

Atomistische Simulation von Nanoindentation

Dissertation

Gerolf Ziegenhain

Dem Fachbereich Physik der Technischen Universität Kaiserslautern zur Verleihung
des akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte Dissertation

Betreuer: Prof. Dr. Herbert M. Urbassek
Zweitgutachter: Prof. Dr. James Anglin

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 26.6.2009
D 386

Abstract

In the present work nanoindentation of the FCC-metals aluminium and copper has been investigated using atomistic simulations. The following topics have been covered: The effect of crystalline anisotropy on the Hertzian approximation, the influence of the interatomic potential on plastic deformation, structured surfaces, and the phenomenon of reversible plasticity. The simulations have been carried out on cubic substrates with a side length of about 25 nm using a rigid, spherical indenter with a radius of about 8 nm and an indentation velocity of about 10 m/s.

The influence of the crystalline anisotropy of the (100), (110) and (111) surfaces has been investigated for copper and aluminium. The Hertzian solution is valid on the atomistic scale in the linear elastic regime with an orientation dependent reduced elastic modulus, which can be derived from the elastic constants of the potential. In the plastic regime, the influence of the orientation drops with increasing indentation depth and the hardness becomes independent on the orientation. This investigation validates the application of the Hertzian theory to nanocrystalline materials.

It has been shown that despite deviations in the stable stacking fault energy simple pair potentials are capable of qualitatively modelling the elastic deformation, the critical indentation depth including the appropriate critical stress, the level of hardness, and actually the primary plasticity for ideal free surfaces. In the deep plastic regime, however, the simple pair potentials lead to an overestimation of the stacking fault size, which causes work-hardening. This indicates that pair potentials may be used under specific circumstances for meaningful parametric studies.

The influence of the elastic stiffness on hardness has been investigated in a parametric study using a Morse potential. It has been shown that the crystalline hardness and the load-drop scale with the elastic stiffness, whereas the critical indentation depth is independent on the elastic stiffness. The proportionality of hardness to the theoretical strength could be confirmed.

For a surface with an island of adatoms, the influence of the surface structure has been investigated. Below a specific size the island is pushed into the substrate and transported away from the indenter in form of prismatic loops; the results are independent on the primary structure on the surface.

The phenomenon of reversible plasticity has been found for ideal (111) surfaces. The responsible mechanism has been identified as the cross-slip. After the onset of material transport the plastic deformation becomes irreversible and corresponds to the definition of the continuum theory. This finding is important, as it shows that the force-depth curve does not provide information on the plastic deformation. A criterion for the onset of irreversible plasticity based on the total strain is given.

Übersicht

In der vorliegenden Arbeit wurde mittels atomistischer Simulationen von Nanoindentation in die einkristallinen FCC-Metalle Aluminium und Kupfer folgendes untersucht: Die Auswirkung der kristallinen Anisotropie auf die Gültigkeit der Hertz'schen Approximation, der Einfluss der elastischen Steifigkeit auf die Härte, der Einfluss des interatomaren Potentials auf die plastische Deformation, strukturierte Oberflächen und das Phänomen der reversiblen Plastizität. Die Simulationen wurden an Substraten kubischen Volumens mit einer Seitenlänge 25 nm mit einem starren, sphärischen Indenter von etwa 8nm Radius mit einer Indentationsgeschwindigkeit von etwa 10 m/s durchgeführt.

Für Kupfer und Aluminium ist anhand der freien Oberflächen (100), (110) und (111) der Einfluss der kristallinen Anisotropie auf die elastische Deformation untersucht worden. Die Hertz'sche Lösung ist auch auf atomarer Ebene im linear elastischen Bereich mit einem richtungsabhängigen, aus den elastischen Konstanten des Potentials bestimmten reduzierten Youngsmodul gültig. Im plastischen Bereich lässt der Einfluss der Orientierung der freien Oberfläche mit wachsender Eindringtiefe nach und die Härte ist unabhängig von ihr. Diese Untersuchung ist wichtig, um die Anwendung der Hertz'schen Approximation auf nanokristalline Materialien zu legitimieren.

Es wurde gezeigt, daß trotz massiver Abweichungen in der stabilen Stapelfehlerenergie einfache Paarpotentiale für ideale, freie Oberflächen in der Lage sind, qualitativ die elastische Deformation, die kritische Eindringtiefe mitsamt der zugehörigen kritischen Spannung, die Größenordnung der Härte und sogar die primäre Plastizität zu reproduzieren. Bei fortgeschrittener Plastifizierung erzeugen sie jedoch zu große Stapelfehler, was zu einem *Work-Hardening* führt. Damit ist gezeigt, daß unter bestimmten Voraussetzungen Paarpotentiale für aussagekräftige parametrische Studien verwendet werden können.

Der Einfluss der elastischen Steifigkeit auf die Härte wurde in einer parametrischen Studie mittels eines Morse-Potentials untersucht. Es ist gezeigt worden, daß die kristalline Härte und der Lasteinbruch nach Erreichen der kritischen Eindringtiefe mit der elastischen Steifigkeit skaliert, während die kritische Eindringtiefe selbst unabhängig von der elastischen Steifigkeit ist. So konnte insbesondere die Proportionalität der Härte zur theoretischen Festigkeit bestätigt werden.

Anhand von Inseln aus Adatomen ist der Einfluss der Oberflächenstruktur untersucht worden. Unterhalb einer gewissen Strukturgröße sind die Messresultate unabhängig von der Struktur, weil die Inseln komplett in den Kristall eingedrückt und in Form prismatischer Schleifen abtransportiert werden.

Das Phänomen der reversiblen Plastizität ist für ideale (111) Oberflächen entdeckt worden. Als verantwortlicher Mechanismus ist das Quergleiten identifiziert worden: Erst nachdem der Materialtransport eingesetzt hat, wird die plastische Deformation irreversibel und entspricht der kontinuums-theoretischen Definition. Diese Erkenntnis ist wichtig, da sie explizit zeigt, daß die Kraft-Eindringtiefe-Kurve keinen Rückschluss auf die plastische Deformation erlaubt. Ein Kriterium basierend auf der Gesamtverschiebung der Teilchen ist angegeben worden, um reversible Plastizität zu erkennen.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	i
Übersicht	ii
Inhaltsverzeichnis	v
Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xiii
Symbolverzeichnis	xv
1 Einleitung	1
1.1 Physikalische Motivation	1
1.2 Die Methode der Indentation	3
1.3 Aktueller Stand der Forschung	5
1.4 Anwendungen	6
1.5 Warum Simulationen?	7
1.6 Aufbau der Arbeit	8
2 Theoretisches Fundament	11
2.1 Überblick	11
2.2 Die Methode der Indentation	11
2.3 Nanokristalline Messungen	13
2.4 Basiseigenschaften eines Kristalls	15
2.5 Elastische Deformation	18
2.6 Hooke'sches Gesetz	18
2.7 Elastische Moduli	20
2.8 Kraft-Eindringtiefe-Kurven	23
2.9 Hertz'sches Kontaktmodell	23
2.10 Härte	26
2.11 Theoretische Festigkeit	28
2.12 Kristalldefekte	29
2.13 Welche Defekte gibt es?	31
2.14 Dynamik der Defekte	33
2.15 Kritische projizierte Scherspannung	34
2.16 Mises Spannung	36

2.17	Verallgemeinerte Stapelfehlerenergie	37
2.18	Duktilität	40
3	Methodologie	43
3.1	Übersicht	43
3.2	Messung der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie	43
3.3	Modellierung des Indenters	45
3.4	Indentationsprozess	48
3.5	Detektoren	49
3.5.1	Kraftmessung	50
3.5.2	Kontaktfläche	50
3.5.3	Defekte detektieren	53
3.6	Randbedingungen	55
3.7	Potentiale	57
3.7.1	Wechselwirkungen auf atomarer Ebene	57
3.7.2	Paarpotentiale	57
3.7.3	Paarfunktionale	59
3.7.4	Verwendete Potentiale	62
4	Atomistische Sicht auf die Defekte	65
4.1	Übersicht	65
4.2	Defekte im FCC-Kristall	65
4.3	Einsetzende Plastizität	66
4.4	Quergleiten und Materialtransport	69
4.5	Entstehung einer prismatischen Schleife	69
4.6	Zusammenhang zwischen der instabilen Stapelfehlerenergie und der Erzeugung von Stapelfehlern	71
5	Kristalline Anisotropie	77
5.1	Übersicht	77
5.2	Motivation	77
5.3	Methodologie	79
5.4	Richtungsabhängige elastische Moduli	79
5.5	Elastischer Bereich	80
5.5.1	Kraft-Eindringtiefe-Kurven	81
5.5.2	Das reduzierte Youngsmodul	82
5.6	Plastizität	87
5.6.1	Härte	89
5.6.2	Atomistik	90
5.7	Zusammenfassung	95
6	Einfluss des interatomaren Potentials	97
6.1	Übersicht	97
6.2	Methodologie	98
6.3	Verallgemeinerte Stapelfehlerenergie	99
6.4	Elastizität	100
6.5	Einsetzen der Plastizität	102

6.6	Atomistische Bilder	105
6.7	Zusammenfassung	109
7	Einfluss der elastischen Steifigkeit auf die Härte	111
7.1	Übersicht	111
7.2	Einleitung	111
7.3	Methodologie	112
7.4	Verallgemeinerte Stapelfehlerenergie	114
7.5	Kraft-Eindringtiefe-Kurve	116
7.6	Härte	117
7.7	Plastizität	119
7.8	Zusammenfassung	122
8	Einfluss der Oberflächenstruktur	125
8.1	Übersicht	125
8.2	Einleitung	125
8.3	Methodologie	126
8.4	Stufen auf Oberflächen	127
8.4.1	Einfluss der Potentialwahl	128
8.4.2	Brüchigkeit und Stufen	131
8.5	Strukturierte Oberflächen: Inseln	131
8.5.1	Kraft-Eindringtiefe-Kurve	132
8.5.2	Plastizität	133
8.6	Zusammenfassung	134
9	Kann Plastizität reversibel sein?	139
9.1	Übersicht	139
9.2	Einleitung	139
9.3	Methodologie	140
9.4	Reversible Plastizität	141
9.5	Blick auf die atomistische Plastizität	142
9.6	Kriterium zur Bestimmung der reversiblen Plastizität	145
9.7	Diskussion der Resultate	145
9.8	Zusammenfassung	146
10	Zusammenfassung	147
A	Molekulardynamik	149
A.1	Übersicht	149
A.2	Molekulardynamik	149
A.2.1	Grenzen der Molekulardynamik	151
A.2.2	Zusammenfassung	153
A.3	Parallelisierte Simulationen	153
A.3.1	Übersicht	153
A.3.2	Zeitliche Parallelisierung	154
A.3.3	Örtliche Parallelisierung	154
A.3.4	Rechenzeit	157

A.4	Detektoren	159
A.5	Relaxation der Substrate	160
B	Theorie	163
B.1	Kontaktsteifigkeit	163
B.2	Die plastische Eindringtiefe d_p	163
B.3	Explizite Behandlung der richtungsabhängigen elastischen Moduli	165
C	Methodologie	167
C.1	Abhängigkeit vom Simulationsvolumen	167
C.2	Abhängigkeit von der Indentationsgeschwindigkeit	167
C.3	Gemischtes Potential	169
C.4	Gedämpfter Rand	169
C.5	Versetzungsdichte	170
C.6	Elastischer Bereich beim Entladen	171
D	Atomistische Sicht auf die Defekte	173
E	Materialeigenschaften	175
F	Liste der Publikationen	177
G	Literaturverzeichnis	179

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der Indentation	3
2.1	Oberfläche nach einer Indentation: <i>Pile-Up</i> und <i>Sink-In</i>	15
2.2	Schematische Darstellung der freien Oberflächen in der Einheitszelle eines FCC-Kristalls.	17
2.3	Schematische Darstellung der elastischen Konstanten	20
2.4	Verlauf der $F_{\text{ind}}(d)$ Kurve.	24
2.5	Schematische Darstellung des Hertz'schen Kontaktmodelles	25
2.6	Verlauf des Kontaktdruckes $p_c(d)$	27
2.7	Schematische Darstellung einer <i>Eckenversetzung</i> und des <i>Burgers-Vektor</i>	32
2.8	Schematische Darstellung einer <i>Schraubenversetzung</i>	33
2.9	Schematische Darstellung eines <i>Stapelfehlers</i> und des Abgleitens FCC \leftrightarrow HCP	34
2.10	Schematische Darstellung der elementaren Defektbewegungen: Gleiten und Klettern	35
2.11	Verallgemeinerte Stapelfehlerenergie γ der (100) und (111) Oberflächen	38
2.12	Verlauf der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie γ auf der (111) Oberfläche	39
2.13	Schematische Darstellung von <i>brüchigem</i> und <i>duktilen</i> Verhalten	41
3.1	Schematische Darstellung zur Messung der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie	44
3.2	F_{ind} für verschiedene Indentersteifigkeiten k	46
3.3	F_{ind} für verschiedene Indenteradien R_{ind}	47
3.4	Vergleich der verschiedenen Indentationsmethoden	49
3.5	Kraftverlauf bei der verschiebungskontrollierten Indentation während der Relaxationsphase	50
3.6	Schematische Darstellung zur Definition der atomistischen Kontaktfläche	51
3.7	Kontaktdruck gemessen mit den verschiedenen atomistischen Kontaktflächen	52
3.8	Vergleich der Definitionen der atomistischen Kontaktflächen A_c^{ell} und A_c^{proj} in Abhängigkeit von der Zeit t	53
3.9	$F_{\text{ind}}(d)$ für verschiedene Randbedingungen	56
3.10	Bindungsenergie $E_{\text{bond}}/E_{\text{coh}}$ pro Teilchen in Abhängigkeit von seiner Koordinationszahl	60
3.11	Abstand der Monolagen im relaxierten Kristall für Paar- und Mehrkörperpotentiale	62
4.1	Querschnitt durch einen plastifizierten Kristall: Gesamtbild der Kristallstruktur	66
4.2	Frühe Plastizität für (100) Materialien	67
4.3	Frühe Plastizität für (111) Materialien	67
4.4	Auswachsen der initialen amorphen Plastizität zum Stapelfehler und Abgleiten der Oberfläche	68
4.5	Gleiten und Quergleiten	70

4.6	Quergleiten und Materialtransport	70
4.7	Entstehung einer prismatischen Schleife	72
4.8	V-förmige Versetzungsschleife	73
4.9	Zeitliche Entwicklung der Energiestatistik und der Mises-Spannung von Teilchen, die sich zu einem Stapelfehler umordnen	74
5.1	Richtungsabhängiges Youngsmodul $Y(\Omega)$ für Kupfer	80
5.2	Richtungsabhängiges Youngsmodul $Y(\Omega)$ für Aluminium	80
5.3	Richtungsabhängiges Youngsmodul $Y(\Omega)$ für Wolfram	81
5.4	$F_{\text{ind}}(d)$ für verschiedene Orientierungen der freien Oberfläche (100), (110) und (111) für Kupfer, Aluminium und Wolfram	83
5.5	Vergleich der $F_{\text{ind}}(d)$ Daten aus der Simulation mit verschiedenen Theorien & Fits für Aluminium	85
5.6	Vergleich der $F_{\text{ind}}(d)$ Daten aus der Simulation mit verschiedenen Theorien & Fits für Kupfer	85
5.7	Konzentration der Stapelfehler x_{sf} für die Oberflächen (100), (110) und (111) von Aluminium und Kupfer	88
5.8	Kontaktdruck p_c in Abhängigkeit von d für Aluminium und Kupfer	90
5.9	Anisotropie der homogenen Nukleation von Versetzungen	92
5.10	Anisotropie der primären Gleitsysteme	93
5.11	Oberflächenschädigung durch Indentation	94
5.12	Atomistische Darstellung der Mises-Spannung S_{mises} der (100), (110) und (111) Oberfläche von Aluminium	96
6.1	Verallgemeinerte Stapelfehlerenergie für LJ-, Morse- und EAM-Potential	100
6.2	$F_{\text{ind}}(d)$ für LJ-, Morse- und EAM-Potential	100
6.3	Konzentration der Stapelfehler für LJ-, Morse- und EAM-Potential	102
6.4	$p_c(d)$ für LJ-, Morse- und EAM-Potential	103
6.5	Entstehende Plastizität für die (100) Oberfläche ($d = 5.6 \text{ \AA}$)	106
6.6	Entstehende Plastizität für die (111) Oberfläche ($d = 8.7 \text{ \AA}$)	106
6.7	Frühe Plastizität für die (100) Oberfläche ($d = 8.2 \text{ \AA}$)	107
6.8	Frühe Plastizität für die (111) Oberfläche ($d = 9.0 \text{ \AA}$)	107
6.9	Voll ausgebildete Plastizität für die (100) Oberfläche ($d = 14.1 \text{ \AA}$)	108
6.10	Voll ausgebildete Plastizität für die (111) Oberfläche ($d = 14.1 \text{ \AA}$)	108
7.1	Korrelation zwischen dem Schermodul G und dem Kompressionsmodul B für verschiedene Morse-Potentiale von Pseudo-Kupfer	114
7.2	Verallgemeinerte Stapelfehlerenergie γ als Funktion der Verschiebung in $[11\bar{2}]$ für verschiedene Morse-Potentiale von Pseudo-Kupfer.	115
7.3	Abhängigkeit der stabilen γ_s und der instabilen Stapelfehlerenergie γ_u vom Schermodul G für verschiedene Morse-Potentiale von Pseudo-Kupfer	116
7.4	Indentationskraft F_{ind} in Abhängigkeit von der Eindringtiefe d für verschiedene Morse-Potentiale von Pseudo-Kupfer	117
7.5	Kontaktdruck p_c , normiert auf das Schermodul G , als eine Funktion der Eindringtiefe d für verschiedene Morse-Potentiale von Pseudo-Kupfer	118
7.6	Einsetzende Plastizität für ein Substrat aus steifen Pseudo-Kupfer mit $B = 300.7 \text{ GPa}$	120
7.7	Einsetzende Plastizität für ein Substrat aus weichem Pseudo-Kupfer mit $B = 124.4 \text{ GPa}$	121

7.8	Voll ausgebildete Plastizität für ein Substrat aus steifem Pseudo-Kupfer $B = 300.7$ GPa	123
7.9	Voll ausgebildete Plastizität für ein Substrat aus weichem Pseudo-Kupfer $B = 124.4$ GPa	124
8.1	Schematische Darstellung der verschiedenen Stufen auf einer (111) Oberfläche	126
8.2	Schematische Darstellung der Inselstruktur	127
8.3	$F_{\text{ind}}(d)$ und $x_{\text{sf}}(d)$ für die verschiedenen Stufen	128
8.4	Plastizität der A-Stufe	129
8.5	Plastizität der B-Stufe	129
8.6	Plastizität der Kink-Stufe	129
8.7	Primäre Plastizität für eine (111) Oberfläche mit Kink-Stufe modelliert mit LJ-B-Potential und Cu-Mishin-Potential	130
8.8	Zusammenhang zwischen Brüchigkeit und Stufen	131
8.9	$F_{\text{ind}}(d)$ und $x_{\text{sf}}(d)$ für die verschiedenen Inselgrößen	132
8.10	Plastizität für kleine Inseln mit $S = 2$	134
8.11	Plastizität für kleine Inseln mit $S = 3$	135
8.12	Plastizität für mittlere Inseln mit $S = 10$	135
8.13	Plastizität für große Inseln mit $S = 20$	136
8.14	Kontaktradius $r_{\text{c;onset}}$ beim Einsetzen der Plastizität in Abhängigkeit von der Inselgröße S	136
9.1	$F_{\text{ind}}(t)$ und $x_{\text{sf}}(t)$ mit Markierungen für reversible Plastizität	142
9.2	Zustände reversibler und irreversibler Plastizität für die ideale (111) Oberfläche	143
9.3	Zustände reversibler und irreversibler Plastizität für die (111) Oberfläche mit Kink-Stufe	143
9.4	Relaxierter Endzustand im irreversiblen Fall	144
9.5	Gesamtverschiebung $u_{\Sigma}(t)$ mit Markierungen für reversible Plastizität	145
A.1	Schematische Darstellung der räumlichen Zerlegung	156
A.2	Parallele Performance des LAMMPS-Codes	158
A.3	Drucktensor des Gesamtsystems	160
B.1	Verlauf der Kontaktsteifigkeit $S_{\text{ind}}(d)$	164
B.2	Plastische Eindringtiefe d_{p} im Vergleich zur Indenterverschiebung d in Abhängigkeit von der Zeit t	164
C.1	Abhängigkeit der Indentationskraft F_{ind} vom Simulationsvolumen	168
C.2	Abhängigkeit der Indentationskraft F_{ind} von der Indentationsgeschwindigkeit	168
C.3	Verallgemeinerte Stapelfehlerenergie für ein Morse-EAM-Potential	169
C.4	Verlauf der kinetischen Energie bei kritischer Dämpfung ψ	170
C.5	Versetzungsdichte in Abhängigkeit von der Zeit	171
C.6	$F_{\text{ind}}(d)$: Laden und Entladen	172

Tabellenverzeichnis

2.1	Einheitsvektoren für die Oberflächen (100), (110) und (111) im kartesischen Koordinatensystem	16
2.2	Charakteristische Schmidfaktoren	36
3.1	Verwendete Potentiale	63
3.2	Eigenschaften der LJ-B-Potential, Cu-Morse-Potential und Cu-Mishin-Potential Potentiale im Vergleich zum Experiment	63
3.3	Parameter der gefitteten Morse Potentiale für Pseudo-Kupfer, D , α , r_0 , Gleichung (3.12) und die daraus bestimmten Materialeigenschaften, B , G , γ_i	64
5.1	Elastische Eigenschaften von Aluminium und Kupfer bei $T = 0$ K	79
5.2	Richtungsabhängige reduzierte Youngsmoduli für Aluminium und Kupfer	86
6.1	Stabile γ_s und instabile γ_i Stapelfehlerenergien für die Kurven aus Abbildung 6.1.	99
6.2	Elastische Anisotropie X und Indentationsmodul E_r für LJ-, Morse- und EAM-Potential	101
6.3	Relaxierte Schermoduli G'_r , theoretische Festigkeiten τ_{th} und kritische Scherspannungen σ_{cr} von Kupfer für LJ-, Morse- und EAM-Potentiale im Vergleich zum Experiment	104
A.1	Performance des LAMMPS-Codes	158

Symbolverzeichnis

A_c	Kontaktfläche [A_c]=Å ² Abbildung 1.1 und Gleichung (3.6)
X	Elastische Anisotropie: Anisotropiekoeffizient Gleichung (2.25)
B	Kompressionsmodul (<i>bulk modulus</i>) [B]=GPa Gleichung (2.16)
\vec{B}	Burgers-Vektor [\vec{B}]=Å Abbildung 2.7
c_{ij}	Elastische Konstanten [c_{ij}]=GPa Gleichung (2.7)
σ_{crss}	Kritische projizierte Scherspannung (<i>critical resolved shear stress</i>) [σ_{crss}]=GPa Gleichung (2.44)
ψ	Dämpfungsterm [ψ]=amu/ps Abschnitt C.4
Δ_y	Verschiebungsschritt bei der verschiebungskontrollierten Indentation [Δ_y]=Å Abschnitt 3.4
Δ_t	Relaxationszeit bei der verschiebungskontrollierten Indentation [Δ_t]=ps Abschnitt 3.4
d	Eindringtiefe des Indenters [d]=Å Abbildung 1.1
d_p	Plastische Eindringtiefe [d_p]=Å Abschnitt B.2
d_{yield}	Eindringtiefe beim Einsetzen der Plastizität [d_{yield}]=Å Abbildung 2.4
E_{coh}	Kohäsionsenergie [E_{coh}]=eV Gleichung (2.1)
E_r	Reduziertes Elastizitätsmodul [E_r]=GPa Gleichung (2.35)

F_{ind}	Kraft auf den Indenter [$F_{\text{ind}}]=\mu\text{N}$ Abbildung 1.1
γ	Stapelfehlerenergie [$\gamma]=\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ Gleichung (2.48)
$\Gamma_{\text{aniso}}(\Omega)$	Koeffizient des anisotropen Anteils der elastischen Moduli Gleichung (2.24)
$\Gamma_{\text{iso}}(\Omega)$	Koeffizient des isotropen Anteils der elastischen Moduli Gleichung (2.23)
γ_{s}	Stabile Stapelfehlerenergie [$\gamma_{\text{s}}]=\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ Abbildung 2.12
γ_{u}	Instabile Stapelfehlerenergie [$\gamma_{\text{u}}]=\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ Abbildung 2.12
H	Härte [$H]=\text{GPa}$ Gleichung (2.39)
κ	Indenterverformung (<i>Indentation Strain</i>) Gleichung (3.3)
k_{B}	Boltzmannkonstante $k_{\text{B}}=8.61 \cdot 10^{-5} \text{eV/K}$
k	Indentersteifigkeit [$k]=\text{eV}/\text{\AA}^3$ Gleichung (3.1)
Z	Koordinationszahl
a	Gitterkonstante [$a]=\text{\AA}$
m	Masse eines Teilchens [$m]=\text{amu}$
N	# Teilchen
Ω	Raumwinkelement
p_{c}	Kontaktdruck [$p_{\text{c}}]=\text{GPa}$ Gleichung (2.37)
ν	Poissonverhältnis (Querkontraktion) Gleichung (2.28)
Φ	Potential [$\Phi]=\text{eV}$
p	Druck [$p]=\text{GPa}$
r_{c}	Kontaktradius [$r_{\text{c}}]=\text{\AA}$ Abbildung 1.1 und Gleichung (3.6)
R_{cut}	Abschneideradius des Potentials [$R_{\text{cut}}]=\text{\AA}$ Abschnitt 3.7.2

R_{ind}	Indenterradius [R_{ind}]=nm Abbildung 1.1
R_{part}	Radius eines Atomes [R_{part}]=nm Abschnitt 3.5.2
l	Seitenlänge des (kubischen) Indentationsvolumens [l]=nm Abschnitt C.1
S	Schmidfaktor Gleichung (2.45)
G	Schermodul [G]=GPa Abschnitt 2.7
G'_r	Relaxiertes Schermodul für das Gleitsystem $\langle 11\bar{2} \rangle \{111\}$ [G'_r]=GPa Gleichung (6.1)
σ_{cr}	Kritische Scherspannung [σ_{cr}]=GPa Kapitel 2
s_{ij}	Elastische Steifigkeiten [c_{ij}]=GPa Gleichung (2.14)
S_{mises}	Mises Spannung [S_{mises}]=GPa Gleichung (2.47)
τ_{th}	Theoretische Härte [τ_{th}]=GPa Gleichung (2.42)
u	Verschiebung [u]=Å Gleichung (2.4)
u_{Σ}	Gesamtverschiebung [u_{Σ}]=Å Gleichung (9.1)
σ	Verspannung [σ]=GPa Abschnitt 2.6
T	Temperatur [T]=K
dt	Zeitschritt der Simulation [dt]=fs Abschnitt A.2
v_{ind}	Indentationsgeschwindigkeit [v_{ind}]=Å/ps Abbildung 1.1
V	Volumen [V]=Å ³
x_{sf}	Konzentration der Stapelfehler Gleichung (3.8)
Y	Youngsmodul (Elastizitätsmodul) [Y]=GPa Abschnitt 2.7

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Physikalische Motivation

Geschichtlicher Abriss Die Untersuchung der Materialeigenschaften von Metallen ist bereits seit dem Mittelalter (Agricola, 1556) von Interesse. Spätestens im Zuge der Industrialisierung ist es unerlässlich geworden, qualitativ hochwertige metallische Werkstoffe für die verschiedensten Aufgaben herstellen zu können. Um den immer weiter wachsenden Ansprüchen an die Werkstoffe genügen zu können, ist ein gutes Verständnis der Materialparameter, wie zum Beispiel Härte, Brüchigkeit und Rauigkeit, zwingend notwendig. All diese Materialeigenschaften wurden bereits früh mithilfe von sogenannten Indentationstests, bei denen zunächst nur der plastische Abdruck nach Aufschlagen eines Hammers vermessen wurde, untersucht.

Konzeptionell entsprechen die heutigen Messverfahren zur Bestimmung der Härte noch immer der Vorgehensweise von Friedrich Mohs: Mittels Normmaterialien verschiedener Härte wird ein zu testendes Material plastisch verformt. Anhand der entstehenden plastischen Verformung wird dann die Härte in Relation zu den Normmaterialien festgelegt. Auf der Mohs'schen Skala von 1 (Talk) bis 10 (Diamant) haben die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Materialien Kupfer und Aluminium eine Härte von 3 beziehungsweise 2.3...2.9 (Tabor, 1951).

Es stellt sich damals wie heute die Frage, wie bestimmte makroskopische Materialeigenschaften beeinflussbar sind. Oftmals schließen sich wünschenswerte Eigenschaften gegenseitig aus: So ist es zum Beispiel eine besondere Herausforderung, ein gleichzeitig hartes und duktileres Material zu finden.

Heute können wir auf atomistischer Ebene nach den Ursachen für die makroskopischen Materialeigenschaften suchen und es stehen zunehmend mehr Möglichkeiten zur Verfügung, um auf kleinsten Längenskalen Materialien zu bearbeiten. Spätestens seit der richtungsweisenden Rede von Feynman (Feynman, 1960) hat eine Miniaturisierung von Gebrauchsgegenständen (insbesondere elektrischen) eingesetzt. Das stellt natürlich ganz neue Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe. Gleichzeitig ist die Auflösung der Messapparaturen deutlich gestiegen. War es 1968 noch bahnbrechend, Belastungstests auf der μm -Skala durchzuführen (Gane & Bowden, 1968), so sind heute Messungen auf der \AA -Skala machbar (Göken & Kempf, 2001).

Atomare Längenskala Zur Einordnung der vorliegenden Arbeit in das physikalische Gesamtbild seien hier die Längenskala von $\text{\AA} \dots \text{nm}$, die Zeitskala $\text{fs} \dots \text{ps}$ und die Energieskala 10^{-1} eV angegeben. Auf diesen Skalen operieren wir mittels Newton'scher Mechanik. Die Vielkörpertheorie im Sinne der statistischen Mechanik ist nicht im Fokus der vorliegenden Arbeit; während dort der Begriff der Temperatur eine zentrale Rolle spielt, behandeln wir hier nahezu Gleichgewichtsverformungen bei

einer Temperatur $T = 0$ K.

Durch atomistische Bewegungen können sich Materialeigenschaften drastisch ändern (Li, 2007). Dies motiviert die Herstellung und Untersuchung von sogenannten Nano-Materialien. Solche Materialien können härter als Diamant sein (Shi & Falk, 2005) oder ihre plastische Verformungen können ausheilen. Auf der anderen Seite sind für klassische Materialien die Ursachen ihrer Materialeigenschaften noch nicht umfassend verstanden. Dazu zählen insbesondere die Mechanismen der plastischen Verformung von Metallen, die Gegenstand der aktuellen wissenschaftlichen Debatten sind.

Neben den Nanomaterialien gibt es in den Ingenieurwissenschaften Bestrebungen, verschiedene, in ihren Eigenschaften bereits bekannte, Materialien miteinander zu sogenannten Verbundwerkstoffen zu vermischen, sodass gewünschte Materialeigenschaften erreicht werden können. Mit diesen Methoden ist es bereits jetzt möglich, Materialien bestimmter Eigenschaften im industriellen Maßstab herzustellen. Die makroskopischen Materialeigenschaften dieser Materialien können – Kenntnis aller Materialparameter vorausgesetzt – mittels der Kontaktmechanik mathematisch und numerisch modelliert werden. Innerhalb gewisser Grenzen der jeweiligen Modelle ist es sogar möglich, mit diesen Methoden neue (Verbund-) Werkstoffe oder Materialdefekte zu untersuchen.

Im Gegensatz dazu wollen wir in der vorliegenden Arbeit auf atomistischer Ebene die Ursachen für makroskopische Eigenschaften erkunden. Denn soll die – für die Fertigung von Verbundwerkstoffen essentielle – Kontaktmechanik auf immer kleineren Skalen verwendet werden, um so bekannte und neue Werkstoffe auf kleinsten Skalen zu beschreiben, so ist es unerlässlich, daß ihre Gültigkeit auf der atomistischen Skala überprüft wird. Ein genaues Verständnis der atomistischen Prozesse ermöglicht neue kontinuumstheoretische Modelle (Luan & Robbins, 2005), die es zunächst ermöglichen, bekannte Phänomene besser zu beschreiben oder es sogar erlauben, neue Klassen von Materialien zu finden.

Weil letztlich die Materialeigenschaften wie elastische Steifigkeit oder Härte auf der Wechselwirkung der Elektronen basieren ist es essenziell, diese Wechselwirkung richtig zu modellieren. Da es jedoch erst in den letzten Jahren möglich geworden ist, hinreichend große numerische Rechnungen durchzuführen, sind bis jetzt noch nicht alle für die plastische Verformung relevanten Mechanismen ausreichend verstanden (Feichtinger et al., 2003; Hasnaoui et al., 2004). Daher lässt sich der Einfluss der atomaren Eigenschaften auf die makroskopischen Materialeigenschaften im Allgemeinen weder quantitativ noch qualitativ direkt abschätzen.

Vorliegende Arbeit Objekt der Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit sind Metalle. Die für uns hier wichtigste Eigenschaft von Metallen ist zunächst, daß in ihnen die Atome auf einem regelmäßigen Kristallgitter angeordnet sind. In einem realen Kristall gibt es jedoch Defekte, das heißt Atome, die sich nicht auf den Positionen des regelmäßigen Kristallgitters befinden. Tritt eine plastische Verformung des Kristalls auf, so wird diese – in welcher Form auch immer – durch die Defekte vermittelt. Da dieses Konzept der Defekte nicht nur in Metallen, sondern in allen kristallartigen Strukturen auftritt, lassen sich viele Begriffe der vorliegenden Arbeit auf andere Systeme, wie zum Beispiel auf Eiskristalle oder Lawinenbildung, übertragen. Sogar in amorphen Materialien lassen sich ähnliche Konzepte der plastischen Verformung – die sogenannten Scherbänder – formulieren.

Eine Verallgemeinerung auf andere Metalle ist in der Regel im Detail nicht möglich, weil die Mechanismen auf der atomistischen Skala durch die Quantenmechanik der Elektronenhüllen bestimmt sind. Daher gehen wir im Folgenden nur von FCC-Metallen aus und betrachten insbesondere Kupfer und Aluminium. Das heißt, daß sämtliche Aussagen in der vorliegenden Arbeit (insbesondere die Plastizität) nur für FCC-Materialien mit niedriger Stapelfehlerenergie gelten.

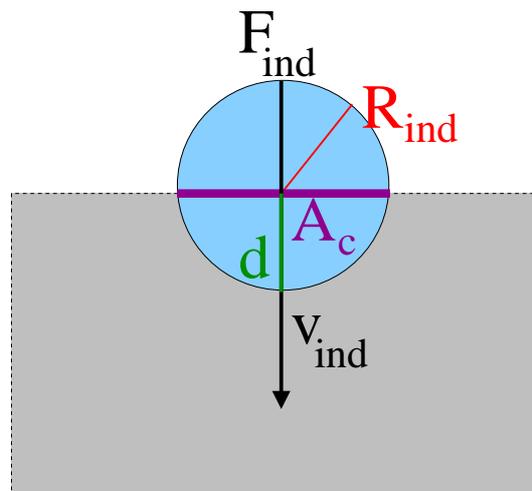


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Indentation.

Ein Indenter mit dem Radius R_{ind} wird mit der Kraft F_{ind} und der Geschwindigkeit v_{ind} in ein Substrat gedrückt. d ist die Eindringtiefe. Die Kontaktfläche zwischen beiden ist durch A_c gegeben.

1.2 Die Methode der Indentation

Wir beschreiben nun die Methode der Indentation, die in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt ist. Ein Indenter mit dem Radius R_{ind} wird mit einer Kraft F_{ind} in ein Substrat gedrückt. Dabei bewegt sich der Indenter mit einer Geschwindigkeit v_{ind} . Die Eindringtiefe bezeichnen wir mit d . Substrat und Indenter sind auf einer Fläche A_c miteinander in Kontakt. Daraus ergibt sich direkt der Kontakt-radius r_c . Die Härte des Indenters H_{ind} ist dabei in der Regel groß gegen die Härte des Substrats: $H_{\text{ind}} \gg H_{\text{sub}}$. Der Indenter wird also in die Oberfläche gedrückt, sodass sich das Substrat verformt: zunächst elastisch und nach Erreichen eines hinreichend großen Druckes plastisch. Der Messvorgang der Indentation besteht darin, die Last zu erhöhen und die Verschiebung zu messen (oder reziprok). Die Geschwindigkeit des Indenters v_{ind} ist dabei klein gegen die Schallgeschwindigkeit des Substrats $v_{\text{ind}} \ll v_{\text{sound}}^1$. Im Folgenden ist die Richtung der Indentation \hat{y} .

Der Übergang vom elastischen zum plastischen Bereich ist von besonderem Interesse, weil er den Übergang zur irreversiblen Schädigung eines Materials darstellt: Nach Erreichen einer kritischen Eindringtiefe d_{yield} ist eine kritische, notwendige Spannung σ_{cr} aufgebaut, nach der das Material plastifiziert. Der Widerstand eines Materials gegen eine plastische Deformation wird durch die Materialeigenschaft Härte beschrieben. Eine umfassende Einführung in Härtetests – insbesondere Indentation – von Metallen findet sich in Tabor (1951).

Das Eindrücken selbst kann mit verschiedenen Methoden, entweder durch Vorgabe der Kraft oder durch Vorgabe der Verschiebung vorgenommen werden und auch der Indenter selbst variiert je nach betrachtetem System. Weitere Informationen zur in dieser Arbeit verwendeten Methode finden sich in Kapitel 3.

Indenterform Die Form der Indenterspitze ist üblicherweise entweder pyramidisch, rechteckig oder sphärisch; sie beeinflusst stark die gewonnenen Resultate. Denn es ist offensichtlich, daß ein spitzer

¹Die isotrope Schallgeschwindigkeit bei Raumtemperatur ist für Kupfer $v_{\text{sound}} = 3570$ m/s und für Aluminium $v_{\text{sound}} = 5100$ m/s.

Indenter einen anderen plastischen Abdruck als ein sphärischer Indenter hinterlassen wird. Da außerdem die Verspannungen unter dem Indenter sehr verschieden sind, werden jeweils auch andere Gleitsysteme aktiviert. Bei der Methode der Indentation gibt es also eine starke Beeinflussung der Observablen durch die Messung (Fischer-Cripps, 2004). Es ist daher notwendig zu einem Messwert immer auch die verwendete Methode anzugeben. Wie in Abbildung 1.1 dargestellt, wird in der vorliegenden Arbeit mit einem sphärischen Indenter eingedrückt.

Warum Nanoindentation? Zunächst ist es natürlich ganz allgemein ein Ziel, Materialeigenschaften mit immer höherer Auflösung zu vermessen – und so den relativen Fehler der Messungen zu minimieren. Je kleiner außerdem die untersuchten Proben sind, desto genauer lassen sie sich präparieren und desto kleiner sind daher die Fluktuationen aufgrund von Unreinheiten. Der Einfluss der einzelnen Parameter eines Materials kann also besser separiert werden. Während die Indentation auf der μm -Skala mittlerweile recht gut verstanden ist, sind bei der Nanoindentation (auf der nm-Skala) noch viele Fragen offen. Das heißt insbesondere, daß die atomistischen Prozesse und deren Rückwirkungen auf die makroskopischen Materialeigenschaften noch nicht im Detail verstanden sind.

Nanoindentation in Metalle ist ein komplexer Prozess (Fischer-Cripps, 2004; Gouldstone et al., 2007), mit dem sowohl elastische als auch plastische Eigenschaften untersucht werden können. Wenn der Indenter in das Material hinein gedrückt wird, deformiert sich dieses zunächst elastisch. Unter weiterer Indentation bis hin zur kritischen Eindringtiefe d_{yield} führt die entstehende Plastizität zunächst zu einem Lasteinbruch in der Kraft. Sobald die ersten Versetzungen erzeugt wurden breiten sich diese aus, reagieren miteinander und es findet Materialtransport statt. Die meisten dieser atomistischen Prozesse haben direkte Konsequenzen für die Kraft F_{ind} , die auf den Indenter wirkt; der Indenter dringt also nicht mehr in ein ideales, sondern ein durch den Indentationsprozess gehärtetes Material ein (*Workhardening*).

Während ein idealer Kristall durch ein reines, ideales Kristallgitter charakterisiert wird, ist ein realer Kristall durchsetzt mit verschiedenen Arten von Gitterfehlern. Induziert das Kristallgitter eine Längenskala für das Substrat, so wird eine weitere Längenskala durch die Größe und Wechselwirkungsreichweite der Gitterfehler vorgegeben. Diese Längenskala ist inhärent größer als diejenige der Gitterkonstante. Weil aber weiter die makroskopischen Materialeigenschaften deutlich mit den mikroskopischen Gitterstrukturen variieren, sind reale Kristalle also durch eine Kopplung von verschiedenen Längenskalen dominiert. Es ist daher für ein Verständnis der makroskopischen Materialeigenschaften auch ein Verständnis der atomistischen Prozesse notwendig.

Die Methode der Nanoindentation ist besonders gut geeignet um den Zusammenhang zwischen mikroskopischen Materialparametern und makroskopischen Materialeigenschaften zu untersuchen. Während in einem klassischen Härtetest von makroskopischen Beobachtungen auf mikroskopische Eigenschaften geschlossen wird, verfolgen wir hier nun einen reziproken Ansatz, bei dem direkt die mikroskopischen Eigenschaften untersucht werden. Eine Untersuchung der atomistischen Struktur von Werkstoffen ermöglicht es, neue kontinuumstheoretische Modelle zu entwickeln (Landman et al., 1990). So wurde zum Beispiel das Modell der geometrisch notwendigen Versetzungen aufgrund von Nanoindentation entwickelt (Nix & Gao, 1998)².

Die Reaktion eines Materials auf die Belastung durch den Indenter kann sehr unterschiedlich sein. Am einfachsten zu verstehen ist der linear elastische Bereich – auch wenn dieser aufgrund der mehrachsigen Verspannung im Detail kompliziert zu beschreiben ist. Denn er ist nicht nur reversibel,

²Dieses Modell gibt eine Erklärung für das Absinken der Härte $H(d)$ mit der Eindringtiefe – auf makroskopischen Längenskalen – mittels der entstehenden Versetzungen. Diese Versetzungen sind insofern geometrisch notwendig, als daß sie direkt aus dem plastischen Eindruck des Indenters entstehen.

sondern in ihm bleibt auch die Kristallstruktur erhalten. Im Hinblick auf seine Gitterstruktur bleibt ein idealer Kristall im elastischen Bereich homogen.

