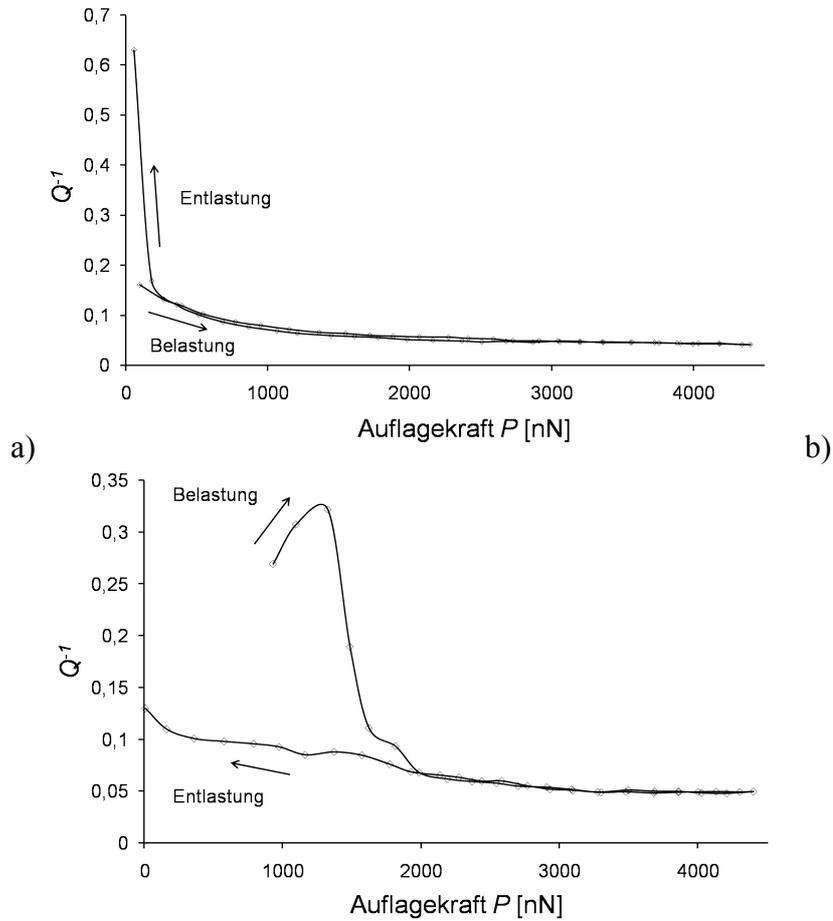


Abbildung I.5: Vergleich der $Q^{-1}(P)$ -Verläufe aufgenommen an den in Abbildung I.4 als 1 (im Korninnern) und 2 (nah an einer Korngrenze) markierten Stellen; im Korninnern a) wurde kein Dämpfungsmaximum beobachtet; b) nahe an der Korngrenze wurde bei $P = 1326$ nN ein Dämpfungsmaximum beobachtet. Im Gegensatz zu den Beobachtungen in nk-Ni ist dieser Effekt nicht reversibel unter Entlastung.