Komplizierter wird es, wenn sich die Kristallstruktur – also die Bindungen zwischen den Atomen – unter der Belastung ändert, das Substrat also inhomogen wird. So wurden mittels der Nanoindentation Phänomene entdeckt, die bisher nicht durch die Kontinuumstheorie beschrieben wurden (Pan et al., 2007): Es können zum Beispiel Phasentransformationen der Gitterstruktur auftreten, die zu (reversiblen) Lasteinbrüchen in der Kraft F_{ind} führen. Diese Lasteinbrüche rühren dann jedoch nicht von einsetzender Defektbildung her und sind damit in herkömmlichen kontinuumstheoretischen Modellen nicht enthalten (Chrobak et al., 2007). Weiter können für andere Klassen von Materialien ganz andere Phänomene auftreten. So werden zum Beispiel im amorphen Silizium Scherbänder beobachtet (Szlufarska et al., 2007; Walsh et al., 2000). Allgemein können Bindungsänderungen zu drastischen Effekten führen: So wurde kürzlich eine Kristallstruktur gefunden, die bei geringerer Dichte härter als Diamant ist (Pan et al., 2007).

Obwohl die Methode der Indentation eigentlich direkt auf die freie Oberfläche wirkt, so beeinflusst dennoch das Geschehen innerhalb des Substrats die Reaktion des Materials auf die Belastung durch den Indenter erheblich. Der naheliegende Schluss, daß die gemessenen Eigenschaften durch die freie Oberfläche dominiert werden, ist trügerisch, denn der Indenter wirkt wie eine Lupe und fokussiert die maximale Scherspannung im Material (Li, 2007). Durch die lange Reichweite in den Wechselwirkungen der Verspannungen im Substrat können also mittels Indentation auch Rückschlüsse auf die *Bulk*-Eigenschaften gezogen werden. Das macht die Methode der Indentation auch für die Untersuchung von Einkristallen interessant. Während ein realer monodisperser Kristall in seinen Eigenschaften maßgeblich durch Versetzungen und Korngrenzen bestimmt ist, betrachten wir hier nur ideale einkristalline Materialien.

1.3 Aktueller Stand der Forschung

Seit den ersten Indentationsexperimenten auf der μm -Skala (Gane & Bowden, 1968) sind mittlerweile über 50 Jahre vergangen. Die ersten hinreichend großen Simulationen der Nanoindentation sind ebenfalls bereits knapp 20 Jahre alt (Landman et al., 1990). Ein guter Überblick über den aktuellen Stand der Forschung findet sich in Gouldstone et al. (2007). Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich mit den Grundlagen der Indentation. Viele der relevanten Veröffentlichungen werden in der vorliegenden Arbeit in einem folgenden Kapitel Erwähnung finden. Obwohl es in der vorliegenden Arbeit weniger um reale Kristalle gehen wird, wollen wir an dieser Stelle einige wichtige aus der Nanoindentation gewonnene Erkenntnisse der letzten Jahre erwähnen. So konnte zum Beispiel explizit durch atomistische Simulation nachgewiesen werden, daß eine hohe Versetzungsdichte in einem Korn zu einer Verstärkung des Materials führen kann (Robertson et al., 2008). Weiterhin wurde entdeckt, daß Korngrenzen unter der Belastung durch einen Indenter sowohl als Senke, als auch als Quelle für Versetzungen dienen können. Die gesamten Körner können selbst abgleiten und die Elastizität kann sich dadurch ändern (Feichtinger et al., 2003; Hasnaoui et al., 2004; Ma & Yang, 2003). Diese Eigenschaften der Körner setzen jedoch eine exakte Modellierung der interatomaren Wechselwirkung des Materials und eine genaue Kenntnis der Strukturierung des Materials voraus. Damit verlangt diese Art der Untersuchung einerseits genaue Vorkenntnisse und andererseits gelten die gewonnenen Resultate nur für ein spezifisches Material.

Eine weitere, neuerliche Entdeckung von Interesse ist, daß Versetzungen, die durch die Belastung mit einem Indenter entstanden sind, nicht zwangsläufig stabil sein müssen. Dies wurde für Aluminium auf einer Skala von 500 nm mit einem sphärischen Indenter experimentell gefunden (Robertson et al.,

2008).

Wir geben nun einige übliche Längenskalen der Indentation an. Im Experiment sind Messungen auf der μm -Skala (Pharr & Bolshakov, 2002) beziehungsweise 10 nm-Skala (Göken & Kempf, 2001) üblich. Es werden dort sphärische Indenter mit einem Radius von $R_{\text{ind}} \approx 8 \dots 30$ nm verwendet (Fischer-Cripps, 2004). Große Simulationen sind in der Lage, bis hin zur μm -Skala zu simulieren (siehe Kapitel A). In unseren Simulationen ist die Seitenlänge des kubischen Simulationsvolumens $l = 25$ nm und unser Indenter ist in der Regel $R_{\text{ind}} \approx 8$ nm groß.

In den letzten Jahren sind die Bestrebungen gewachsen, Simulationsmethoden verschiedener Skalen miteinander zu koppeln. So sollen zum Beispiel auf der subatomistischen Ebene quantenmechanische Verfahren für akkurate Materialeigenschaften, atomistische Methoden für die Modellierung von Defekten und kontinuumstheoretische Methoden für den Anschluss an makroskopische Spannungsfelder sorgen (Miller & Tadmor, 2002; Shen & Atluri, 2004). Eine Simulation von Nanoindentation mit einer an finite Elemente (FEM) gekoppelten Molekulardynamik (MD) wurde kürzlich vorgenommen (McGee et al., 2007).

In der vorliegenden Arbeit beschränken wir uns auf (ideale) Einkristalle mit kubischer FCC-Gitterstruktur. Wir beschränken uns weiter auf zwei repräsentative Materialien: Kupfer und Aluminium. Kupfer ist ein weiches Material und daher auch im Experiment ein beliebtes Indentationssubstrat. Weiter eignet sich Kupfer besonders gut für die Modellierung mit empirischen Potentialen, weil seine Elektronenhülle eine sphärische Form hat. Aluminium hat zwar diesen Vorteil nicht, ist aber im Gegensatz zu Kupfer elastisch nahezu isotrop.

1.4 Anwendungen

Die praktischen Anwendungsmöglichkeiten der Indentation sind sehr vielfältig. Von ganz praktischen Anwendungen hin, wie zum Beispiel, daß ein Substrat direkt im System – also in situ – vermessen werden kann, ohne es auszubauen (Vlassak & Nix, 1994), über die Untersuchung dünner Schichten (Soh et al., 2006) bis hin zur Untersuchung der Oberfläche von Festplatten (Komanduri et al., 2000a,b) sind die naheliegenden Anwendungsbereiche bereits sehr weit gefächert.

Da Defekte in einer Vielzahl von kristallinen Strukturen auftreten – so zum Beispiel auch in Eis – können auch an diesen Systemen Indentationsversuche durchgeführt werden (Taupin et al., 2007). Für die Halbleiterindustrie sind die mechanischen Eigenschaften von Silizium (-Gemischen) interessant. So können zum Beispiel auch unter Spannung stehende Silizium-Plättchen indentiert und dann der lastabhängige Widerstand gemessen werden (Smith et al., 2000). Neben der Änderung des Widerstands durch eine makroskopische Verformung beeinflussen auch Defekte die elektrischen Eigenschaften (Robertson et al., 2008). Ähnlich der Indentation ist das die Methode des Nanokratzens, welches selbst wieder ähnlich der Untersuchung mit einem Atomic-Force-Mikroskop (AFM) ist.

Ein ganz anderes Anwendungsgebiet ist die Biomedizin. So kann zum Beispiel auch in Polymere indentiert werden (Bucaille et al., 2002). Neuerliche Untersuchungen haben gezeigt, daß Krankheiten einem Organismus auch Schaden zufügen, indem sie die mechanischen Eigenschaften der Blutkörperchen ändern, sodass diese nicht mehr dehnbar genug sind, um durch die dünnen Gefäße zu schlüpfen (Suresh, 2008). Daher ist auch die Untersuchung der elastischen Eigenschaften von Blutkörperchen oder Viren (Klug et al., 2006; Roos & Wuite, 2009) interessant.

1.5 Warum Simulationen?

Warum bieten sich nun (Molekulardynamik-)Simulationen besonders für das Nanoindentationsexperiment an? Zunächst weil die Methode der Nanoindentation auf der atomistischen Skala operiert. Damit lassen sich bereits viele allgemeine Vorteile der Molekulardynamik anführen, als da wären: die totale Kontrolle über die Parameter der interatomaren Wechselwirkung und über die Konfiguration des Systems im Phasenraum. Kurzum sind mittels der Molekulardynamik Messungen an exakt kontrollierbaren Modellsystemen möglich.

Weiter sind die physikalischen Observablen direkt zugänglich, da die vollständige Information über den Zustand im Phasenraum bekannt ist. Damit lässt sich insbesondere die Dynamik der Defekte gut beobachten. Auch wenn es experimentell nicht mehr unmöglich ist, die Dynamik von Kristalldefekten *in situ* mittels Streuung von Laserlicht zu beobachten (Robertson et al., 2008; Schall et al., 2006), so ist es dennoch aufwändig. Atomistische Simulationen sind an dieser Stelle universeller einsetzbar, flexibler und kostengünstiger.

In diesem Sinne ist es also möglich, mittels der Molekulardynamik Informationen über die atomistischen Prozesse unter der Nanoindentation zu gewinnen. Insbesondere lassen sich die Nukleation von Versetzungsschleifen, ihr Wachstum, ihre Wechselwirkungen und Dynamik untersuchen. So kann ein detailliertes, tiefenaufgelöstes Verständnis der während der Indentation auftretenden Prozesse erlangt werden; insbesondere im plastischen Regime (Gouldstone et al., 2007; Kelchner et al., 1998; Landman et al., 1990; Li, 2007; Smith et al., 2003; Van Vliet et al., 2003). So kommt es, daß das Wissen um die atomistischen Prozesse der Plastizität – insbesondere natürlich unter der Indentation – in den letzten Jahren maßgeblich mittels Molekulardynamik gewonnen wurde (de la Figuera et al., 2001; de la Fuente et al., 2002; Kelchner et al., 1998; Navarro et al., 2008; Zimmerman et al., 2001).

Problematisch hierbei ist lediglich, daß sehr große Volumina simuliert werden müssen, um die erzeugten Defekte mit einem realistischen, idealen Kristall zu umgeben, denn die Defekte wechselwirken über langreichweitige Verspannungen. Diese Kopplung von Längenskalen erfordert einerseits die exakte Modellierung einer kleinen, atomistischen Längenskala und andererseits die Modellierung eines makroskopischen Systems. Die sich daraus ergebenden Anforderungen an die Algorithmen zur numerischen Lösung dieses Problems sind einerseits eine sehr hohe Genauigkeit und andererseits eine gute Skalierbarkeit für große Systeme. Insbesondere für metallische Werkstoffe gibt es Bestrebungen Algorithmen zu entwickeln, die sowohl quantenmechanische Berechnungen für die Elektronenschale vornehmen, als auch die atomistischen Bewegungen mittels Molekulardynamik und schließlich die makroskopischen Verspannungen mittels Kontinuumsmechanik beschreiben. Die Schwierigkeit hierbei ist jedoch die Kopplung der verschiedenen Methoden (Rudd & Broughton, 2000).

In der vorliegenden Arbeit beschränken wir uns auf Beschreibungen mittels Molekulardynamik. Die Quantenmechanik ist jedoch implizit enthalten in der interatomaren Wechselwirkung und makroskopische Verspannungszustände beschreiben wir nicht. Es gibt im Wesentlichen zwei Einschränkungen der Methode der Molekulardynamik. Einerseits muss die interatomare Wechselwirkung hinreichend gut reproduziert werden. Da jedoch die Quantenmechanik nicht explizit in der Molekulardynamik enthalten ist, schränkt dies die Längenskala nach unten ein. Insbesondere ist ein exaktes Verständnis der Defekte nur dann möglich, wenn die quantenmechanischen Einflüsse beachtet werden. Dies ist nicht nur ein Problem der Rechenzeit, sondern auch ein prinzipielles Problem der Ankopplung der Quantenmechanik an die Molekulardynamik. Andererseits werden die Längenskalen nach oben eingeschränkt durch die verfügbare Rechenzeit. Um die Dynamik der Defekte hinreichend genau beschreiben zu können, müssen diese in einem möglichst großen Simulationsvolumen eingebettet sein. Weiter gibt es Einschränkungen im Hinblick auf die Zeitskalen. Die Einschränkungen werden im Anhang A eingehender beschrieben. Die interatomaren Wechselwirkungen lassen sich leicht mit

mikroskopischen Parametern identifizieren. Daher wollen wir versuchen den Zusammenhang dieser mikroskopischen Materialparameter mit den makroskopischen Materialparametern zu untersuchen.

Auf der atomistischen Ebene ist die Wechselwirkung zwischen den Teilchen kontrolliert durch das interatomare Potential und die dazu konkurrierende Temperatur. Bei uns ist jedoch $T \approx 0$ K. Durch die Indentation wird eine geringe kinetische Energie auf das Substrat übertragen. Wenn das interatomare Potential die atomistischen Bindungseigenschaften hinreichend gut beschreibt, kann eine realistische Simulation durchgeführt werden.

Die Simulation von Systemen mit gekoppelten Längenskalen ist algorithmisch sehr herausfordernd (Kelchner et al., 1998). Um die Beschränkungen auf Zeit und Längenskalen zu überwinden und um quantenmechanisch noch fundiertere³ Aussagen tätigen zu können, gibt es aktuell starke Bestrebungen, verschiedene numerische Methoden miteinander zu koppeln. Einerseits wird versucht die Kontinuumstheorie (zum Beispiel in Form von FEM-Simulationen) mit atomistischen Simulationen zu koppeln (Miller & Tadmor, 2007). Andererseits wird probiert eine Kopplung der atomistischen Methoden an die Quantenmechanik zu vollbringen (Aubry & Hamon, 2008). Für hinreichend kleine Systeme gibt es bereits rein quantenmechanische Berechnungen (Brandl et al., 2007).

In den letzten Jahren ist die Rechenleistung der Computer groß genug geworden, um Newtons Bewegungsgleichungen numerisch für eine große Zahl von Teilchen zu lösen. So war es bereits 1990 möglich, eine Indentation mit 10^6 Teilchen (modelliert durch ein Lennard-Jones-Potential) zu simulieren (Hoover et al., 1990). Binnen nur 15 Jahren ist es möglich geworden nahezu drei Größenordnungen mehr Teilchen zu simulieren: $500 \cdot 10^6$ Teilchen (Buehler et al., 2005) (für 200.000 MD Schritte, modelliert durch einen Lennard-Jones-Potential). Wir simulieren bis zu $\approx 10^7$ Teilchen mit EAM-Potential für bis zu 160.000 MD Schritte.

1.6 Aufbau der Arbeit

Der Hauptteil beginnt zunächst mit einem theoretischen Fundament in Kapitel 2, in welchem die wesentlichen Begriffe, die für ein Verständnis der vorliegenden Dissertation notwendig sind, definiert werden. Der Fokus liegt dabei insbesondere auf der Theorie der Elastizität, weiter werden Begriffe wie Kontaktdruck und Härte definiert. Außerdem werden die wesentlichen Basisbegriffe der plastischen Verformung für FCC-Metalle eingeführt.

Es folgt ein methodologisches Kapitel 3, in dem die verwendeten Verfahren zur Bestimmung der Resultate in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden. Weil jedoch die Methode der Molekulardynamik bereits Standard ist, wird diese nur im Anhang A beschrieben. Vielmehr werden wir in diesem Kapitel speziell auf die Modellierung der Indentation eingehen und die Potentiale zur Beschreibung der interatomaren Wechselwirkung angeben.

In einem separaten Kapitel 4 wird nochmals die Plastizität auf der atomistischen Skala anhand eigener Resultate betrachtet. In diesem Kapitel liegt der Fokus auf der Entwicklung eines Verständnisses, wie Defekte auf der atomistischen Skala zu erkennen sind. Insbesondere die Entstehung und die Fortbewegung von Defekten – Gleiten und Quergleiten – wird anschaulich anhand einiger Bilder der atomistischen Konfigurationen erklärt.

Es folgen dann fünf Kapitel mit Resultaten. Zunächst behandeln wir die kristalline Anisotropie in Kapitel 5 im Hinblick auf die Fragen, ob die Hertz'sche Approximation (die eigentlich nur für isotrope Materialien gilt) noch gültig ist und wie der Einfluss der Orientierung der freien Oberfläche auf die Plastizität ist. In Kapitel 6 untersuchen wir den Einfluss der interatomaren Wechselwirkung auf

³Dazu mehr im Anhang A.

den elastischen und plastischen Bereich. Die zentrale Frage hierbei ist, welche atomistischen Eigenschaften der Wechselwirkung reproduziert werden müssen, um das makroskopische Verhalten eines Materials richtig zu beschreiben. Aufgrund der in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse führen wir dann in Kapitel 7 eine parametrische Studie durch, bei der wir die elastische Steifigkeit eines Pseudo-Kupfers variieren und den Einfluss eben dieser auf die Härte untersuchen. Es schließt sich ein Kapitel 8 an, in dem wir den Einfluss von Strukturen auf der Oberfläche auf die elastischen und plastischen Eigenschaften untersuchen; in allen vorigen Kapiteln bestand das Substrat aus einer idealen Oberfläche. Wir finden hier insbesondere eine kritische Längenskala, unterhalb derer die Materialeigenschaften unabhängig von der Struktur auf der Oberfläche werden. Schließlich untersuchen wir noch das Phänomen der reversiblen Plastizität im letzten Kapitel. Im Anhang schließlich finden sich Anmerkungen und kleinere Resultate, die im Hauptteil keinen Platz gefunden haben.

Bemerkung zu den Messungen Abschließend einige Bemerkungen zu den im Folgenden präsentierten Messergebnissen. Falls nicht explizit anders vermerkt, gehen wir um Schreibarbeit zu sparen von einer Standardmessung aus. Diese Standardmessung findet statt an (111) Kupfer, das mit dem Cu-Mishin-Potential modelliert wurde. Das kubische Simulationsvolumen des Substrats hat dabei eine Seitenlänge von $l = 25$ nm. Indentiert wird mit einem sphärischen Indenter mit einem Radius $R_{\text{ind}} = 8$ nm, der mit einer Indentationsgeschwindigkeit von $v_{\text{ind}} = 12$ m/s in das Substrat hineingedrückt wird. Dabei wird die Methode der verschiebungskontrollierten Indentation verwendet. Soweit nicht explizit vermerkt, sind alle in dieser Arbeit verwendeten Daten, atomistischen Bilder und Plots aus vom Autor produzierten Daten gewonnen worden; das gilt insbesondere auch für die einleitenden Kapitel 2, 3 und 4.

Kapitel 2

Theoretisches Fundament

Ut tensio sic vis.
Robert Hooke

2.1 Überblick

In diesem Kapitel sind die wichtigsten Grundlagen zusammengefasst, die für ein Verständnis der in den folgenden Kapiteln dargelegten Untersuchungen notwendig sind. Dazu wird zunächst die Methode der Indentation detaillierter vorgestellt. Es folgt eine kurze Behandlung der Theorie der elastischen und plastischen Deformation. Für die in diesem Kapitel referierten Themen gibt es eine ganze Reihe von Lehrbüchern. Das Gebiet der Elastizität wird ausführlich in: Hearmon (1961); Landau & Lifschitz (1983); Love (1907); Nowick & Berry (1972); Nye (1967); Paufler & Schulze (1978); Stüwe (1974); Voigt (1928) behandelt. Härte im Allgemeinen und für Metalle im Besonderen wird ausführlich besprochen in: Fischer-Cripps (2007); Johnson (2004); Tabor (1951). Auch über das Themengebiet der Defekte in Kristallen gibt es eine ganze Reihe von Lehrbüchern: Dieter (1976); Gottstein (1998); Hirth & Lothe (1982); Hull & Bacon (1992); Phillips (2001). Die im folgenden Kapitel referierten Aussagen finden sich, soweit nicht explizit anders vermerkt, in den genannten Quellen.

2.2 Die Methode der Indentation

Übersicht Zunächst beschreiben wir detaillierter die bereits in der Einleitung vorgestellte Methode der Indentation. Die konkreten, in den Simulationen verwendeten Methoden finden sich in Abschnitt 3. Der Methode der Nanoindentation ist kürzlich ein ganzes Buch gewidmet worden (Fischer-Cripps, 2004); dort wird ein ausführlicher Überblick über die Methoden im Experiment gegeben. Im folgenden Abschnitt wird ein kurzer Überblick über die dort beschriebenen Aspekte der Nanoindentation gegeben.

Messmethode In Abbildung 1.1 der Einleitung ist die Methode der Indentation schematisch dargestellt. Ein Indenter, der in der vorliegenden Arbeit immer von sphärischer Form ist und daher durch seinen Radius R_{ind} charakterisiert wird, wird in ein Substrat¹ eingedrückt. Seine Eindringtiefe in das Substrat ist d , er ist dabei mit dem Substrat auf einer Fläche von A_c in Kontakt und zwischen den beiden wirkt die Kraft F_{ind} . Die Geschwindigkeit der Indentation ist dabei v_{ind} .

¹Als Substrat bezeichnen wir ein konkretes Material einer geometrischen Form und als Material die Gesamtheit aller Substrate.

Im Experiment gibt es im Wesentlichen zwei Methoden der Indentation: Es kann entweder mit konstanter Geschwindigkeit v_{ind} oder mit konstanter Kraft F_{ind} indentiert werden (Fischer-Cripps, 2004). Bei letzterer Methode wird also eine Kraft F_{ind} vorgegeben und dann die zugehörige Eindringtiefe d gemessen. Diese Methode setzt jedoch voraus, daß sich, sobald die Eindringtiefe gemessen wird, ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Dieser Gleichgewichtszustand stellt sich jedoch in der Regel nicht instantan ein und es bedarf einer gewissen Relaxationszeit. Weil jedoch in den atomistischen Simulationen mittels Molekulardynamik die zur Verfügung stehenden Simulationszeiten nicht beliebig groß sind (siehe Kapitel A), verwenden wir diese Methode nicht².

Die andere Methode, die ebenfalls experimentell realisiert ist, kontrolliert die Verschiebung des Indenters: Es wird also eine feste Verschiebung vorgegeben und dann die Kraft auf dem Indenter gemessen. Insbesondere ist hierbei die Geschwindigkeit der Indentation konstant: $v_{\text{ind}} = \text{const}$. Zur Kontrolle der Verschiebung gibt es im Wesentlichen abermals zwei verschiedene Möglichkeiten, die jeweils beide im Experiment realisiert werden können (Fischer-Cripps, 2004). Es kann entweder jeweils diskret um einen Schritt Δ_y verschoben werden und dann das System eine Zeit Δ_t relaxiert³ werden (Smith et al., 2003). Weil hier eine feste Verschiebung um einen Schritt Δ_y vorgegeben wird, wird diese Methode hier als *verschiebungskontrollierte Indentation* bezeichnet. Andererseits kann auch eine feste Geschwindigkeit v_{ind} vorgegeben werden. In diesem Falle erfolgt die Verschiebung also kontinuierlich und diese Methode wird hier als *geschwindigkeitskontrollierte Indentation* bezeichnet.

Indentation als Härtestest Indentation im allgemeinen ist der klassische Härtestest von Schmieden, Nanoindentation ist der Härtestest der Materialwissenschaftler. Denn die Methode der Härtemessung mittels Indentation ist prinzipiell recht einfach. So wird der Indenter mit einer gewissen Kraft in ein Material eingedrückt und die wirkende Kraft F_{ind} gemessen. Dann kann der plastische Abdruck vermessen werden und daraus die Kontaktfläche A_c approximiert werden. Über den Zusammenhang $H = F_{\text{ind}}/A_c$ wird dann die Härte (siehe Abschnitt 2.10) berechnet.

Physikalische Parameter Die physikalischen Parameter der Indentation sind vielfältig. Einerseits beeinflusst der Indenter selbst und auch die Methode der Indentation das Messresultat. So ist zum Beispiel die Topologie der Kontaktfläche A_c abhängig von der Geometrie des Indenters. Andererseits beeinflusst die Geometrie des Indenters gleichzeitig auch die gemessenen Materialeigenschaften selbst: Offensichtlich wird ein Material weniger Widerstand gegen eine plastische Deformation durch einen spitzen Indenter aufbringen, als gegen die Deformation durch einen abgeflachten Indenter. Dieses Beispiel macht deutlich, daß sich sowohl die Materialeigenschaften als auch die Messgrößen qualitativ mit der Geometrie des Indenters ändern. Neben seiner Geometrie beeinflusst der Indenter das Resultat auch durch seine endliche Steifigkeit.

Weil die Methode der Indentation im Prinzip auf alle festen Körper anwendbar ist (siehe Kapitel 1), kann keine allgemeingültige Aussage über den Einfluss des Substrats gemacht werden. Wir beschränken uns daher hier auf Metalle im kristallinen Zustand. Ein idealer Einkristall wird durch die Parameter der interatomaren Wechselwirkung beschrieben. In einem realen Kristall jedoch besteht in der Regel eine Vorschädigung (zum Beispiel in Form von Körnern) und seine Oberfläche ist ebenfalls nicht ideal. Seine genaue Struktur ist zur Charakterisierung seiner makroskopischen Eigenschaften daher ebenso wichtig. Während wir in der vorliegenden Arbeit nicht näher auf das Innere eines realen

²Eine feste Vorgabe der Kraft würde bedeuten, daß auch physikalisches Interesse am Verhalten des Indenters besteht, da sich seine Eindringtiefe in das Substrat erst im Verlauf der Findung des Gleichgewichtszustands einstellt. In der vorliegenden Arbeit wird der Indenter jedoch als starrer Körper nichtatomistischer Natur behandelt (siehe Abschnitt 3.3).

³Die Relaxationszeit der geschwindigkeitskontrollierten Indentation ist in Abschnitt 3.4 diskutiert; sie ist klein gegen die von uns gemessene Relaxationszeit der kraftkontrollierten Indentation.

Kristalls eingehen, so untersuchen wir doch den Einfluss der freien Oberfläche auf die Materialeigenschaften: In Kapitel 5 untersuchen wir den Einfluss der Orientierung der freien Oberfläche und in Kapitel 8 den Einfluss strukturierter Oberflächen auf die Materialeigenschaften.

Zusammenfassung Nanoindentation ist ein prinzipiell einfach zu realisierendes Instrumentarium zur Bestimmung der Härte von Materialien. Im Detail beeinflusst jedoch die Methode der Messung – insbesondere auf der Nanoskala – die extrahierten Materialeigenschaften. Daher ist ein quantitativer Vergleich verschiedener Messungen nicht immer möglich.

2.3 Nanokristalline Messungen

Dieser Abschnitt beschreibt die üblichen Messgrößen auf der nm-Skala. Das Problem ist prinzipiell, daß sich Nanomaterialien teilweise ganz anders verhalten, als es aufgrund der Kontinuumstheorie erwartet würde. Bereits auf der μm -Skala hat sich gezeigt, daß die Härte für kleiner werdende Systeme merklich anwächst (Gane & Bowden, 1968). In den Materialeigenschaften auf der nm-Skala sind Abweichungen um eine Größenordnung keine Ausnahme (Luan & Robbins, 2005). Diese Phänomene gehen auf atomistische Prozesse zurück.

Elastische und plastische Deformation Zunächst bietet sich eine Unterscheidung von elastischer und plastischer Verformung an. Während die elastische Verformung reversibel ist, bilden sich durch eine plastische Deformation permanente Schädigungen an der Kristallstruktur. Das notwendige theoretische Rüstzeug zum Verständnis der elastischen Verformung ist in den folgenden Abschnitten gegeben und die Terminologie der plastischen Verformung wird in den Abschnitten 2.10 und 2.12 eingeführt.

Diese klare Unterteilung ist jedoch in der Realität nicht immer möglich. So ist zum Beispiel bereits die Definition der plastischen Zone – also das Volumen unter dem Indenter, in dem sich Defekte ausgebildet haben – nicht eindeutig. Sowohl die Form der plastischen Zone, als auch die Schranke, bis hin zu welcher der deformierte Kristall als plastifiziert betrachtet werden soll, ist nicht eindeutig definiert (Fischer-Cripps, 2004). Im Allgemeinen lassen sich also die Konzepte der Kontinuumstheorie nicht auf die atomistische Skala übertragen. Auf diese Problematik – insbesondere im Hinblick auf die plastische Deformation – werden wir näher noch in Kapitel 9 eingehen.

Messgrößen Problematisch ist dementsprechend auch die Definition sinnvoller Messgrößen. Denn im Allgemeinen geht, wie bereits zuvor beschrieben, bei den Messungen makroskopischer Materialeigenschaften die Messmethode mit ein. So kommt es, daß zum Beispiel der Widerstand eines Materials gegen eine plastische Deformation, der allgemein auch als *Stärke* eines Materials bezeichnet wird, durch verschiedene Materialeigenschaften beschrieben wird: So gibt es zum Beispiel die Indentationshärte, die Kratzhärte oder die Bruchgrenze. Obwohl offensichtlich alle diese Materialeigenschaften auf den ersten Blick dieselbe Eigenschaft des Materials quantifizieren sollen, so unterscheiden sich diese bei genauerem Hinsehen qualitativ, weil der Prozess der Deformation jeweils ein verschiedener ist. Es handelt sich also bei den Messgrößen, die den Widerstand gegen eine plastische Deformation beschreiben sollen, um zusammengesetzte Größen in dem Sinne, als daß der Deformationsprozess in der Messmethode steckt. Wir halten also fest, daß es bei der Charakterisierung der plastischen Deformation von besonderer Wichtigkeit ist, die Messmethode mit anzugeben. Die Motivation der atomistischen Simulationen ist nun aber, die plastische Deformation unter der Indentation detaillierter zu untersuchen.

Abgrenzung Zur Orientierung geben wir nun die energetischen Größenordnungen der von uns betrachteten Systeme an. Ein Festkörper kann grob unterteilt auf drei verschiedene Arten auf eine auf ihn wirkende Kraft reagieren. Ist die aufgebrachte Energie E klein gegen die instabile Stapelfehlerenergie γ_u (siehe Kapitel 4), so ist die Verschiebung der Teilchen klein gegen die Gitterkonstante a . Die Deformation ist also elastisch und wird durch die Materialeigenschaft der elastischen Steifigkeit charakterisiert. Ist die aufgebrachte Energie zwar größer als die instabile Stapelfehlerenergie γ_u , aber immer noch klein gegen die Kohäsionsenergie E_{coh} , so ist die Verschiebung der Teilchen in der Größenordnung von der Gitterkonstante a . Die Deformation ist also plastisch, denn die Kristallstruktur wird geändert. Im Falle der Indentation tritt die plastische Verformung abrupt auf, nachdem die Eindringtiefe einen kritischen Wert d_{yield} überschritten hat. Der Widerstand gegen die plastische Deformation wird durch die Materialeigenschaft Härte beschrieben. Ist schließlich die aufgebrachte Energie groß gegen die Kohäsionsenergie E_{coh} , so wird die Verschiebung der Teilchen groß gegen die Gitterkonstante a . Das Material wird in seine Einzelteile zerbersten oder bei geringeren Energien lediglich zerreißen; in beiden Fällen jedoch wird die makroskopische Struktur des Festkörpers gestört. Der Widerstand gegen eine solche Deformation wird auch als *ultimate Stärke* bezeichnet.

In den von uns vorgenommenen Messungen liegt die kinetische Energie pro Teilchen im Bereich von⁴ 6 meV und damit sehr klein gegen die instabile Stapelfehlerenergie γ_u . Unsere Systeme werden also dominiert durch die durch den Indenter von außen aufgebrachte Energie. Die Energetik der Teilchen während der plastischen Deformation wird detailliert in Abschnitt 4.6 diskutiert.

Plastischer Abdruck Von zentraler Wichtigkeit ist der plastische Abdruck, der sich nach der Indentation in der Oberfläche befindet. An ihm wird die Kontaktfläche A_c bestimmt und es können Aussagen über die Struktur des Kristalls und die Plastizität im Kristall getätigt werden (siehe Abschnitt 5.6). In Abbildung 2.1 ist ein solcher Abdruck dargestellt. Neben dem eigentlichen Abdruck des Indenters gibt es im Wesentlichen zwei verschiedene Effekte: Einerseits kann Material aufgeworfen werden (*Pile-Up*) und andererseits kann die Oberfläche einsinken (*Sink-In*). Während der Indentation können beide sowohl elastische, als auch plastische Anteile haben; nach der Indentation wird jedoch von einem Gleichgewichtszustand ausgegangen, der nur noch die plastischen Anteile enthält.

Aus der Untersuchung der Schädigung der Oberfläche selbst können Aussagen über die Symmetrie des Kristalls gemacht werden (siehe Abbildung 2.1(b)): Es ergibt sich ein regelmäßiges Bild, das durch die Kristallstruktur bestimmt wird. Denn es wirkt nicht nur die Orientierung der freien Oberfläche selbst auf den plastischen Abdruck, sondern der plastische Abdruck hängt auch direkt mit dem Materialtransport zusammen (Carrasco et al., 2003)⁵. Der Einfluss der Orientierung der freien Oberfläche wird detaillierter in Abschnitt 5.6 diskutiert.

Anhand des Abdrucks ist es weiter möglich, das Experiment mit Simulationen zu vergleichen. Dabei konnten gute Übereinstimmungen gefunden werden (Kearney et al., 2006; Smith & Kenny, 2006; Smith et al., 2003). Weil jedoch auch die Härte direkt mit der Kontaktfläche im Zusammenhang steht, ist es unerlässlich, den plastischen Eindruck im Substrat genau zu verstehen. Abgesehen von der Kontaktfläche ist auch die Definition der Eindringtiefe d nicht eindeutig (siehe Abschnitt B.2), weil sich die Oberfläche unter der Last des Indenters auch elastisch verformt.

⁴Gemessen an (111) Kupfer mit Cu-Mishin-Potential.

⁵Es können zum Beispiel Strukturen auf der Oberfläche in einiger Entfernung zum Kontaktpunkt des Indenters durch Materialtransport entstehen (Christopher et al., 2001b; Smith & Kenny, 2006).

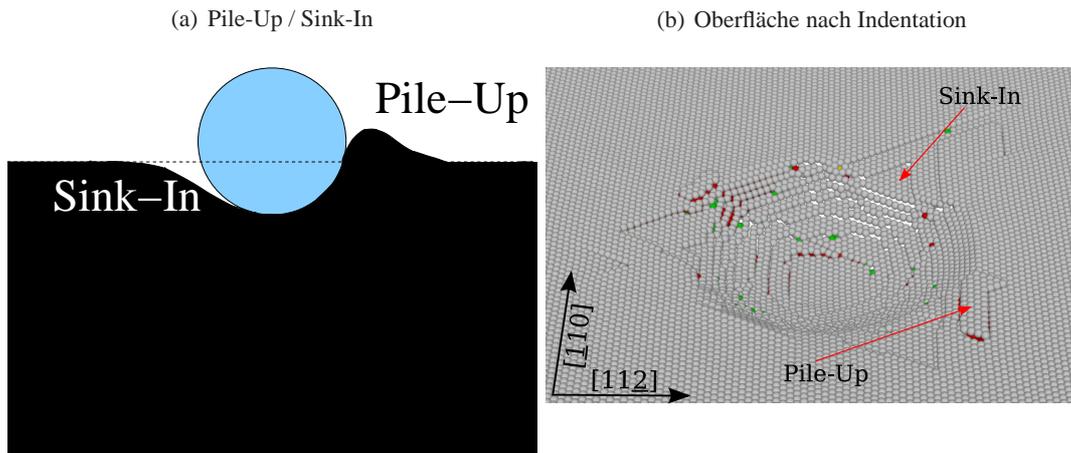


Abbildung 2.1: Oberfläche nach einer Indentation: *Pile-Up* und *Sink-In*.

(a) Schematische Darstellung von *Pile-Up* und *Sink-In*. Die waagerechte Linie deutet den Rand des ungeschädigten Kristalls an.

(b) Ausschnitt der Kristalloberfläche nach der Indentation ($d = 20 \text{ \AA}$) von (111) Kupfer mit Cu-Mishin-Potential und verschiebungskontrollierter Indentation in der Ansicht von schräg oben. Deutlich zu erkennen sind *Pile-Up* und *Sink-In*, die einer für die Orientierung der Kristallstruktur charakteristischen Symmetrie folgen.

2.4 Basiseigenschaften eines Kristalls

In diesem Abschnitt werden die für diese Arbeit wichtigsten Charakteristika eines FCC-Kristalls eingeführt. Weil der theoretische Grundbau in den gängigen Lehrbüchern der Festkörperphysik ausführlich behandelt wird, verzichten wir hier auf eine nähere Beschreibung. An dieser Stelle sei nochmals angemerkt, daß der Fokus der gesamten Arbeit auf FCC-Metallen liegt. Alle Äußerungen beziehen sich daher auf diese Klasse von Kristallen.

Die naheliegendste Eigenschaft eines Kristalls ist jedoch seine Struktur. Unter der Prämisse, daß es sich um einen FCC-Kristall handelt, ist dieser allein durch seine Gitterkonstante a hinreichend charakterisiert.

Kohäsionsenergie Die einfachste Art der plastischen Verformung ist die Entfernung eines Teilchens. Die Energie, die notwendig ist, um ein Teilchen aus einem unendlich ausgedehnten idealen Kristall zu entfernen, ist die Kohäsionsenergie:

$$E_{\text{coh}} := \sum_{i=1; i \neq j}^N \frac{1}{N} \Phi_{ij}(r_{ij}) \quad (2.1)$$

Dabei ist N die Zahl der Teilchen im System und $\Phi_{ij}(r_{ij})$ die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Teilchen i und j unter Vernachlässigung der Mehrkörperterme. Auf die Problematik der Bindungsenergie in Abhängigkeit der Umgebung eines Teilchens wird expliziter in Abschnitt 3.7.3 eingegangen.

Miller'sche Indices Weil in dieser Arbeit exzessiv Gebrauch von den Miller'schen Indices gemacht wird, werden diese hier im direkten Bezug auf unsere Messungen eingeführt. Um die Kristallstruktur

Oberfläche	x	y	z
(111)	$[\bar{1}\bar{1}2]$	$[111]$	$[\bar{1}10]$
(110)	$[001]$	$[110]$	$[\bar{1}10]$
(100)	$[100]$	$[010]$	$[001]$

Tabelle 2.1: Einheitsvektoren für die Oberflächen (100), (110) und (111) im kartesischen Koordinatensystem

etwas spezifischer als allein durch ihre Gitterkonstante zu charakterisieren, muss auch die Orientierung des jeweiligen Kristalls angegeben werden können. Weiter sollen auch Richtungen und Ebenen im Kristall angegeben werden. Dazu ist es notwendig ein Koordinatensystem im Kristall festzulegen. Dieses Koordinatensystem basiert natürlicherweise auf den Gitter-Positionen der Teilchen und ist durch die Miller'schen Indices gegeben (Hull & Bacon, 1992; Voigt, 1928). Wir verwenden die Schreibweise wie in (Hull & Bacon, 1992): $[abc]$ ist ein Richtungsvektor, (abc) ist eine Flächennormale, $\langle abc \rangle$ ist die Menge aller äquivalenten Richtungsvektoren und $\{abc\}$ ist die Menge aller äquivalenten Flächennormalen. Aufgrund der Kristallsymmetrie lassen im FCC-Kristall die Permutation und die Negation der Komponenten in einem der Vektoren die Physik invariant; in diesem Sinne werden diese Ebenen, beziehungsweise Richtungen, als *äquivalent* bezeichnet.

Koordinatensystem Da für die Simulationen kartesische Koordinaten verwendet werden (siehe Kapitel 3), ist das Simulationsvolumen kubisch. Daher müssen die Kristalle so präpariert werden, daß sie einerseits die periodischen Randbedingungen erfüllen können und andererseits die richtige Orientierung haben. Ist dies noch für die (100) Oberfläche direkt ersichtlich, so verhält es sich für die (110) und die (111) Oberfläche komplizierter. Um jedoch die atomistischen Bilder richtig interpretieren zu können, ist es notwendig das verwendete Koordinatensystem zu kennen. Daher ist in Tabelle 2.4 für die drei verwendeten freien Oberflächen angegeben, welche Kristallrichtung die jeweiligen kartesischen Komponenten darstellen.

Weiter ist zur Orientierung in Abbildung 2.2 eine grafische Darstellung der drei freien Oberflächen gegeben. Die grauen Atome sitzen auf den Positionen des FCC-Gitters in der Einheitszelle und die roten Atome kennzeichnen die freien Oberflächen (blau). Mit angegeben sind insbesondere die Richtungsvektoren des kartesischen Koordinatensystems (grün).

Eigenschaften der Kristalloberflächen Da in den folgenden Kapiteln immer wieder verwendet, seien hier einige wichtige Eigenschaften für die freien Oberflächen der verschiedenen Orientierungen angegeben. Der Abstand der zur freien Oberfläche parallel liegenden Monolagen im Kristall lässt sich für die drei Orientierungen berechnen:

$$d_{[111]} = 0.5774a \quad > \quad d_{[100]} = 0.5a \quad > \quad d_{[110]} = 0.3535a \quad (2.2)$$

Weiter nimmt die Dichte der Flächen in der Reihenfolge (111), (110) und (100) ab. Die dichtestgepackten Richtungen sind für die $\{111\}$ -Oberflächen die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen.

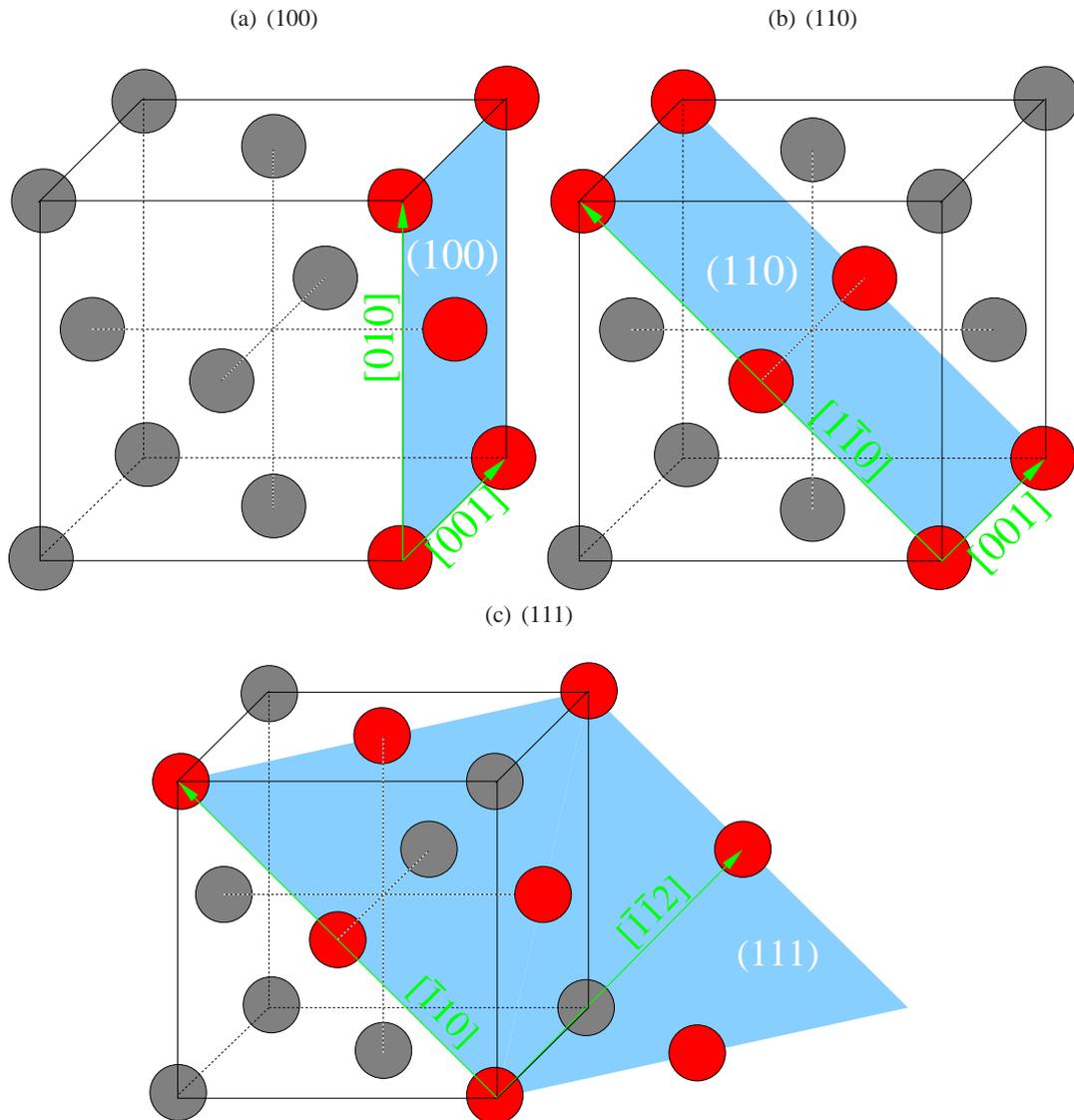


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der freien Oberflächen in der Einheitszelle eines FCC-Kristalls.

Die Kristallebenen der freien Oberflächen sind blau, die in ihr enthaltenen Atome rot und die Atome in der Einheitszelle grau hervorgehoben. In der Ebene sind die Miller'schen Indices für die von uns verwendeten Koordinatensysteme (siehe Tabelle 2.4) grün dargestellt.

2.5 Elastische Deformation

Übersicht Abgesehen von der Entfernung eines einzelnen Teilchens (Kohäsionsenergie) ist die einfachste Art der Verformung die elastische Verformung. Die elastische Verformung ist reversibel: Wird die externe Verspannung entfernt, so bildet sich die Verformung zurück. Für einen Kristall insbesondere und für Festkörper allgemein stellt sich die Frage nach der elastischen (und plastischen) Verformbarkeit. Die elastische Steifigkeit eines Materials ist die Basiseigenschaft schlechthin.

Die Messung der elastischen Steifigkeit geschieht in der Regel mit einem sogenannten Zugexperiment und verläuft nach dem folgenden Muster: Es wird eine externe Verspannung σ an das zu prüfende Material angelegt. Das Material reagiert auf diese Verspannung dann mit einer Verschiebung u . Die elastische Steifigkeit ist dann die Eigenschaft des Materials, welche den Zusammenhang zwischen σ und u vermittelt. Die makroskopischen elastischen Moduli sind das Kompressionsmodul Y , das Schermodul G und die Poissonkontraktion ν . Alle drei dieser Moduli sind im Prinzip direkt durch ein Zugexperiment bestimmbar.

Einschränkungen Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß einfache Zusammenhänge nur dann gelten, falls die Verschiebung klein ist. Insbesondere betrachten wir in der vorliegenden Arbeit nur die elastischen Eigenschaften $\mathcal{O}(2)$ und beschreiben somit theoretisch fundiert nur den linear elastischen Bereich. Wenn also von elastischen Eigenschaften die Rede ist, wollen wir darunter hier die lineare Elastizität verstehen soweit nicht explizit anders vermerkt. Weiter gilt alles im Folgenden notierte zwar allgemein, jedoch hängen die Eigenschaften in der Regel stark von der Kristallstruktur ab.

Auch wenn sich viele Konzepte allgemeiner formulieren lassen, so gehen wir hier von einem idealen defektfreien Kristall aus.

2.6 Hooke'sches Gesetz

Für kleine Verschiebungen existiert ein (eindeutiger) Zusammenhang zwischen σ und u : das sogenannte Hooke'sche Gesetz (Johnson, 2004). Dieser Zusammenhang $\sigma(u)$ ist durch die elastischen Konstanten gegeben (und gilt nur $\mathcal{O}(2)$). Das Hooke'sche Gesetz ist essenziell zur Beschreibung der Physik der elastischen Deformationen. Im folgenden wird es kurz in der Notation von Landau & Lifschitz (1983) angegeben.

In seiner ursprünglichen Formulierung lautete das Gesetz schlicht: *UT TENSIO SIC VIS*⁶ (Hooke, 1678). In seiner skalaren Form wird die Proportionalität durch das Youngsmodul Y vermittelt:

$$p = Yu \quad (2.3)$$

Dabei ist p der äußere Druck (also die Verspannung) und u die Verschiebung. Die Verschiebung ist die Positionsänderung: Sei zunächst der Ort durch \vec{x} gegeben und nach der Deformation durch \vec{x}' , dann ist die Verschiebung gegeben durch:

$$\vec{u} := \vec{x}' - \vec{x} \quad (2.4)$$

In der tensoriellen Notation lautet mit dem σ_{ik} und dem Verschiebungstensor

$$u_{ik} := \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (2.5)$$

⁶Wie der Zug so die Kraft.

dann schließlich das Hooke'sche Gesetz:

$$\sigma_{ik} = \lambda_{iklm} u_{lm} \quad u_{ik} = \lambda'_{iklm} \sigma_{lm} \quad (2.6)$$

Dabei wurde explizit die inverse Form mit angegeben, weil beide Formen ihre Anwendung – je nachdem ob Spannung oder Verschiebung vorgegeben ist – finden⁷.

Dabei sind die Materialkonstanten im Hooke'schen Gesetz für einen FCC-Kristall besonders einfach. Es werden in der *Voigt'sche Notation* (Voigt, 1928) die *elastischen Konstanten* definiert als:

$$c_{11} := \lambda_{1111} \quad c_{12} := \lambda_{1122} \quad c_{44} := \lambda_{1212} \quad (2.7)$$

Analog werden aus der invertierten Form des Hooke'schen Gesetzes die *elastischen Steifigkeiten*⁸ definiert als:

$$s_{11} := \lambda'_{1111} \quad s_{12} := \lambda'_{1122} \quad s_{44} := \lambda'_{1212} \quad (2.8)$$

Allgemein wird λ_{ijkl} als Elastizitätstensor bezeichnet. In ihm – beziehungsweise in den elastischen Konstanten für einen FCC-Kristall – steckt die gesamte Information über die elastischen Eigenschaften eines Materials. Mittels dieser Basisgrößen lassen sich insbesondere alle elastischen Moduli – wie zum Beispiel Y , G und ν – ausdrücken (Nye, 1967; Voigt, 1928). Der Vollständigkeit halber seien hier die Umrechnungen angegeben:

$$\lambda_{1111} = \frac{\lambda'_{1111} + \lambda'_{1122}}{(\lambda'_{1111} - \lambda'_{1122})(\lambda'_{1111} + 2\lambda'_{1122})} \quad (2.9)$$

$$\lambda_{1122} = \frac{-\lambda'_{1122}}{(\lambda'_{1111} - \lambda'_{1122})(\lambda'_{1111} + 2\lambda'_{1122})} \quad (2.10)$$

$$\lambda_{1212} = \frac{1}{\lambda'_{1212}} \quad (2.11)$$

Insbesondere gilt für FCC-Kristalle die Umrechnung:

$$s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{c_{11}^2 + c_{11}c_{12} - 2c_{12}^2} \quad (2.12)$$

$$s_{12} = \frac{c_{12}}{-c_{11}^2 - c_{11}c_{12} + 2c_{12}^2} \quad (2.13)$$

$$s_{44} = \frac{1}{c_{44}} \quad (2.14)$$

Die elastischen Steifigkeiten s_{ij} sind also im Wesentlichen die Inversen der elastischen Konstanten c_{ij} .

Es gibt ausführliche Literatur, die genauer auf die theoretischen Hintergründe und die Zusammenhänge zu den verschiedenen elastischen Moduli eingeht (Hearmon, 1946, 1961; Love, 1907). Da wir in der vorliegenden Arbeit nur Materialien betrachten, die in der kubischen FCC-Struktur auskristallisieren, beschränken wir uns auf diese. Ihr elastisches Verhalten ist allein durch die drei elastischen Konstanten c_{11} , c_{12} , und c_{44} bestimmt (Nye, 1967; Voigt, 1928).

⁷In der Realität werden im Allgemeinen polykristalline Materialien vermessen. Diese Materialien beinhalten verschieden orientierte Körner, über welche gemittelt werden muss. Dazu gibt es im Wesentlichen zwei verschiedene Möglichkeiten (Paufler & Schulze, 1978): Entweder es wird über die Spannung (*Voigt-Mittlung*) oder die Verschiebung (*Reuss-Mittlung*) in den Körnern gemittelt. Für die in der vorliegenden Arbeit betrachteten idealen FCC-Kristalle sind beiden Näherungen gleich.

⁸Auch als *Komplianzen* bezeichnet.

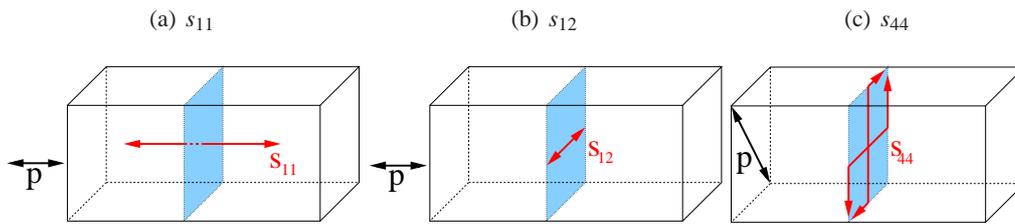


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der elastischen Konstanten als Antwort auf einen äußeren Druck p .

Stabilitätsbedingungen Um zu gewährleisten, daß die Energie einer Verschiebung immer positiv ist (Nye, 1967), muss gefordert werden, daß:

$$c_{44} > 0 \quad c_{11} > |c_{12}| \quad c_{11} + 2c_{12} > 0 \quad (2.15)$$

Für Metalle gilt im Allgemeinen $c_{12} \approx 2c_{44}$.

Anschauliche Bedeutung der elastischen Steifigkeiten Für die elastischen Steifigkeiten s_{ij} lassen sich besonders anschauliche Bedeutungen finden (Paufler & Schulze, 1978; Stüwe, 1974). In Abbildung 2.3 sind diese anschaulichen Bedeutungen visualisiert. Betrachtet man einen uniaxialen externen Druck p in $[100]$ -Richtung, dann ist s_{11} das reine (reziproke) elastische Youngsmodul, s_{12} die Poissonkontraktion, und s_{44} das reine (reziproke) Schermodul.

2.7 Elastische Moduli

Übersicht Anders als in Abbildung 2.3 misst man im Experiment in der Regel nicht die reinen elastischen Steifigkeiten, sondern andere makroskopische Moduli. Im folgenden Abschnitt werden wir die für diese Arbeit wichtigsten Moduli definieren. Die elastischen Moduli hängen von den elastischen Konstanten ab; diese Abhängigkeit beinhaltet jedoch weiter eine Abhängigkeit von der Orientierung des Kristalls über den sogenannten Anisotropiekoeffizienten in Gleichung (2.25). In diesem Abschnitt wird nur die Richtungsabhängigkeit des Youngsmoduls explizit behandelt, während eine ausführliche Darstellung im Anhang (siehe Abschnitt B.3) angegeben ist.

Kompressionsmodul Das Kompressionsmodul B gibt den Widerstand gegen eine homogene elastische Deformation an (Landau & Lifschitz, 1983; Nye, 1967). Es kann thermodynamisch über die Änderung des Drucks p mit dem Volumen V definiert werden:

$$B := -V \frac{\partial p}{\partial V} \quad (2.16)$$

Dabei kann weiter der Druck über die Änderung der Energie E mit dem Volumen V definiert werden: $p = -\frac{\partial E}{\partial V}$ und es lässt sich weiter für $T = 0$ K mit der freien Energie $F = E - ST \equiv E$ thermodynamisch ein Zusammenhang zu den elastischen Konstanten unter Ausnutzung des Hooke'schen Gesetzes (siehe Abschnitt 2.6) herstellen (Nye, 1967; Paufler & Schulze, 1978):

$$B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} \quad (2.17)$$

Dieser Zusammenhang gilt nicht nur für ideale Einkristalle, sondern auch für polykristalline kubische FCC-Kristalle. Mittels elementarer Tensoralgebra lässt sich Gleichung (2.16) umformen in eine Abhängigkeit von der Variation der Gitterkonstante a (Kleinert, 2006; Nye, 1967):

$$B(a) = \frac{a_0^2}{9V(a)} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \quad (2.18)$$

Dabei ist a_0 die Gleichgewichtsgitterkonstante. Dieser Zusammenhang in Gleichung (2.18) wird benutzt, um das Kompressionsmodul eines Systems bei vorgegebenem Potential mittels einer Simulation zu berechnen⁹.

Youngsmodul Wegen seiner Wichtigkeit für die Interpretation der $F_{\text{ind}}(d)$ -Kurven und zur Motivation der Abhängigkeit von der Orientierung der kristallinen Struktur wird das Youngsmodul¹⁰ im folgenden etwas genauer ausformuliert. Skalar wird das Youngsmodul definiert über das Hooke'sche Gesetz:

$$p =: Yu \quad (2.20)$$

Tensoriell lässt sich dann mit dem Spannungstensor $\sigma_{ik} := p\Omega_i\Omega_k$ und dem Verschiebungstensor $u_{ik} := \Omega_i\Omega_k u$ das Youngsmodul unter Verwendung des Hooke'schen Gesetzes definieren:

$$p\Omega_i\Omega_k =: Y\Omega_i\Omega_k\lambda'_{iklm}\sigma_{lm} \quad (2.21)$$

Dabei ist Ω der die Orientierung des Kristalls angegebende Richtungsvektor. Es lässt sich zeigen, daß sich das Youngsmodul dann beschreiben lässt als:

$$Y^{-1}(\Omega) = s_{11} - 2 \left[s_{11} - s_{12} - \frac{s_{44}}{2} \right] \Gamma_{\text{aniso}}(\Omega) \quad (2.22)$$

Dabei steckt die gesamte Richtungsabhängigkeit in dem Term $\Gamma_{\text{aniso}}(\Omega)$. Es lässt sich nämlich das Youngsmodul zerlegen in einen Teil, der mit dem Diagonalterm $\Gamma_{\text{iso}}(\Omega)$ der Richtungsvektoren auftritt:

$$\Gamma_{\text{iso}}(\Omega) := \Omega_1^4 + \Omega_2^4 + \Omega_3^4 \quad (2.23)$$

und einen Anteil, der mit dem Nebendiagonalterm $\Gamma_{\text{aniso}}(\Omega)$ der Richtungsvektoren auftritt:

$$\Gamma_{\text{aniso}}(\Omega) := \Omega_1^2\Omega_2^2 + \Omega_2^2\Omega_3^2 + \Omega_3^2\Omega_1^2 \quad (2.24)$$

Der Diagonalterm $\Gamma_{\text{iso}}(\Omega)$ repräsentiert dabei den richtungsunabhängigen Teil und der Nebendiagonalterm $\Gamma_{\text{aniso}}(\Omega)$ den richtungsabhängigen Teil des Youngsmoduls. Mit der Identität $2\Gamma_{\text{aniso}}(\Omega) = 1 - \Gamma_{\text{iso}}(\Omega)$ lässt sich dann das Resultat in Gleichung (2.22) ableiten.

⁹Mittels Gleichung (2.17) kann das Kompressionsmodul auch direkt aus dem interatomaren Potential Φ berechnet werden; dazu müssen lediglich die elastischen Konstanten c_{ij} des Potentials bekannt sein. Diese können jedoch aus dem interatomaren Potential Φ berechnet werden: Für Systeme mit Zentralkräften können besonders einfache algebraische Zusammenhänge angegeben werden (Daw & Baskes, 1984; Guttman & Rothstein, 1979), weil sich für diese Systeme die Verformung des Kristalls linear auf die Einheitszellen überträgt. Dazu betrachtet man die Änderung der Energie E_{uc} in einer Einheitszelle unter deren Deformation:

$$\frac{\delta E_{\text{uc}}}{V_{\text{uc}}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 3c_{ij}u_iu_j \quad (2.19)$$

Der Vergleich beider Werte für das Kompressionsmodul liefert dann einen Konsistenz-Check für angefitzte Potentiale.

¹⁰Im deutschsprachigen Raum auch einfach als elastisches Modul bezeichnet.

Anisotropiekoeffizient Wie sich direkt aus Gleichung (2.22) ergibt, tritt der richtungsabhängige Teil des Youngsmoduls mit dem Faktor

$$X := \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}} \quad (2.25)$$

auf. Dieser Faktor X wird als *Anisotropiekoeffizient* bezeichnet. Es zeigt sich, daß dieser Faktor die elastische Anisotropie gut charakterisiert, weil die richtungsabhängigen Anteile der makroskopischen elastischen Moduli proportional zu diesem Faktor sind. Das richtungsabhängige Youngsmodul lässt sich damit schreiben als:

$$\frac{1}{Y(\Omega)} = \frac{1}{Y} - \frac{1}{c_{44}}(X - 1)\Gamma_{\text{aniso}}(\Omega) \quad (2.26)$$

Dabei ist der *richtungsunabhängige Teil des Youngsmoduls* definiert als:

$$Y := \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11} + c_{12}} \quad (2.27)$$

Dieser richtungsunabhängige Anteil des Youngsmoduls wird im folgenden auch als *mittleres Youngsmodul* bezeichnet, weil es den über alle Orientierungen gemittelten Anteil darstellt. Ein Material, dessen elastische Konstanten c_{ij} gerade so sind, daß $X = 1$ ist, wird als *zufällig isotropes* Material bezeichnet.

Weitere Details zum Anisotropiekoeffizient finden sich in Turley & Sines (1971) beziehungsweise im Anhang B.3. Eine grafische Darstellung des Einflusses des Anisotropiekoeffizients ist in Abschnitt 5.4 gegeben.

Poissonkontraktion Die Poissonkontraktion ν ist das elastische Modul, das die Querkontraktion zu einem aufgetragenen Druck beschreibt. Die Richtungsabhängigkeit der Poissonkontraktion ist im Anhang B.3 angegeben. Die im Sinne der Abhängigkeit von der Orientierung des Kristalls mittlere Poissonkontraktion für ein isotropes Medium ist:

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(G + 3B)} \quad (2.28)$$

Schermodul Das Schermodul G beschreibt den elastischen Widerstand gegen eine Scherung (Landau & Lifschitz, 1983; Paufler & Schulze, 1978). Wie auch das Youngsmodul so ist auch das Schermodul richtungsabhängig. Die Richtungsabhängigkeit des Schermoduls ist im Anhang B.3 angegeben. Wir bezeichnen wieder den richtungsunabhängigen Teil des Schermoduls als – im Sinne der Abhängigkeit von der Orientierung des Kristalls – *mittleres Schermodul*. Das mittlere Schermodul ist definiert als das arithmetische Mittel von Voigt- und Reuss- Approximation:

$$G = \frac{1}{2} \left(\frac{c_{11} - c_{12} + 3c_{44}}{2(G + 3B)} + \frac{5(c_{11} - c_{12})c_{44}}{4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})} \right) \quad (2.29)$$

Weiter ist das mittlere Schermodul G mit dem mittleren Youngsmodul Y und der mittleren Poissonkontraktion ν verbunden (Andrews, 1978; Paufler & Schulze, 1978) über den Zusammenhang:

$$Y = 2G(\nu + 1) \quad (2.30)$$

2.8 Kraft-Eindringtiefe-Kurven

Übersicht Die sogenannten Kraft-Eindringtiefe-Kurven $F_{\text{ind}}(d)$ sind das zentrale Ergebnis einer Indentationsmessung. Daher diskutieren wir im folgenden Abschnitt eine typische dieser Kurven. Wir beschränken uns hierbei auf die allgemein für alle Systeme geltenden Gemeinsamkeiten. Spezifische Diskussionen einzelner Details finden sich in den folgenden Kapiteln. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, daß die diskutierten Resultate lediglich für FCC-Kristalle gelten.

Kraftverlauf In Abbildung 2.4 ist eine typische $F_{\text{ind}}(d)$ -Kurve dargestellt. Der Nullpunkt des Abstands ist dabei auf den ersten Kontakt des Indenters mit der freien Oberfläche gesetzt. Es wird bis hin zu einer Eindringtiefe von $d \approx 20 \text{ \AA}$ indentiert, dann wird der Indenter wieder aus dem Substrat herausgezogen. Somit ergibt sich, daß die in Abbildung 2.4 dargestellte Kurve keine eindeutige Zuordnung (im mathematischen Sinne) $F_{\text{ind}}(d)$ ist, sondern eine geschlossene Kurve.

Zunächst verformt sich das Substrat monoton und elastisch bis hin zu $d < d_{\text{yield}} \approx 9 \text{ \AA}$. Wie bereits erwähnt ist die elastische Verformung reversibel. Bei der kritischen Eindringtiefe d_{yield} setzt die plastische Verformung ein, was am Lasteinbruch¹¹ in der Kraft erkannt wird. Nach Erreichen der kritischen Eindringtiefe d_{yield} wird die Zuordnung $F_{\text{ind}}(d)$ nicht-invertierbar¹² und daher ist eine Aussage über die Reversibilität der Deformation im plastischen Bereich nicht direkt an $F_{\text{ind}}(d)$ festzumachen (Johnson, 2004). Der Lasteinbruch selbst kann mithilfe von atomistischen Prozessen erklärt werden, die im Detail in den Kapiteln mit den Resultaten beschrieben sind.

Beendet wird der plastische Bereich durch das Herausziehen des Indenters. Der Indenter wird auf dem gleichen Wege wieder entfernt; es stellt sich jedoch bei einem Blick auf Abbildung 2.4 heraus, daß die Kraft beim Herausziehen des Indenters eine andere ist¹³. Der plastische Abdruck bedingt, daß die Relaxation der Kraft lediglich bis hin zu einer Eindringtiefe von $d \approx 9 \text{ \AA}$ stattfindet. Danach hat der Indenter aufgrund des verbliebenen Eindrucks keinen Kontakt mehr zum Substrat. Es verbleibt ein Abdruck im Substrat wie in Abbildung 2.1 dargestellt. In den folgenden Kapiteln wird das Herausziehen nicht betrachtet (siehe Abschnitt C.6).

Plastische Energie Die plastische Energie ist in Abbildung 2.4 mit eingezeichnet. Die grüne Fläche unter der Kurve $F_{\text{ind}}(d)$ markiert eine wichtige Eigenschaft von Metallen: die Hysterese. Die plastische Deformation ist nicht reversibel und es wird durch die Erzeugung von Defekten plastische Energie in das Substrat übertragen. Diese plastische Energie kann über ein Wegintegral aus der Kraft berechnet werden:

$$E_{\text{plast}} := \int_{\mathcal{S}} F_{\text{ind}}(d) dd \quad (2.31)$$

Dabei ist \mathcal{S} der Integrationspfad, welcher der Bewegung des Indenters entspricht.

2.9 Hertz'sches Kontaktmodell

Motivation Wie im letzten Abschnitt beschrieben, ist das zentrale Ergebnis einer Indentationsmessung die Kurve $F_{\text{ind}}(d)$. Ziel ist es nun, Informationen über die elastische Steifigkeit eines Substrats

¹¹Auch *Load-Drop* oder *Dip* genannt.

¹²Auf diesen Punkt werden wir in Kapitel 9 näher eingehen.

¹³Wird jedoch der Indenter bereits im elastischen Bereich wieder herausgezogen, so ist die Kraft in der Tat identisch.

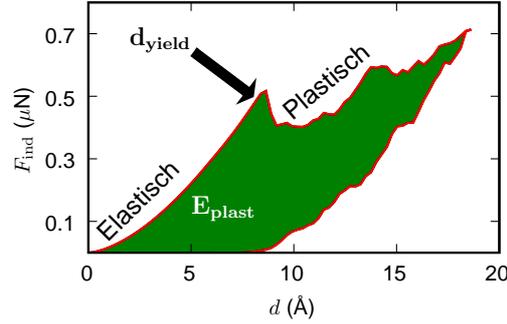


Abbildung 2.4: Verlauf der Kraft-Eindringtiefe Kurve $F_{\text{ind}}(d)$.

Der elastische Bereich wird durch Gleichung (2.32) beschrieben und durch den Lasteinbruch nach Erreichen der kritischen Eindringtiefe d_{yield} beendet. Im plastischen Bereich wächst die plastische Energie E_{plast} nach Gleichung (2.31). Gemessen an (111) Kupfer mit Cu-Voter-Potential und $R_{\text{ind}} = 3$ nm.

aus dieser Kurve zu gewinnen. Dazu wird im folgenden Abschnitt die Hertz'sche Approximation vorgestellt und dann konkret für unsere Problematik beschrieben, wie durch einen Fit die Information über die elastische Steifigkeit extrahiert werden kann.

Hertz'sche Lösung Hertz hat anhand von Beugungsmustern gekrümmter Linsen den Kontakt zweier isotroper sphärischer Körper untersucht (Hertz, 1882). Das Modellsystem ist in Abbildung 2.5 grafisch dargestellt. Es werden zwei Kugeln mit den Radien R_i ($i \in \{1, 2\}$) mit einer Kraft F gegeneinander gepresst. Die beiden Kugeln werden in ihren elastischen Eigenschaften durch die Youngsmoduli Y_i und die Poissonkontraktionen ν_i beschrieben. Die Annahmen für seine Untersuchungen sind, daß die beiden Kugeln isotrop sind und sich im rein elastischen Kontakt miteinander befinden. Hertz hat gefunden, wie sich die Kraft F mit der Kontakttiefe d verändert, falls die maximale Eindringtiefe d_{max} klein gegen die Radien der Kugeln R_i ist. Dies stellt letztlich die Annahme der kleinen Verschiebungen dar und garantiert die Gültigkeit der linearen Elastizität. Es hängt explizit die Kraft mit der Eindringtiefe zusammen über:

$$F(d) = \frac{4}{3} E_r' \sqrt{R'} d^{3/2} \quad (2.32)$$

Dabei ist R' der mittlere Radius

$$R' := \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.33)$$

und E_r' ist das sogenannte mittlere *reduzierte elastische Youngsmodul*:

$$E_r' := E_{r;1} + E_{r;2} \quad E_{r;i} := \frac{Y_i}{1 - \nu_i^2} \quad i \in \{1, 2\} \quad (2.34)$$

Aus Gleichung (2.32) folgt also, daß ein einziger Materialparameter – E_r' – die elastische Verformung beschreibt.

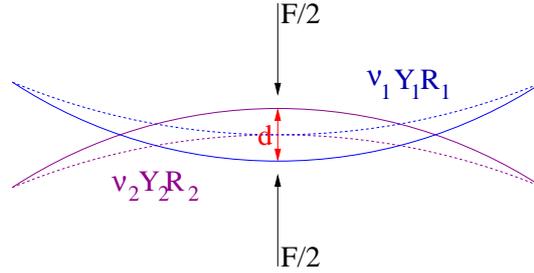


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Hertz'schen Kontaktmodelles.

Zwei Kugeln mit den Radien R_1 , R_2 , den Poissonkontraktionen ν_1 , ν_2 und den Youngsmoduli Y_1 , Y_2 werden mit der Kraft F gegeneinander gedrückt und überlappen sich mit einer Eindringtiefe d .

Fundamentalsatz für die Indentation Die Hertz'sche Lösung reicht jedoch weit über seine ursprüngliche Intention hinaus. Mittels Gleichung (2.32) lässt sich aus F_{ind} Information über die elastischen Eigenschaften eines Materials und der Indentation mit einem sphärischen Indenter extrahieren (Fischer-Cripps, 2004; Johnson, 2004; Landau & Lifschitz, 1983).

Dazu muss jedoch der Indenter eine Voraussetzung erfüllen: Er muss ideal steif sein. Das heißt, er darf sich weder in Normalrichtung ($E_{\text{ind}} \rightarrow \infty$) noch in der lateralen Richtung ($\sigma_{\text{ind}} \rightarrow 0$) deformieren. Weiter muss das Substrat unendlich weit ausgedehnt sein ($R_{\text{sub}} \rightarrow \infty$). Dann geht der mittlere Radius in den Radius des Indenters R_{ind} über ($R' \rightarrow R_{\text{ind}}$) und weiter geht das mittlere reduzierte Youngsmodul E_r' in das reduzierte Youngsmodul des Substrats über ($E_r' \rightarrow E_r$):

$$E_r := \frac{Y}{1 - \nu^2} \quad (2.35)$$

Das heißt also, daß für einen steifen Indenter die elastische Verformung allein durch das reduzierte elastische Modul¹⁴ E_r beschrieben ist. Die Einschränkung sei an dieser Stelle jedoch nochmals betont: Das reduzierte Youngsmodul des Substrats E_r wird nur dann gemessen, wenn der Indenter deutlich steifer ist als das Substrat (Chaudhri, 2000). Für unsere Systeme ist der Indenter hinreichend steif gewählt worden (siehe Abschnitt 3.3).

Fitten In der Regel wird die Kraft-Eindringtiefe-Kurve im elastischen Bereich mittels Gleichung (2.32) an den Parameter E_r gefittet. Da jedoch der Nullpunkt des Kontakts aus den Simulationen nicht akkurat genug bestimmt werden kann, wird zudem weiter durch den Ortsoffset d_0 gefittet.

Mittels eines Fits kann jedoch auch die funktionale Form des elastischen Bereichs überprüft werden. Dazu wird auch der Exponent b als Fitparameter verwendet:

$$F_{\text{ind}}(d) = a(d - d_0)^b \quad (2.36)$$

Der so gewonnene Exponent bewegt sich in der Regel im Bereich von $b \approx 1.5 \pm 0.2$ je nach verwendetem Potential und je nach Orientierung des Substrats¹⁵.

Obwohl die Hertz'sche Approximation eigentlich nur im linear elastischen Bereich gilt, wird in der Regel bis hin zur kritischen Eindringtiefe gefittet, weil der Fitarm des linear elastischen Bereichs kleiner und damit numerisch ungenauer ist.

¹⁴Es wird auch als Indentationsmodul bezeichnet (Fischer-Cripps, 2004).

¹⁵Andere Exponenten können durch die Kontinuumstheorie für andere Indenterformen motiviert sein (Fischer-Cripps, 2004).

Grenzen Zunächst stellt sich die Frage, ob die Verwendung einer Kontinuumsmechanischen Lösung auf der atomistischen Skala überhaupt zulässig ist. Zu dieser Frage wurde kürzlich gefunden (Luan & Robbins, 2005), daß die atomistischen Effekte im Inneren des Materials wenig Einfluss auf die Lösungen der Kontinuumsmechanik haben. Hingegen haben atomistische Effekte an der Oberfläche einen deutlich stärkeren Einfluss auf die elastische Deformation. Dies kann von uns bestätigt werden: Für strukturierte Oberflächen haben wir gefunden, daß es eine deutliche Abhängigkeit der elastischen und insbesondere der plastischen Verformung gibt (siehe Kapitel 8).

Die Hertz'sche Lösung gilt nur für isotrope Körper. (FCC)-Nanokristalline Materialien erfüllen diese Bedingung aufgrund ihrer Gitterstruktur nicht (Johnson, 2004; Willis, 1966). Dennoch lässt sich die Lösung in Gleichung (2.32) für elastisch anisotrope Materialien erweitern (siehe Kapitel 5).

2.10 Härte

Übersicht Der Begriff der Härte wurde zwar erstmals von Hertz klar definiert (Hertz, 1882), jedoch gibt es bis heute keine eindeutige Definition der Härte, weil sie implizit plastische Verformung und damit atomistische Prozesse beinhaltet. Die atomistische plastische Verformung hängt jedoch von der jeweiligen Art der Verformung – Indentieren oder Kratzen – ab, die jeweils selbst von den verwendeten Werkzeugen abhängt (Fischer-Cripps, 2007). Diese atomistischen Prozesse beeinflussen implizit Materialeigenschaften wie die Brüchigkeit.

Nach der Definition von Hertz ist die Härte derjenige mittlere Druck, welcher notwendig ist, um mit einem sphärischen Indenter einen permanenten Abdruck im Material zu hinterlassen.

Ganz allgemein ist die Härte der Widerstand eines Materials gegen eine permanente plastische Verformung. Wann immer jedoch im Folgenden von der Härte die Rede ist, so meinen wir damit die Indentationshärte.

Kontaktdruck Zunächst folgen wir der Hertz'schen Definition der Härte (Hertz, 1882; Johnson, 2004) und definieren den Kontaktdruck als Normalkraft pro projizierter Kontaktfläche A_c zwischen Indenter und Substrat:

$$p_c(d) := \frac{F_{\text{ind}}(d)}{A_c(d)} \quad (2.37)$$

Der so definierte Kontaktdruck stellt zunächst den Widerstand gegen eine elastische Verformung dar. Mit der Hertz'schen Lösung (Gleichung (2.32)) ergibt sich dann im elastischen Bereich:

$$p_c^{\text{Hertz}}(d) = \frac{4}{3\pi} E_r \sqrt{\frac{d}{R_{\text{ind}}}} \quad (2.38)$$

Definition In der vorliegenden Arbeit betrachten wir nur die Indentationshärte als einfachste Basismessgröße im Bereich der Plastizität. Der Kontaktdruck aus Gleichung (2.37) ist im plastischen Bereich ein Maß für die Härte:

$$H(d) := \left. \frac{F_{\text{ind}}(d)}{A_c(d)} \right|_{d > d_{\text{yield}}} \quad (2.39)$$

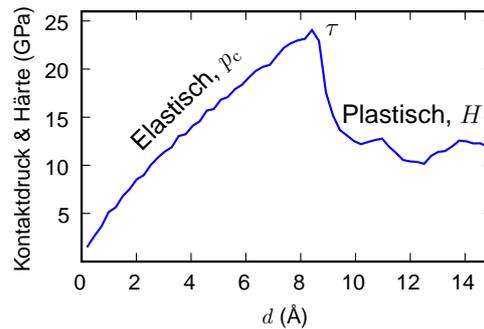


Abbildung 2.6: Verlauf des Kontaktdruckes $p_c(d)$.

Im elastischen Bereich wächst p_c bis hin zur gemessenen theoretischen Festigkeit τ und im plastischen Bereich ist $p_c = H$ ein Maß für die Härte. Gemessen an (111) Kupfer mit Cu-Mishin-Potential.

Verlauf In Abbildung 2.6 ist der Verlauf des Kontaktdrucks $p_c(d)$ grafisch dargestellt. Wie die Kraft F_{ind} in Abbildung 2.4, so ist auch der Kontaktdruck durch einen elastischen und einen plastischen Bereich gekennzeichnet. Im elastischen Bereich wächst der Kontaktdruck bis hin zur gemessenen theoretischen Festigkeit τ bei der kritischen Eindringtiefe d_{yield} an. Dieses Maximum entspricht der kritischen Spannung σ_{cr} .

Nachdem die kritische Eindringtiefe d_{yield} überschritten wurde, ist analog zur Kraft in Abbildung 2.4 ein Lasteinbruch erkennbar. Der Lasteinbruch entspricht dem Nachgeben des Materials unter der plastischen Verformung. Die Erzeugung der Versetzungen führt zu einer Aufweichung des Materials. Im plastischen Bereich geht der Kontaktdruck in die Sättigung und wird ein Maß für die Härte H nach Gleichung (2.39). Die Fluktuationen im plastischen Bereich sind analog zu denen in der Kraft $F_{\text{ind}}(d)$ und rühren von der atomistischen Natur des Indentationsprozesses her. Die Erzeugung und Wechselwirkung von Versetzungen kann mit den Fluktuationen korreliert werden – siehe die folgenden Kapitel der Resultate.

Work-Hardening Allgemein bezeichnet *Work-Hardening*¹⁶ den Effekt, daß unter einer von außen angelegten Verspannung die Härte eines Materials erhöht wird. Insbesondere ändert sich also die Härte $H(d)$ mit der Eindringtiefe d . Je nach Längenskala treten hierbei verschiedene Effekte in den Vordergrund, von denen wir im Folgenden einige angeben.

Einerseits können Parameter des untersuchten Systems unbekannt sein. Im Experiment (Fischer-Cripps, 2004) können zum Beispiel die Proben mit einer dünnen Oxidschicht überzogen sein, oder die Proben können unter einer anfänglichen Spannung stehen, was für geringe Eindringtiefen die Härte ändert. Weiter kann durch Reibung zwischen Indenter und Substrat der sogenannte *Indentation-Size-Effekt* auftreten. Auch Fehler bei der Bestimmung der Kontaktfläche können einen deutlichen Einfluss auf die Härte nehmen. Übliche Größenordnungen einer Änderung der Härte mit der Eindringtiefe im Experiment ist die Nanometerskala (Doerner & Nix, 1986)¹⁷. Es können jedoch auch echte Eigenschaften des Materials zu einer Änderung der Härte führen, die weiter unten diskutiert werden.

Die Anwesenheit von Versetzungen im Substrat führt zu einer Verhärtung des Materials (Buehler et al., 2005), denn ist eine gewisse Defektdichte überschritten, so können sich die Defekte nicht mehr frei bewegen und sie reagieren miteinander. Diese Reaktionen sind äußerst komplex und können nur in

¹⁶Im deutschsprachigen Raum auch als *Kaltverformung* bezeichnet.

¹⁷In diesem Experiment nimmt die Härte mit der Eindringtiefe ab.

hinreichend großen Simulationsvolumina beschrieben werden. Durch die festsitzenden Versetzungen – insbesondere unterhalb der Oberfläche – kann sich die durch den Indenter erzeugte Spannung nicht mehr frei im Kristall ausbreiten und es ergibt sich eine Verhärtung des Materials. Zentraler Begriff bei diesem Effekt sind die *geometrisch notwendigen* Versetzungen (Durst et al., 2005), die erzeugt werden müssen, um einen plastischen Abdruck in der freien Oberfläche entstehen zu lassen. Dieser Effekt spielt auch auf den von uns simulierten Längenskalen eine Rolle. Wenn wir also in der vorliegenden Arbeit von *Work-Hardening* schreiben, so beziehen wir uns auf den in diesem Paragraphen beschriebenen Effekt.

Obwohl wir Körner und Korngrenzen in der vorliegenden Arbeit nicht untersuchen, geben wir der Vollständigkeit halber hier auch einen weiteren, zentralen Effekt an, der auf die Wechselwirkung von und mit Korngrenzen zurückzuführen ist (Fischer-Cripps, 2007). Versetzungen reagieren mit Korngrenzen, indem sie zum Beispiel von diesen festgehalten werden oder diese durchdringen und sich in das benachbarte Korn fortsetzen. Offensichtlich spielt dabei die Geometrie der Körner eine entscheidende Rolle. In jedem Falle jedoch kostet es eine Versetzung in der Regel mehr Energie, sich in ein benachbartes Korn fortzusetzen als in einem Korn zu verbleiben. Mit abnehmender Korngröße nimmt daher die Härte zunächst zu (*Hall-Petch-Effekt*). Unterhalb einer kritischen Korngröße im Nanometer-Bereich nimmt die Härte jedoch mit abnehmender Korngröße wieder ab (*inverser Hall-Petch-Effekt*), weil die Körner sich zum Beispiel selbst bewegen und gegeneinander abgleiten. Die exakten ursächlichen Mechanismen dieses Effekts sind Gegenstand der aktuellen wissenschaftlichen Diskussion (Feichtinger et al., 2003; Hasnaoui et al., 2004; Ma & Yang, 2003). Dieser Effekt spielt auf der μm -Skala eine Rolle und ist damit in unseren Simulationen nicht zugänglich.

Alternative Definition Es sei angemerkt, daß die Härte alternativ zur Definition über den Kontakt-
druck p_c in Gleichung (2.39) auch über die plastische Energie E_{plastic} definiert werden kann (Fischer-Cripps, 2004):

$$H_{\text{plastic}} := \frac{E_{\text{plastic}}}{V_{\text{plast}}} \quad (2.40)$$

Dabei ist V_{plast} das Volumen der plastischen Zone. Die Motivation dieser Definition ist, daß die Härte ein Maß für die Aktivierungsenergie der Plastizität pro Volumen ist. Im Gegensatz dazu ist die Motivation von Gleichung (2.39) der notwendige Kontakt-
druck, um Plastizität zu erzeugen. Die Definition nach Gleichung (2.40) wird in unseren Simulationen jedoch nicht verwendet, weil zwar die plastische Energie leicht zu messen, jedoch umso unklarer eine eindeutige Definition des plastischen Volumens – dessen Detektion außerdem auch rechenaufwändiger wäre – ist.

2.11 Theoretische Festigkeit

Der Diskussion der theoretischen Festigkeit τ_{th} widmen wir hier einen kurzen Abschnitt. Die Härte eines idealen defektfreien Kristalls ist die theoretische Festigkeit τ_{th} .

Klassisch Frenkel hat gezeigt (Frenkel, 1926; Hull & Bacon, 1992; Kelly & MacMillan, 1986), daß die theoretische Festigkeit proportional zum Schermodul G ist. Die theoretische Festigkeit soll die Scherspannung darstellen, die notwendig ist um Gleiten im idealen Kristall zu ermöglichen. Seine Überlegung fußt auf der Verschiebung eines idealen, unendlich ausgedehnten Kristalls und ergibt für

kleine Verschiebungen:

$$\tau_{\text{th}} = \frac{b}{a} \frac{G}{2\pi} \quad (2.41)$$

Dabei ist a der atomare Abstand zweier Teilchen senkrecht zur vorgegebenen Verschiebung und b der atomare Abstand zweier Teilchen gemessen in der Ausgangskonfiguration. In einem FCC-Kristall lässt sich dies umformen zu¹⁸:

$$\tau_{\text{th}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{2\pi} G \quad (2.42)$$

Wir fassen zusammen, daß die theoretische Festigkeit τ_{th} die maximale Scherspannung darstellt, die ein idealer defektfreier Festkörper vertragen kann ohne zu plastifizieren.

Quantenmechanisch Obwohl die Berechnung der theoretischen Festigkeit auf der Annahme der Gültigkeit der klassischen Mechanik auf der atomaren Skala beruht, so konnte kürzlich die Gültigkeit von Gleichung (2.41) sowohl in funktionaler Form als auch quantitativ bestätigt werden (Krenn et al., 2002; Ogata et al., 2002, 2004; Roundy et al., 1999). Dies wurde dort insbesondere für Kupfer gezeigt. Es ergibt sich dann für den Vorfaktor aus Gleichung (2.42):

$$\frac{1}{\sqrt{2}2\pi} = 0.11 \xrightarrow{\text{qm}} 0.085 \quad (2.43)$$

Die Abweichung der klassischen Berechnung von der quantenmechanischen ist also mit 33% recht gering. Dies wird detaillierter in Abschnitt 7.6 diskutiert.