Referenzliste

- [I.1] D. Passeri, A. Bettucci, M. Germano, M. Rossi, A. Alippi, V. Sessa, A. Fiori, E. Tamburri, and M.L. Terranova, *Appl. Phys. Lett.* **88**, (2006) 121910
- [I.2] S. Amelio, A.V. Goldade, U. Rabe, V. Scherrer, B. Bhushan, and W. Arnold, *Thin Solid Films* **392**, (2001) 75
- [I.3] D. Schneider, T. Schwarz, H.J. Scheibe, and M. Panzner, *Thin Solid Films* **295**, (1997) 107
- [I.4] M. Kopycinska-Müller, *On the elastic properties of nanocrystalline materials and the determination of elastic properties on a nanoscale using the atomic force acoustic microscopy technique*; Dissertation, Naturwissenschaftliche und Technische Fakultät III, Universität des Saarlandes, (2005) und IZFP Bericht Nr. 050116-TW (2005).
- [I.5] B. Yang, *Grain Size Effects on the Mechanical Behaviour of Polycrystalline Nickel from Micro to Nanoscale*; Dissertation, Naturwissenschaftliche und Technische Fakultät III, Universität des Saarlandes, (2006)
- [I.6] G. Kopycinska-Müller, R. H. Geiss, J. Müller, and D. C. Hurley, *Nanotechnology* **16** (2005) 703
- [I.7] K. Fujiwara, H. Tanimoto, and M. Mizubayashi, *Mat. Sci. Eng. A* **442** (2006) 336
- [I.8] Y. Zhou, U. Erb, K.T. Aust, and G. Palumbo, *Z. Metallk.* **94** (2003) 10
- [I.9] T. D. Shen, C.C. Koch, T.Y. Tsui, and G.M. Pharr, *J. Mat. Res.* **6** (1991) 1012
- [I.10] E. Schneider, Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen, Technische Hochschule Aachen und Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, ISBN: 3-8167-5563-1 (2000); V.P.N. Sarma and P.J. Reddy, *Phys. Stat. Sol. A* **16**, (1973) 413
- [I.11] S. Hirsekorn, U. Rabe, and W. Arnold, *Appl. Phys. A* **72** (2001) 87
- [I.12] K.L. Johnson, *Contact Mechanics*, Oxford University Press, (1985)
- [I.13] M. Kopycinska-Müller, A. Caron, S. Hirsekorn, U. Rabe, H. Natter, R. Hempelmann, R. Birringer, and W. Arnold, *Zeitschr. Physikalische Chemie* **222**, (2008) 471
- [I.14] B. Yang, A. Barnoosh, and H. Vehoff, *Zeitschr. Physikalische Chemie* **222**, (2008) 499
- [I.15] T. Tsuji, H. Irihama, T. Mihara, and K. Yamanaka, *Key Eng. Mat.* **262-263** (2004) 1067; T. Tsuji and K. Yamanaka, *Nanotechnology* **12**, (2001) 301
- [I.16] M. Reinstädler, U. Rabe, V. Scherer, U. Hartmann, A. Goldade, B. Bhushan, and W. Arnold, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 2604
- [I.17] H. Ogi, H. Niho, and M. Hirao, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 141110
- [I.18] E. Dupas, G. Gremaud, A. Kulik, and J.-L. Loubet, *Rev. Sci. Instr.* **72** (2001) 3891
- [I.19] K. Yamanaka, Y. Maruyama, T. Tsuji, and K. Nakomoto, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 1939
- [I.20] J.A. Turner, S. Hirsekorn, U. Rabe, and W. Arnold, *J. Appl. Phys.* **82**, (1997) 966
- [I.21] W. Arnold, private Mitteilung, (2008)
- [I.22] G. Gremaud and S. Kustov, *J. Alloy and Compounds* **310**, (2000) 85
- [I.23] W. Arnold, private Mitteilung, (2008)
- [I.24] J.P. Hirth and L. Lothe, *Theory of Dislocations* (2nd Ed.), Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1982)
- [I.25] A.V. Granato and K. Lücke, *J. Appl. Phys.* **27**, (1956) 583
- [I.26] M. Reinstädler, *Oberflächencharakterisierung mittels Torsionsresonanzen von Kraftmikroskop Sensoren*; Diplomarbeit IZFP und Fachbereich Physik, Universität des Saarlandes, (2002) und IZFP Bericht Nr. 020109-TW und M. Reinstädler, *Elastische und tribologische Oberflächencharakterisierung auf der Nanoskala mittels Torsions- und Lateralmoden von Sensorbalken der Rasterkraftmikroskopie*; Dissertation Naturwissenschaftliche und Technische Fakultät III, Universität des Saarlandes, (2005) und IZFP-Bericht Nr. 050112-TW

- [I.27] A.S. Nowick and B.S. Berry, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic, New York (1972)
- [I.28] M.S. Blanter, I.S. Golovin, H. Neuhäuser, and H.-R. Sinning, *Internal Friction in Metallic Materials*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007, siehe auch A.B. Bathia, *Ultrasonic Absorption*, Clarendon Press, Oxford, 1967
- [I.29] A.H. Barnes and C. Zener, *Phys. Rev.* **58**, (1940) 87
- [I.30] V. Yamakov, D. Wolf, M. Salazar, S.R. Phillpot, and H. Gleiter, *Acta Mater.* **49**, (2001) 2713
- [I.31] Z. Budrovic, H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet, S. Van Petegem, and B. Schmitt, *Science* **304**, (2004) 273

J. Gesamtzusammenfassung

Es konnte in dieser Arbeit ein geeignetes kontaktmechanisches Modell entwickelt werden, mit Hilfe dessen beliebige Spitzengeometrien zwischen der perfekten Kugel und dem Zylinder berücksichtigt werden können. Weiter konnte dieses Modell angewandt werden, um die Elastizität von nanokristallinen Ni-P Proben zu charakterisieren. Die Elastizitätsmoduln der nk-Ni-P Proben waren niedriger als die für (111) einkristallines Nickel. Dies wurde auf den Effekt von Korngrenzen zurückgeführt. Außerdem konnte ein Teil des Messfehlers auf die Asymmetrie des Kontakts zurückgeführt werden. Aus unseren Ergebnissen unter Berücksichtigung der Ergebnisse anderer Gruppen konnte eine Abhängigkeit des Indentationsmodul von nk-Ni mit der Korngröße festgestellt werden. Um den Einfluss von Korngrenzen auf die Elastizität von nk-Werkstoffe besser zu charakterisieren, sollten Materialien mit noch kleineren Korngrößen untersucht werden, als es in dieser Arbeit geschah. Weiter wurden während der Aufnahme von Kontaktbiegeresonanzkurven auf nk-Ni-P und ufk-Au mittels AFAM Dämpfungsmaxima bei bestimmten Auflagekräften beobachtet. Diese Effekte wurden der heterogenen Nukleation von partialen Versetzungsschleifen zugeschrieben. Diese Effekte waren außerdem im Fall von nk-Nickel reversibel bei Entlastung des Kontaktes. Dies wird auf die Tatsache zurückgeführt, dass die Größe des für die Versetzungsnukleation verantwortlichen Spannungsfeldes zu klein blieb, so dass die erzeugten Versetzungsschleifen ihren kritischen Radius nicht erreichen konnten. Dies wird weiter von den Ergebnisse an Gold unterstützt, wo gemäß der kleineren Elastizitätsmoduln im Vergleich zu Nickel, Versetzungsschleifen ihren kritischen Nukleationsradius überschreiten konnten, so dass in diesem Fall der Effekt nicht mehr reversibel unter Entlastung war. Es konnte weiter an Gold gezeigt werden, dass dieser Effekt abhängig von der Entfernung zu einer Korngröße ist. Die Nukleation einer Versetzungsschleife während einer AFAM-Messung konnte außerdem quantitativ beschrieben werden.