2.12 Kristalldefekte

Wie es bereits mehrfach Erwähnung fand, spielen die atomistischen Prozesse im plastischen Bereich bei der Nanoindentation eine entscheidende Rolle. Diese Prozesse sind in der Regel gekennzeichnet durch Defekte im Kristallgitter. In diesem Abschnitt wird daher eine kurze Einführung in die Defekte eines idealen Einkristalls gegeben. Es werden kurz die wesentlichen Begriffe wie Eckenversetzung, Schraubenversetzung, Stapelfehler und Burgers-Vektor eingeführt.

Defekte im idealen Kristall Gehen wir zunächst von einer idealen kristallinen FCC-Struktur aus. Wird dieser Kristall deformiert, sodass er sich plastisch und permanent verformt, so ergibt sich die Existenz von Defekten zwangsläufig, denn während in der elastischen Verformung die Gitterstruktur erhalten bleiben kann, muss bei einer permanenten plastischen Deformation die Gitterstruktur gestört werden. Die plastische Deformation bedingt also die Erzeugung von Defekten, bei der die Ordnung des Gitters in einen ungeordneteren Zustand umgewandelt und in diesem Sinne die Entropie erhöht wird.

Für die makroskopische Verformung eines realen Kristalls im Allgemeinen jedoch gibt es zwei mögliche Mechanismen auf der atomistischen Skala: Die Verformung kann einerseits durch Abgleiten von Korngrenzen und andererseits durch Austausch von Versetzungen zwischen den Korngrenzen geschehen. Welcher der beiden Mechanismen unter welchen Bedingungen der dominante ist, ist Gegenstand der aktuellen wissenschaftlichen Debatte (Swygenhoven et al., 2004).

¹⁸Dabei trägt der Faktor $\sqrt{2}$ in Gleichung (2.42) der Tatsache Rechnung, daß der Abstand der Gleitebenen um diesen Faktor größer ist, als der partielle Burgers-Vektor (Kelly & MacMillan, 1986).

Existenz von Versetzungen Die Erkenntnis, daß Versetzungen in Metallen wesentlich deren Eigenschaften bestimmen, ist vielleicht die für die Materialwissenschaft wichtigste Entdeckung des letzten Jahrhunderts (Bacon, 2008). Zunächst wurden Versetzungen postuliert, weil die theoretisch vorhergesagte Festigkeit τ_{th} nach Gleichung (2.41) deutlich größer ist, als die experimentell aus der kritischen projizierten Scherspannung (Gleichung (2.44)) bestimmte Festigkeit von Metallen $\tau_{th} \sim 10^{-4} \dots 10^{-8} \sigma_{CRSS}$ (Hull & Bacon, 1992).

So wurde zunächst das Konzept der Versetzungen unter der Annahme postuliert, daß ein Kristall durch die Erzeugung von Versetzungen geschwächt wird. Dies beruht auf der Beobachtung, daß eine Deformation nicht durch die Verschiebung kompletter Kristallebenen geschieht, sondern durch Gleiten einzelner planarer Defekte (siehe Abschnitt 2.14). Eine explizite Beobachtung (der Dynamik) von Defekten im Experiment ist erst kürzlich gelungen (Robertson et al., 2008).

BCC-Struktur Obwohl Wolfram mit $X = 1$ *zufällig isotrop* ist, so wird es in dieser Arbeit im Hinblick auf seine Defekte nicht untersucht (siehe Kapitel 5), denn es liegt in der BCC-Struktur vor. BCC-Kristalle sind in ihrer Plastizität wesentlich komplexer (Vitek, 1968, 1974), als FCC-Kristalle. Das liegt einerseits daran, daß die Stapelfehlerenergie (siehe Abschnitt 2.13) von Materialien dieser Struktur prinzipiell wesentlich größer ist. Dadurch ist eine Erzeugung von Stapelfehlern im BCC-Kristall energetisch sehr ungünstig. Andererseits liegen die dichtestgepackten Richtungen in einem sehr spitzen Winkel zueinander. Somit kann ein einmal erzeugter Defekt leicht seine Gleitrichtung wechseln und es kommt zu erratischen Bewegungen der partiellen Versetzungen. In dieser Arbeit werden wir daher den Fokus auf die FCC-Kristalle legen und die Plastizität der BCC-Kristalle nicht weiter betrachten.

Experimentelle Beobachtung In diesem Paragraph wird kurz referiert, wie Defekte mittels experimenteller Techniken beobachtet werden können. Ein guter Überblick findet sich zum Beispiel in Hull & Bacon (1992).

Seit den Entdeckungen von Laue ist die naheliegendste Möglichkeit der Untersuchung kristalliner Strukturen der Beschuss mit Energie; dies kann sowohl Beschuss durch elektromagnetische Wellen als auch durch Teilchen bedeuten. Aus der Streuung oder Reflexion am Kristall können dann Rückschlüsse auf die Struktur gezogen werden. Mittels dieser Technik ist es auch möglich, Beobachtungen im Inneren des Kristalls – und nicht nur an der Oberfläche – zu tätigen (Schall et al., 2006).

Eine andere Möglichkeit ist das Ausnutzen der chemischen Reaktivität verschieden orientierter Körner und ihrer Korngrenzen an der freien Oberfläche durch Ätzen. So können die Strukturen höhenaufgelöst hervorgehoben werden. Direkt verwandt zur Nanoindentation – beziehungsweise zum Nanokratzen – ist die Messung der Kontaktkraft mittels eines *Atomic-Force*-Mikroskops. Nachteil dieser beiden Methoden ist jedoch, daß lediglich die Oberfläche, nicht aber das Innere des Kristalls, untersucht werden kann. Im Experiment können so Änderungen der Oberfläche, Symmetrieebenen der Körner oder Materialtransport beobachtet werden.

Obwohl es kürzlich möglich geworden ist, die Dynamik von Versetzungen in situ zu beobachten (Schall et al., 2006), ist eine exakte Beobachtung der Reaktion von Versetzungen miteinander bisher nicht möglich.

Dies ist eine gute Motivation für die atomistischen Simulationen von Defekten. Im Zusammenspiel mit den Experimenten konnte mit ihrer Hilfe in den letzten Jahren ein besseres Verständnis der plastischen Deformationen gewonnen werden.

2.13 Welche Defekte gibt es?

Ganz allgemein stellt jede Abweichung von der idealen Gitterstruktur eines Kristalls einen Defekt dar. So unterschiedlich die Defekte sind, so unterschiedlich sind auch die Gründe für deren Entstehung und ihr Einfluss auf die Materialeigenschaften. Beschränken wir uns nun auf monodisperse Kristalle und schließen damit Verunreinigungen durch andere Materialien aus. Im Folgenden sind lediglich die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit relevanten Defekte vorgestellt; umfassende Darstellungen finden sich in der Literatur (Hull & Bacon, 1992; Phillips, 2001).

Punkt-Defekte Der einfachste Defekt ist der Punkt-Defekt: Entweder ein Teilchen fehlt der idealen Gitterstruktur (*Vakanz*) oder es ist ein Teilchen zu viel in der Struktur (*Interstitial*). Diese Punkt-Defekte entstehen in der Regel bei hohen Energien, das heißt durch Prozesse wie Verdampfen oder Zerbersten. Weil aber die von uns simulierten Prozesse bei deutlich niedrigeren Energien stattfinden, treten diese Defekte bei uns nicht auf.

Flächen- & Liniendefekte In den von uns beschriebenen Prozessen ist vielmehr das Abgleiten von Kristallebenen unter der plastischen Deformation von Interesse. Dabei werden offensichtlich nicht einzelne Teilchen verschoben, sondern ganze Kristallebenen. Die Defekte¹⁹ in unseren Systemen sind also planar und werden gekennzeichnet durch abgeglittene Ebenen (Stapelfehler), die von Linienversetzungen (*partiellen Versetzungen*²⁰) umgeben sind. In den von uns simulierten Systemen tritt insbesondere keine Zwillingsbildung – wie zum Beispiel in Swygenhoven et al. (2004) beschrieben – auf.

Temperatur Ohne in dieser Arbeit näher auf den Einfluss der Temperatur einzugehen, kann ihr Einfluss auf die Defekte grob über die Energie beschrieben werden, denn aus thermodynamischer Sicht konkurriert die Temperatur mit der Energie über einen Faktor $e^{-E/k_B T}$. Dies beeinflusst sowohl die Erzeugung, als auch die Stabilität der einmal entstandenen Defekte. Insbesondere werden mit steigender Temperatur die Defekte mobiler (Gottstein, 1998). Im Vergleich zu $T = 0$ K sinkt bei Raumtemperatur die kritische Spannung σ_{cr} um knapp 40 % ab (Tschopp & McDowell, 2008).

Die Eckenversetzung In Abbildung 2.7 (Creutz, 2007) ist das Prinzip einer Eckenversetzung an einem Kaktus veranschaulicht²¹. Der Kaktus kann als Querschnitt durch ein Gitter betrachtet werden. Auf seinen Riefen sind an diskreten Punkten Stacheln; diese entsprechen den Teilchen auf Gitterpositionen. Offensichtlich ist eine zusätzliche halbe Ebene von oben eingeschoben worden. Am Ende dieser eingeschobenen Ebene befindet sich der Übergang zum idealen ungestörten Gitter. Auch weit oberhalb der eingeschobenen Ebene sieht das Gitter wieder wie im idealen Fall aus. Lediglich an der Stelle, an welcher die eingeschobene Ebene endet, gibt es eine Deformation der benachbarten Kristallebenen. Für die Eckenversetzung ist die eingeschobene Halbebene gleichzeitig die *Trennebene*. Diese so eingeschobene Halbebene wird daher auch als Eckenversetzung bezeichnet. Durch die eingeschobene Halbebene kann sich je nach Kristallstruktur die Stapelfolge der Teilchen ändern. Dann spricht man von einem Stapelfehler.

¹⁹Auch als *Versetzungen* bezeichnet.

²⁰Auch als *Partialversetzungen* oder *Shockley-Partials* bezeichnet.

²¹Gitterartige Strukturen lassen sich vielfältig in der Natur beobachten.

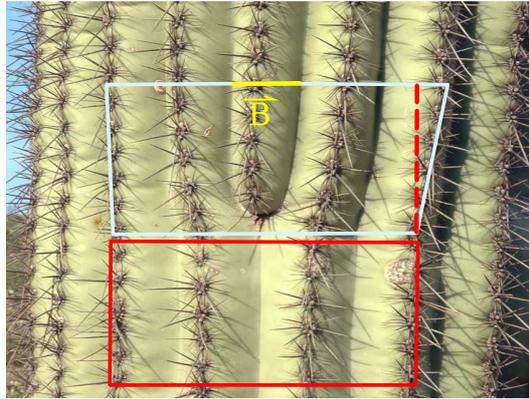


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung einer *Eckenversetzung* und des *Burgers-Vektor* . Der Burgers-Vektor \vec{B} (gelb) ist der Differenzvektor eines Umlaufs im idealen Kristall (rot) und desselben im gestörten Kristall (weiß). Es ist für eine Eckenversetzung $\vec{B} \perp$ Trennebene.

Burgers-Vektor Gesucht ist nun eine Möglichkeit eine Versetzung zu charakterisieren. Dazu definiert man einen sogenannten *Burgers-Umlauf* als eine geschlossene Kurve entlang der Gitterpositionen in dem idealen ungestörten Kristall. Ein solcher Burgers-Umlauf ist für eine Eckenversetzung in Abbildung 2.7 durch die rote Kurve dargestellt. Wird nun dieselbe geschlossene Kurve durch die Gitterpunkte des Kristalls um die Versetzung herumgelegt, so ist diese Kurve nicht mehr geschlossen. Dies ist in Abbildung 2.7 durch die weiße Kurve gekennzeichnet. Um den Umlauf um die Versetzung herum zu schließen, ist ein Differenzvektor \vec{B} – der sogenannte *Burgers-Vektor* – notwendig.

Im Falle der Eckenversetzung ist der Burgers-Vektor senkrecht zur eingeschobenen Halbebene.

Schraubenversetzung Neben der Eckenversetzung gibt es eine weitere zentral wichtige Klasse von Versetzungen: die Schraubenversetzung. Eine solche Schraubenversetzung ist in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt. Um eine Schraubenversetzung zu erzeugen, wird eine Kristallebene parallel zur Trennebene verschoben. Dadurch sinkt eine komplette Halbebene ein²². Wie in Abbildung 2.8 am Burgers-Umlauf zu erkennen, kann dieser nur durch einen Burgers-Vektor geschlossen werden, der parallel zur Trennebene ist.

Basisdarstellung Wir halten also fest, daß es zwei verschiedene Klassen von Versetzungen gibt: die Eckenversetzung mit \vec{B} senkrecht zur Trennebene und die Schraubenversetzung mit \vec{B} parallel zur Trennebene. In der Realität treten die beiden Extrema jedoch selten auf; meist haben Linienversetzungen sowohl Schrauben- als auch Eckenversetzungsanteile. Alle Linienversetzungen lassen sich jedoch zerlegen in Anteile von Schrauben- und Eckenversetzung. Damit charakterisiert der Burgers-Vektor \vec{B} die Versetzungen eindeutig und vermittelt so eine Basisdarstellung.

Stapelfehler Wird in einem idealen FCC-Kristall eine Halbebene eingeschoben, wie dies zum Beispiel für die Eckenversetzung in Abbildung 2.7 der Fall ist, so ändert sich die Reihenfolge der Stapelung der Teilchen. In Abbildung 2.9 ist dies schematisch dargestellt: Es ist die Sicht auf eine $\langle 111 \rangle$ -Ebene dargestellt. Während im FCC-Kristall die Reihenfolge der einzelnen Monolagen ABCABC ist,

²²Eine atomistische Ansicht einer Schraubenversetzung ist zum Beispiel in Abbildung 4.4(b) anhand einer Oberfläche während der Indentation dargestellt.

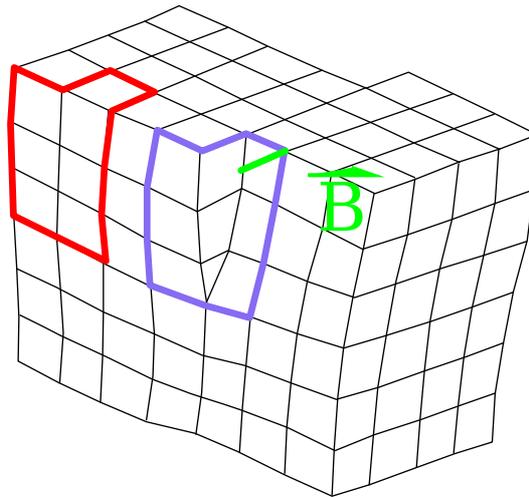


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung einer *Schraubenversetzung*. Der Burgers-Umlauf im Kristall ist rot markiert und der Burgers-Vektor \vec{B} ist grün. Es ist für eine Schraubenversetzung $\vec{B} \parallel$ Trennebene.

so ändert sich diese durch das Verschieben einer Monolage in $[112]$ -Richtung in ABCABABC. Betrachtet man die Umgebung der eingeschobenen Ebene, so befindet sich diese in einer HCP-Struktur²³. In diesem Sinne hat sich ein Stapelfehler gebildet. Je nachdem, ob eine Halbebene eingeschoben oder entfernt wurde, spricht man von *extrinsischen* oder von *intrinsischen* Stapelfehlern.

2.14 Dynamik der Defekte

Die Defekte sind jedoch nicht statisch, sondern können sich auch bewegen. In diesem Abschnitt werden die zwei wichtigsten Mechanismen der Bewegung von Defekten beschrieben: Das Gleiten und das Klettern. In Abbildung 2.10 findet sich eine schematische Darstellung dieser beiden Mechanismen. In einem idealen Kristall ist dabei eine Halbebene (in braun) eingeschoben worden. Die Ecke der durch die Halbebene entstandenen Versetzung entspricht einer sogenannten Partialversetzung (in grau).

Gleiten Das sogenannte Gleiten ist in Abbildung 2.10(a) dargestellt. Senkrecht zur Trennebene bewegt sich die eingeschobene Halbebene im Kristall, indem lediglich der Abstand zwischen dem Teilchen in der Umgebung der Partialversetzung geändert wird. Dies ist durch die rote Linie in Abbildung 2.10(a) angedeutet. Es handelt sich beim Gleiten um eine konservative Bewegung, weil die Zahl der Teilchen im Defekt konstant bleibt. Eine Gleitbewegung wird charakterisiert durch die Angabe der Gleitebene und der Gleitrichtung. Das Gleiten findet in der Regel in den dichtestgepackten $\langle 111 \rangle$ -Ebenen in die dichtestgepackten $[110]$ -Richtungen statt. Insbesondere findet die Bewegung des Gleitens in Richtung des Burgers-Vektors \vec{B} statt und der Betrag der Verschiebung ist immer $\Delta r = |\vec{B}|$.

²³In einem Kristall ist die Wechselwirkung aufgrund des Abstands in den dichtestgepackten Ebenen – also den $\langle 111 \rangle$ -Ebenen – am stärksten. Daher werden in der Regel nur diese Ebenen gegeneinander abgleiten. Die $\langle 111 \rangle$ -Ebenen lassen sich auf zwei Arten stapeln: FCC und HCP. Daher wird ein Stapelfehler in unseren Systemen immer die Struktur, wie sie in Abbildung 2.9 beschrieben ist, haben.

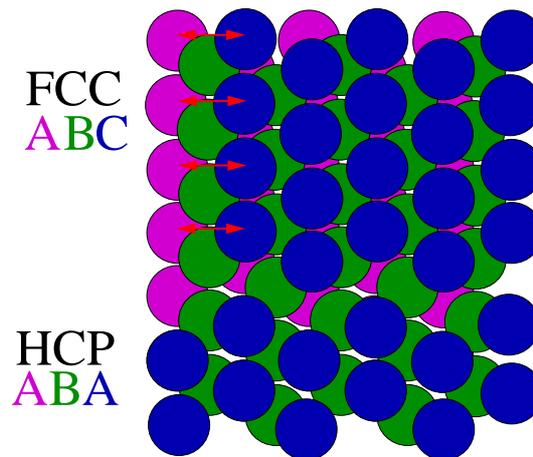


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung eines *Stapelfehlers* und des Abgleitens FCC \leftrightarrow HCP. Ansicht auf die (111) Ebene in FCC (oben) und HCP (unten). Durch Verschiebung der C-Ebene entlang des roten Pfeils ändert sich die Stapelfolge der (111) Ebenen ABC \leftrightarrow ABA.

Eine besondere Form des Gleitens ist das Quergleiten (siehe Kapitel 4), bei dem sich während der Bewegung das Gleitsystem ändert. Dieser Mechanismus ist zwar ebenfalls konservativ in dem Sinne, als daß keine Änderung der Defektgröße geschieht; dennoch sorgt er für irreversiblen (siehe Kapitel 9) Materialtransport während der plastischen Deformation.

Klettern Der andere elementare Mechanismus ist in Abbildung 2.10(b) schematisch dargestellt. Es handelt sich um das sogenannte Klettern. Die Aktivierung dieses Mechanismus erfolgt entweder durch eine extern angelegte Spannung oder durch Temperatur im Zusammenspiel mit der Existenz von Punkt-Defekten. Es handelt sich um eine nicht-konservative Bewegung, weil sich die Zahl der Teilchen in der eingeschobenen Halbebene ändert. Die Bewegung der Versetzung ist senkrecht zum Burgers-Vektor.

2.15 Kritische projizierte Scherspannung

Nachdem wir nun in den beiden letzten Abschnitten die für uns relevanten Defekte und ihre grundlegenden Bewegungsmuster eingeführt haben, stellt sich die Frage, unter welcher externen kritischen Spannung σ_{cr} diese Defekte in einem idealen Kristall erzeugt werden können. Dazu führen wir in diesem Abschnitt das Konzept der kritischen projizierten Scherspannung und den Schmidfaktor ein.

Spannungsfeld Das Spannungsfeld unter dem Indenter kann mittels Kontinuumstheorie berechnet werden (Fischer-Cripps, 2004; Krenn et al., 2002) und auch aus atomistischen Simulationen gewonnen werden (Tsuru & Shibutani, 2006). Insbesondere für den Fall der homogenen Nukleation von Versetzungen wurde dieses Spannungsfeld ausgiebig untersucht (Zhu et al., 2004). Es zeigt sich, daß die Versetzungen in der Region der maximalen Verspannung erzeugt werden (siehe Kapitel 4). Im Folgenden soll die für die Erzeugung von Versetzungen notwendige Spannung σ_{cr} näher beschrieben werden.

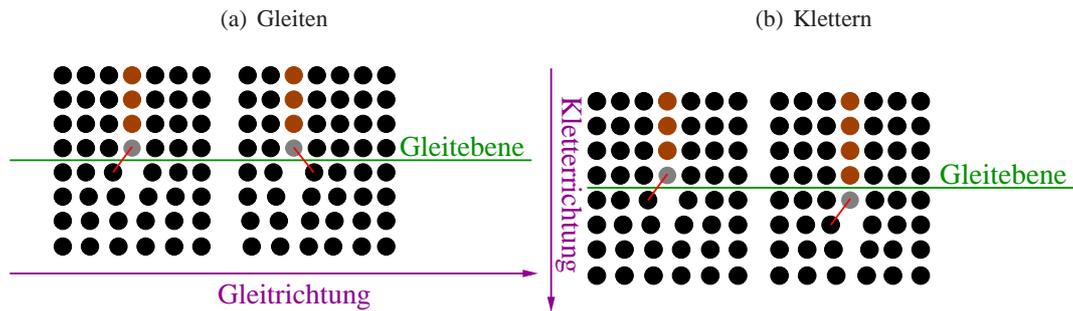


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der elementaren Defektbewegungen.

Die schwarzen Teilchen stellen den ungestörten Kristall dar und die braunen Teilchen gehören zu einer eingeschobenen Ebene. In grau sind die Teilchen gekennzeichnet, die einer Partialversetzung entsprechen.

Kritische projizierte Scherspannung Es ist offensichtlich, daß nicht jede Spannung zu einer Nukleation von Versetzungen führt. Wie in Abschnitt 2.13 beschrieben, sind für die von uns betrachteten Systeme nur Stapelfehler in den $\langle 111 \rangle$ -Ebenen von Interesse. Weiter haben wir in Abschnitt 2.14 dargelegt, daß ein Gleitsystem durch Angabe von Gleitebene und Gleitrichtung charakterisiert ist. Betrachten wir nun einen einachsigen Verspannungszustand, in dem ein Druck p in Normalrichtung wirkt. Dann stellt sich die Frage nach der Spannung, die auf das betrachtete Gleitsystem wirkt. Diese Spannung wird als die *kritische projizierte Scherspannung* bezeichnet und berechnet sich aus dem Winkel zwischen Gleitebene und Normalrichtung ϕ und dem Winkel zwischen Gleitrichtung und Normalrichtung λ :

$$\sigma_{\text{crss}} := \frac{F}{A_c} \cos \phi \cos \lambda = p \cos \phi \cos \lambda \quad (2.44)$$

Dabei ist F die in Normalrichtung wirkende Kraft und A_c die Kontaktfläche.

Offensichtlich hängt die kritische projizierte Scherspannung σ_{crss} insbesondere von der Orientierung des Gleitsystems ab. Daher definiert man den sogenannten *Schmidfaktor*:

$$S := \cos \phi \cos \lambda \quad (2.45)$$

Dieser beschreibt dann die Abhängigkeit von der Orientierung und die kritische projizierte Scherspannung lässt sich schreiben als $\sigma_{\text{crss}} = Sp$. Der Zusammenhang zwischen den Schmidfaktoren und dem Einsetzen der Plastizität ist in Kapitel 5 diskutiert. Zur Referenz sind in Tabelle 2.2 die charakteristischen Schmidfaktoren für die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Systeme zusammengestellt.

Allgemeiner lässt sich σ_{crss} aus dem vollen Spannungstensor σ_{ij} , dem normierten Gleitvektor \vec{g} und dem normierten Normalenvektor der Gleitebene \vec{b} schreiben als²⁴:

$$\sigma_{\text{crss}} = b_i \sigma_{ij} g_j \quad (2.46)$$

Die Aussagekraft der kritischen projizierten Scherspannung ist jedoch auf FCC-Kristalle beschränkt. Zwar lassen sich für andere Gitterstrukturen ähnliche Konzepte formulieren; diese sind jedoch aufgrund der mehrachsigen Verspannungszustände und der Dynamik der Defekte wesentlich komplexer (Nakasone, 2008).

²⁴Aus σ_{crss} lassen sich atomistische Bilder erzeugen, die ähnliche Aussagen wie diejenigen erzeugt aus der Mises-Spannung S_{mises} haben.

Oberfläche	Gleitsystem 1	Gleitsystem 2	Gleitsystem 3
(100)	$S_{\langle 211 \rangle}^{(11\bar{1})} = 0.471$	$S_{\langle 110 \rangle}^{(11\bar{1})} = 0.408$	$S_{\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle}^{(11\bar{1})} = 0.236$
(110)	$S_{\langle 112 \rangle}^{(11\bar{1})} = 0.471$	$S_{\langle 101 \rangle}^{(11\bar{1})} = 0.408$	$S_{\langle \bar{1}21 \rangle}^{(11\bar{1})} = 0.236$
(111)	$S_{\langle 112 \rangle}^{(11\bar{1})} = 0.314$	$S_{\langle 110 \rangle}^{(11\bar{1})} = 0.272$	$S_{\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle}^{(11\bar{1})} = 0.157$

Tabelle 2.2: Charakteristische Schmidfaktoren der in der vorliegenden Arbeit betrachteten Systeme. Die Gleitsysteme mit dem jeweils größten Schmidfaktor werden als erste aktiviert (siehe Kapitel 5).

Vorhersage aus σ_{crss} Während der Indentation entstehen unterhalb einer idealen Oberfläche zunächst *Shockley Partials* (siehe Kapitel 4). Um diese zu erzeugen muss die kritische projizierte Scherspannung überschritten werden. Es stellt sich also die Frage, ob σ_{crss} zur Vorhersage von homogener Versetzungsnukleation verwendet werden kann. Es zeigt sich, daß σ_{crss} stark mit der Orientierung der freien Oberfläche variiert (Liu et al., 2008). Weiter geht das Konzept der kritischen projizierten Scherspannung von einem einachsigen Verspannungszustand aus; unter dem Indenter findet sich jedoch in der Realität ein triaxialer Verspannungszustand. Daher kann σ_{crss} nicht als zuverlässiges Kriterium für die Nukleation von Versetzungen dienen. Oftmals wird die kritische projizierte Scherspannung und insbesondere der Schmidfaktor näherungsweise zur Beschreibung der Plastizität herangezogen (Mason et al., 2006; Tsuru & Shibutani, 2007).

2.16 Mises Spannung

Neben der kritischen projizierten Scherspannung gibt es noch eine weitere, für die plastische Deformation charakteristische, Spannung: die sogenannte *Mises-Spannung* S_{mises} .

Zur Motivation dieses Konzeptes betrachtet man einen idealen Kristall unter purem hydrostatischem Druck. In diesem Falle wird sich der Kristall zwar verformen, jedoch wird diese Deformation homogen sein, denn das Gitter wird homogen in alle Richtungen gleich zusammengepresst. Geschieht diese Deformation quasistatisch bei $T = 0$ K, so werden sich keine Defekte ausbilden. In diesem Sinne bewirkt hydrostatischer Druck also keine Erzeugung von Defekten.

Definition Offensichtlich können jedoch Defekte erzeugt werden, wenn eine Scherung des Kristalls vorliegt: Im Idealfall bildet sich dann ein planarer, unendlich ausgedehnter Stapelfehler (siehe Abschnitt 2.17). Dies motiviert zur Annahme, daß die Nebendiagonalterme des Spannungstensors σ_{ij} für die Erzeugung von plastischer Deformation eine entscheidende Rolle spielen. Aus dieser Überlegung lässt sich dann mittels einer Hauptachsentransformation aus dem Spannungstensor ein Maß für den Anteil der für die plastischen Verformung relevanten Nebendiagonalterme berechnen zu (von Mises, 1913):

$$S_{\text{mises}} := \sqrt{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{yy}^2 + \sigma_{zz}^2 - \sigma_{xx}\sigma_{yy} - \sigma_{yy}\sigma_{zz} - \sigma_{zz}\sigma_{xx} + 3(\sigma_{xy}^2 + \sigma_{yz}^2 + \sigma_{zx}^2)} \quad (2.47)$$

Es sei angemerkt, daß die Mises-Spannung des Gesamtsystems nicht aufschlussreich ist, denn ihr Verlauf enthält nicht mehr Information als der Drucktensor (siehe Abschnitt A.4). Jedoch lässt sich eine Spannung pro Teilchen berechnen, die eine Erkennung von plastischer Deformation erlaubt (siehe Kapitel 4).

2.17 Verallgemeinerte Stapelfehlerenergie

Übersicht In diesem Abschnitt führen wir die sogenannte verallgemeinerte Stapelfehlerenergie γ als energetisches Maß der Plastizität ein. Die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie ist die Energie eines unendlich ausgedehnten Stapelfehlers in einem sonst idealen Kristall. Aus ihr können weitreichende Schlüsse auf die plastischen Eigenschaften eines Materials gezogen werden. Die konkret verwendete Methode zur Messung wird in Abschnitt 3.2 beschrieben.

Definition Zur Definition der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie betrachtet man einen unendlich ausgedehnten defektfreien idealen FCC-Kristall. Dann sei dieser Kristall entlang einer Trennebene in einen oberen und unteren Teil aufgeteilt. Nun wird der obere Teil des Kristalls (siehe auch Abbildung 3.1) verschoben und die Energie des so deformierten Kristalls gemessen. Sei nun E_0 die Gesamtenergie der Ausgangskonfiguration des idealen Kristalls und bezeichne weiter α und β die Verschiebung der oberen Hälfte des Kristalls in der Ebene. Dann ist die *verallgemeinerte Stapelfehlerenergie* nach Vitek (1968) definiert als:

$$\gamma(\alpha, \beta) := \frac{E(\alpha, \beta) - E_0}{A_c} \quad (2.48)$$

Dabei ist $E(\alpha, \beta)$ die Energie des deformierten Kristalls für die vorgegebene Verschiebung und A_c die Kontaktfläche der beiden Hälften des Kristalls in der Verschiebungsebene. Die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie stellt also eine Energie-Flächendichte dar. Die beiden Koeffizienten der Verschiebung α und β ergeben dann eine Gesamtverschiebung in der Ebene von

$$\vec{f} := \alpha \vec{a} + \beta \vec{b} \quad 0 \leq \alpha < 1, 0 \leq \beta < 1 \quad \vec{a} := \frac{1}{2}[11\bar{2}], \vec{b} := \frac{1}{2}[1\bar{1}0] \quad (2.49)$$

Dabei sind die beiden Basisvektoren \vec{a} und \vec{b} für die relevante (111) Ebene unserer Systeme gewählt.

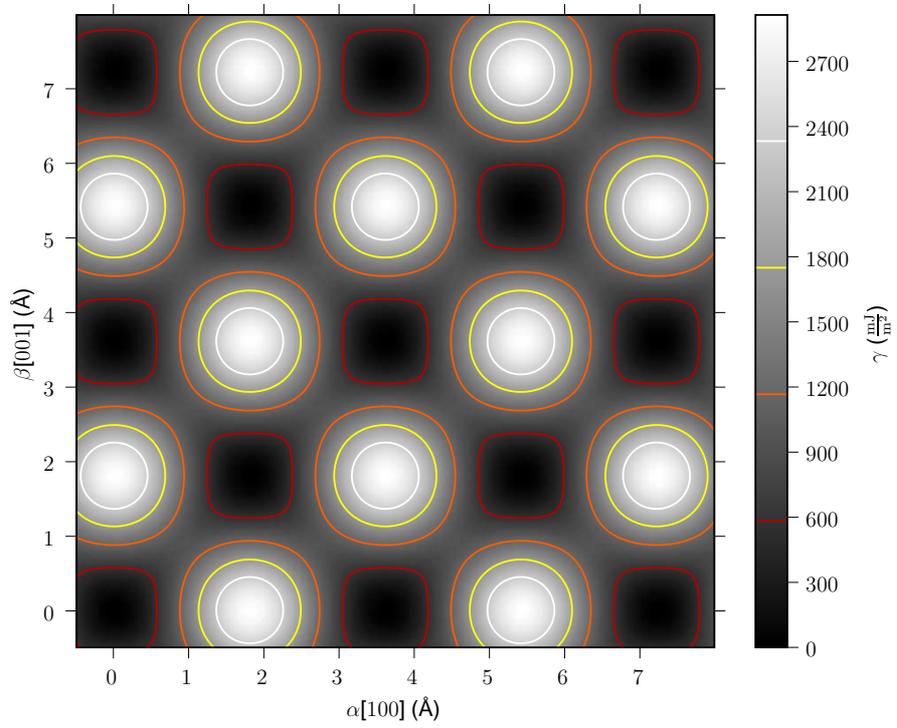
Energielandschaft Lässt man die Verschiebung in der ganzen Ebene zu – das heißt es werden die beiden Koeffizienten α und β in $[0, 1)$ durchvariiert – so wird die komplette Energielandschaft der jeweiligen Oberfläche²⁵ gemessen. Dies ist in Abbildung 2.11(b) für die (111) Oberfläche und zum Vergleich in Abbildung 2.11(a) für die (100) Oberfläche dargestellt. Deutlich zu erkennen ist hierbei die Orientierung der Oberfläche: Die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie ist an den Gitterpositionen der Teilchen maximal. In der Regel ist man jedoch nicht an der Information über die ganze Oberfläche interessiert, sondern lediglich am Verlauf der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie in der Richtung, in der sich die Stapelfehler bilden, also der $[11\bar{2}]$ -Richtung.

Funktionaler Verlauf In Abbildung 2.12 ist der Verlauf der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie exemplarisch für eine (111) Oberfläche mit einer Verschiebung in Richtung $[11\bar{2}]$ dargestellt. Wie in Abschnitt 2.13 motiviert, ist dies die Richtung, in welche das Material verschoben werden muss, um in einer $\langle 111 \rangle$ -Ebene eines FCC-Kristalls einen HCP-Stapelfehler zu erzeugen.

Drei Verschiebungen in dieser Kurve sind von besonderem Interesse. Die Minima an den Verschiebungen $n\vec{a}$ ($n \in \mathcal{N}$) stellen das stabile FCC-Gitter dar, während die (lokalen) Minima bei den Verschiebungen $n|\vec{b}|$ die Stapelfehler darstellen. Die zu letzterer Verschiebung gehörige verallgemeinerte Stapelfehlerenergie wird auch als *stabile Stapelfehlerenergie* γ_s bezeichnet. Weiterhin ist auch

²⁵Oberfläche bezeichnet hier die Trennfläche der beiden Hälften des Kristalls.

(a) (100)



(b) (111)

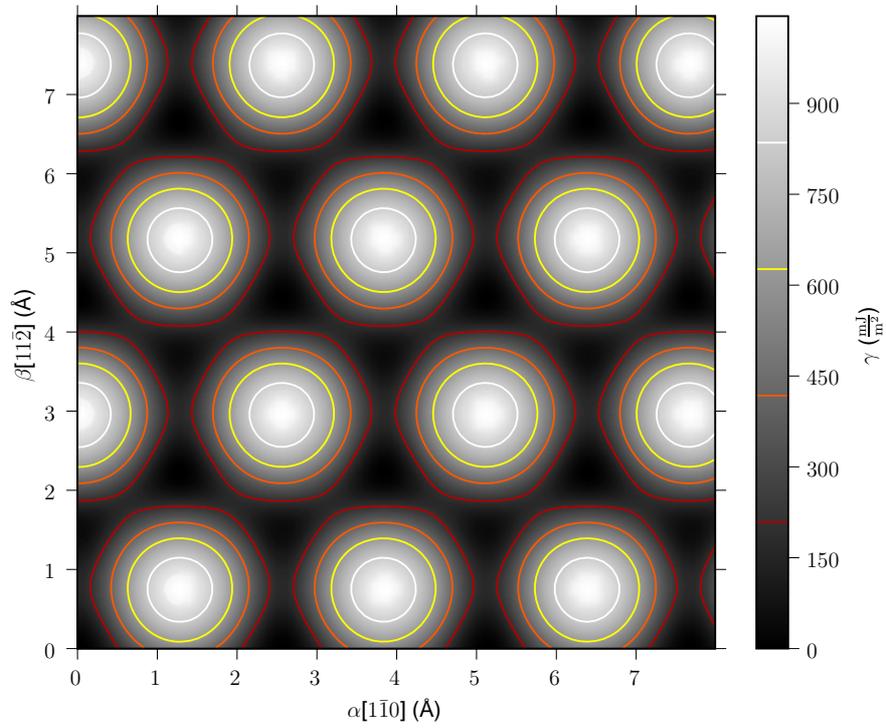


Abbildung 2.11: Verallgemeinerte Stapelfehlerenergie γ der (100) und (111) Oberflächen. Ihr Verlauf entspricht weitgehend der Dichteverteilung der Teilchen in der freien Oberfläche. Gemessen an Kupfer mit Cu-Mishin-Potential.

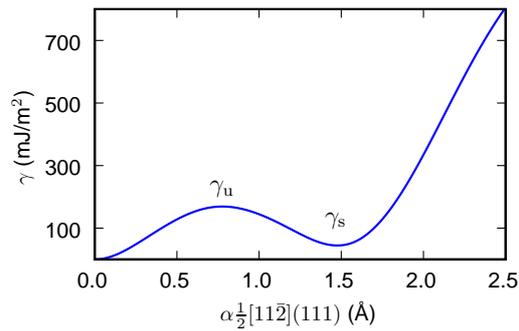


Abbildung 2.12: Verlauf der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie γ auf der (111) Oberfläche in Richtung $[11\bar{2}]$.

Die instabile γ_u und die stabile γ_s Stapelfehlerenergie charakterisieren den Widerstand gegen Abgleiten beziehungsweise einen HCP-Stapelfehler. Gemessen in Kupfer mit Cu-Mishin-Potential.

die Energiebarriere an der Verschiebung $n|\vec{B}|/2$ von Interesse: Sie wird auch als *instabile Stapelfehlerenergie* γ_u bezeichnet.

Im Folgenden bezeichnen wir mit der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie die Funktion wie in Abbildung 2.12 dargestellt. Als Stapelfehlerenergien bezeichnen wir die speziellen Werte der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie γ_s und γ_u .

Charakterisierung von Stapelfehlern Die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie ist eine charakteristische Kenngröße eines Materials. Obwohl sie mittels einer Idealisierung berechnet wird, so eignet sie sich dennoch, um die Erzeugung von Stapelfehlern während der plastischen Deformation zu beschreiben (Brandl et al., 2007; Lu et al., 2000; Rice, 1992; Vitek, 1968). Weiter können auch Eigenschaften der Versetzungen selbst – wie zum Beispiel die Versetzungskerngröße, das Zerfließverhalten einer Versetzung und deren Energetik – gut durch die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie beschrieben werden (Farkas et al., 1997; Lu et al., 2000; Rice, 1992; Vitek, 1968).

Primäre Plastizität In der vorliegenden Arbeit wird die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie zur Beschreibung der primären Plastizität verwendet. Der Zusammenhang zwischen Erzeugung von Versetzungen und der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie ist bereits mehrfach untersucht worden²⁶. So stellt die instabile Stapelfehlerenergie γ_u in der Tat genau die Energiebarriere dar, die überwunden werden muss, um einen Stapelfehler zu erzeugen. Dies haben wir erstmals explizit in Abschnitt 4.6 atomistisch nachgewiesen.

Aus unseren Beobachtungen – siehe die folgenden Kapitel – können wir weiterhin bestätigen, daß die Größe der Stapelfehler im Wesentlichen durch die stabile Stapelfehlerenergie bestimmt ist, während das Einsetzen der Plastizität durch die instabile Stapelfehlerenergie beschrieben werden kann. Weiter kann aus der Energiedifferenz $\gamma_u - \gamma_s$ auf die Materialeigenschaft der Duktilität geschlossen werden (siehe Abschnitt 2.18).

Deformationspfad Um in einem FCC-Kristall einen HCP-Stapelfehler zu erzeugen, muss lediglich die resultierende Richtung des Abgleitens $[11\bar{2}]$ sein. Wie in Abschnitt A.2.1 diskutiert, muss der De-

²⁶Insbesondere ist der Zusammenhang zwischen der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie und einer Scherung untersucht und bestätigt worden (Brandl et al., 2007).

formationspfad für Elemente mit einer nicht-kugelsymmetrischen Elektronenschale nicht zwingend mit einer einfachen Scherung übereinstimmen (Ogata et al., 2002; Swygenhoven et al., 2004). So stellt sich zum Beispiel heraus, daß Aluminium ein kleines Schermodul in die Richtung $[11\bar{2}]$ (111) hat, aber dennoch eine größere theoretische Festigkeit τ_{th} besitzt. Die Ursache hierfür liegt an dem, aufgrund der Quantenmechanik, von Kupfer verschiedenen Deformationspfad. Es ist jedoch möglich mit guten empirischen Potentialen über die elastischen Konstanten dritter Ordnung den Deformationspfad zu reproduzieren (Brandl et al., 2007). Insbesondere für das von uns verwendete Potential von Kupfer ist dies der Fall (Mishin et al., 2001).

Zusammenfassung Die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie γ für das Gleitsystem $[11\bar{2}]$ charakterisiert das plastische Verhalten eines Materials. Während die instabile Stapelfehlerenergie γ_u die Erzeugung charakterisiert, so beschreibt die stabile Stapelfehlerenergie γ_s die Größe der Versetzungen.

2.18 Duktilität

Übersicht Prinzipiell gibt es zwei mögliche Prozesse der plastischen Verformung von Kristallen, also insbesondere für Metalle kristalliner Struktur, nachdem die Last die Yield-Grenze überschritten hat. Entweder sie verformen sich biegsam, dann nennt man sie *duktil*, oder sie verformen sich spröde und zerbersten, dann nennt man sie *brüchig*. Eine gute Beschreibung des duktilen Verhaltens findet sich in Zimmerman (2002). In diesem Abschnitt geben wir ein Kriterium zur Beschreibung der Duktilität anhand der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie an.

Definition Die Duktilität lässt sich am besten anhand einer schematischen Darstellung in Abbildung 2.13 definieren. Dort ist ein Riss in einem Material dargestellt. Oben und unten an dem Kristall wirke eine Kraft in Normalrichtung. Verformt sich dann der Kristall wie in Abbildung 2.13(a), indem sich die beiden Monolagen leicht voneinander trennen lassen, ohne dabei selbst in ihrer Struktur geändert zu werden, bricht offensichtlich das Material auseinander und es wird in diesem Sinne als *brüchig* bezeichnet. Verformt sich der Kristall hingegen wie in Abbildung 2.13(b), indem die Monolagen nacheinander nach oben hin abgleiten, so fließt in diesem Sinne das Material und es wird als *duktil* bezeichnet.

Maß für die Duktilität Da offensichtlich Duktilität davon abhängt, ob ein Material unter Zug abgleitet oder nicht, liegt es nahe, ein Maß für die Duktilität über die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie γ zu definieren. Dies wurde erstmals von Rice erkannt (Rice, 1992) und ein Kriterium für die Duktilität wurde angegeben als:

$$\frac{\gamma_u}{\gamma_s} > \chi \quad (2.50)$$

Dabei ist χ ein Koeffizient, der einen kritischen Schwellwert angibt, nach dessen Überschreitung das Verhalten brüchig wird. Dieser Koeffizient χ ist materialspezifisch und hängt sowohl von der Kristallstruktur, als auch von der wirkenden Belastung ab. So ist zum Beispiel $\chi(FCC) > \chi(BCC)$ (Rice, 1992). Weiter ist für eine Scherung der Koeffizient kleiner, weil eine Scherung inhärent zu einer höheren Schädigung der Kristallstruktur führt, da in der Regel die Gitterpositionen in zwei Koordinaten verändert werden, während sie hingegen für einen reinen Zug in nur eine Dimension eine Änderung erfahren.

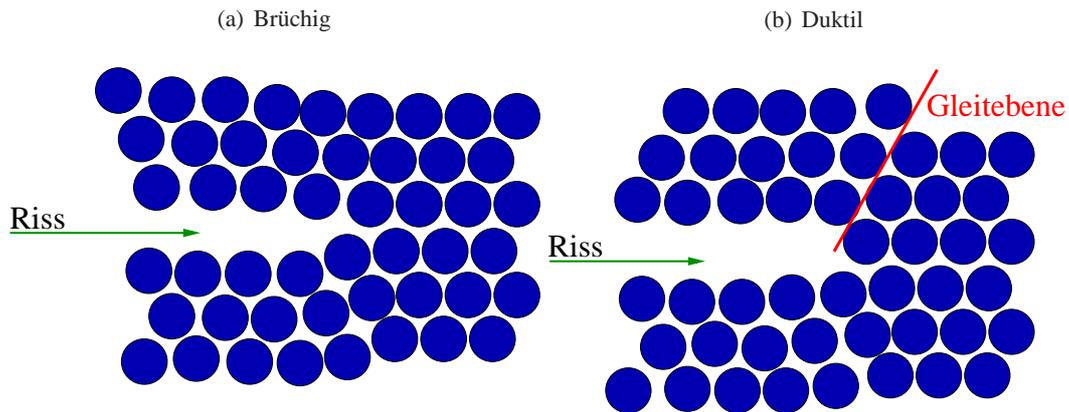


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung von (a) *brüchigem* und (b) *duktilem* Verhalten. Ein Riss breitet sich in einem Kristall aus: Die Monolagen trennen sich leicht für brüchiges Material und für duktiler Material gleitet eine Monolage nach der anderen ab. Die rote Linie markiert die Gleitebene.

Wie sich im Verlauf der Arbeit zeigen wird, kann je nach gewähltem Potential die stabile Stapelfehlerenergie γ_s gegen Null gehen (siehe Kapitel 6). Um dieses Problem zu umgehen, haben wir ein angelehntes Kriterium definiert als:

$$\gamma_u - \gamma_s > \chi' \quad (2.51)$$

Die zentrale Einsicht ist hierbei, daß die Brüchigkeit eines Materials mit der Differenz der beiden Extrema der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie wächst.

Kapitel 3

Methodologie

Per aspera ad astra.
Lucius Annaeus Seneca

3.1 Übersicht

In diesem Kapitel beschreiben wir die Methodologie der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Messungen. Wir beschreiben zunächst, wie die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie gemessen werden kann. In einem weiteren Abschnitt wird dann die Simulation der Nanoindentation mit Molekulardynamik erläutert. Die Methode der Molekulardynamik selbst wird in diesem Kapitel jedoch nicht behandelt, sie findet sich in Teil A des Anhangs. Vielmehr geht es in diesem Abschnitt um die Wahl des Indenters, den Indentationsprozess, die Geometrie der Substrate und die Detektoren für die Kraft F_{ind} , für die Kontaktfläche A_c und für die atomistischen Defekte. In einem separaten Abschnitt wird schließlich auf die Wahl der Potentiale eingegangen, da sie die interatomare Wechselwirkung modellieren und damit von zentraler Bedeutung für die Richtigkeit der Resultate sind.

3.2 Messung der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie

Übersicht Die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie ist ausführlich in Abschnitt 2.17 eingeführt worden. In diesem Abschnitt wird nun die Methode ihrer numerischen Messung mittels Molekularstatik beschrieben. Eine allgemeine Einführung in die Messung der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie findet sich in (Vitek, 1968), während eine detailliertere Beschreibung in Farkas et al. (1997) gegeben ist. Weil jedoch die Bestimmung der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie im Detail aufgrund numerischer Instabilitäten – insbesondere für Paarpotentiale – nicht trivial ist, geben wir hier unsere Methode der Messung an.

Messung Die Methode der Messung ist am besten anhand der schematischen Darstellung in Abbildung 3.1 zu beschreiben. Die Vorgehensweise entspricht im Wesentlichen der Definition der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie in Gleichung (2.48): Ein Kristall wird in eine obere und eine untere Hälfte entlang einer Trennlinie zerteilt. Während die untere Hälfte des Kristalls festgehalten wird, wird die obere Hälfte des Kristalls komplett entsprechend der Koeffizienten α und β (siehe Gleichung (2.48)) in der Trennebene verschoben.

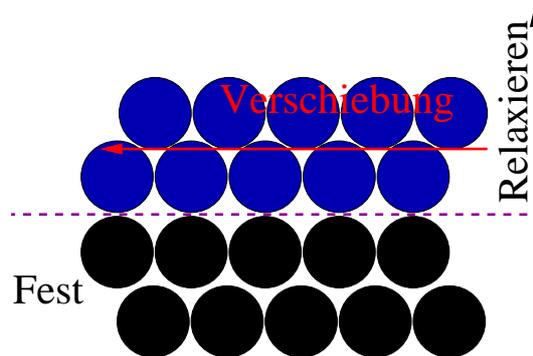


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung zur Messung der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie. Der untere Teil des idealen Kristalls (schwarz) wird festgehalten und der obere Teil (blau) lateral entlang der Trennlinie (lila) verschoben. Ein extremaler Zustand wird durch Relaxation des oberen Teiles in Normalrichtung erreicht.

Relaxation Zu einer fest vorgegebenen lateralen Verschiebung wird dann der Kristall in vertikaler Richtung relaxiert. Dabei ist es insbesondere von Wichtigkeit, daß die lateralen Komponenten der Teilchenpositionen festgehalten werden, damit der Stapelfehler nicht gleich dissoziiert. Die Relaxation des Kristalls wird mittels einer Konjugierte-Gradienten-Methode realisiert; in diesem Sinne wird auch von der Methode der *Molekularstatik* gesprochen. Alternativ kann die Relaxation auch mittels einer gequenchten Molekuldynamik vorgenommen werden. Wir haben beide Methoden verwendet und festgestellt, daß beide zu den gleichen relaxierten Konfigurationen führen, wobei jedoch die Molekuldynamik deutlich langsamer ist; daher wird in der vorliegenden Arbeit die Berechnung der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie mittels der Methode der Molekularstatik vorgenommen.

Kristall Das Substrat ist für unsere Messungen ein idealer Kristall, der so orientiert ist, daß die (111) Oberfläche die Trennfläche ist. Lateral werden periodische Randbedingungen verwendet, um so der Voraussetzung des unendlich ausgedehnten Kristalls zu genügen. Dabei sind 10 Einheitszellen in der lateralen Richtung ausreichend.

Die Wahl der Größe des Kristalls in normaler Richtung ist jedoch deutlich kritischer. Die – wie bereits der Name suggeriert – instabile Stapelfehlerenergie γ_{f} ist numerisch recht instabil: Der jeweilige Wert hängt stark von der Größe des Kristalls in Normalrichtung ab. Um sie dennoch bestimmen zu können, muss ein hinreichend großer Kristall gewählt werden. Daher wählen wir hier 25 Einheitszellen in normaler Richtung, jeweils für die obere und die untere Hälfte des Kristalls. Erst auf dieser Größe stabilisiert sich der Wert der instabilen Stapelfehlerenergie und hängt nicht mehr von der normalen Ausdehnung des Kristalls ab. Der tiefere Grund dafür ist jedoch nicht nur numerischer Natur, denn die Messung beinhaltet nicht nur die Relaxation des Kristalls entlang der Trennebene, sondern auch eine Relaxation der beiden freien Oberflächen am oberen und unteren Rand des Kristalls. Somit muss die normale Ausdehnung des Kristalls deshalb groß genug sein, damit die freie Oberfläche die Relaxation entlang der Trennebene nicht mehr beeinflusst (Farkas et al., 1997).

Zusammenfassung Mit der in diesem Abschnitt beschriebenen Methode lässt sich die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie eines Kristalls berechnen. Bei dieser Berechnung ist jedoch nicht die Dynamik des Deformationsprozesses enthalten. Insbesondere ist, wie in Abschnitt 2.17 ausführlicher

beschrieben, der Deformationspfad, der durch quantenmechanische Effekte beeinflusst wird, nicht beachtet. Weiter gilt die so berechnete verallgemeinerte Stapelfehlerenergie nur bei $T = 0$ K.

3.3 Modellierung des Indenters

Sphärische Indenter Die Auswahl ist zunächst auf einen Indenter sphärischer Geometrie gefallen. Denn bei sehr kleinen Längenskalen – die in der vorliegenden Arbeit betrachtet werden – ist es üblich, alle Indenterformen als Sphären zu approximieren (Bei et al., 2004). Betrachtet man zum Beispiel einen pyramidischen Indenter mit einer sehr feinen Spitze, so wird diese Spitze nicht atomistisch spitz, sondern abgerundet sein. Präpariert man zunächst einen atomistisch spitzen Indenter dieser Geometrie und lässt die Konfiguration relaxieren, so stellt sich automatisch der abgerundete Zustand ein (Christopher et al., 2001a; McGee et al., 2007).

Indenterpotential Wir modellieren den Indenter als nicht-atomistische weiche Kugel, denn unser Interesse liegt nicht in den atomistischen Effekten des Indenters selbst. Der Einfluss der atomistischen Rauigkeit des Indenters wurde bereits untersucht (Landman et al., 1990; Luan & Robbins, 2005). Weiter wählen wir ein rein repulsives Potential, da wir auch Adhäsion nicht untersuchen möchten. Im Zuge einer realistischen Beschreibung der Adhäsion ist es sinnvoll, den Indenter atomistisch zu simulieren. Dies verkompliziert jedoch unser einfaches Modell der Indentation und ist für die grundlegenden Untersuchungen der vorliegenden Arbeit nicht notwendig. Der Einfluss der Adhäsion auf den elastischen und plastischen Kontakt, insbesondere auf die Indentationskraft $F_{\text{ind}}(d)$, ist Gegenstand verschiedener Untersuchungen (Attard & Parker, 1992; Awasthi et al., 2007; Kadin et al., 2008; Landman et al., 1990).

Vielmehr modellieren wir unseren Indenter als makroskopischen harten Kern mit dem Radius R_{ind} , umgeben von einem weichen repulsiven Potential (Kelchner et al., 1998):

$$\Phi_{\text{ind}}(r) = \Theta(R_{\text{ind}} - r)k(R_{\text{ind}} - r)^3 \quad (3.1)$$

Dabei ist Θ die Heaviside-Funktion mit $\Theta(x \leq 0) = 0$ und $\Theta(x > 0) = 1$.

Indentersteifigkeit Die Steifigkeit des Indenters wird nach Gleichung (3.1) beschrieben durch den Koeffizienten k . Der Indenter muss zwei sich gegenseitig ausschließende Forderungen gleichzeitig erfüllen: Einerseits muss der Indenter ideal steif sein, damit die Hertz'sche Approximation ihre Gültigkeit behält (siehe Abschnitt 2.9). Andererseits muss der Indenter auf die Teilchen, mit denen er in Kontakt steht, eine endliche Kraft ausüben und darf daher nicht unendlich steif sein. Die abgeschwächte Forderung ist einerseits, daß der Indenter steif genug ist, sodass lediglich das reduzierte Youngsmodul E_r des Substrats gemessen wird – sich also die Steigung der Kurve $F_{\text{ind}}(d)$ nicht mit k ändert – und andererseits, daß der Indenter keine numerischen Instabilitäten aufgrund einer zu hohen Kraft auf die Kontaktteilchen erzeugt (Hartmaier, 2006).

In einer Reihe von Messungen haben wir daher die Steifigkeit des Indenters im Rahmen $k \in [0.1, 10]$ eV/Å³ variiert. In Abbildung 3.2 ist das Exzerpt dieser Messungen dargestellt. Offensichtlich hängt die Steigung der Kurve $F_{\text{ind}}(d)$ von einer Änderung der Steifigkeit des Indenters im Bereich $k = 0.1 \dots 3$ eV/Å³ ab, während dies im Bereich $k = 3 \dots 10$ eV/Å³ nicht der Fall ist. Zur quantitativen Überprüfung der Abhängigkeit $E_r(k)$ wurde im elastischen Bereich das Hertz'sche Kontaktmodell gefittet (siehe Abschnitt 2.9). Es ergibt sich für die reduzierten Youngsmoduli $E_r(k = 0.1 \text{ eV/Å}^3) = 92.9$ GPa, $E_r(k = 3 \text{ eV/Å}^3) = 134.4$ GPa und $E_r(k = 10 \text{ eV/Å}^3) = 135.5$ GPa. Insbesondere ist die

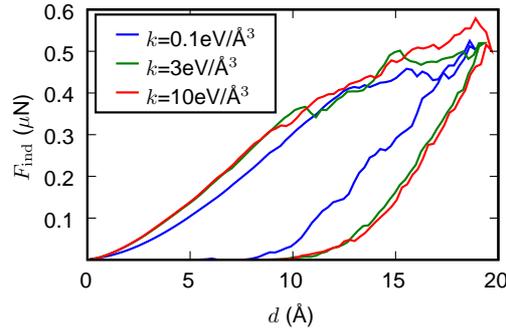


Abbildung 3.2: F_{ind} für verschiedene Indentersteifigkeiten k (siehe Gleichung (3.1)). Für $k \geq 3 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ sind im elastischen Bereich keine Abweichungen mehr zu erkennen. Gemessen an (100) Kupfer modelliert mit Cu-Morse-Potential.

Abweichung im Bereich $k = 3 \dots 10 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ in etwa 1%, woraus wir schließen, daß das Ergebnis der Indentation invariant ist für eine Variation der Steifigkeit des Indenters im Intervall $k \in [1, 10] \text{ eV}/\text{\AA}^3$.

Die endliche Steifigkeit des Indenters führt (theoretisch) insbesondere für kleine Eindringtiefen zu einer systematischen Unterschätzung der Steifigkeit (siehe Abschnitt 5.5), denn aufgrund der polynomiellen Form des Indenterpotentials in Gleichung (3.1) wächst die vom Substrat gefühlte Steifigkeit des Indenters mit der Eindringtiefe d und verstärkt dadurch den Effekt der Druckhärtung (siehe Kapitel 6). Wie sich jedoch aus der obigen Betrachtung ergibt, liegen diese Abweichungen im Bereich von 1% und sind damit vernachlässigbar. Wir halten abschließend fest, daß die Abhängigkeit von der Indentersteifigkeit für den von uns gewählten Koeffizienten $k = 3 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ vernachlässigbar ist.

Indenterradius Der zweite physikalische Parameter des Indenterpotentials in Gleichung (3.1), dessen Einfluss auf die Ergebnisse der Indentation geklärt werden muss, ist der Radius des Indenters R_{ind} . Nachdem im vorigen Paragraph geklärt wurde, daß der Einfluss der endlichen Steifigkeit des Indenters vernachlässigbar ist, können wir die Hertz'sche Approximation aus Gleichung (2.32) verwenden, um den Einfluss des Radius auf die Kraft F_{ind} im elastischen Bereich zu beschreiben:

$$F_{\text{ind}} \sim \sqrt{R_{\text{ind}}} \quad (3.2)$$

Dies beruht jedoch weiter auf der Annahme, daß die Kontinuumstheorie auf der atomistischen Skala gilt (siehe Abschnitt 2.9).

In Abbildung 3.3 ist die in Gleichung (3.2) postulierte Abhängigkeit dargestellt. Offensichtlich gilt die Skalierung im elastischen Bereich recht gut. Dennoch verhält sich der kleine Indenter mit $R_{\text{ind}} = 1 \text{ nm}$ qualitativ anders, weil er in der Größenordnung der Gitterkonstante a liegt und somit atomistischer Natur ist. Damit gilt die Annahme der Kontinuumstheorie für den Indenter nicht mehr. Dies ist für uns hier jedoch keine Einschränkung, da – insbesondere im zu modellierenden Experiment – der Radius des Indenters deutlich größer als die Gitterkonstante ist.

Es zeigt sich quantitativ, daß ab einer Indentergröße von etwa $R_{\text{ind}} \geq 4 \text{ nm}$ die Skalierung aus Gleichung (3.2) besonders gut gilt. Daher wählen wir im Folgenden – soweit nicht explizit anders vermerkt – für den Indenter einen Radius von $R_{\text{ind}} = 8 \text{ nm}$.

Bis hier wurde jedoch nur der elastische Bereich diskutiert. Im plastischen Bereich ist der Einfluss des Indenterradius deutlicher. So ändert sich mit der Kontaktfläche im plastischen Bereich auch das initiale plastische Volumen, denn die primär aktivierten Gleitsysteme hängen vom Indenterradius ab.

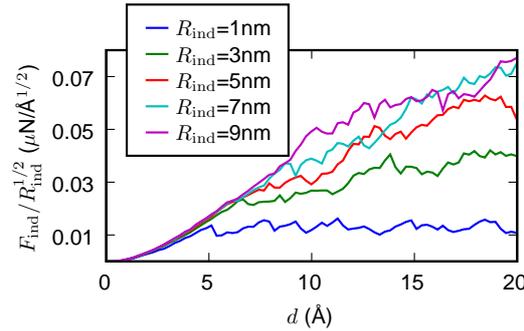


Abbildung 3.3: F_{ind} für verschiedene Indenterradien R_{ind} .

In der Normierung auf $\sqrt{R_{\text{ind}}}$ zeigt sich deutlich, daß Gleichung (2.32) erfüllt ist. Für kleine Indenter ($R_{\text{ind}} = 1 \text{ nm}$) gibt es einen viskoelastischen Übergang, der zu einem frühen Abknicken führt. Für hinreichend große Indenter ($R_{\text{ind}} \geq 4 \text{ nm}$) ist die Hertz'sche Lösung gültig. Gemessen an (100) Kupfer modelliert mit Cu-Voter-Potential.

Auf den von uns simulierten Längenskalen ist dieser Effekt jedoch noch nicht so deutlich: Kürzlich wurde mittels atomistischer Simulationen der Indenterradius im Bereich $R_{\text{ind}} = 7 \dots 70 \text{ nm}$ variiert und der Einfluss auf die primären Defekte untersucht (Knap & Ortiz, 2003). Dort wurden drastische Abhängigkeiten gefunden, die insbesondere Auswirkungen auf die gemessene Kraft F_{ind} haben¹. Aus diesem Grund jedoch kann in unseren Simulationen kein beliebig großer Indenter gewählt werden, denn die aktivierten Gleitsysteme müssen sich frei im Substrat ausbreiten können.

Viskoelastischer Übergang In Abbildung 3.3 ist zu erkennen, daß der kleinste Indenter ein qualitativ anderes Verhalten aufweist. Er knickt deutlich vor Erreichen der kritischen Eindringtiefe d_{yield} ab, während für die anderen Radien die kritische Eindringtiefe innerhalb von Fluktuationen gleich bleibt².

Setzt man die kritische Eindringtiefe $d_{\text{yield}} = 5 \text{ \AA}$ für den kleinsten Indenter jedoch ins Verhältnis zu dessen Radius $R_{\text{ind}} = 1 \text{ nm}$, so ist zu erkennen, daß bei dieser Eindringtiefe der Indenter genau zur Hälfte eingedrungen ist. Um dies deutlicher zu machen, wird die Eindringtiefe oft durch die *Indenter-verschiebung* κ dargestellt:

$$\kappa := \frac{r_c}{R_{\text{ind}}} \quad (3.3)$$

Empirisch zeigt sich, daß die maximale Last bei einer Indenterverschiebung $\kappa \approx 0.25 \dots 0.5$ auftritt (Fischer-Cripps, 2007). Die kritische Eindringtiefe für den kleinsten Indenter stellt also den Übergang zu viskoelastischem Verhalten, auf das wir in der vorliegenden Arbeit nicht näher eingehen.

Zusammenfassung Aus den oben beschriebenen Messreihen haben wir Werte für eine Standard-Indentation extrahiert, für die die Resultate der Indentation nicht zu stark von der Wahl der Parameter

¹Auf einer Skala von $R_{\text{ind}} = 7 \dots 70 \text{ nm}$ werden die Lasteinbrüche mit wachsendem R_{ind} kleiner und die Zahl der aktivierten Gleitsysteme nimmt gleichzeitig zu. Das erklärt insbesondere, warum die Kraft-Eindringtiefe-Kurven im Experiment Lasteinbrüche bei wesentlich tieferen Indentationstiefen beobachten, als es im atomistischen Simulationen der Fall ist. Die wesentliche Konklusion der Autoren ist, daß die F_{ind} alleine keine zuverlässigen Aussagen über die Plastizität zulässt.

²Dies ist aus Abbildung 3.3 nicht direkt ersichtlich, da der Lasteinbruch der (100) Oberfläche nicht sehr deutlich ausgeprägt ist (siehe Kapitel 5).

abhängen. Soweit es nicht anders angegeben ist, hat der Indenter einen Radius $R_{\text{ind}} = 8 \text{ nm}$ und eine Steifigkeit von $k = 3 \text{ eV/\AA}^3$.

3.4 Indentationsprozess

Im nun folgenden Abschnitt beschreiben wir die verwendeten Methoden zur Indentation. Wie bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben, beschränken wir uns in unseren Simulationen aus numerischen Gründen³ auf die Methode der Indentation durch Vorgabe der Verschiebung des Indenters.

Die allgemeine Konvention in der vorliegenden Arbeit ist, daß die beiden kartesischen Komponenten x und z die lateralen Richtungen sind, während die Indentationsrichtung durch die y -Komponente gegeben ist. Grundsätzlich wird der Indenter zu Beginn des Messvorgangs etwa $R_{\text{cut}} + 0.5 \text{ \AA}$ oberhalb des Substrats platziert, sodass anfangs innerhalb des Abschneideradius R_{cut} des Potentials kein Kontakt zwischen Indenter und Substrat besteht.

Geschwindigkeitskontrollierte Indentation Die Methode der Indentation mit vorgegebener Geschwindigkeit ist in ihrer Idee bereits aus dem Namen klar. Wir wählen in unseren Simulationen – falls nicht explizit anders angegeben – eine Geschwindigkeit⁴ $v_{\text{ind}} = 12.8 \text{ m/s}$. Der Einfluss der Geschwindigkeit auf die Ergebnisse ist kurz im Anhang C.2 diskutiert.

Verschiebungskontrollierte Indentation

Die Methode der verschiebungskontrollierten Indentation (Christopher et al., 2001a,b; Ma & Yang, 2003)⁵ bedarf jedoch einer kurzen Erklärung. Man verschiebt zunächst den Indenter um Δ_y und hält ihn dann für eine Zeit Δ_t fest. In unseren Simulationen ist die Verschiebung Δ_y immer klein gegen die Gitterkonstante und soweit nicht explizit anders angegeben immer als $\Delta_y := 0.256 \text{ \AA} \ll a$ gewählt. Die Zeit des Haltens Δ_t ist, soweit nicht explizit anders angegeben, immer als $\Delta_t = 2 \text{ ps}$ ⁶ gewählt. Somit ist auch für die verschiebungskontrollierte Indentation die effektive Geschwindigkeit des Indenters $v_{\text{ind}} = 12.8 \text{ m/s}$.

Vergleich der Methoden Nun sollen die beiden Methoden der Indentation miteinander verglichen werden. In Abbildung 3.4 sind die beiden Methoden für die Indentation in eine (100) und eine (111) Oberfläche dargestellt. Während beide Methoden im elastischen Bereich identische Ergebnisse liefern, unterscheiden sie sich insbesondere im plastischen Bereich. Dies betrifft zunächst – besonders deutlich an der (111) Oberfläche in Abbildung 3.4(b) zu erkennen – insbesondere die kritische Eindringtiefe d_{yield} . Dies ist wie folgt zu erklären: Die Nukleation der primären Defekte ist ein instabiler

³Bei der kraftkontrollierten Methode der Indentation wird eine feste Kraft F_{ind} vorgegeben und dann die Verschiebung des Indenters d gemessen. Das numerische Problem hierbei ist, daß nach der Vorgabe der Kraft zunächst ein Gleichgewichtszustand erreicht werden muss. Dieser Gleichgewichtszustand stellt sich jedoch nicht instantan ein, sondern es muss zunächst eine gewisse Relaxationszeit verstreichen. Um weiter zu verhindern, daß der Indenter während dieser Relaxation anfängt zu springen, muss ein sehr schwerer Indenter gewählt werden und dieser gegebenenfalls noch mit einer Feder an die vorgegebene Kraft gekoppelt werden (Mulliah et al., 2003). Insgesamt steigt dadurch der numerische Aufwand und die Zahl der Parameter zur Modellierung des Indenters.

⁴Diese *krumme* Geschwindigkeit ist wegen der maximalen Verschiebung in einem Zeitschritt im Vergleich zur Gitterkonstante von Kupfer gewählt worden.

⁵Die verschiebungskontrollierte Indentation wird auch in Kombination mit Molekularstatik anstelle von Molekulardynamik verwendet (Tsuru & Shibutani, 2007). Dies hat jedoch den entscheidenden Nachteil, daß die Versetzungsdynamik und damit die gesamte Plastizität nicht richtig beschrieben werden kann (Gaehler, 2007).

⁶Das entspricht in der Regel 1.000 Integrationsschritten.

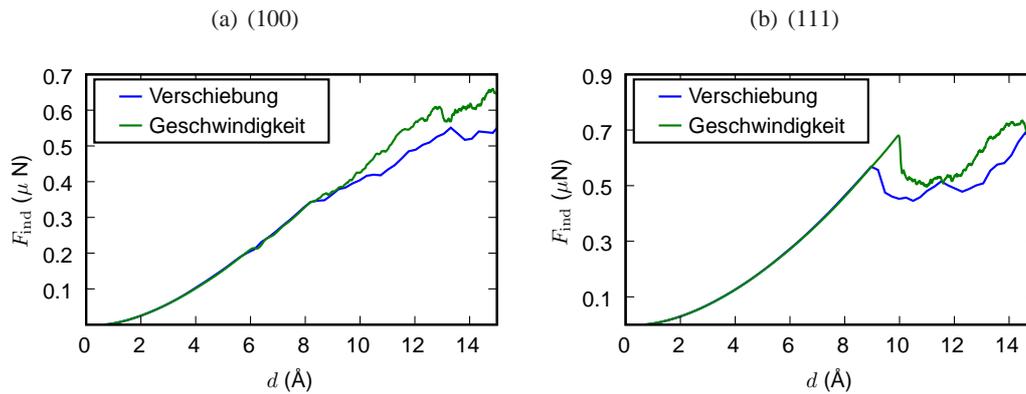


Abbildung 3.4: Vergleich der verschiedenen Indentationsmethoden.

Im elastischen Bereich gibt es keine Abweichungen zwischen den beiden Methoden. Der plastische Bereich setzt – insbesondere bei (111) – später ein. Gemessen an Kupfer modelliert mit Cu-Mishin-Potential.

Prozess. Eine kritische Spannung σ_{cr} muss nur ein wenig überschritten werden, um die ersten Defekte zu erzeugen. Die diskrete Verschiebung erzeugt jedoch instantan eine große Spannung, die dann zu einer früheren Nukleation der Defekte führt.

Neben diesem Unterschied der beiden Methoden im plastischen Bereich gibt es auch im elastischen Bereich Unterschiede. Wie bereits im obigen Paragraph erwähnt, erzeugt die Verschiebung um Δ_y instantan eine hohe Verspannung. Dies äußert sich auch in der Kraft auf den Indenter F_{ind} . In Abbildung 3.5 ist der Verlauf dieser Kraft in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt⁷. Direkt nach der Verschiebung ist die Kraft zunächst sehr hoch und relaxiert dann innerhalb der Zeit des Haltens Δ_t . Die Kraft wird in unseren Simulationen dann jeweils gemessen, nachdem bereits die Zeit $\Delta_t/2$ nach der Verschiebung um Δ_y verstrichen ist, indem jeweils Mittelwert und Standardabweichung bestimmt werden. Durch die Betrachtung der Standardabweichung der Kraft kann dann bestimmt werden, ob die Kraft innerhalb der Zeit des Haltens bereits relaxiert ist. Bei den in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnissen für die Kraft der verschiebungskontrollierten Indentation ist dies der Fall.

Zusammenfassung Soweit nicht anders vermerkt, wird im Folgenden mit der Geschwindigkeit $v_{ind} = 12.8$ m/s indentiert. Die beiden Methoden der verschiebungs- und geschwindigkeitskontrollierten Indentation liefern im elastischen Bereich identische Ergebnisse, im plastischen Bereich hingegen ist die kritische Eindringtiefe für die verschiebungskontrollierte Indentation geringer.

3.5 Detektoren

In diesem Abschnitt beschreiben wir die speziell für die Simulation von Nanoindentation verwendeten Detektoren. Eine umfassende Beschreibung der Standard-Detektoren findet sich in: Allen & Tildesley (2002); Frenkel & Smit (1996). Als Detektoren werden in Analogie zum Experiment Funktionen bezeichnet, die aus einer Simulation Messwerte extrahieren.

⁷Insbesondere bei der Methode der verschiebungskontrollierten Indentation bietet sich teilweise – zum Beispiel für die Entwicklung der Plastizität – eine Auftragung der Zeit t anstelle der Eindringtiefe d an. Die Umrechnung in die Eindringtiefe $d = tv_{ind}$ ist einfach.

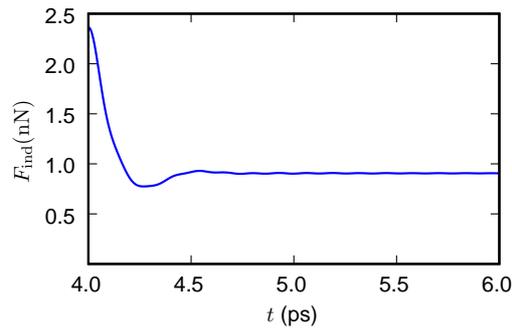


Abbildung 3.5: Kraftverlauf bei der verschiebungskontrollierten Indentation während der Relaxationsphase für (100) Kupfer mit Cu-Mishin-Potential. Innerhalb der Relaxationsphase mit $\Delta_t = 2$ ps relaxiert die Kraft auf einen konstanten Wert.

3.5.1 Kraftmessung

Die Kraft auf den Indenter F_{ind} ergibt sich direkt aus der Kraft auf die Teilchen im Kontakt mit dem Indenter in Normalrichtung⁸:

$$F_{\text{ind}} := \sum_{i \in \text{contact}} F_y^{(i)} \quad (3.4)$$

Im Falle der verschiebungskontrollierten Indentation wird, wie im letzten Abschnitt beschrieben, eine Statistik über die auftretenden Kräfte während der Zeit des Haltens Δ_t errechnet und der Grenzwert als Kraft – wie in Abbildung 3.5 dargestellt – zu der zugehörigen Eindringtiefe d verwendet.

3.5.2 Kontaktfläche

Übersicht Die Bestimmung der Kontaktfläche A_c ist kritisch für die Berechnung des Kontaktdrucks p_c beziehungsweise der Härte H nach Gleichung (2.39). Leider ist die Definition der Kontaktfläche nicht eindeutig. Im folgenden Abschnitt wird auf die Definition der Kontaktfläche näher eingegangen und deren Einfluss auf die Härte diskutiert. In Abbildung 3.6 ist eine schematische Darstellung zur Bestimmung der Kontaktfläche gegeben.

Konvex \vee projiziert? Konzeptionell gibt es auf der makroskopischen Längenskala zwei verschiedene Definitionen für die Kontaktfläche. Die konvexe Kontaktfläche ist in Abbildung 3.6 blau markiert und als A_c^{conv} bezeichnet⁹. Andererseits gibt es die projizierte Kontaktfläche, die in Abbildung 3.6 grün markiert und als A_c^{proj} bezeichnet ist¹⁰. Da wir in unseren Simulationen einen sphärischen Indenter betrachten und die Härte im Sinne der Hertz'schen Definition nach Gleichung (2.39) berechnen, spielt lediglich die in Richtung des wirkenden Drucks weisende Fläche eine Rolle. Somit fällt die Wahl hier auf die projizierte Kontaktfläche.

⁸In den Simulationen waren stets die anderen Kraftkomponenten $F_x \approx F_z \ll 10^{-5} \mu\text{N}$.

⁹Die aus ihr berechnete Härte wird auch als Meyer-Härte bezeichnet (Fischer-Cripps, 2004).

¹⁰Die aus ihr berechnete Härte wird auch als Brinell-Härte bezeichnet (Fischer-Cripps, 2004).

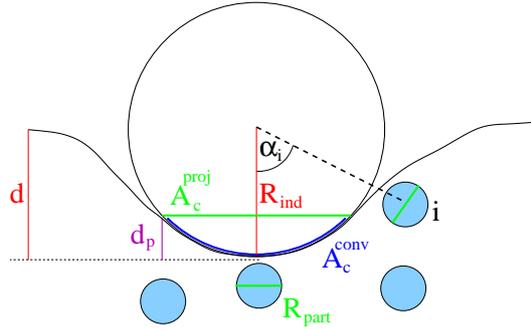


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung zur Definition der atomistischen Kontaktfläche. d ist die Eindringtiefe bezogen auf die Oberfläche und d_p ist die plastische Eindringtiefe. R_{part} ist der Radius eines Atoms, A_c^{proj} ist die Kontaktfläche – projiziert in die Indentationsrichtung – und A_c^{conv} ist die konvexe Kontaktfläche – jeweils zwischen Indenter und Substrat. α_i ist der Winkel zwischen Indentationsrichtung und dem Verbindungsvektor zwischen dem i -ten Atom und dem Zentrum des Indenters.

Atomistische Kontaktfläche Für die Bestimmung der projizierten Kontaktfläche auf der atomistischen Skala ergeben sich weitere Schwierigkeiten. So kann eine atomistische Kontaktfläche im Vergleich zur Kontinuumstheorie leicht um einen Faktor 2 abweichen (Luan & Robbins, 2005). Zunächst ist ganz allgemein das Rauschen in der Kontaktfläche im für uns interessanten Bereich besonders hoch. Denn für die von uns simulierten Eindringtiefen und Indenterradien sind in der Regel nicht mehr als 1.000 Teilchen im Kontakt mit dem Indenter. Dementsprechend erzeugt die Bewegung einzelner Teilchen eine hohe relative Fluktuation in der Kontaktfläche. Dies führt insbesondere im elastischen Bereich – also für den Kontaktdruck p_c – teilweise zu hohen Fluktuationen (siehe Abbildung 3.7(b)).

Die Kontaktfläche selbst ist inhärent ein Konzept aus der Kontinuumstheorie, welche nun auf die atomistische Längenskala übertragen werden soll. Dazu ist es notwendig, den einzelnen Atomen eine Fläche zuzuordnen; diese Zuordnung ist jedoch nicht eindeutig und bedarf einer genauen Untersuchung. Es ergeben sich im Wesentlichen zwei verschiedene Definitionen: die projizierte und die elliptische Kontaktfläche, die im Folgenden diskutiert werden.

Projizierte Kontaktfläche Die naheliegendste Definition einer atomistischen Kontaktfläche ist die Summation einzelner Flächen, die jedem Teilchen im Kontakt mit dem Indenter zugeordnet werden. Zur Veranschaulichung dienen in Abbildung 3.6 die hellblau gekennzeichneten Teilchen. Diejenigen Teilchen, die in Kontakt¹¹ mit dem Indenter sind, haben zusätzlich eine grüne Linie eingezeichnet. Diese grüne Linie soll kennzeichnen, daß jedem Teilchen eine Fläche πR_{part}^2 entsprechend einem Großkreis berechnet aus dem Elektronenradius R_{part} des jeweiligen Materials (siehe Kapitel E), zugeordnet wird. Betrachtet man nun das Teilchen i in Abbildung 3.6, so liegt der Verbindungsvektor zwischen diesem Teilchen i und dem Indenter in einem Winkel α_i zur Indentationsrichtung. Dementsprechend trägt auch nur ein Anteil der Fläche dieses Teilchens zur Kontaktfläche bei. Damit lässt sich dann eine projizierte Kontaktfläche definieren als:

$$A_c^{\text{proj}} := \pi R_{\text{part}}^2 \sum_{i \in \text{contact}} \cos \alpha_i \quad (3.5)$$

¹¹Zwei Teilchen i und j sind in miteinander in Kontakt, wenn ihr Abstand $r_{ij} < R_{\text{cut}}$ ist.

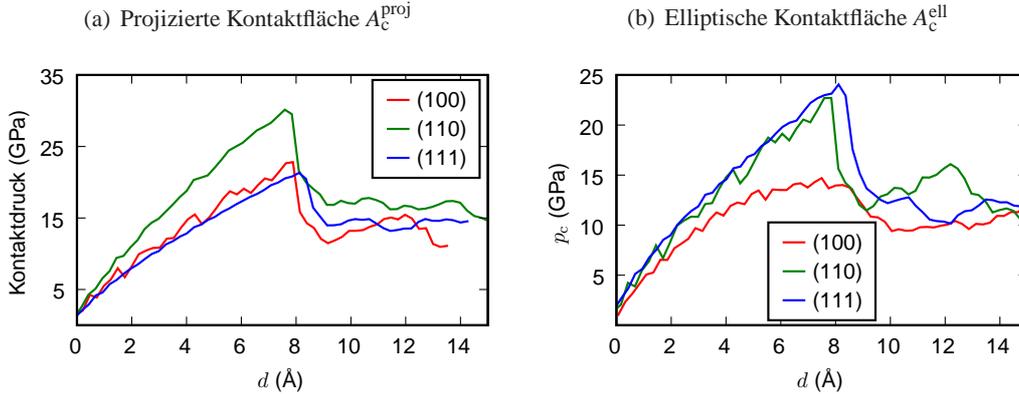


Abbildung 3.7: Kontaktstress gemessen mit den verschiedenen atomistischen Kontaktflächen. Die projizierte Kontaktfläche ist nicht in der Lage die raue (110) Oberfläche richtig zu beschreiben. Gemessen an Kupfer modelliert mit Cu-Mishin-Potential.

Probleme dieser Definition Diese Definition beinhaltet jedoch einige Probleme. Zunächst muss konzeptionell zur Messung der Kontaktfläche mit Gleichung (3.5) der Radius eines Teilchens R_{part} bekannt sein. Dies ist jedoch ein weiterer externer Parameter, der nicht direkt aus der Simulation extrahiert werden kann. Insofern ist diese Methode nicht präferiert.

Weiter ist die Kontaktfläche nach dieser Definition nicht zusammenhängend, denn die Kontaktfläche hat Löcher zwischen den Teilchen. Dies führt dazu, daß qualitative Eigenschaften der Härte nicht richtig reproduziert werden. Dazu ist in Abbildung 3.7(a) die Messung der Härte für Oberflächen verschiedener Orientierung dargestellt. Offensichtlich ist die Größe der theoretischen Festigkeiten τ_{th} – also des Maximalwertes des Kontaktstresses kurz vor dem Lasteinbruch bei $d_{\text{yield}} \approx 8$ Å – in aufsteigender Reihenfolge gegeben durch (111), (100) und dann (110). Dies ist jedoch im Widerspruch zu den elastischen Steifigkeiten dieser Oberflächen (siehe Kapitel 5), die in aufsteigender Reihenfolge lautet (100), (110) und (111). Die Abweichung der (110) Oberfläche lässt sich durch deren Rauigkeit erklären; insbesondere für diese Oberfläche ist der Effekt der Löcher in der Kontaktfläche deutlich. Weiter stellt sich im Vergleich zur elliptischen Kontaktfläche (siehe unten) in Abbildung 3.7(b) heraus, daß – wie zu erwarten – die projizierte Kontaktfläche zu einer Überschätzung der Härte führt. Um die Diskussion des Einflusses der Löcher in der Kontaktfläche abzurunden, ist in Abbildung 3.8 noch ein direkter Vergleich der beiden Definitionen gegeben. Dort ist erkenntlich, daß nach dem Einsetzen der Plastizität ($t \approx 60$ ps) die projizierte Kontaktfläche unterhalb der elliptischen liegt und insbesondere weniger Fluktuationen aufweist. Dies liegt daran, daß die an den Oberflächen in Form von abgeglittenen Monolagen endenden Defekte (siehe Abbildung 4.4(b)) nicht detektiert werden können.

Weil die Löcher in dieser Definition der Kontaktfläche einen systematischen Fehler darstellen, verwenden wir diese nicht.

Elliptische Kontaktfläche Nachdem im letzten Paragraph gezeigt wurde, daß die Definition der Kontaktfläche nach Gleichung (3.5) zu systematischen Fehlern führt, wählen wir nun eine andere Definition der Kontaktfläche. Da mit einem sphärischen Indenter eingedrückt wird, hat die Kontaktfläche von oben gesehen eine elliptische Form; daher die Definition:

$$A_c^{\text{ell}} := \frac{\pi}{4} d_{\text{cont};\text{max}} d_{\text{cont};\text{max}}^{\perp} \quad (3.6)$$

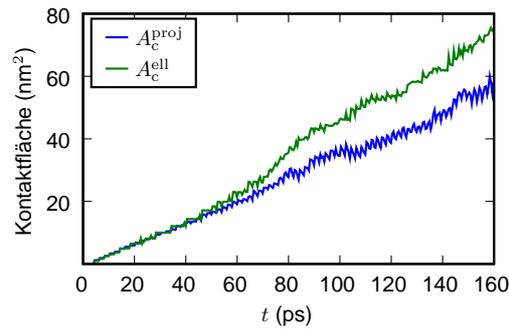


Abbildung 3.8: Vergleich der Definitionen der atomistischen Kontaktflächen A_c^{ell} und A_c^{proj} in Abhängigkeit von der Zeit t .

Es ist $A_c^{\text{proj}} < A_c^{\text{ell}}$, weil A_c^{proj} nicht zusammenhängend ist. Gemessen an (100) Kupfer modelliert mit Cu-Mishin-Potential.

Dabei erfolgt die Berechnung der beiden Hauptachsen der Ellipsen wie folgt: Zunächst werden die beiden in lateraler Richtung am weitesten entfernten Teilchen im Kontakt zum Indenter ermittelt und deren Abstand $d_{\text{cont};\text{max}}$ berechnet. Dann kann orthogonal dazu die zweite Hauptachse der Ellipse gewählt und der Abstand der Teilchen $d_{\text{cont};\text{max}}^\perp$ ermittelt werden.