K. Summary

In the course of this work a suitable contact mechanical model has been developed, which considers any tip geometry between the perfect sphere and the flat punch. The model has been applied to characterize the elasticity of nanocrystalline Ni-P samples. The elasticity moduli of the investigated nc-Ni-P samples were smaller than the one for (111) single crystalline nickel. This was interpreted as the softening effect of grain boundaries. Also the measurement errors could be identified as arising from the asymmetry of the contact. From our results and from results from other groups we could identify a dependence of the indentation modulus of nc-Ni on the grain size. In order to better characterize the influence of grain boundaries on the elasticity of nc-materials, materials with even smaller grains than investigated in the present work should be prepared and measured. Also damping peaks have been observed during the recording of contact bending resonance curves on nanocrystalline Ni-P and ultra-fine grained Au by AFAM. This effect is attributed to the heterogeneous nucleation of partial dislocation loops in the contact zone. In the case of nanocrystalline Ni-P this effect was reversible upon unloading of the contact. I ascribe the reversibility of this effect to the fact, that the size of the stress-field responsible for the dislocation nucleation remained too narrow, so that the generated dislocation loops could not overcome their critical radius. This interpretation is also supported by the results obtained on ultra-fine grained Au where owing to the smaller elastic moduli in comparison to nickel, the critical dislocation nucleation radius could be overcome and no reversibility upon unloading was observed. Furthermore the results obtained on ultra-fine grained gold shows a dependence of the same effect from the distance to the next grain boundary. The nucleation of dislocation loops from a grain boundary during an AFAM measurement could be predicted and its effects on the measured quantity could be estimated in agreement with the measurements.

Danksagung

Ich möchte mich aufrichtig bei Herrn Prof. Dr. W. Arnold für die Aufnahme in seiner Abteilung und die Bereitstellung meines Forschungsthemas. Weiter dankbar bin ich ihm für die regelmäßige Diskussion und konstruktive Kritik meiner Arbeit und für einige Ultraschallmessungen an einkristallinem Nickel, die er durchführte, als ich die Universität des Saarlandes bereits verlassen hatte. Herrn Prof. Dr. R. Hempelmann vom Lehrstuhl „Physikalische Chemie“ der Universität des Saarlandes danke ich für die Bereitstellung von nanokrystallinen Ni-P Proben. Frau PD Dr. Ing. U. Rabe aus dem Fraunhofer-IZFP, Saarbrücken danke ich außerdem für die Bereitstellung ihrer *Labview*-Programme, die bei der Auswertung der Kontaktresonanzkurven sehr hilfreich waren. Frau Dr. S. Hirsekorn aus dem Fraunhofer-IZFP, Saarbrücken danke ich für die Berechnung des Indentationsmoduls von (111) einkristallinem Nickel. Mein besonderer Dank gilt Herrn Maurer und Frau S. Albrecht aus dem Fraunhofer-IZFP, Saarbrücken, ebenso Frau Maas vom Lehrstuhl „Funktionswerkstoffe“ der Universität des Saarlandes und nicht zuletzt Herrn Dr. A. Barnoosh aus dem Lehrstuhl „Methodik“ der Universität des Saarlandes für ihre Hilfe und Anregung bei der metallographischen Präparation meiner Proben. Ich möchte auch Herrn Dipl.-Phys. A. Minkow vom Institut für Mikro- und Nanomaterialien der Universität Ulm für seine kostbare Hilfe bei den Aufnahmen von REM-Bildern danken. Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. R. Birringer vom Lehrstuhl „Technische Physik“ der Universität des Saarlandes, für Diskussionen und die Bereitstellung von EBSD-Messungen bedanken. Herrn Prof. Dr. H. Vehoff vom Lehrstuhl „Methodik“ der Universität des Saarlandes danke ich für Diskussionen über Versetzungsnukleation. Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meiner Ehefrau, Lê Minh Duc, für ihre alltägliche Unterstützung und ihre Geduld.