Der Vorteil dieser Definition der Kontaktfläche ist, daß sie zusammenhängend ist und dementsprechend die qualitativen Eigenschaften der Härte im Hinblick auf raue Oberflächen reproduziert. In Abbildung 3.7(b) ist die Härte der Indentation aus dem vorigen Paragraph mit der elliptischen Kontaktfläche dargestellt. Offensichtlich wird die richtige Reihenfolge in der Härte der freien Oberflächen reproduziert. Weiter gilt allgemein, daß $A_c^{\text{proj}} < A_c^{\text{ell}}$. Daher wird in der vorliegenden Arbeit die Kontaktfläche $A_c = A_c^{\text{ell}}$ nach Gleichung (3.6) berechnet.

Zusammenfassung Die atomistische Bestimmung der Kontaktfläche ist nicht eindeutig. Daher hängen Eigenschaften wie Kontaktdruck und Härte direkt mit der Wahl der Kontaktfläche zusammen. Wir wählen die elliptische Definition der Kontaktfläche nach Gleichung (3.6) für unsere Messungen.

3.5.3 Defekte detektieren

Um die Plastizität richtig verstehen zu können, ist es notwendig die Defekte im Kristall zu erkennen. In Kapitel 4 ist zum Vergleich in Abbildung 4.1 einmal dargestellt, wie ein Querschnitt durch den Kristall aussieht, wenn die Teilchen des idealen Gitters nicht heraus gefiltert werden. Offensichtlich ist es nahezu unmöglich, die Defekte mit bloßem Auge zu erkennen. In diesem Abschnitt beschreiben wir daher, wie wir die atomistischen Defekte detektieren. Für eine tiefer gehende Beschreibung verweisen wir an dieser Stelle auf: Ackland & Jones (2006); Kelchner et al. (1998).

Als eine allgemeine Bemerkung vorweg halten wir fest, daß eine zuverlässige Erkennung von Defekten immer auf den Positionen der Teilchen in einer gewissen Umgebung beruht. Es gibt zwar alternative Methoden, die auf dem Druck oder der Energie basieren, diese sind jedoch für unsere Zwecke nicht akkurat genug.

Koordinationszahl Obwohl die Koordinationszahl als ein Kriterium zur Erkennung von Defekten naheliegend sein mag, ist sie doch aus zweierlei Gründen nicht gut geeignet. Einerseits muss für ihre

Berechnung ein fester Abschneideradius vorgegeben werden. Dieser muss genügend Nachbarschalen¹² einschließen. Andererseits sind insbesondere bei $T > 0$ K die Fluktuationen der Teilchenpositionen so groß, daß anhand der Besetzung der Nachbarschalen keine Aussage über die Struktur des Gitters möglich ist. Allgemein können aufgrund ähnlicher Zahl von Teilchen in den Nachbarschalen die Gitterstrukturen nicht eindeutig unterschieden werden.

Zentralsymmetrischer Parameter Die Idee beim zentralsymmetrischen Parameter (Kelchner et al., 1998) ist, daß im idealen FCC-Gitter jeweils zwei auf einer Verbindungslinie liegende Teilchen einen festen Abstand haben. Eine Abweichung dieses Abstandes stellt einen Defekt im Gitter dar. Der zentralsymmetrische Parameter P ist definiert als:

$$P := \sum_{i=1,6+i} |\vec{r}_i + \vec{r}_{i+6}| \quad (3.7)$$

Dann kann anhand des Wertes von P entschieden werden, ob es sich um eine ideale Gitterstruktur, um eine partielle Versetzung, um einen Stapelfehler oder um eine freie Oberfläche handelt. Dazu müssen jedoch für P empirisch kritische Werte für die Unterscheidung der Strukturen bestimmt werden.

Wir verwenden in der vorliegenden Arbeit den zentralsymmetrischen Parameter nur für Kupfer. Die kritischen Werte sind hier: $0 \leq P \leq 0.5 \text{ \AA}$ für die ideale Gitterstruktur, $0.5 < P \leq 4.5 \text{ \AA}$ für eine partielle Versetzung, $4.5 < P \leq 10 \text{ \AA}$ für einen Stapelfehler und $P > 10 \text{ \AA}$ für eine freie Oberfläche.

Der Nachteil dieser Methode ist, daß bei Temperaturen $T > 0$ K die Positionen aufgrund der thermischen Fluktuationen schwanken und somit das Rauschen in P größer wird. Daher lässt sich diese Methode nicht verwenden, wenn im System eine gewisse (materialabhängige) Temperatur überschritten wurde.

Winkelverteilungsfunktion Kürzlich wurde eine Methode vorgestellt, die auf der Korrelation der Winkelverteilungsfunktion der nächsten Nachbarn fußt (Ackland & Jones, 2006)¹³. Der Algorithmus ist einfach strukturiert: Es wird zunächst für jedes Teilchen die Winkelverteilungsfunktion der Teilchen in seiner Umgebung berechnet. Anhand der Referenzwerte der idealen Gitterstrukturen (FCC, BCC und HCP) kann im Vergleich bestimmt werden, um welche Gitterstruktur es sich handelt.

Dieser Algorithmus hat im Vergleich zu den beiden anderen bei hohen Temperaturen geringere Probleme, weil die Berechnung der Winkelverteilung über ein Skalarprodukt der Teilchenpositionen erfolgt. Dieses Skalarprodukt stellt nämlich eine Mittlung über eventuelle Fluktuationen in den Teilchenpositionen dar. Weiter ist dieser Algorithmus auch der Common-Neighbor-Analysis (CNA)¹⁴ überlegen (Ackland & Jones, 2006).

Farbwahl Die Wahl der Farben der atomistischen Bilder in dieser Arbeit ist – soweit nicht anders angegeben – wie folgt: HCP-Teilchen (Stapelfehler) sind rot markiert, BCC-Teilchen sind grün markiert und nicht identifizierbare Strukturen sind grau markiert. Damit ist insbesondere die Oberfläche jeweils grau.

¹²Ein Atom hat nächste, übernächste und allgemein n-te Nachbaratome. Diese werden jeweils in der n-ten Nachbarschale zusammengefasst.

¹³Dieser Algorithmus wurde im Zuge dieser Arbeit im LAMMPS-Code implementiert. Wir bemerken an dieser Stelle, daß der in Ackland & Jones (2006) angegebene Algorithmus im Detail fehlerhaft ist. Für die korrigierte Version verweise ich an dieser Stelle auf meinen Quelltext (Plimpton, 2006-2009).

¹⁴Diese Methode wurde nach unserer Kenntnis erstmals in Honeycutt & Andersen (1987) erwähnt.

Weiter wird auch das *natürliche Spektrum* zur Kolorierung von Eigenschaften pro Atom verwendet; dabei bedeutet blau den kleinsten, grün den mittleren und rot den größten Wert der jeweiligen Eigenschaft.

Konzentration der Stapelfehler Um quantitativ die Zahl der entstandenen Defekte vergleichen zu können, definieren wir eine Konzentration der Stapelfehler:

$$x_{\text{sf}} := \frac{N_{\text{sf}}}{N} \quad (3.8)$$

Dabei ist N die Gesamtzahl der Teilchen im Substrat und N_{sf} die Zahl der Teilchen in einer HCP-Struktur. Dieses Maß lässt natürlich nur einen Vergleich von Systemen zu, welche die gleiche Teilchenzahl haben, da in Gleichung (3.8) auf die Teilchenzahl N normiert ist. Dies ist bei den in dieser Arbeit im Vergleich untereinander vorgestellten Konzentrationen x_{sf} der Fall.

3.6 Randbedingungen

Übersicht Es kann in einer Simulation mittels Molekulardynamik nur ein endliches Simulationsvolumen behandelt werden. Damit stellt sich sofort die Frage, wie der Rand dieses Simulationsvolumens zu behandeln ist. Während die Randbedingungen in Normalrichtung recht klar definiert sind – nach oben offen und nach unten fest — so gibt es doch für die lateralen Randbedingungen mehrere Möglichkeiten, die in diesem Abschnitt kurz diskutiert werden.

Normalrichtung Der obere Rand stellt die freie Oberfläche dar und muß dementsprechend offen sein. Hierbei ist lediglich zu erwähnen, daß diese freie Oberfläche gut relaxiert sein muss (siehe Abschnitt A.5).

Der untere Rand muss fest sein, damit das Substrat dem von oben durch den Indenter aufgebrachten Druck nicht insgesamt nachgibt. Dazu wird eine Schicht von Monolagen am unteren Rand definiert. Innerhalb dieser Schicht gilt die Randbedingung $F_{\perp} = 0$; das heißt insbesondere, daß sich die Teilchen in der lateralen Richtung frei bewegen können und nur in Normalrichtung festgehalten sind. Die Höhe dieser Schicht richtet sich nach dem Potential. Während es für ein einfaches Paarpotential ausreicht, die Schichthöhe wie den Abschneideradius des Potentials R_{cut} zu wählen, so muss für ein EAM-Potential die Schichthöhe $2R_{\text{cut}}$ sein, weil die effektive Wechselwirkungsreichweite durch den Abschneideradius der Elektronendichte verdoppelt¹⁵ ist.

Lateralrichtung In lateraler Richtung können verschiedene Randbedingungen gewählt werden. Im Sinne eines idealen, unendlich ausgedehnten Kristalls fällt die Wahl auf die periodischen Randbedingungen. Genauso könnten jedoch auch feste, offene oder gedämpfte Randbedingungen gewählt werden.

Während die festen, die offenen und die periodischen Randbedingungen als bekannt vorausgesetzt werden können (Frenkel & Smit, 1996), so wird der gedämpfte Rand im Anhang kurz diskutiert (siehe Abschnitt C.4). Abgesehen von dem gedämpften Rand werden alle Systeme im NVE-Ensemble simuliert. In Abbildung 3.9 sind repräsentativ die $F_{\text{ind}}(d)$ -Kurven eines (100) Kupfers für die vier Randbedingungen dargestellt. Im elastischen Bereich fällt insbesondere das System mit den freien

¹⁵In der Regel ist der Abschneideradius der Elektronendichte gleich dem des Paarpotentialanteils gewählt.

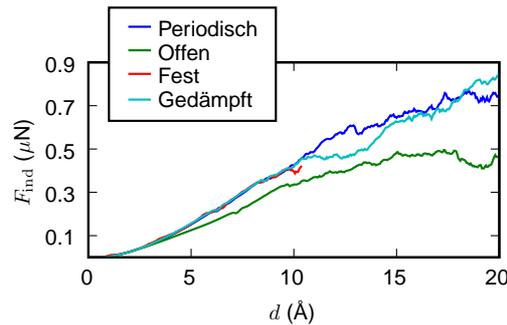


Abbildung 3.9: $F_{\text{ind}}(d)$ für verschiedene Randbedingungen.

Die offenen Randbedingungen weichen das Substrat auf und die festen überschätzen die Festigkeit. Im plastischen Bereich führen alle Systeme zu Artefakten, sobald die Versetzungen mit dem Rand wechselwirken. Gemessen an (100) Kupfer mit Cu-Mishin-Potential.

Randbedingungen aus der Reihe: Weil dieses System keinen lateralen Gegendruck spürt, ist es somit weicher. Im Falle des Systems mit dem festen Rand wird das System steifer, weil der laterale Gegendruck aufgrund der festen Randbedingungen beliebig groß werden kann¹⁶.

Die periodischen und die gedämpften Randbedingungen führen im elastischen Regime zu ähnlichen Resultaten. Lediglich im plastischen Bereich bewirkt der gedämpfte Rand eine Aufweichung des Systems. Denn hier kann das Material sehr leicht abtransportiert werden, weil die freien Ränder die Stapelfehler anziehen. Es bilden sich daher tendenziell zu große Stapelfehler, die schnell zu den freien Oberflächen an der Seite hin abgezogen werden. So wird auch der deutliche Lasteinbruch für das System mit dem gedämpften Rand bei $d \approx 11$ Å durch den Abtransport eines Stapelfehlers erzeugt.

Im Falle von periodischen Randbedingungen sind die Resultate erst im tief plastischen Bereich vom Rand beeinflusst. Ist nämlich eine gewisse Versetzungsdichte im Substrat erreicht, so stellt sich ein *Work-Hardening* ein; diese Versetzungsdichte wird jedoch künstlich überschätzt, weil die einmal entstandenen Versetzungen nicht beliebig in den Kristall hineinwachsen können, sondern den periodischen Rand überqueren und somit im Simulationsvolumen unterhalb des Indenters verbleiben.

Zusammenfassung In summa sind für unsere Zwecke nur die periodischen und die gedämpften Randbedingungen geeignet¹⁷. Während die gedämpften Randbedingungen durch Anziehung der Stapelfehler bereits im frühen plastischen Bereich zu einer Verfälschung führen können, so tritt eine künstliche Verhärtung des Materials für die periodischen Randbedingungen erst im tiefen plastischen Bereich ein. Weil zusätzlich streng genommen nur für die periodischen Randbedingungen ein wohldefiniertes NVE-Ensemble simuliert wird, entscheiden wir uns hier für die periodischen Randbedingungen. Dabei muss jedoch immer bewusst bleiben, daß die voll ausgebildete Plastizität zu einer Überschätzung des *Work-Hardening* führt.

In einer Reihe von Simulationen wurde überprüft, daß das gewählte Simulationsvolumen im Zusammenspiel mit den gewählten Randbedingungen im Hinblick auf die primäre Plastizität und die

¹⁶Aufgrund numerischer Instabilitäten wurde die Simulation nur bis 10 Å gerechnet. Hohe Energiefluktuationen führen zum Ausschleudern einzelner Teilchen.

¹⁷Es sei angemerkt, daß ein mit dem Experiment vergleichbares System simuliert werden kann, wenn in einem Substrat mit periodischen Randbedingungen Körner präpariert werden. Die Versetzungen werden dann an diesen festgehalten (Hannaoui et al., 2004) und es kommt nicht zu einer künstlichen Verhärtung des Systems aufgrund der Wechselwirkung mit periodischen Bildern.

elastischen Konstanten keine künstliche Verfälschung erzeugt (siehe Abschnitt C.1).

3.7 Potentiale

Weil es reichhaltig Literatur zur Thematik der interatomaren Potentiale gibt (Carlsson, 1990; Daw et al., 1993; Vitek, 1988), wird in diesem Kapitel nur das angegeben, was für ein Verständnis der vorliegenden Arbeit essenziell notwendig ist. Zunächst wird dazu festgelegt, welche Eigenschaften auf der atomistischen Skala richtig reproduziert werden müssen, um realistische makroskopische Materialeigenschaften zu modellieren. Nach einem kurzen Überblick über verschiedene Typen von Potentialen sind die in dieser Arbeit verwendeten Potentiale explizit angegeben. In Tabelle 3.1 findet sich eine Zusammenstellung der verwendeten Potentiale.

3.7.1 Wechselwirkungen auf atomarer Ebene

Die Methode der Molekulardynamik löst die Bewegungsgleichungen für die einzelnen Atome numerisch. Dazu ist jedoch eine Kenntnis der Wechselwirkung zwischen den Atomen notwendig. In dieser interatomaren Wechselwirkung steckt die wesentliche Information über das jeweilige physikalische System. Die Wechselwirkung zwischen den Atomen beruht in erster Näherung auf der Wechselwirkung der Elektronenhüllen der Atome. Diese Elektronenhüllen werden jedoch nicht quantenmechanisch modelliert, sondern es werden empirische Potentiale zu deren Beschreibung herangezogen.

In der vorliegenden Arbeit betrachten wir Metalle – Kupfer und Aluminium – und müssen uns daher nicht um ionische Wechselwirkungen oder richtungsabhängige Bindungen kümmern. Im Wesentlichen muss daher einerseits eine Abstoßung für sehr kleine Abstände wirken – aufgrund der Pauli’schen Abstoßung – und andererseits eine attraktive Wechselwirkung, welche das elastische Verhalten charakterisiert. Unter Vernachlässigung der Richtungsabhängigkeit ergibt sich somit ein reines Zentralpotential $\Phi(r)$. Durch das erste Minimum des Potentials $\Phi(r)$ sind somit eine Längenskala (Gitterkonstante) und eine Energieskala (Kohäsionsenergie) induziert. Weiter wird durch die Form des Potentials das elastische Verhalten bestimmt.

Im Folgenden werden die zwei verwendeten Typen von Potentialen diskutiert: einerseits reine Paarpotentiale, die lediglich die Wechselwirkung zwischen zwei einzelnen Teilchen beschreiben und andererseits Paarfunktionale, die in Form einer Einbettungsfunktion die Wechselwirkung mehrerer Teilchen beinhalten.

3.7.2 Paarpotentiale

Es ist allgemein bekannt, daß Paarpotentiale zur Beschreibung von Festkörpern nicht gut geeignet sind (Carlsson, 1990). Für isotrope amorphe Materialien – zum Beispiel Edeltgase – nahe des Gleichgewichts hingegen können realistische Ergebnisse erzielt werden. Dennoch finden Paarpotentiale nicht nur in sogenannten *Force-Fields* zur Modellierung der Wechselwirkung komplizierter Moleküle Anwendung, sondern trotz ihrer eklatanten Nachteile auch in der Modellierung von Festkörpern. Dies liegt an der Einfachheit des Potentials, denn einerseits erlaubt diese eine hohe Rechengeschwindigkeit – und damit zum Beispiel die Simulation sehr großer Systeme – und andererseits lassen sich so leicht parametrische Studien durchführen. Aus letzterem Grund werden in der vorliegenden Arbeit Paarpotentiale zur Untersuchung allgemeiner parameterabhängiger Eigenschaften verwendet. In Kapitel 6 wird explizit gezeigt, daß Paarpotentiale in der Lage sind, sowohl die elastischen, als auch die frühen plastischen Eigenschaften von Metallen unter Nanoindentation qualitativ richtig zu beschreiben. Paarpotentiale wurden bereits zur Modellierung von Plastizität, *Work-Hardening* und Materialfehlern

verwendet (Abraham et al., 2002a,b; Buehler et al., 2004, 2005; Holian et al., 1991; Hoover et al., 1990; Kallman et al., 1993; Ma & Yang, 2003).

Elastizität In Paarpotentialen lassen sich generell nur zwei unabhängige elastische Konstanten anfiten und es gilt die sogenannte *Cauchy-Relation* (Carlsson, 1990; Daw et al., 1993)

$$\frac{c_{12}}{c_{44}} = 1 \quad (3.9)$$

Für Metalle – insbesondere für Kupfer – gilt aber $c_{12}/c_{44} \approx 2$. Insofern sind Paarpotentialen ungeeignet, die elastischen Eigenschaften von Metallen realistisch zu beschreiben. Insbesondere führt Gleichung (3.9) zu einer falschen Modellierung der elastischen Anisotropie X .

Defekte Defekte allgemein bedingen, daß sich lokal die Kristallstruktur ändert und sind somit durch eine anisotrope Umgebung und damit insbesondere eine inhomogene Dichteverteilung gekennzeichnet. Daher spielt für die Modellierung von Defekten die Umgebung eines Atoms eine entscheidende Rolle und es ist nicht mehr ausreichend, lediglich paarweise Wechselwirkungen zu betrachten, denn der mehrachsige Spannungszustand der (lokalen) anisotropen Gitterstruktur lässt sich nur mithilfe der drei elastischen Konstanten c_{11} , c_{12} und c_{44} beschreiben. In diesem Sinne ist also die Cauchy-Relation wichtig für die Beschreibung von Defekten.

Defekte in Metallen können durch die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie charakterisiert werden. Diese wird jedoch durch die Paarpotentialen qualitativ falsch beschrieben (siehe Kapitel 6). Die stabile Grundstruktur – insbesondere für das Lennard-Jones-Potential – ist nicht klar unterscheidbar und kann sowohl FCC als auch HCP sein (Barron & Domb, 1955). Es sei also festgehalten, daß Paarpotentialen nicht geeignet sind, um Defekte realistisch zu modellieren.

Abschneiden der Potentiale In einem gewissen Abstand ist das Potential $\Phi(r) \ll 1$ eV hinreichend klein und es kann abgeschnitten werden. Dieser Abstand wird auch als Abschneideradius R_{cut} bezeichnet. Um numerische Probleme aufgrund der für die Berechnung der Kraft benötigten Ableitung des Potentials an der Stelle des Abschneideradius zu vermeiden, ist es notwendig, das Abschneiden glatt vorzunehmen. Dies kann entweder geschehen, indem das ganze Potential so angehoben wird, daß es an der Stelle des Abschneideradius Null ist: $\Phi(R_{\text{cut}}) = 0$. Alternativ kann das Potential stetig auf Null geführt werden (Voter, 1993):

$$\Phi_{\text{glatt}}(r) = \Phi(r) - \Phi(R_{\text{cut}}) + \frac{R_{\text{cut}}}{m} \left[1 - \left(\frac{r}{R_{\text{cut}}} \right)^m \right] \left. \frac{d\Phi(r)}{dr} \right|_{r=R_{\text{cut}}} \quad (3.10)$$

Dabei ist der empirische Parameter $m = 20$ gewählt. In der vorliegenden Arbeit verwenden wir – soweit nicht explizit anders angegeben – diesen stetigen Ansatz zum Abschneiden der Paarpotentialen.

Lennard-Jones-Potential Das Lennard-Jones-Potential (LJ) (Jones & Ingham, 1925) hat zwei freie Parameter: eine Energieskala ε und eine Längenskala σ . Es ist definiert als:

$$\Phi_{\text{LJ}}(r) := 4\varepsilon \left(\left[\frac{\sigma}{r} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma}{r} \right]^6 \right) \quad (3.11)$$

In der Regel wird das Lennard-Jones-Potential an die Kohäsionsenergie E_{coh} und die Gitterkonstante a gefittet (Brüsch, 1982). Die Parameter für Kupfer sind $\varepsilon = 0.583$ eV, $\sigma = 2.24$ Å und

$R_{\text{cut}} = 7.31 \text{ \AA}$. Dieses so gefittete Potential wird in der vorliegenden Arbeit als LJ-E-Potential bezeichnet. Im Vergleich zum EAM-Potential zeigt sich jedoch in unseren Simulationen anhand des Hertz'schen Fits, daß dieses Potential um knapp den Faktor 10 zu steif ist – in Übereinstimmung mit Ma & Yang (2003).

Daher wird in der vorliegenden Arbeit an das Kompressionsmodul B anstelle an die Kohäsionsenergie E_{coh} gefittet. Dann ergeben sich die Parameter $\varepsilon = 0.1515 \text{ eV}$, $\sigma = 2.338 \text{ \AA}$ und $R_{\text{cut}} = 6.4 \text{ \AA}$. Dieses Potential wird dann als LJ-B-Potential bezeichnet und reproduziert die elastischen Moduli c_{11} und c_{12} innerhalb von 12%.

Es sei jedoch angemerkt, daß durch geeignete Skalierung alle mit einem Lennard-Jones-Potential gewonnenen Daten ineinander überführbar sind (Allen & Tildesley, 2002). In diesem Sinne ist das Lennard-Jones-Potential universal.

Morse-Potential Das Morse-Potential (Morse, 1929) ist durch drei freie Parameter charakterisiert: die Bindungsstärke D , das Potentialminimum¹⁸ r_0 und den Potentialabfall α . Meist werden diese Parameter gefittet an die Gitterkonstante a , die Kohäsionsenergie E_{coh} , und das Kompressionsmodul B . Das Potential ist definiert als:

$$\Phi_{\text{Morse}}(r) = D \left\{ e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)} \right\} \quad (3.12)$$

Es ist bekannt, daß auch das etwas flexiblere Morse-Potential nicht die Bindungen in Metallen beschreiben kann (Carlsson, 1990; Ceder & Marzari, 2005; Finnis & Sinclair, 1984). Im Gegensatz zum Lennard-Jones-Potential kann jedoch das Morse-Potential die elastischen Eigenschaften eines Festkörpers beschreiben (Girifalco & Weizer, 1958; Lincoln et al., 1967).

In der vorliegenden Arbeit wird Kupfer mithilfe eines Morse-Potentials beschrieben, das mit Cu-Morse-Potential bezeichnet ist. Die Parameter sind $D = 0.337 \text{ eV}$, $r_0 = 2.89 \text{ \AA}$, $\alpha = 1.33 \text{ \AA}^{-1}$ und $R_{\text{cut}} = 2.5a = 9.0375 \text{ \AA}$ – das heißt, es werden 248 Nachbarn mitbehandelt. Die elastischen Konstanten c_{11} und c_{44} sind innerhalb einer Fehlerschranke von 2% reproduziert (siehe Tabelle 3.2). Weil jedoch ein Fit an c_{12} unabhängig von c_{44} prinzipiell nicht möglich ist, ist das Schermodul G um 60% falsch reproduziert.

3.7.3 Paarfunktionale

Paarfunktionale beinhalten Vielkörperwechselwirkungen in Form einer Einbettungsfunktion und sind somit in der Lage, die Umgebung eines Teilchens in Form eines Bades zu modellieren. In diesem Unterabschnitt wird das in der vorliegenden Arbeit verwendete Paarfunktional – das EAM-Potential – definiert und kurz in seinen für diese Arbeit wesentlichen Eigenschaften diskutiert.

Bindungsenergie Aus dem Experiment ist bekannt, daß die Bindungsenergie E_{bond} eines Teilchens im Kristall abhängig von seiner Umgebung ist. Die Bindungsenergie hängt mit der Koordinationszahl Z zusammen über:

$$E_{\text{bond}} = \sqrt{Z} \quad (3.13)$$

Paarpotentiale jedoch haben keine Informationen über die geometrische Anordnung der Teilchen in den Nachbarschalen; daher geht die Bindungsenergie für die Paarpotentiale linear mit der Koordinationszahl.

¹⁸Für einen Abschneideradius R_{cut} vom Abstand der nächsten Nachbarn ist r_0 der Gleichgewichtsbindungsabstand.

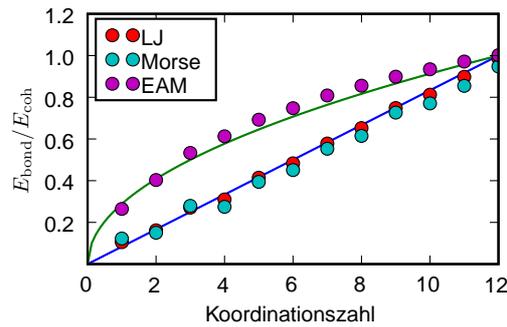


Abbildung 3.10: Bindungsenergie $E_{\text{bond}}/E_{\text{coh}}$ pro Teilchen in Abhängigkeit von seiner Koordinationszahl für Kupfer. Die durchgezogenen Linien entsprechen der theoretischen Erwartung für die jeweiligen Potentiale (siehe Abschnitt 3.7.3); Paarpotentiale können Bindungen nicht richtig beschreiben.

In Abbildung 3.10 ist die Bindungsenergie E_{bond} explizit für die von uns verwendeten Paarpotentiale LJ-B-Potential und Cu-Morse-Potential und das EAM-Potential Cu-Mishin-Potential in Abhängigkeit von der Koordinationszahl berechnet worden. Offensichtlich liefert das EAM Potential den realistischen Zusammenhang, während beide Paarpotentiale linear mit der Koordinationszahl verlaufen.

EAM-Potential Das Konzept des EAM-Potentials (Daw et al., 1993; Daw & Baskes, 1984; Foiles, 1985a) wird hier in der Notation von Voter (1993) diskutiert. Die exakte Form der einzelnen Terme des EAM-Potentials ist je nach verwendetem Potential verschieden; ebenso die Zahl der freien Parameter, die an makroskopische Materialeigenschaften gefittet werden können. Für die vorliegende Arbeit ist es von zentraler Wichtigkeit, daß an alle drei elastische Moduli c_{11} , c_{12} und c_{14} gleichzeitig gefittet werden kann. Wir geben daher im Folgenden die allgemeingültige Struktur der EAM-Potentiale und lediglich in den Fußnoten die Funktionen eines konkreten, von uns selbst angefitteten Potentials (siehe Abschnitt C.3) an.

Die Gesamtenergie des Systems ist gegeben durch

$$E_{\text{tot}} = \sum_i^N E_i \quad (3.14)$$

Dabei ist die Energie pro Teilchen dann

$$E_i := \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \Phi(r_{ij}) + F(\bar{\rho}_i) \quad (3.15)$$

Wobei $\Phi(r_{ij})$ ein Paarpotential zwischen den Teilchen i, j ist. F ist die sogenannte Einbettungsfunktion¹⁹. Die Einbettungsfunktion beinhaltet also in Form der Elektronendichte eine isotrope Informa-

¹⁹Auch als Dichtefunktional bezeichnet.

tion über die Umgebung²⁰. Die Elektronendichte²¹ ist:

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}) \quad (3.16)$$

Dabei ist $\rho(r_{ij})$ der Beitrag²² des Atoms j zur Gesamtelektronendichte an der Position des Atoms i .

Eigenschaften Die Wahl der Einbettungsfunktion ist nicht eindeutig (Ceder & Marzari, 2005) und das Potential ist invariant unter der Transformation:

$$\hat{F}(\rho) = F(\rho) + k\rho \quad (3.19)$$

$$\hat{\Phi}(r) = \Phi(r) - 2k\rho(r) \quad (3.20)$$

Weiter kann durch eine Taylor-Entwicklung der Einbettungsfunktion um die mittlere Elektronendichte ρ_{avg} gezeigt werden, daß ein effektives EAM-Potential existiert, das ein System im Gleichgewicht beschreibt (Foiles, 1985b):

$$\Phi_{\text{eff}}(r) := \Phi(r) + 2F'(\rho_{\text{avg}})\rho(r) \quad (3.21)$$

Daher kann lokal ein EAM-Potential durch ein reines Paarpotential approximiert werden.

Verwendetes Kupfer-Potential Für die Messungen in der vorliegenden Arbeit wird das EAM-Potential aus Mishin et al. (2001) verwendet, das als Cu-Mishin-Potential bezeichnet wird. Dieses Potential reproduziert die elastischen und plastischen Kenngrößen von Kupfer gut und ist bereits oft für die Simulation von Plastizität verwendet worden (Liu et al., 2008; Tschopp & McDowell, 2008; Tschopp et al., 2007; Zhu et al., 2004).

Freie Oberflächen Ein weiteres Problem der Paarpotentiale ist, daß freie Oberflächen nicht richtig beschrieben werden können (Wolf, 1990)²³. Die Ursache dafür ist letztlich auch wieder die Bindungsenergie $E_{\text{bond}}(Z)$, denn in einem realen Kristall relaxiert die freie Oberfläche nach innen; Paarpotentiale beschreiben jedoch eine Relaxation nach außen. In Abbildung 3.11 ist zur Veranschaulichung daher für (100) Kupfer modelliert mit Cu-Morse-Potential und Cu-Mishin-Potential der Abstand der Monolagen dargestellt. Unsere Messungen sind sowohl qualitativ, als auch von der Größenordnung her in Übereinstimmung mit Wolf (1990). Es ist in Abbildung 3.11 deutlich zu erkennen, daß der

²⁰Anisotrope Information über die lokale Umgebung kann mittels winkelabhängiger EAM-Potentiale beschrieben werden; sogenannte Modified-EAM (MEAM) Potentiale.

²¹Weil die Elektronendichte auch eine Reichweite hat – meist ebenfalls von R_{cut} des Paarpotentials –, ist die effektive Reichweite der Wechselwirkung des EAM-Potentials größer als der reine Abschneideradius R_{cut} des Paarpotentials.

²²Im Zuge der vorliegenden Arbeit ist auch ein EAM-Potential angefitet worden. Dabei ist die paarweise Wechselwirkung als ein Morse-Potential gewählt worden und die Elektronendichte wurde motiviert durch ein wasserstoffartiges 4s Orbital (Voter, 1993):

$$\rho(r_{ij}) = cr_{ij}^6 \left(e^{-\beta r_{ij}} + 2^9 e^{-2\beta r_{ij}} \right) \quad (3.17)$$

Das Dichtefunktional ist aus der Bindungsenergie motiviert (Gale & Rohl, 2003):

$$F(\rho) = \gamma\sqrt{\rho} \quad (3.18)$$

²³Hier wird ein Vergleich der Oberflächenenergie und Oberflächenspannungen von 87 verschiedenen FCC-Oberflächen anhand vom Lennard-Jones und EAM-Potential für Kupfer vorgenommen.

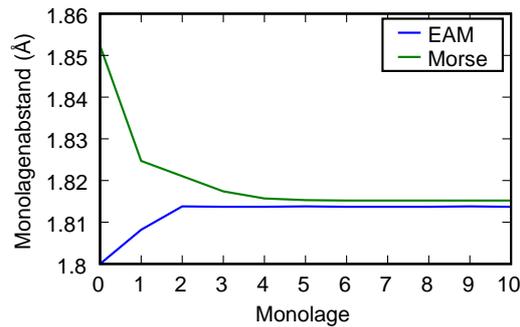


Abbildung 3.11: Abstand der Monolagen im relaxierten Kristall für Paar- und Mehrkörperpotentiale. Das Zusammenziehen der äußeren Monolagen wird vom EAM-Potential reproduziert. Das Morse-Potential stößt die äußeren Monolagen ab; der Einfluss der Oberfläche reicht wesentlich tiefer in den Kristall hinein. Gemessen an (100) Kupfer mit einer Seitenlänge von $l = 10$ nm für Cu-Morse-Potential und Cu-Mishin-Potential.

Einfluss der Oberfläche für das Morse-Potential wesentlich weiter in den Kristall hinein reicht als für das EAM-Potential. Das heißt also, daß Paarpotentiale nicht nur qualitativ die Energetik der freien Oberfläche falsch beschreiben, sondern auch der Einfluss der freien Oberfläche deutlicher ist. Der sich daraus ergebende Einfluss der Paarpotentiale auf die plastische Deformation ist in Kapitel 6 beschrieben. Neben der Oberflächenenergie wird auch die Oberflächenspannung

$$\sigma_{\text{surf}} := \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{zz}}{2A_{\text{surf}}} \quad (3.22)$$

falsch reproduziert. In diesem Sinne sind also Paarpotentiale nicht geeignet, um realistische Ergebnisse für die Simulation von freien Oberflächen zu erzielen.

3.7.4 Verwendete Potentiale

Eine Reihe von Potentialen wurde im Zuge dieser Arbeit implementiert und selbst gefittet²⁴. Daher sind in Tabelle 3.1 diese Potentiale zusammengefasst. Für die konkrete Verwendung in den Simulationen wurden die Potentiale einmal in tabellierter Form berechnet und danach nur noch eingelesen und mithilfe von kubischen Splines interpoliert, um Rechenzeit zu sparen. In Tabelle 3.2 sind die für diese Arbeit relevanten atomistischen Eigenschaften für Kupfer angegeben. Alle diese angegebenen Eigenschaften wurden – selbst wenn an sie gefittet wurde – numerisch aus dem Potential bestimmt, um so einen unabhängigen Konsistenzcheck zu erzielen. In Tabelle 3.3 sind die an das Kompressionsmodul B angefitteten Morse Potentiale des Pseudo-Kupfers (siehe Kapitel 7) zusammengestellt.

²⁴Das Fitten der Potentiale ist mit einem selbst implementierten Levenberg-Marquardt-Verfahren vorgenommen worden. Die Resultate wurden zur Konsistenzprüfung mit GULP (Gale & Rohlf, 2003) verglichen. Es sei angemerkt, daß der Abschneideradius R_{cut} ebenfalls ein Fitparameter ist, der insbesondere für die Paarpotentiale die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie beeinflusst (siehe Kapitel 6).

Material	Potentialname	Quelle / Fit
Kupfer	Cu-Mishin-Potential	Mishin et al. (2001)
Kupfer	Cu-Voter-Potential	Voter (1993)
Kupfer	LJ-E-Potential	Gefittet an: E_{coh}, a
Kupfer	LJ-B-Potential	Gefittet an: B, a
Kupfer	Cu-Morse-Potential	Gefittet an: B, a, E_{coh}
Aluminium	Al-Johnson-Potential	Zhou et al. (2001)
Wolfram	W-Johnson-Potential	Zhou et al. (2001)

Tabelle 3.1: Verwendete Potentiale. Die Beschreibungen der Paarpotentiale finden sich in Abschnitt 3.7.2.

Potential	E_{coh} (eV)	a (Å)	B (GPa)	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{44} (GPa)
LJ-B-Potential	1.19	3.615*	138.2*	193.5	110.5	$= c_{12}$
Cu-Morse-Potential	3.54*	3.615*	138.2*	172.3	121.2	$= c_{12}$
Cu-Mishin-Potential	3.54*	3.615*	138.4*	169.9*	122.6*	76.2*
Experiment	3.54	3.615	138.3	170.0	122.5	75.8

Tabelle 3.2: Eigenschaften der LJ-B-Potential, Cu-Morse-Potential und Cu-Mishin-Potential Potentiale im Vergleich zum Experiment. Die mit einem Stern markierten Werte wurden als Fitparameter verwendet. Die experimentellen Daten stammen aus Mishin et al. (2001).

D (eV)	α (\AA^{-1})	r_0 (\AA)	B (GPa)	G (GPa)	γ_u (mJ/m ²)
0.203	0.90	3.47	67.7	39.2	71.8
0.272	1.12	3.10	98.6	58.6	89.9
0.320	1.28	2.93	124.2	74.4	85.8
0.337	1.33	2.89	134.4	80.5	113.8
0.359	1.41	2.83	145.9	88.2	96.2
0.390	1.54	2.77	178.7	106.5	118.9
0.416	1.65	2.72	197.7	118.9	135.9
0.437	1.76	2.69	227.3	136.0	163.5
0.455	1.86	2.66	244.5	147.4	181.6
0.471	1.96	2.64	269.0	162.3	203.3
0.484	2.05	2.63	300.7	180.4	228.9
0.495	2.13	2.62	325.2	194.9	248.6
0.504	2.22	2.61	351.1	210.5	268.8
0.513	2.30	2.60	369.8	222.6	283.1
0.520	2.38	2.60	412.4	246.2	315.3
0.526	2.45	2.59	420.5	252.7	320.2
0.532	2.52	2.59	458.3	274.1	348.0
0.537	2.59	2.58	460.9	277.8	348.6
0.555	2.92	2.57	590.0	354.8	433.8
0.563	3.16	2.57	720.0	430.4	516.3
0.571	3.38	2.56	772.7	465.7	538.1
0.589	3.54	2.56	881.5	530.3	599.9
0.591	3.73	2.56	990.1	594.5	655.3

Tabelle 3.3: Parameter der gefitteten Morse Potentiale für Pseudo-Kupfer, D , α , r_0 , Gleichung (3.12) und die daraus bestimmten Materialeigenschaften, B , G , γ_u .

Kapitel 4

Atomistische Sicht auf die Defekte

*Wer sich will am großen Ganzen erquicken,
der muss zuerst auf sein Allerinnerstes blicken.*

Johann Wolfgang Goethe

4.1 Übersicht

In diesem Kapitel beschreiben wir anhand atomistischer Bilder, die aus unseren Messungen gewonnen wurden, wie genau das Einsetzen der Plastizität von statten geht, die Dynamik der Defekte und insbesondere den Mechanismus des Quergleitens. Anhand verschiedener Darstellungen der Plastizität unter dem Indenter erklären wir, welche Phänomene wir mit welchen Methoden beobachtet haben. Weiter betrachten wir explizit die Energetik der Teilchen während der Entstehung eines Stapelfehlers.

Wir bezeichnen im Folgenden die frühe Plastizität als amorphe Plastizität (Abbildung 4.2(a)) für den Fall der homogenen Nukleation (Tschopp et al., 2007; Zhu et al., 2004). Die nicht-homogene Nukleation von Defekten wird anhand der strukturierten Oberflächen in Kapitel 8 separat behandelt. Sobald die Plastizität einmal eingesetzt hat, bewegen sich die Versetzungen, reagieren miteinander und es gibt Materialtransport. Diese komplexen Prozesse wirken auch auf die makroskopischen Meßgrößen, zum Beispiel F_{ind} , zurück: Einerseits entstehen Fluktuationen in den makroskopischen Meßgrößen, die in der Regel mit einzelnen plastischen Ereignissen korreliert werden können und andererseits können Effekte wie *Work-Hardening* auftreten.

4.2 Defekte im FCC-Kristall

In Abbildung 4.1 ist ein Querschnitt durch die Mitte eines (111) Kupfer-Substrats nach Einsetzen der Plastizität gezeigt. In diesem Bild wurden die noch in der idealen FCC-Struktur befindlichen Teilchen nicht weggelassen, um einen realistischen Einblick in die atomistische Konfiguration zu ermöglichen. Offensichtlich ist in dieser Darstellung eine Erkennung der entstandenen Defektstrukturen nicht einfach möglich. Die Farbgebung wurde zur Übersicht mit dem zentralsymmetrischen Parameter (siehe Abschnitt 3.5.3) vorgenommen. Durch die Einwirkung des Indenters wird der durch die gelbe Linie markierte Bereich im Substrat komprimiert. Im Querschnitt ist weiter eine Stapelfehler-Struktur zu erkennen. Dieses Bild macht deutlich, daß es zu einem tiefergehenden Verständnis der plastischen Verformung notwendig ist, die Defekte zuverlässig zu detektieren und die Teilchen in der idealen FCC-Struktur auszublenzen.

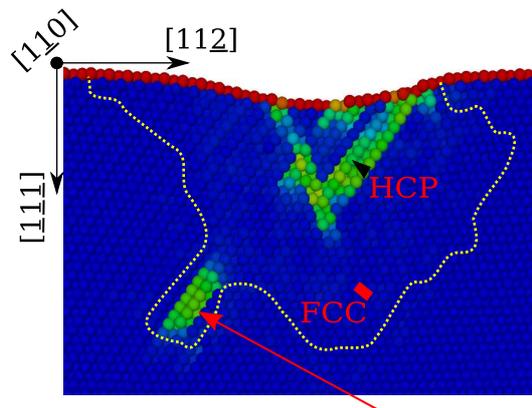


Abbildung 4.1: Schnitt durch die Mitte eines (111) Kupfers.

Die Farben geben den zentralsymmetrischen Parameter (siehe Abschnitt 3.5.3) im natürlichen Spektrum an. Die gestrichelte gelbe Linie markiert den Bereich, in dem sich der Abstand der Monolagen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung aufgrund der Kompression unter dem Indenter verringert hat. Das schwarze Dreieck mit der Beschriftung HCP zeigt die Anordnung von Atomen in einem Stapelfehler an und das rote Viereck mit der Beschriftung FCC den idealen Kristall. Am unteren Rand ist ein tief eingedrungener Defekt im Durchschnitt zu sehen; er ist durch den roten Pfeil markiert. Gemessen mit Cu-Mishin-Potential bei $t = 74$ ps.

4.3 Einsetzende Plastizität

In diesem Abschnitt beschreiben wir die einsetzende Plastizität unterhalb des Indenters für eine ideale freie Oberfläche. Es handelt sich hierbei um die sogenannte homogene Nukleation von Defekten. Exemplarisch betrachten wir hier ein System mit einer freien (100) Oberfläche und ein System mit einer (111) Oberfläche. Wir beschränken uns dabei hier auf Kupfer, weil die elastische Anisotropie größer und somit die Unterschiede deutlicher sind (siehe Kapitel 5). Die in diesem Abschnitt gezeigten atomistischen Bilder sind in Übereinstimmung zum Beispiel mit Kelchner et al. (1998).

Homogene Nukleation In Abbildung 4.2 ist die amorphe Plastizität und das primäre aktivierte Gleitsystem für (100) Kupfer dargestellt. Wie theoretisch vorhergesagt (Zhu et al., 2004), setzt die Plastizität homogen in der Region der maximalen Mises-Spannung ein, das heißt insbesondere unterhalb des Indenters im Inneren des Substrats. Die Nukleation ist homogen in dem Sinne, als daß ein amorpher Ball unbestimmter Kristallstruktur gleichmäßig anwächst. Das Kristallgitter hat sich also so verformt, daß es bereits seine Struktur ändert, doch unter dem einwirkenden Druck ist noch keine klare Kristallsymmetrie zu erkennen. Dies sieht man in Abbildung 4.2(a): Der amorphe Ball ist grau eingefärbt. Und eben dieser amorphe Ball ist der Nukleationskeim der Stapelfehler. Für die (111) Oberfläche werden gleichzeitig zwei solcher amorpher Nukleationskeime gebildet (siehe Abbildung 4.3)¹.

Ein Stapelfehler bildet sich Nun beschreiben wir, wie sich aus dem amorphen Nukleationskeim ein Stapelfehler bildet. Aus dem Nukleationskeim breitet sich ein Stapelfehler entlang einer $\langle 110 \rangle$ -

¹Die Position des sphärischen Indenters relativ zum Kristallgitter an der freien Oberfläche spielt keine Rolle für die homogene Nukleation von Defekten.

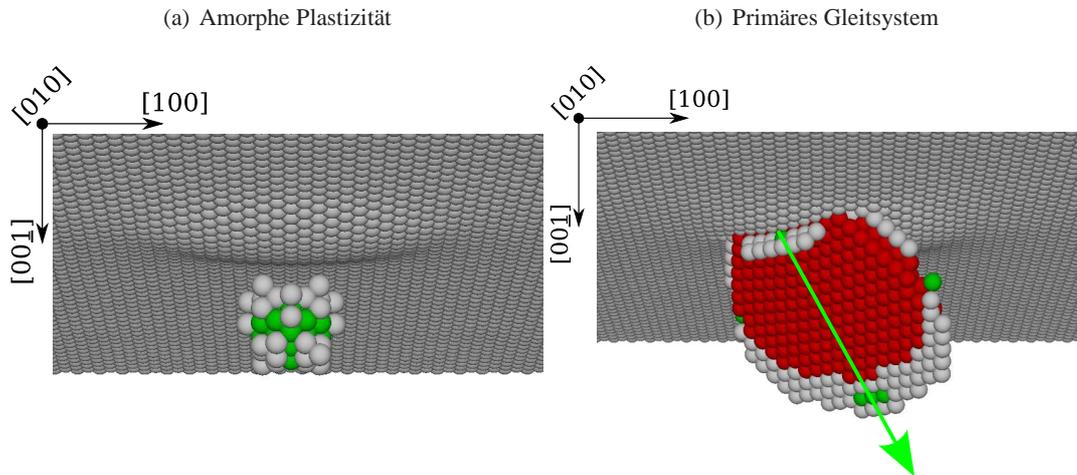


Abbildung 4.2: Frühe Plastizität für (100) Materialien.

(a) Die amorphe Plastizität setzt homogen unterhalb der Oberfläche ein ($t = 41$ ps). (b) Das primäre Gleitsystem $[110](111)$ ist voll ausgebildet ($t = 46$ ps). Der grüne Pfeil gibt die Gleitrichtung an. Gemessen an Kupfer mit Cu-Mishin-Potential.

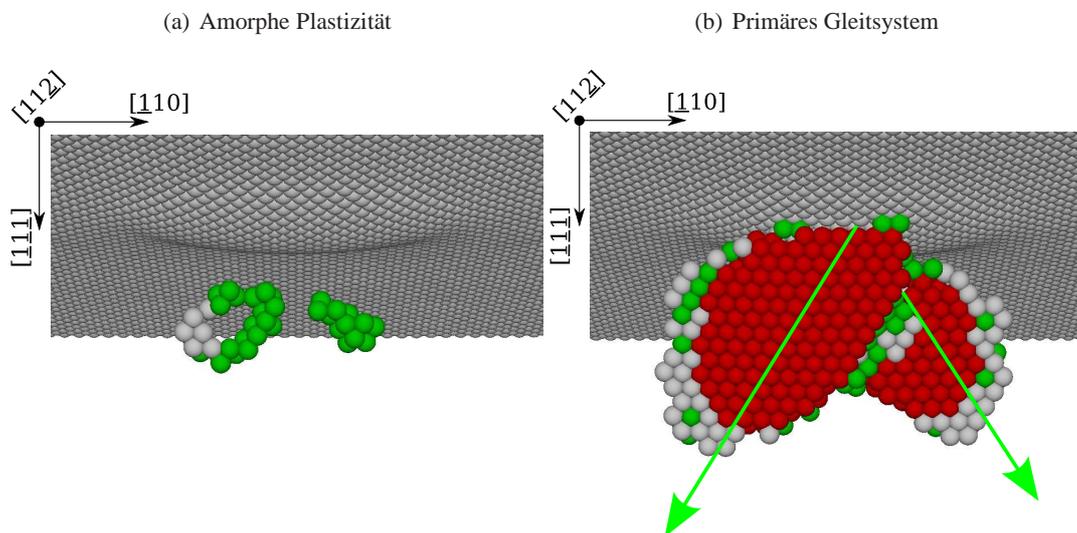


Abbildung 4.3: Frühe Plastizität für (111) Materialien.

(a) Die amorphe Plastizität setzt homogen unterhalb der Oberfläche ein. Es bilden sich zwei Defektkerne aus ($t = 61$ ps). (b) Die primären Gleitsysteme $[\bar{1}0\bar{1}](11\bar{1})$ und $[10\bar{1}](11\bar{1})$ sind voll ausgebildet ($t = 61.6$ ps). Der grüne Pfeil gibt die Gleitrichtungen an. Gemessen an Kupfer mit Cu-Mishin-Potential.

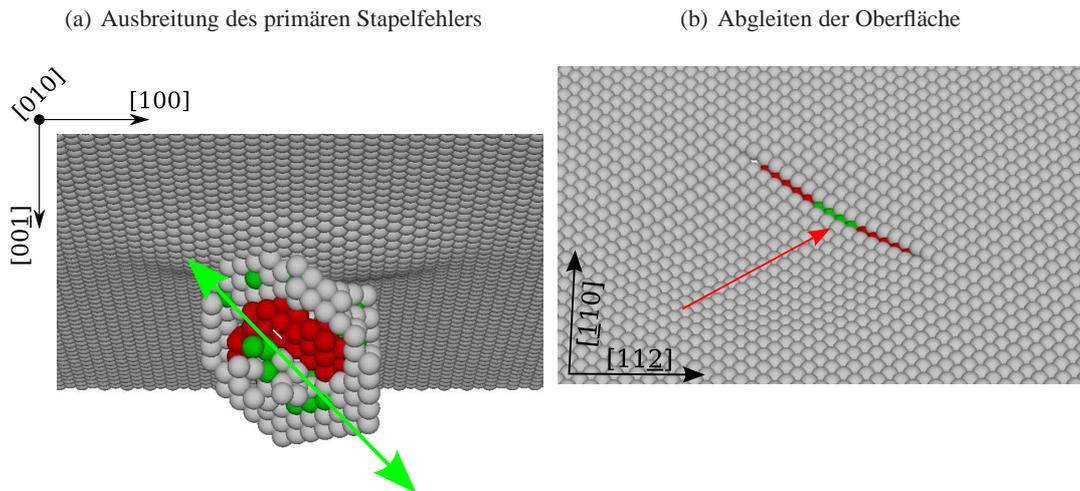


Abbildung 4.4: Auswachsen der initialen amorphen Plastizität (aus Abbildung 4.3(a)) zum Stapelfehler und Abgleiten der Oberfläche.

(a) Die amorphe Kugel aus Abbildung 4.2 breitet sich entlang der $[110]$ Richtung aus (grüner Pfeil). Es bildet sich dabei ein Stapelfehler mit der Oberfläche (111) aus. Im Zentrum des Stapelfehlers ist noch der amorphe Nukleationskeim zu erkennen. Gemessen an (100) Kupfer mit Cu-Mishin-Potential ($t = 45$ ps).

(b) Der rote Pfeil zeigt die abgeglittene Oberfläche. Das Entstehen eines Stapelfehlers bewirkt dieses Abgleiten. Gemessen an (100) Kupfer mit Cu-Mishin-Potential ($t = 54$ ps).

Richtung aus. Welches Gleitsystem exakt aktiviert wird, ist durch statistische Fluktuationen bestimmt. Durch das Ausbreiten der Gitterfehler entlang einer $\langle 110 \rangle$ -Richtung bildet sich eine Asymmetrie im Nukleationskeim aus – siehe Abbildung 4.4(a) für die (100) Oberfläche. In dieser Figur ist also entlang des grünen Pfeils ein Abgleiten zweier Kristallebenen zu erkennen, das zu einem Stapelfehler führt. Während des Abgleitens bildet sich die amorphe Zone zurück. Allgemein bilden sich die Stapelfehler in den dichtestgepackten Ebenen, also den $\langle 111 \rangle$ -Ebenen, und breiten sich entlang der dichtestgepackten Richtungen, also den $\{110\}$ -Richtungen, aus. Zur Bildung des Stapelfehlers ist jedoch zunächst eine Verschiebung einer Ebene in $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung notwendig (siehe Abschnitt 2.13).

Die Defektnukleation selbst ist ein diskretes Ereignis. Es existiert eine kritische Spannung für jedes Gleitsystem. Näherungsweise kann diese kritische Spannung durch den Schmidfaktor beschrieben werden (siehe Kapitel 5). Um im statistischen Mittel Aussagen über das Nukleationsverhalten tätigen zu können, kann die Nukleation anhand von kritischem Aktivierungsvolumen und kritischer Aktivierungsenergie untersucht werden (Mason et al., 2006). Weiter sei angemerkt, daß die Temperatur auf die Nukleation der Defekte einen Einfluss hat (Gottstein, 1998; Hirel et al., 2007), den wir hier nicht untersuchen.

Oberflächenschädigung Die Ausbreitung dieses Stapelfehlers wird jedoch durch die freie Oberfläche begrenzt. Es bleibt also schließlich ein durch die Oberfläche begrenzter Stapelfehler zurück – siehe Abbildung 5.11(a) für die (100) und Abbildung 5.11(c) für die (111) Oberfläche. An der freien Oberfläche ist dieser voll ausgebildete Stapelfehler in Form einer eingesunkenen Ebene zu erkennen (siehe Abbildung 4.4(b)). Eine Kristallebene ist unter der Einwirkung des Indenters um $|\vec{B}|$ abgeglitten.

Diese eingesunkene Ebene stellt eine Schraubenversetzung dar (siehe Abbildung 2.8). Insbesondere diese eingesunkene Ebene an der Oberfläche verdeutlicht nochmals, daß Kristalldefekte direkt mit plastischer Verformung verknüpft sind.

Stapelfehler Nun betrachten wir die primären aktivierten Gleitsysteme nochmals genauer, die in Abbildung 4.2(b) und Abbildung 4.3(b) für die (100) und die (111) Oberfläche dargestellt sind. Der Winkel der primären Gleitsysteme zur Indentationsrichtung ist für die (111) Oberfläche spitzer als für die (100) Oberfläche. Weiter bilden sich für die (111) Oberfläche sofort zwei Stapelfehler aus den beiden Nukleationskeimen (siehe Abbildung 4.3(a)).

Allgemein bestehen die Defekte in unseren FCC-Metallen aus Stapelfehlern – die rot markierten Teilchen. Diese Stapelfehler werden umgeben von partiellen Versetzungen, den sogenannten *Shockley-Partials*.

4.4 Quergleiten und Materialtransport

In diesem Abschnitt beschreiben wir, wie das Quergleiten mit dem Materialtransport zusammenhängt. Quergleiten ist ein charakteristischer Prozess der plastischen Deformation von Metallen. Er hängt zusammen mit der Erzeugung prismatischer Schleifen und damit mit dem Materialtransport. Somit beeinflusst das Quergleiten entscheidend die Eigenschaften eines Materials.

In Abbildung 4.5 ist die Plastizität für ein (111) Kupfer dargestellt. Zunächst ist in Abbildung 4.5(a) eine plastische Zone zu erkennen, in der mehrere Gleitsysteme aktiviert sind. Die Gleitrichtungen der Stapelfehler an der Oberfläche deuten dabei geradlinig vom Kontaktpunkt des Indenters weg. In Abbildung 4.5(a) ist es zum Beispiel die $[01\bar{1}]$ -Richtung. Während dieses Gleitprozesses wächst an der Oberfläche die Länge der entstandenen Schraubenversetzungen (siehe Abbildung 4.4(b)). Nachdem dieses Gleiten weit genug vorangeschritten ist, wird es geometrisch notwendig, daß eine gesamte Monolage unter dem Indenter einsinkt. Dazu muss jedoch Material vom Indenter weg transportiert werden. Dieser Übergang wird durch den Mechanismus des Quergleitens aktiviert. In Abbildung 4.5(b) ist zu erkennen, daß die Gleitrichtung an der Oberfläche sich geändert hat zu $[0\bar{1}1]$. In diesem Sinne ist also das Gleitsystem umgekehrt und der Stapelfehler *schraubt* sich in das Substrat hinein. Das Quergleiten leitet den Materialtransport durch prismatische Schleifen ein. Diese werden detaillierter weiter unten diskutiert.

Der Aspekt des Materialtransports während des Quergleitens ist in Abbildung 4.6 dargestellt. In Abbildung 4.6(a) ist das Quergleiten auf einer (111) Oberfläche gezeigt. Die zwei eingezeichneten Linien an der Oberfläche zeigen die beiden Gleitrichtungen. Es handelt sich dabei um dasselbe System wie in Abbildung 4.5 in Seitenansicht. Vergleichen wir nun den Eindruck auf der Oberfläche für das Quergleiten in Abbildung 4.6(b) mit dem des reinen Gleitens in Abbildung 4.4(b), so ist erkenntlich, daß das Quergleiten zu einem lokal begrenzten Absinken einer ganzen Monolage führt. Dazu sind in Abbildung 4.6(b) die beiden Gleitrichtungen wieder farblich hervorgehoben. Die Symmetrie des Oberflächenabdrucks für die verschiedenen Orientierungen der freien Oberfläche wird in Kapitel 5 diskutiert. Der Materialtransport selbst entsteht dann in Form von prismatischen Schleifen, die im Folgenden beschrieben werden.

4.5 Entstehung einer prismatischen Schleife

Entstehung Dringt der Indenter nach dem Einsetzen des Quergleitens noch weiter in das Substrat ein, wird durch das Quergleiten das abgeglittene Material vom Indenter weg transportiert. In Abbil-

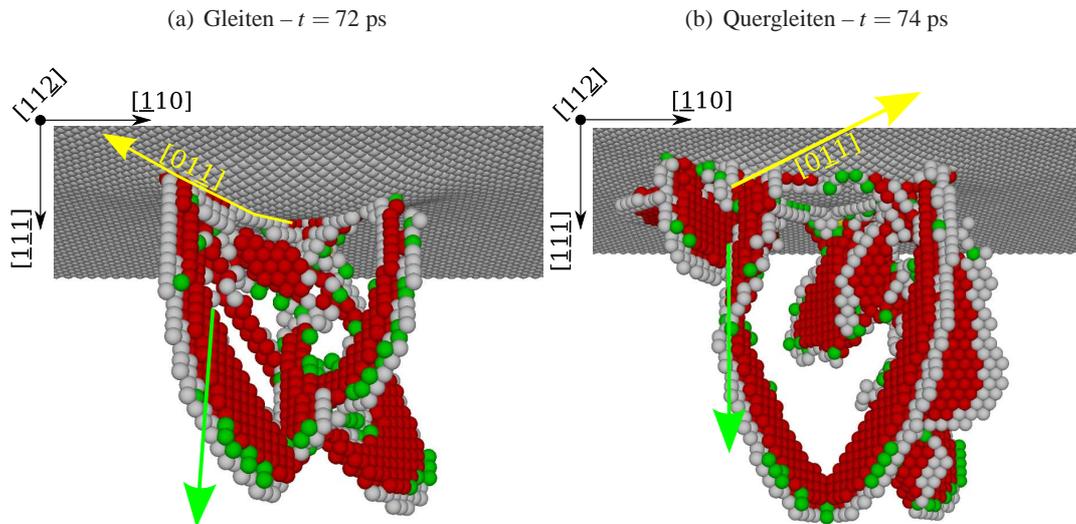


Abbildung 4.5: Gleiten und Quergleiten.

Die Linien zeigen die Gleitrichtungen an. Ein Gleitsystem klappt um und der Stapelfehler schraubt sich in das Substrat hinein. Gemessen an (111) Kupfer mit Cu-Mishin-Potential.

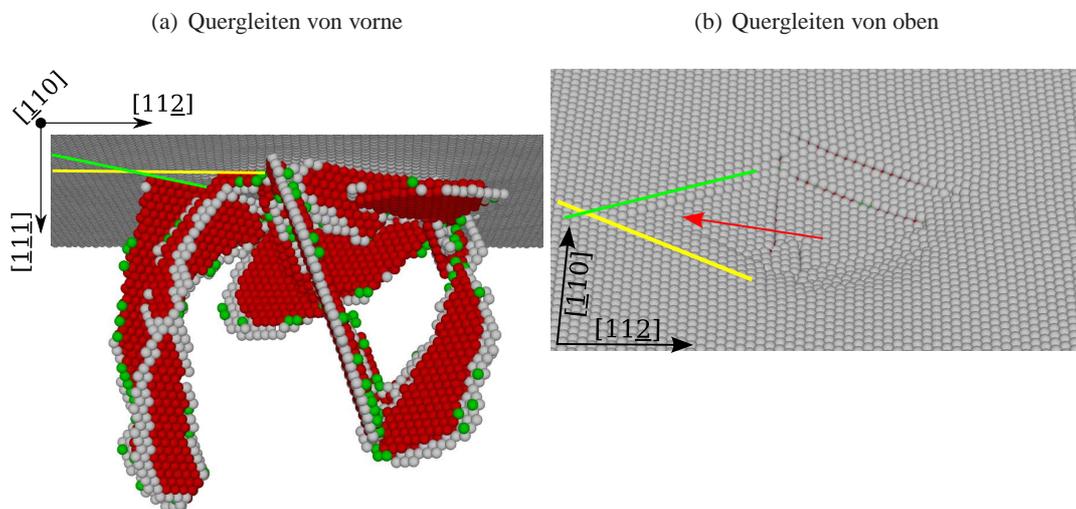


Abbildung 4.6: Quergleiten und Materialtransport.

Die Linien an der Oberfläche markieren die Gleitrichtungen. Der rote Pfeil kennzeichnet die eingesunkene Monolage. Gemessen an (111) Kupfer mit Cu-Mishin-Potential bei $t = 76$ ps.

dung 4.6 ist zu erkennen, daß sich die beiden Gleitrichtungen in der Oberfläche schneiden. Ist also das Quergleiten weit genug fortgeschritten, so treffen sich die beiden Stapelfehler. Dadurch bildet sich eine abgeschlossene Versetzungsschleife. Diese wird auch als prismatische Schleife bezeichnet. Eine solche Konfiguration ist in Abbildung 4.7(a) dargestellt.

Diese prismatische Schleife löst sich von der freien Oberfläche ab (siehe Abbildung 4.7(b)) und transportiert so Material in das Innere des Kristalls hinein. An der Oberfläche ist das Ablösen der prismatischen Schleife dadurch zu erkennen, daß eine Monolage komplett einsinkt. Dies ist im Vergleich von Abbildung 4.6(b), in welcher der rote Pfeil anzeigt, daß die Monolage noch nicht ganz eingesunken ist, und von Abbildung 4.7(c), in welcher der rote Pfeil anzeigt, daß eben diese Monolage eingesunken ist, zu erkennen. Es verbleibt an der Oberfläche ein charakteristischer, spitz zulaufender Abdruck.

Prismatische Schleifen Wir betrachten die prismatische Schleife in Abbildung 4.7(d) genauer. Sie besteht aus vier HCP-Stapelfehlern, die so angeordnet sind, daß sie eine geschlossene Struktur bilden. Diese kann sich im Kristall in dem Sinne frei bewegen, als daß die prismatische Schleife nach ihrer Erzeugung nicht mehr an der freien Oberfläche fixiert ist.

Die prismatische Schleife transportiert Material einer eingesunkenen Monolage ins Innere des Substrats. Damit kommt der prismatischen Schleife eine entscheidende Bedeutung zu: in unserem System ermöglicht erst sie, daß eine plastische Verformung nicht nur an der freien Oberfläche geschieht. Die prismatischen Schleifen wechselwirken repulsiv miteinander und insbesondere mit den Defekten unterhalb der freien Oberfläche².

V-förmige Versetzungsschleifen Direkt verwandt mit den prismatischen Schleifen sind die sogenannten V-förmigen Versetzungsschleifen. In Abbildung 4.8 ist für ein (100) Kupfer eine solche Versetzungsschleife dargestellt. Vergleicht man den Schmidfaktor der V-förmigen Versetzungsschleife mit dem der prismatischen Schleife, so sind die aktivierten Gleitsysteme äquivalent. Die V-förmigen Versetzungsschleifen sind jedoch abgeschlossen durch die freie Oberfläche. Ebenso wie die prismatische Schleife ist die V-förmige Versetzungsschleife mit Materialtransport verbunden. Hierbei findet dieser jedoch unterhalb der Oberfläche statt. In der Regel treten diese Versetzungsschleifen bei (100) Oberflächen auf. Wir beobachten sie jedoch auch für (111) Oberflächen im tief plastischen Bereich oder für strukturierte Oberflächen (siehe Kapitel 8).

4.6 Zusammenhang zwischen der instabilen Stapelfehlerenergie und der Erzeugung von Stapelfehlern

In diesem Abschnitt betrachten wir explizit die Verspannung und die Energetik der einzelnen Atome unter dem Indenter. Wir wollen explizit die Überschreitung der durch die instabile Stapelfehlerenergie γ_u gegebenen Energiebarriere nachweisen.

Es ist bekannt, daß die Energiebarriere γ_u überquert werden muss, um Defekterzeugung zu starten (Swygenhoven et al., 2004). Weiter gibt es Kriterien zur Bestimmung der zur Aktivierung notwendigen Energie und des Volumens (Mason et al., 2006). Die Frage, die wir in diesem Abschnitt klären möchten ist, ob es möglich ist mittels atomistischer Simulationen explizit die Überschreitung der durch die γ_u gegebenen Energiebarriere zu beobachten.

²Dies ist anhand der atomistischen Bilder unserer Messungen erkennbar.

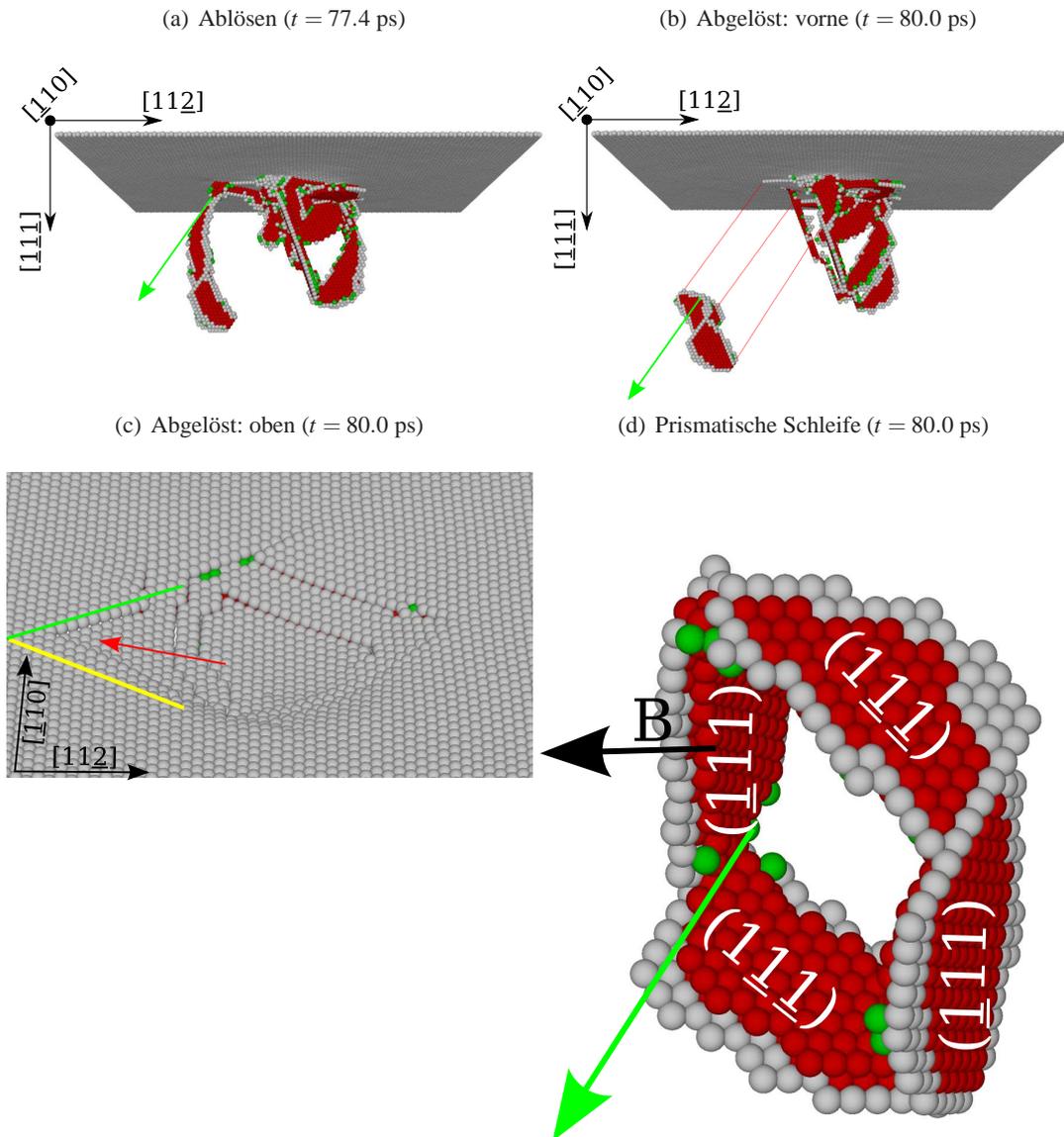


Abbildung 4.7: Entstehung einer prismatischen Schleife.

(a) Eine prismatische Schleife ist durch Quergleiten entstanden und löst sich gerade in Richtung des grünen Pfeils ab ($t = 77.4$ ps).

(b) Die prismatische Schleife hat sich gelöst und transportiert Material entlang der roten Linien in den Kristall hinein ($t = 80.0$ ps).

(c) Ansicht von oben auf bei $t = 80.0$ ps: Ein Sink-In (roter Pfeil) ist entstanden (vergleiche auch zu Abbildung 4.6 (b)).

(d) Ansicht der prismatischen Schleife (bei $t = 80$ ps). Der Burgers-Vektor B (schwarzer Pfeil) ist senkrecht zur Trennebene und die Gleitrichtung (grüner Pfeil) liegt in der Versetzungslinie.

Gemessen an (111) Kupfer mit Cu-Mishin-Potential.

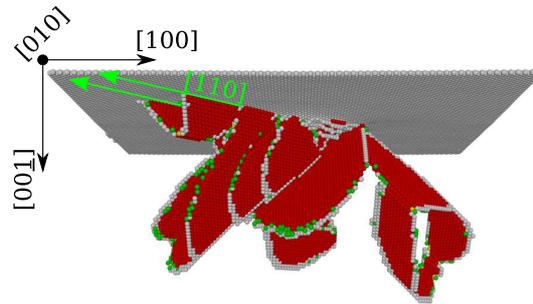


Abbildung 4.8: V-förmige Versetzungsschleife.

Entlang der $[110]$ Richtung gleitet die Schleife mit den Stapelfehlerebenen (111) und $(\bar{1}\bar{1}1)$ direkt unterhalb der Oberfläche. Gemessen in (100) Kupfer mit LJ-B-Potential.

Zunächst ist fraglich, ob es überhaupt physikalisch sinnvoll ist, Energien pro Teilchen zu berechnen, weil zum Beispiel bereits die Energieverteilung eines Dimers nur im Mittelwert leicht berechenbar ist. Im Falle der Umwandlung einer Kristallstruktur ist die Situation jedoch anders. Denn ein Teilchen wandelt sich nicht alleine, sondern nur in Bezug zu seiner Umgebung um. Es ist also in diesem Falle sowieso nur die mittlere Energie (oder Spannung) pro Teilchen relevant.

Methode Wir geben nun das Verfahren an, mit dem wir die Überschreitung der kritischen Energie gemessen haben. Zunächst wird in einer Simulation bis hin zur Aktivierung des primären Gleitsystems integriert. Wir simulieren dazu ein (100) Kupfer mit dem Cu-Morse-Potential. Die Indentationsgeschwindigkeit ist $v_{\text{ind}} = 10$ m/s. Das zugehörige atomistische Bild ist in Abbildung 4.2(b) gegeben. Dann werden die Teilchen im primären Stapelfehler markiert³. Es befinden sich in ihm $N_{\text{sf}} = 159$ Teilchen und seine Fläche ist $A_{\text{sf}} = 910.4 \text{ \AA}^2$. Nun kann anhand der atomistischen Daten die exakte Bewegung dieser Teilchen im Phasenraum betrachtet werden. Wir messen dazu die Energie pro Teilchen im primären Stapelfehler für die markierten Teilchen.

Notwendige Energie Die notwendige Energie, um einen Stapelfehler zu erzeugen, kann aus der Fläche des primären Stapelfehlers berechnet werden. Die notwendige Energie pro Teilchen berechnet sich aus:

$$E_{\text{barrier}} = \frac{\gamma_{\text{u}} A_{\text{sf}}}{N_{\text{sf}}} \quad (4.1)$$

Die Fläche eines Stapelfehlers pro Einheitszelle ist

$$A_{\text{sf;ez}} = \frac{a |[11\bar{2}]| \cdot |[1\bar{1}0]|}{3} = 16.3 \text{ \AA}^2 \quad (4.2)$$

Dabei rührt der Faktor drei von den drei Teilchen her, die sich in einer Einheitsfläche der (111) Oberfläche befinden. Für das von uns simulierte (100) Kupfer ergibt sich dann mit der instabilen Stapelfehlerenergie $\gamma_{\text{u}} = 552.84 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ der Wert von $E_{\text{barrier}} = 0.198$ eV/Teilchen.

Die Fläche des primären Stapelfehlers muss auch aus den atomistischen Daten berechnet werden. Wir verwenden dazu die atomaren Großkreise⁴.

³Die Detektion der Defekte geschieht wie üblich mit der Winkelverteilungsfunktion (siehe Abschnitt 3.5.3).

⁴Es gibt im Wesentlichen zur Bestimmung der Fläche des Stapelfehlers zwei Möglichkeiten: Entweder sie wird über

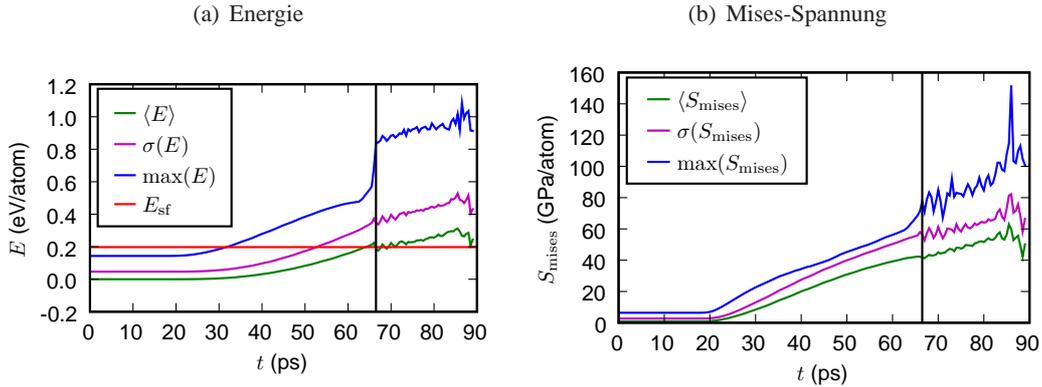


Abbildung 4.9: Zeitliche Entwicklung der Energiestatistik von Teilchen, die sich zu einem Stapelfehler umordnen; normiert auf $E(t = 0)$. Die schwarze Linie markiert den Zeitpunkt an dem der erste Stapelfehler detektiert wurde.

Zeitliche Entwicklung der Mises-Spannung von denselben Teilchen.

Energiebarriere In Abbildung 4.9(a) ist die Energie pro Teilchen für diejenigen Teilchen, die den primären Stapelfehler bilden, aufgetragen. Angegeben sind die mittlere Energie $\langle E \rangle$, die Standardabweichung der mittleren Energie $\sigma(E)$ und das Maximum der Energie $\max(E)$. Die vertikale schwarze Linie markiert den Zeitpunkt, an dem die Teilchen im Stapelfehler detektiert und markiert wurden. Weiter gibt die waagerechte Linie die kritische Energiebarriere E_{barrier} an.

Zunächst stellen wir fest, daß der Anteil der kinetischen Energie zwei Größenordnungen kleiner als die potentielle Energie ist: $E_{\text{kin}} = 0.001 \text{ eV} \ll E_{\text{pot}} \sim 0.23 \text{ eV}$. Insbesondere gilt $E \ll E_{\text{coh}} = 3.54 \text{ eV}$. An der Stelle $t = 52.9 \text{ ps}$, an welcher die Standardabweichung $\sigma(E)$ die kritische Energiebarriere E_{barrier} überquert, setzt die amorphe Plastizität ein. Der erste Stapelfehler ist exakt an der Stelle detektiert worden, an dem die mittlere Energie $\langle E \rangle$ die Energiebarriere E_{barrier} überschreitet. Weiter stellen wir fest, daß nach dem Einsetzen der Plastizität bei $t = 65.5 \text{ ps}$ die Fluktuationen in der Energie deutlich ansteigen. Dies hat seine Ursache in der Instabilität dieses Prozesses – es handelt sich um einen Nicht-Gleichgewichtsprozess. Insbesondere steigen daher die Fluktuationen der Energien für die Teilchen in den Defekten an.

Mises Spannung In Abbildung 4.9(b) ist die Mises-Spannung (siehe Gleichung (2.47)) für die markierten Teilchen dargestellt. Auch hier ist wieder die Statistik mit angegeben: Geplottet sind die mittlere Mises-Spannung pro Teilchen $\langle S_{\text{mises}} \rangle$, die Standardabweichung der mittleren Mises-Spannung $\sigma(S_{\text{mises}})$ und das Maximum der Mises-Spannung $\max(S_{\text{mises}})$.

Obwohl es physikalisch gesehen nicht ganz klar ist, welche Bedeutung eine Spannung für ein einzelnes Atom haben soll, so können wir doch einige Informationen aus dieser Darstellung entnehmen. Auch hier nehmen die Fluktuationen nach dem Einsetzen der Stapelfehlererzeugung zu und insbesondere wird von $\max(S_{\text{mises}})$ eine kritische notwendige Spannung überschritten. Während die Energie in Abbildung 4.9(a) eine konvexe Form hat (in Übereinstimmung mit der Hertz'schen Approximation), hat die Mises-Spannung eine konkave Form.

die atomaren Großkreise berechnet, was zum Nachteil hat, daß der Atomradius R_{part} bekannt sein muss. Andererseits kann aus den Positionen der Teilchen im Stapelfehler eine konvexe Hüllkurve (zum Beispiel mit dem Programm *qhull*) berechnet werden, aus der dann die Fläche berechnet wird. Wir haben beide Methoden verglichen: Die Abweichungen waren marginal.

Konklusionen Wir können aus dieser Messung folgende Schlüsse ziehen:

1. Die mittlere Energie pro Teilchen überschreitet die kritische Nukleationsbarriere, berechnet aus der instabilen Stapelfehlerenergie, wenn die ersten Stapelfehler erzeugt werden.
2. Für unser System ist die instabile Stapelfehlerenergie γ_{f} also der richtige Parameter zur Beschreibung des plastischen Verhaltens.
3. Anhand der sprunghaft steigenden Fluktuationen der Energie kann ein Defekt implizit atomistisch erkannt werden.

Dennoch können wir die Überschreitung der kritischen Nukleationsbarriere nicht als Kriterium zur Erkennung von Defekten verwenden, da a priori die Kenntnis über die Fläche des primären Stapelfehlers verwendet werden muss.

Die in diesem Abschnitt gezeigten Resultate finden sich auch in Ziegenhain & Urbassek (2008).

Kapitel 5

Kristalline Anisotropie

[...] mein Beruf und mein Brauch ist [...] alles Krumme gerade zu machen.
Der Ritter von der traurigen Gestalt

5.1 Übersicht

In diesem Kapitel untersuchen wir den Einfluss der kristallinen Anisotropie auf die elastische Deformation und das Einsetzen der Plastizität. Wir betrachten dazu drei verschiedene freie Oberflächen eines Einkristalls: Die (100), die (110) und die (111) Oberfläche. Da wir die kristalline Anisotropie untersuchen wollen, wählen wir zwei FCC Materialien mit möglichst verschiedenen Anisotropieeffizienten X : Kupfer und Aluminium. Im elastischen Bereich werden wir ebenfalls Wolfram untersuchen, das zwar BCC-Struktur hat, aber *zufällig isotrop* ist.

Im elastischen Bereich werden wir eine gute Übereinstimmung der Simulationsdaten mit der linear elastischen Theorie für die Indentation in ein elastisch anisotropes Substrat finden. Mit wachsender Eindringtiefe d stellt sich eine Härtung durch den Druck ein. Nach Erreichen des Yield-Punktes bei der kritischen Eindringtiefe d_{yield} zeigt sogar das elastisch nahezu isotrope Aluminium eine deutliche Abhängigkeit des plastischen Verhaltens von der Orientierung der freien Oberfläche. Im tiefen plastischen Bereich konvergiert schließlich die Härte H – das heißt, der Kontaktdruck p_c – aufgrund der lokalen Amorphisierung unter dem Indenter und wird unabhängig von der Orientierung.

5.2 Motivation

Hertz Der linear elastische Bereich der Indentation in isotrope Medien ist durch die Hertz'sche Approximation gut beschrieben. Wir kennen den elastischen Kontakt einer Kugel mit einem elastisch isotropen Material (siehe Abschnitt 2.9). In diesem Falle ist nämlich die Kraft auf den Indenter F_{ind} in Abhängigkeit der Eindringtiefe d gegeben durch die Hertz'sche Approximation in Gleichung (2.32). Das elastische Verhalten des Substrats ist allein bestimmt durch das reduzierte Youngsmodul E_r . Für einen ideal steifen Indenter ist diese Approximation sogar exakt, falls für die Eindringtiefe gilt: $d \ll R_{\text{ind}}$. Außerdem wissen wir, daß der Kontaktdruck p_c – also die Härte im elastischen Bereich – ebenfalls durch die Hertz'sche Approximation gegeben ist durch Gleichung (2.38).

Die Auswertung der experimentellen Daten erfolgt in der Regel im elastischen Bereich mit der Hertz'schen Approximation (Chaudhri, 2000; Fischer-Cripps, 2004). Es ist aber heute experimentell auch möglich, einkristalline Substrate so zu präparieren, daß in diese indentiert werden kann (Kiely

et al., 1999; Kiely & Houston, 1998). Daher stellt sich die Frage nach der Gültigkeit der Verwendung dieser Approximation in der Auswertung der Experimente.

Wie bereits in Abschnitt 2 beschrieben, ist ein idealer Einkristall in der Regel elastisch anisotrop. Wir wählen daher zwei repräsentative Materialien: Aluminium mit $X = 1.2$ als nahezu isotropes Material und Kupfer mit $X = 3.22$ als elastisch anisotropes Material. Es stellt sich nun die Frage, inwiefern die Hertz'sche Lösung auch für anisotrope einkristalline Materialien gilt. Wie aus Kapitel 2 ersichtlich ist, ist in der Regel ein einkristallines Material elastisch anisotrop. Daher kann die Frage auch so formuliert werden: gilt die Hertz'sche Approximation überhaupt für Einkristalle?

Verallgemeinerung von Hertz Eine analytische Erweiterung des Hertz'schen Modells auf anisotrope Materialien ist nicht-trivial. Nach unserer Kenntnis gibt es lediglich diesen Ansatz (Willis, 1966, 1967), der leider keine geschlossene analytische Lösung angegeben hat. Nicht einmal für den einfachsten Fall eines transversal isotropen Mediums konnte eine geschlossene analytische Lösung angegeben werden. Es werden jedoch numerische Verfahren beschrieben, die eine Lösung spezifischer Systeme erlauben (Willis, 1966, 1967), aber numerisch aufwändig sind und im folgenden Paragraph beschrieben werden.

Numerische Lösung Eine allgemeine numerische Lösung für zwei verschiedene Systeme wurde auf der Basis von Willis entwickelt (Vlassak & Nix, 1993, 1994). Für die Systeme eines flachen zylindrischen Stempels und eines axialsymmetrischen paraboloiden Indenters wird von diesen Autoren eine numerische Lösung angegeben. Diese kann verwendet werden, indem unter Kenntnis der elastischen Konstanten c_{ij} des verwendeten Substrats in einem Graph das reduzierte Youngsmodul abgelesen wird. Diese Lösung kann auch für einen sphärischen Indenter verwendet werden, denn der paraboloid Indenter approximiert den sphärischen Indenter für kleine Eindringtiefen d . Dies ist in unserem Falle keine Einschränkung, da wir die kleine Eindringtiefe für die Hertz'sche Approximation bereits vorausgesetzt haben. Die Aussage der Autoren ist, daß Hertz weiterhin gilt mit einem modifizierten reduzierten Youngsmodul $E_r(\Omega)$. Ω ist dabei das Raumwinkelement der Orientierung der freien Oberfläche. Und eben dieses $E_r(\Omega)$ wird numerisch berechnet. Unsere Frage lautet nun: Wie gut ist diese numerische Lösung für ideale Einkristalle?

Gültigkeit? Für einen pyramidenförmigen Indenter sind im Experiment für die (100), (110) und (111) Oberflächen eines Gold-Einkristalls Abweichungen von den kontinuumstheoretischen Berechnungen von bis zu 30% gefunden worden (Kiely & Houston, 1998). Weiter wurden kürzlich Molekulardynamik-Simulationen für Aluminium und Kupfer durchgeführt (Tsuru & Shibutani, 2006, 2007). Dort wurde gefunden, daß die Kraft auf den Indenter $F_{\text{ind}}(d)$ für anisotrope Materialien von der Orientierung der freien Oberfläche abhängt. Eine quantitative Analyse der Gültigkeit der Hertz'schen Approximation wurde dort jedoch nicht gegeben. Weiter wurde von einer ganzen Reihe von Autoren durch Experimente und Simulationen untersucht, inwiefern die homogene Nukleation von Versetzungen unter dem Indenter von der Orientierung der freien Oberfläche abhängt¹ (Liu et al., 2008; Tschopp et al., 2007; Van Vliet et al., 2003).

Dieses Kapitel In diesem Kapitel werden die Resultate einer systematischen Untersuchung der beiden FCC-Materialien Kupfer und Aluminium präsentiert. Im elastischen Bereich werden auch Resultate für Wolfram gezeigt, da dieses mit $X = 1$ elastisch *zufällig isotrop* ist. Wir gehen jedoch im

¹Da die gefundenen Resultate mit den unsrigen übereinstimmen (siehe Abschnitt 5.6), zählen wir hier die gewonnenen Resultate der genannten Autoren nicht auf.

Tabelle 5.1: Elastische Eigenschaften von Aluminium und Kupfer bei $T = 0$ K.

Elastische Konstanten c_{ij} , elastische Anisotropie X , Kompressionsmodul B , mittleres Schermodul G und mittlere Poissonkontraktion ν , gemessen an Aluminium modelliert mit dem Al-Johnson-Potential und an Kupfer modelliert mit dem Cu-Mishin-Potential.

	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{44} (GPa)	X	B (GPa)	G (GPa)	ν
Aluminium	114	61.5	31.6	1.20	79.0	29.3	0.33
Kupfer	169.9	122.6	76.2	3.22	138.4	47.8	0.35

Rahmen dieser Arbeit nicht näher auf den plastischen Bereich des BCC-Materials Wolfram ein. Unser Fokus liegt vielmehr auf quantitativen Aussagen über die Gültigkeit der Hertz'schen Approximation und ihrer numerischen Verallgemeinerung. Des Weiteren werden wir zeigen, daß der Indenter mit steigender Eindringtiefe immer mehr die *Bulk*-Härte misst und somit die Orientierung der freien Oberfläche ihren Einfluss verliert.

Transversal isotrope Medien Neben ideal isotropen und ideal anisotropen Materialien sind – insbesondere für einachsige Belastungen – transversal isotrope Materialien interessant. Als transversal isotrope Medien werden diejenigen Medien bezeichnet, die in Richtung der Belastung eine gewisse Symmetrie aufweisen. Wir veranschaulichen dies am Beispiel des Youngsmoduls von Kupfer in Abbildung 5.1. Während die beiden Orientierungen (100) und (111) eine gewisse Radialsymmetrie zeigen, so ist das Youngsmodul für die (110) Orientierung in der Ebene asymmetrisch.

5.3 Methodologie

Material Die beiden Metalle Aluminium und Kupfer wurden gewählt, weil sie beide eine FCC-Struktur haben und gleichzeitig zwei Extrema der elastischen Anisotropie repräsentieren. Dies wird im Folgenden anhand der richtungsabhängigen elastischen Youngsmoduli Y detaillierter diskutiert (siehe Abschnitt 5.4). Das Substrat besteht hier aus einem kubischen Block mit einer Seitenlänge $l = 25$ nm, in dem sich etwa $1.35 \cdot 10^6$ Teilchen befinden. In einer Reihe von Simulationen haben wir eine Abhängigkeit von der Systemgröße ausgeschlossen (siehe Abschnitt C.1).

Alle Materialien in diesem Kapitel werden durch EAM-Potentiale (siehe Abschnitt 3.7) beschrieben. Für Kupfer haben wir das Cu-Mishin-Potential gewählt und für Aluminium das Al-Johnson-Potential (siehe Abschnitt 3.7). Wir bemerken, daß Wolfram ebenfalls durch ein EAM-Potential beschrieben wird: das W-Johnson-Potential (siehe Abschnitt 3.7). Diese Potentiale reproduzieren alle die elastischen Konstanten des jeweiligen Materials bei $T = 0$ K (siehe Tabelle 5.1).

Simulation Die Simulationsmethode ist in Kapitel 3 beschrieben. Wir bemerken hier lediglich, daß eine sehr gute Relaxation notwendig ist, um im elastischen Bereich künstliche Fluktuationen aufgrund eines unnatürlich vorgespannten Substrats zu vermeiden (siehe Abschnitt A.5). Wir verwenden hier die Methode der verschiebungskontrollierten Indentation mit einer Indentationsgeschwindigkeit $v_{\text{ind}} = 12.8$ m/s.

5.4 Richtungsabhängige elastische Moduli

Um die Ergebnisse der Indentation – insbesondere im elastischen Bereich – besser verstehen zu können, geben wir im folgenden Abschnitt explizit die richtungsabhängigen Youngsmoduli der drei Ma-

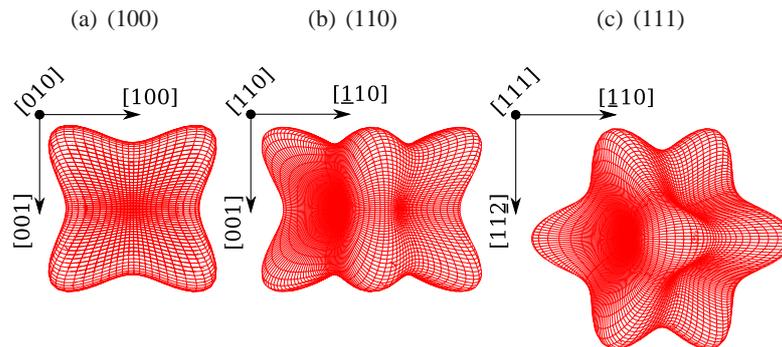


Abbildung 5.1: Richtungsabhängiges Youngsmodul $Y(\Omega)$ für Kupfer mit $X = 3.22$. Der Abstand vom Ursprung entspricht der Größe von Y .

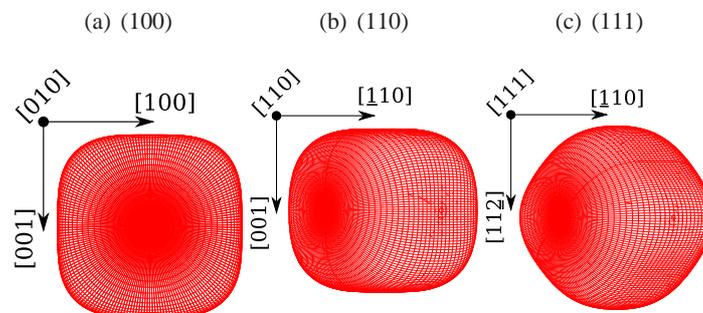


Abbildung 5.2: Richtungsabhängiges Youngsmodul $Y(\Omega)$ für Aluminium mit $X = 1.2$. Der Abstand vom Ursprung entspricht der Größe von Y .

terialien an. Die Youngsmoduli hängen von den elastischen Konstanten c_{ij} ab, wobei sie durch den Anisotropiekoeffizient X in Gleichung (2.25) eine Richtungsabhängigkeit haben. Die expliziten Formeln zur Berechnung von $Y(\Omega)$ sind in Abschnitt B.3 und die zur Berechnung notwendigen elastischen Konstanten der Materialien in Tabelle 5.1 angegeben. Diese Youngsmoduli sind für unsere drei freien Oberflächen in Abbildung 5.1 für Kupfer, in Abbildung 5.2 für Aluminium und in Abbildung 5.3 für Wolfram grafisch dargestellt. Während Kupfer mit $X = 3.22$ sehr anisotrop ist und somit eine sehr starke Richtungsabhängigkeit zeigt, ist Aluminium mit $X = 1.2$ bereits recht isotrop. Wolfram schließlich ist *zufällig isotrop* mit $X = 1$. Die Geometrien dieser elastischen Moduli sind auch wichtig für die Verteilung der Mises-Spannung (siehe Abschnitt 5.6).

5.5 Elastischer Bereich

In diesem Abschnitt behandeln wir zunächst die $F_{\text{ind}}(d)$ -Kurven und das reduzierte Youngsmodul $E_r(\Omega)$. Die explizite Untersuchung des reduzierten Youngsmoduls erlaubt eine quantitative Überprüfung des Hertz'schen Modells.

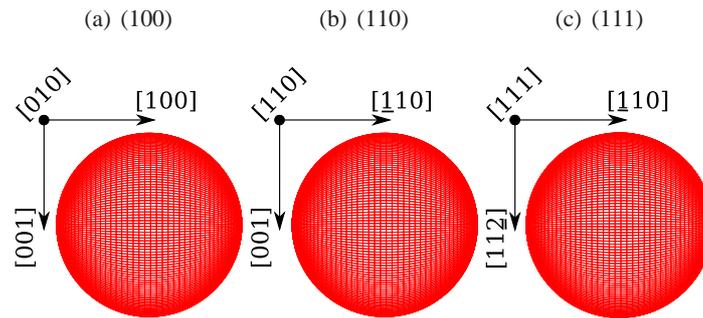


Abbildung 5.3: Richtungsabhängiges Youngsmodul $Y(\Omega)$ für Wolfram mit $X = 1$. Der Abstand vom Ursprung entspricht der Größe von Y .

5.5.1 Kraft-Eindringtiefe-Kurven

Zunächst diskutieren wir den Verlauf der Kraft-Eindringtiefe-Kurve in Abbildung 5.4. Nach einem Vergleich von Kupfer und Aluminium im Allgemeinen, wird insbesondere die Anisotropie diskutiert, die schließlich mit dem isotropen Wolfram verglichen wird.

Direkter Vergleich von Aluminium und Kupfer Quantitativ bestätigt sich, daß Kupfer steifer ist als Aluminium – dies ist in Abbildung 5.4(a) und Abbildung 5.4(b) ersichtlich. Wie nach den richtungsabhängigen Youngsmoduli in Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2 zu erwarten ist, ergibt sich eine Reihenfolge der Steifigkeiten der freien Oberflächen: (100) ist die weichste Oberfläche, gefolgt von (110) und (111). Diese Reihenfolge der Steifigkeiten ist für Aluminium und Kupfer – wie zu erwarten – gleich.

Greifen wir nun vorweg und nutzen das reduzierte Youngsmodul $E_r^{\text{MD,elastisch}}$, um die beiden Materialien besser vergleichen zu können. Dazu wird die Kraft F_{ind} auf das gefittete reduzierte Youngsmodul $E_r^{\text{MD,elastisch}}$ normiert. Das Resultat ist in Abbildung 5.4(c) dargestellt. Es zeigt sich dort im direkten Vergleich, daß die elastische Anisotropie von Kupfer größer ist als diejenige von Aluminium. Wir halten an dieser Stelle bereits fest, daß sich die Kurven trotz der Anisotropie des Materials im elastischen Bereich gut mit einem reduzierten Youngsmodul skalieren lassen. In diesem Sinne kann also der elastische Bereich durch ein reduziertes Youngsmodul beschrieben werden.

Vergleichen wir weiter den Yield-Punkt bei der kritischen Eindringtiefe d_{yield} in Abbildung 5.4(c), so stellen wir trotz Normierung Abweichungen fest. Die Abweichungen sind sowohl in der kritischen Eindringtiefe d_{yield} als auch im Lasteinbruch sichtbar: Für Aluminium ist die kritische Eindringtiefe und ebenso der Lasteinbruch kleiner. Diese Abweichungen haben ihre Ursache in den unterschiedlichen elastischen Moduli (siehe Kapitel 7). Die elastischen Konstanten des jeweiligen Materials bestimmen nämlich, wie viel elastische Energie in einer Monolage des Kristalls deponiert werden kann. Diese Sicht macht noch einmal deutlich, warum die (111) Orientierung am steifsten sein muss. Weiter wird durch die elastischen Konstanten zusammen mit der Geometrie der Monolagen bestimmt, bei welcher kritischen Eindringtiefe d_{yield} das Material plastifiziert. Weil damit die in den einzelnen Monolagen deponierte elastische Energie unterschiedlich ist, steht eine verschieden hohe Energie für die Nukleation der Versetzungen zur Verfügung.

Anisotropie Betrachten wir nun nochmals die $F_{\text{ind}}(d)$ -Kurven in Abbildung 5.4 im Hinblick auf die Anisotropie. Sowohl Kupfer als auch Aluminium zeigen für alle drei freien Oberflächen im elasti-

schen Bereich das Hertz'sche $d^{3/2}$ -Verhalten. Insbesondere an dem auf das reduzierte Youngsmodul normierten Plot in Abbildung 5.4(c) lässt sich erkennen, daß mit der Eindringtiefe d der Einfluss der Orientierung der freien Oberfläche bis hin zur kritischen Eindringtiefe d_{yield} wächst. Am Yield-Punkt ist schließlich die Abweichung am stärksten ausgeprägt.

Im plastischen Bereich wächst die Kraft $F_{\text{ind}}(d)$ näherungsweise nur noch linear mit der Eindringtiefe d . Abgesehen von den Fluktuationen in diesem Bereich wird der Einfluss der Orientierung der freien Oberfläche im Vergleich zum Yield-Punkt wieder geringer. Im plastischen Bereich zeigt auch Aluminium anisotropes Verhalten. Dies ist allein aus den elastischen Konstanten c_{ij} und dem sich daraus ergebenden richtungsabhängigen reduzierten Youngsmodul $E_r(\Omega)$ nicht zu erklären. Der plastische Bereich wird besser anhand der Härte diskutiert (siehe Abschnitt 5.6.1). Wir stellen also fest, daß es einen Bereich elastischer und einen Bereich plastischer Anisotropie gibt. Offensichtlich haben beide nichts direkt miteinander zu tun, denn für Wolfram dürfte ansonsten im plastischen Bereich keine solch deutliche Abhängigkeit von der Orientierung der freien Oberfläche auftreten. Die Anisotropie im plastischen Bereich muss ihre Ursache also in den Defekten haben, die wir in Abschnitt 5.6 diskutieren.

Wolfram Zum Vergleich ist in Abbildung 5.4(d) Wolfram dargestellt. Wolfram hat einen Anisotropiekoeffizienten $X = 1$ und ist damit elastisch *zufällig isotrop*. So ist auch die Kraft F_{ind} im elastischen Bereich für alle drei Orientierungen exakt gleich. Lediglich nach dem Einsetzen der Plastizität zeigt sich eine Abhängigkeit von der Orientierung. Die Abweichungen der kritischen Eindringtiefe d_{yield} und des plastischen Verhaltens sind hierbei auf die BCC-Struktur des Wolfram zurückzuführen².

Gültigkeit von Hertz Um zunächst allgemein die Gültigkeit des Hertz'schen Gesetzes zu überprüfen, wird der Exponent b , wie in Kapitel 2 beschrieben, angefitet. Es zeigt sich, daß innerhalb von $b = 1.5 \pm 0.1$ der funktionale Verlauf qualitativ mit der Hertz'schen Vorhersage übereinstimmt. Im folgenden Unterabschnitt wird nun die quantitative Gültigkeit des Hertz'schen Gesetzes anhand des reduzierten Youngsmoduls überprüft.

5.5.2 Das reduzierte Youngsmodul

In diesem Abschnitt diskutieren wir nun quantitativ das reduzierte Youngsmodul $E_r(\Omega)$ wie es aus den Simulationsdaten gewonnen wurde, nachdem wir bereits bestätigt haben, daß der elastische Bereich der Kraft F_{ind} die richtige funktionale Abhängigkeit von der Eindringtiefe d hat.

Wie in Kapitel 2 beschrieben, fitten wir nun das reduzierte Youngsmodul im Bereich $d \leq d_{\text{max}}$ an. Da die Hertz'sche Approximation nur im linear elastischen Bereich gilt, fitten wir zunächst im Bereich des frühen Kontakts: $d_{\text{max}} = 2 \text{ \AA}$. Das zugehörige reduzierte Youngsmodul bezeichnen wir als $E_r^{\text{MD,initial}}$. Weil jedoch im Experiment in der Regel bis hin zum Yield-Punkt d_{yield} gefittet wird (Fischer-Cripps, 2004), wählen wir einen zweiten Bereich, den wir als vollen elastischen Bereich bezeichnen wollen: $d_{\text{max}} = d_{\text{yield}}$. Das zugehörige reduzierte Youngsmodul bezeichnen wir als $E_r^{\text{MD,elastisch}}$. Die Resultate der so gewonnenen Fits sind grafisch in Abbildung 5.5 für Aluminium und in Abbildung 5.6 für Kupfer dargestellt. Weiter sind die reduzierten Youngsmoduli in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

²Ohne hier näher auf die Plastizität von BCC-Metallen einzugehen, geben wir kurz zwei Charakteristika an: Einerseits liegen die dichtestgepackten Richtungen so nahe beieinander, daß die Gleitrichtung sehr leicht geändert werden kann. Weiter ist die Stapelfehlerenergie γ_s extrem hoch, sodass in der Regel in einem BCC-Metall keine Stapelfehler beobachtet werden (Vitek, 1968, 1974).

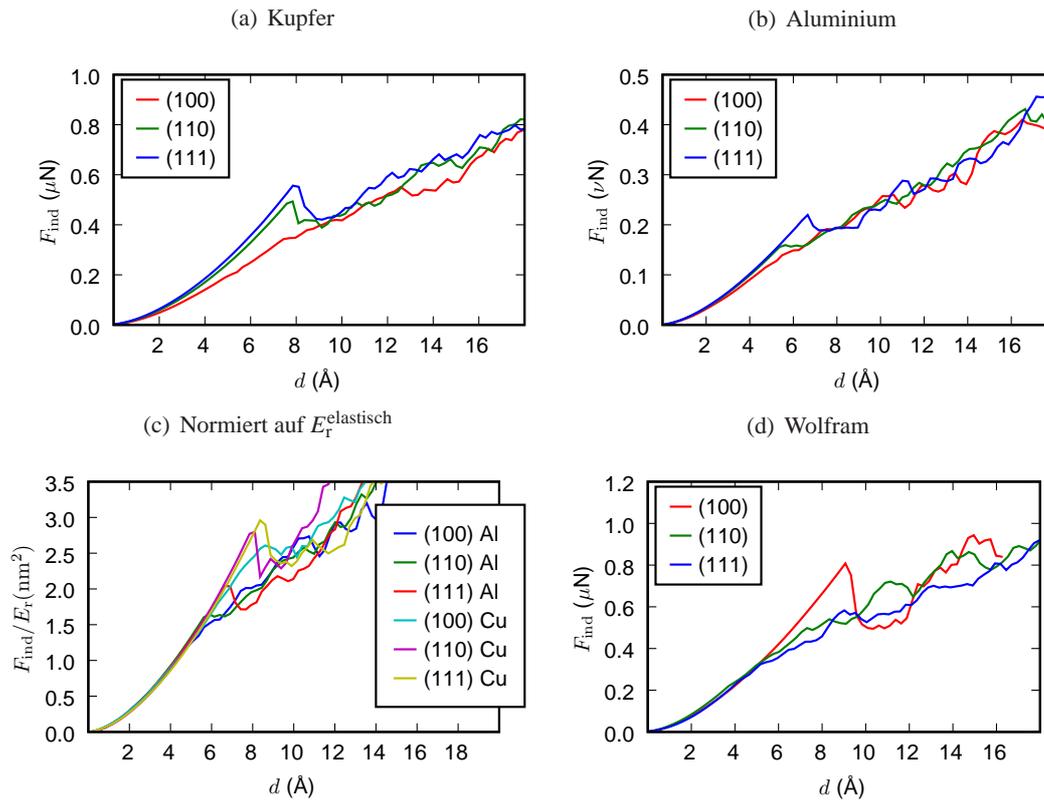


Abbildung 5.4: $F_{\text{ind}}(d)$ für verschiedene Orientierungen der freien Oberfläche (100), (110) und (111) für Kupfer, Aluminium und Wolfram.

Kupfer (a) ist steifer als Aluminium (b).

In (c) ist F_{ind} normiert auf die gefitteten $E_r^{\text{elastisch}}$. Die Anisotropie von Kupfer ist größer als die von Aluminium; durch Normierung auf $E_r^{\text{elastisch}}$ zeigt sich, daß der elastische Bereich allein durch diesen Parameter beschrieben wird. In (d) ist zum Vergleich das anisotrope Wolfram dargestellt: Im elastischen Bereich sind die freien Oberflächen äquivalent.

Für $E_r^{\text{MD,elastisch}}$ sind die Simulationsdaten kaum vom Fit im vollen elastischen Bereich zu unterscheiden. Der relative Fehler der mittleren quadratischen Abweichung, umgerechnet auf die Fitparameter, liegt bei maximal 5%.

Für $E_r^{\text{MD,initial}}$ ergeben sich, wie zu erwarten, in den grafischen Darstellungen Abweichungen zwischen den beiden Bereichen nur für Eindringtiefen $d > 2 \text{ \AA}$. Es gilt generell:

$$E_r^{\text{MD,elastisch}} > E_r^{\text{MD,initial}} \quad (5.1)$$

Das ist verständlich, weil die nichtlineare Elastizität in der Regel zu einer Versteifung (Druckhärtung) führt. Wir merken hier jedoch an, daß auch die endliche Indentersteifigkeit zu diesem Effekt verstärkend beitragen kann: Für den sehr frühen Kontakt nämlich führt sie zu einer systematischen Unterschätzung der Steifigkeit des Substrats. Da wir jedoch in Abschnitt 3.3 die Abhängigkeit von der Indentersteifigkeit als vernachlässigbar eingestuft haben, messen wir diesem Einfluss hier keine Bedeutung bei.

Druckhärtung Für alle Orientierungen zeigt das Material unter wachsendem Druck im elastischen Bereich eine gesteigerte Steifigkeit. Das heißt, daß die Steifigkeit mit wachsender Eindringtiefe d stärker wächst als $d^{3/2}$ und damit die Hertz'sche Approximation nicht gilt. Dieses Phänomen wird als Druckhärtung³ (*pressure hardening*) bezeichnet (Ogata et al., 2002; Zhu et al., 2004). Dies wurde bereits mit Molekulardynamik (Ogata et al., 2002; Zhu et al., 2004) und mit linearer und nichtlinear FEM Simulation untersucht (Zhu et al., 2004) und wird daher hier nicht vertieft.

Approximation von E_r Wir geben nun einen sehr einfachen Ansatz zur Approximation des richtungsabhängigen reduzierten Youngsmoduls an. Dazu setzen wir einfach in seiner Definitionsgleichung 2.35 die richtungsabhängigen Moduli $Y(\Omega)$ und $\nu(\Omega)$ ein:

$$E_r^{\text{app}}(\Omega) = \frac{Y(\Omega)}{1 - \nu^2(\Omega)} \quad (5.2)$$

Obwohl dieser Ansatz einer theoretischen Grundlage entbehrt, so ist er doch eine naheliegende erste Approximation. So wird dieser Ansatz in der kürzlich erschienenen ersten Analyse des Einflusses der kristallinen Anisotropie auf den elastischen Bereich der Kraft F_{ind} verwendet (Tsuru & Shibutani, 2007). Dabei muss die Poissonkontraktion $\nu(\Omega)$ separat behandelt werden, denn relevant für das reduzierte Youngsmodul ist nicht die Poissonkontraktion in eine bestimmte Richtung, sondern die gesamte mittlere Poissonkontraktion⁴. Daher verwenden wir für die Berechnung der Poissonkontraktion eine Voigtmitteilung (Paufler & Schulze, 1978). Das heißt, wir mitteln über alle Orientierungen in der Ebene senkrecht zur Indentationsrichtung. Das mit dieser einfachen Approximation bestimmte reduzierte Youngsmodul ist mit E_r^{app} bezeichnet.

Theoretisches E_r Als theoretischen Wert bezeichnen wir hier die numerische Lösung nach Vlassak & Nix (1993, 1994). Diese ist insofern theoretisch fundiert, als daß sie auf den Ansätzen von Willis fußt (Willis, 1966, 1967). Sie gilt jedoch nur für den linear elastischen Fall. Das zugehörige richtungsabhängige reduzierte Youngsmodul ist als E_r^{theo} bezeichnet.

³Diese Bezeichnung wurde in Analogie zur Lasthärtung – *Work-Hardening* – gewählt.

⁴Ein Blick auf die Richtungsabhängigkeit des Youngsmoduls in Abbildung 5.1(b) zeigt, daß insbesondere für die (110) Richtung eine starke Asymmetrie in der Ebene senkrecht zur Indentationsrichtung vorherrscht.

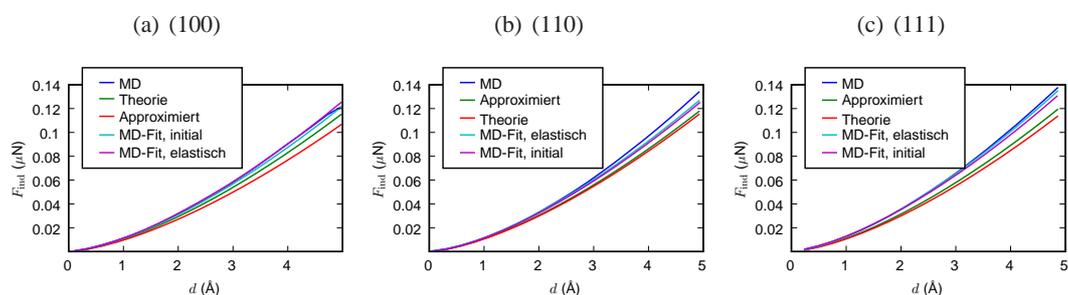


Abbildung 5.5: Vergleich der $F_{\text{ind}}(d)$ Daten aus der Simulation mit verschiedenen Theorien & Fits für Aluminium.

Theorie: Theoretische Vorhersage für Anisotrope Materialien von Vlassak und Nix (Vlassak & Nix, 1993, 1994)

Approximiert: siehe Gleichung (5.2)

MD-Fit, initial: Fit der Simulationsdaten an Hertz Gleichung (2.32) für $d < 2 \text{\AA}$

MD-Fit, elastisch: Fit der Simulationsdaten an Hertz Gleichung (2.32) für den ganzen elastischen Bereich

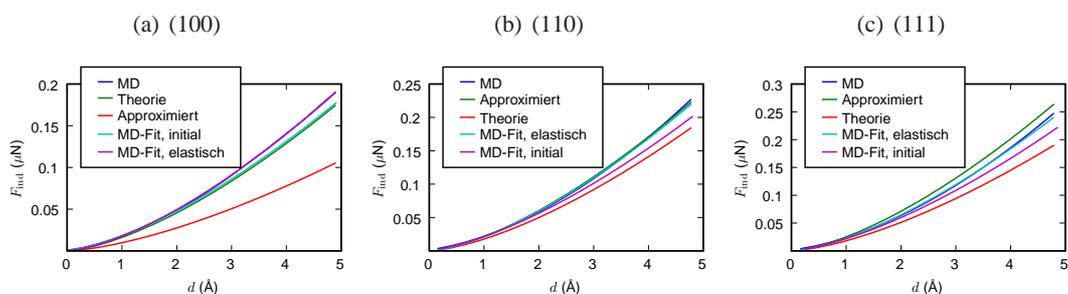


Abbildung 5.6: Vergleich der $F_{\text{ind}}(d)$ Daten aus der Simulation mit verschiedenen Theorien & Fits für Kupfer.

Theorie: Theoretische Vorhersage für Anisotrope Materialien von Vlassak und Nix (Vlassak & Nix, 1993, 1994)

Approximiert: siehe Gleichung (5.2)

MD-Fit, initial: Fit der Simulationsdaten an Hertz Gleichung (2.32) für $d < 2 \text{\AA}$

MD-Fit, elastisch: Fit der Simulationsdaten an Hertz Gleichung (2.32) für den ganzen elastischen Bereich

	Aluminium			Kupfer		
	(100)	(110)	(111)	(100)	(110)	(111)
E_r^{theo} (GPa)	87.0	88.4	88.9	135.0	148.0	151.9
E_r^{app} (GPa)	80.5	90.3	93.4	81.4	179	211
$E_r^{\text{MD,initial}}$ (GPa)	92	96	101	134	155	171
$E_r^{\text{MD,elastisch}}$ (GPa)	95	97	106	147	176	192
E_r^{iso} (GPa)	88.2			145.9		

Tabelle 5.2: Richtungsabhängige reduzierte Youngsmoduli für Aluminium und Kupfer.

E_r^{theo} : nach Vlassak & Nix (1993, 1994).

E_r^{app} : bestimmt nach dem vereinfachten Ansatz Gleichung (5.2).

$E_r^{\text{MD,initial}}$: aus dem Fit an die Simulationsdaten bis hin zu $d < 2 \text{ \AA}$.

$E_r^{\text{MD,elastisch}}$: aus dem Fit an die Simulationsdaten über den vollen elastischen Bereich.

E_r^{iso} : Das isotrope reduzierte Youngsmodul (Gleichung (2.35)) berechnet aus den isotropen elastischen Moduli (Gleichung (2.17) und Gleichung (2.28)) als zugehöriger Wert für einen Polykristall (zur Referenz).

Vergleich der Moduli Vergleichen wir nun die reduzierten richtungsabhängigen Youngsmoduli anhand der grafischen Darstellungen in Abbildung 5.6 und Abbildung 5.5, sowie der Tabelle 5.2. Neben den beiden gefitteten reduzierten richtungsabhängigen Youngsmoduli $E_r^{\text{MD,initial}}$ und $E_r^{\text{MD,elastisch}}$, sowie den beiden theoretischen Vorhersagen E_r^{theo} und E_r^{app} ist in Tabelle 5.2 zur Referenz auch das isotrope reduzierte Youngsmodul, berechnet aus dem mittleren Youngsmodul Gleichung (2.17) und der mittleren Poissonkontraktion Gleichung (2.28), angegeben.

Der Vergleich von Aluminium zum isotropen reduzierten Youngsmodul E_r^{iso} zeigt, daß die Abweichung nur 1% ist. Kupfer hingegen weicht um bis zu 10% vom isotropen reduzierten Youngsmodul E_r^{iso} ab. Ebenfalls in Übereinstimmung mit dem unterschiedlichen Anisotropiekoeffizienten X ist, wie in Abbildung 5.5 und Abbildung 5.6 zu erkennen, die (111) Ebene die steifste und die (100) Ebene die weichste. Die (110) Ebene liegt zwischen den beiden und ist in ihrem Wert am dichtesten am isotropen Fall.

Vergleichen wir nun die theoretischen Werte. Es zeigt sich zunächst, daß das einfach approximierte reduzierte Youngsmodul E_r^{app} deutlich anisotroper ist als der theoretische Wert E_r^{theo} . Dabei verwenden wir als Referenz für das Maß der Anisotropie wieder den isotropen Fall E_r^{iso} . Für Aluminium sind die Abweichungen zum isotropen Fall E_r^{iso} -9% bis +6% und für das elastisch anisotropere Kupfer sogar -44% bis +45%. Diese deutlichen Abweichungen sind auch in den grafischen Darstellungen zu erkennen (Abbildung 5.5 und Abbildung 5.6). Wir ziehen also hieraus die Konklusion, daß die zunächst naheliegende einfache Approximation aus Gleichung (5.2) keine gute Näherung an den theoretischen Wert E_r^{theo} ist.

Schließlich vergleichen wir noch die anhand der Fits aus der Molekulardynamik extrahierten reduzierten elastischen Moduli. Wir betrachten zunächst den Fit im linear elastischen Bereich. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung und die größte Abweichung ist etwa 14%. Bis auf die (100) Ebene des Kupfers sind alle Fitwerte oberhalb des theoretischen Wertes. Das könnte bedeuten, daß sogar im kleinen Fitbereich $0 \leq d \leq 2 \text{ \AA}$ bereits Abweichungen von der linearen Elastizität auftreten.

Fehlerquellen Eine systematische Fehlerquelle könnte hier die atomistische Natur des Indentationsprozesses sein, die durch die Kontinuumstheorie inhärent gar nicht beschrieben werden kann. Weiter

können Abweichungen durch die numerische Fitprozedur auftreten: Denn wir fitten auch durch die endliche Verschiebung des ersten Kontaktpunkts d_0 . Der relative Fehler der Fits ist jedoch, mit etwa 5%, sehr klein. Daher schließen wir dies als Fehlerquelle hier aus.

Zusammenfassung Wir halten also fest, daß die Hertz'sche Approximation auch für anisotrope kristalline Materialien gilt. Es muss lediglich das reduzierte Youngsmodul $E_r(\Omega)$ richtungsabhängig gemacht werden. Dabei ist es nicht ausreichend, einfach das Youngsmodul Y und die Poissonkontraktion ν richtungsabhängig zu machen. Es existiert jedoch eine numerische theoretische Lösung für $E_r(\Omega)$, die aus den elastischen Konstanten berechnet werden kann.

5.6 Plastizität

Im nun folgenden Abschnitt betrachten wir den Einfluss der Orientierung der freien Oberfläche auf die frühe Plastizität und erklären den Lasteinbruch in $F_{\text{ind}}(d)$ anhand vom Schmidfaktor und dem reduzierten elastischen Modul.

Lasteinbruch Zunächst betrachten wir nochmals die Kraft-Eindringtiefe-Kurven in Abbildung 5.4. Das Einsetzen der Plastizität ist am Lasteinbruch bei der kritischen Eindringtiefe d_{yield} zu erkennen. Wir untersuchen nun diese kritische Eindringtiefe d_{yield} und die Tiefe des Lasteinbruchs. Für (111) ist der Lasteinbruch am deutlichsten, gefolgt von (110) und dann (100). Ursache hierfür ist, daß in der (111) Oberfläche beim Erreichen der kritischen Eindringtiefe d_{yield} die größte elastische Energie vorhanden ist, gefolgt von (110) und dann (100). Weiter ist der Verlauf der Kraft F_{ind} für die (100) Oberfläche nach dem Einsetzen der Plastizität kontinuierlicher als für die anderen Oberflächen. Auch die atomistischen Bilder (siehe Abschnitt 5.6) zeigen deutlich, daß für die Indentation in die (100) Oberfläche die Stapelfehler am frühesten und kontinuierlichsten erzeugt werden. Das quantitative Auftreten der Plastifizierung kann anhand der Konzentration der Stapelfehler x_{sf} beschrieben werden. Die Konzentration der Stapelfehler x_{sf} ist in Abbildung 5.7 grafisch dargestellt. In diesem Sinne ist der Lasteinbruch auf der (100) Oberfläche verschwommen. Für die (111) Oberfläche hingegen entstehen die Stapelfehler später und werden abrupt erzeugt. Das Einsetzen der Plastizität in Abbildung 5.7 ist in Einklang mit dem Lasteinbruch der Kraft F_{ind} in Abbildung 5.4.

Wir halten also fest, daß die (100) Oberfläche durch ein frühes und kontinuierliches Einsetzen der Plastizität charakterisiert ist. Die (111) Oberfläche hingegen ist durch ein abruptes Einsetzen der Plastizität und einen deutlichen Lasteinbruch charakterisiert. Es stellt sich nun die Frage, was die Gründe für dieses unterschiedliche Verhalten sind. Wir geben nun zwei Gründe für den unterschiedlichen Lasteinbruch auf der (100) und der (111) Oberfläche an⁵. Einerseits wird die kritische Spannung σ_{cr} , die von außen aufgebracht werden muss, bestimmt durch die Geometrie der Gleitsysteme. Andererseits spielt die deponierte elastische Energie – wie bereits zuvor erwähnt – eine entscheidende Rolle.

Schmidfaktor Für beide Oberflächen sind die primären Gleitsysteme vom Typ $\langle 1\bar{1}0 \rangle \{111\}$. Aufgrund der verschiedenen Orientierung der freien Oberflächen sind jedoch die $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen unterschiedlich orientiert. Auch wenn der Schmidfaktor eigentlich nur für einachsige Spannungszustände definiert ist, so können wir ihn hier doch in nullter Ordnung zur Beschreibung der Geometrie heranziehen. So liegen die primären Gleitsysteme für die (111) Oberfläche in einem stumpfen Winkel zur

⁵Wir betrachten hierbei zunächst nur die beiden Extrema. Die (110) Oberfläche wird separat auf der nächsten Seite behandelt.

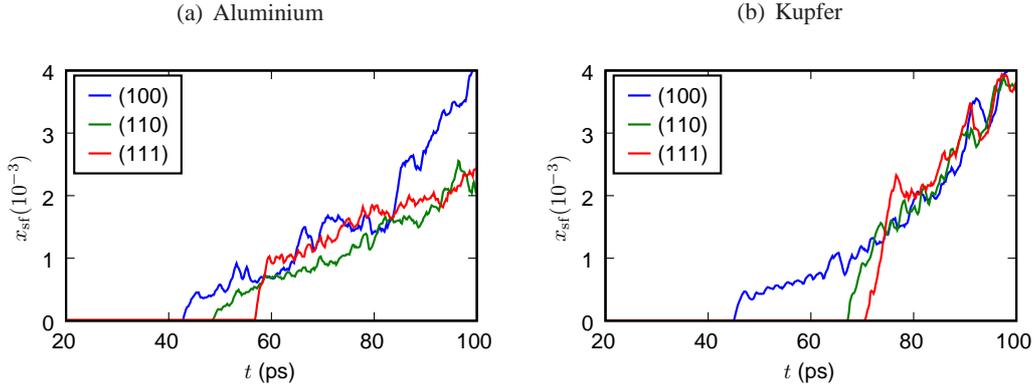


Abbildung 5.7: Konzentration der Stapelfehler x_{sf} für die Oberflächen (100), (110) und (111) von Aluminium und Kupfer.

Auf den (100) Oberflächen ist d_{yield} am kleinsten und die Stapelfehler werden am kontinuierlichsten erzeugt. Auf den (111) Oberflächen ist d_{yield} am größten und das Einsetzen der Plastizität ist am abruptesten.

Indentationsrichtung. Der Schmidfaktor ist:

$$S_{111} = \sqrt{2/27} = 0.27 \quad (5.3)$$

Für die (100) Oberfläche liegen die primären Gleitsysteme in einem spitzeren Winkel und der Schmidfaktor⁶ ist:

$$S_{100} = \sqrt{1/6} = 0.41 \quad (5.4)$$

Im Vergleich ist damit $S_{100} = 1.5S_{111}$. Das heißt aber, daß die Indentationskraft F_{ind} im Falle der (100) Oberfläche besser auf das zu aktivierende Gleitsystem übertragen wird. Damit werden aber die Gleitsysteme für eben diese Oberfläche leichter aktiviert. Durch den Schmidfaktor läßt sich also erklären, wieso eine größere kritische Spannung σ_{cr} in Indentationsrichtung aufgebracht werden muss, um für die (111) Oberfläche eine plastische Verformung zu erreichen.

Elastische Energie Ein weiterer Punkt – der streng genommen nicht unabhängig von der geometrischen Anordnung der Monolagen ist – ist das reduzierte Youngsmodul. Das reduzierte Youngsmodul E_r ist richtungsabhängig und insbesondere für die (111) Oberfläche größer als für die (100) Oberfläche. Nach dem bisher Gefundenen wissen wir, daß die Kraft auf den Indenter F_{ind} durch die Hertz'sche Approximation und damit durch das reduzierte richtungsabhängige Youngsmodul beschrieben wird. Weiter hängt die plastische Energie über Gleichung (2.31) direkt mit F_{ind} zusammen. Damit ist also bei gleicher Eindringtiefe d die elastische Energie in der (111) Oberfläche größer als in der (100) Oberfläche. In diesem Sinne gibt also das reduzierte elastische Youngsmodul an, wieviel elastische Energie in einer Monolage deponiert werden kann.

Sobald jedoch die kritische Eindringtiefe d_{yield} überschritten ist, wird Energie in die plastische Verformung gesteckt. Es stellt sich insbesondere ein energetisches Gleichgewicht zwischen der Energie in der Plastizität, der von außen auf den Indenter aufgebrachten Energie und der Energie der elastischen Verformung des Substrats ein. Damit wird also bei der Nukleation der ersten Stapelfehler für eine steifere Oberfläche eine stärkere Versetzungslawine erzeugt und der Lasteinbruch ist stärker.

⁶In Kapitel 6 wird auf die Rolle des Schmidfaktors näher eingegangen.

(110) Oberfläche Die (110) Oberfläche ist insofern komplexer als die (100) und (111) Oberflächen, weil sie eine geringere Axialsymmetrie aufweist – also nicht transversal isotrop ist. Dies ist zum Beispiel am richtungsabhängigen Youngsmodul in Abbildung 5.1(b) zu erkennen.

Versuchen wir hier die gleiche Argumentation zu verwenden wie bei den beiden anderen Oberflächen, so wäre zunächst zu bemerken, daß der Schmidfaktor $S_{110} = S_{100}$ ist. Da weiter das reduzierte elastische Youngsmodul E_r zwischen dem der beiden Oberflächen (100) und (111) liegt, würden wir erwarten, daß die Erzeugung der Stapelfehler ähnlich kontinuierlich verläuft wie bei der (100) Oberfläche. Betrachten wir nun aber die Konzentration der Stapelfehler x_{sf} in Abbildung 5.7, so sehen wir, daß die Stapelfehler im Aluminium für die (110) Oberfläche ähnlich kontinuierlich wie für die (100) Oberfläche erzeugt werden (Abbildung 5.7(a)). Für Kupfer jedoch zeigt sich in Abbildung 5.7(b), daß sich die (110) Oberfläche hier ähnlich der (111) Oberfläche verhält. Das liegt vermutlich an der aufgrund der höheren Asymmetrie komplizierteren Spannungsverteilung unter dem Indenter. Die Spannungsverteilung wird weiter unten diskutiert.

Eine weitergehende Analyse dieser Oberfläche sollte die sogenannten Nicht-Schmid-Faktoren berücksichtigen. Diese wurden kürzlich zur Beschreibung der Plastizität eines Kupfer-Einkristalls unter einachsiger Spannung in (110) Richtung herangezogen (Tschopp & McDowell, 2008; Tschopp et al., 2007). Eine Betrachtung dieser Nicht-Schmid-Faktoren ist jedoch nicht nötig für die (100) und (111) Oberflächen⁷.

Zusammenfassung Wir halten also fest, daß sich die frühe Plastizität der transversal isotropen (100) und (111) Oberflächen in erster Näherung durch den Schmidfaktor und das reduzierte elastische Youngsmodul beschreiben lässt. Die Messungen ergeben, daß der größere Schmidfaktor zusammen mit dem geringeren reduzierten Youngsmodul für die (100) Oberfläche zu einer geringeren kritischen Eindringtiefe und einer kontinuierlicheren Nukleation von Stapelfehlern führt⁸. Für die (111) Oberfläche lässt sich analog die größere kritische Eindringtiefe und der größere Lasteinbruch erklären. Der Verspannungszustand der (110) Oberfläche ist aufgrund deren Asymmetrie komplexer und daher nicht durch den Schmidfaktor beschreibbar.

5.6.1 Härte

Nach diesen Allgemeinen Aussagen über die Plastizität der verschiedenen freien Oberflächen geben wir in diesem Abschnitt die gewonnenen Resultate der Kontaktdruck- und Härte-Messungen an. Die Härte ist definiert nach Gleichung (2.39) und wird in diesem Kapitel mittels der elliptischen Kontaktfläche (siehe Abschnitt 3.5.2) berechnet⁹.

Kontaktdruck-Kurven Zunächst betrachten wir den Kontaktdruck, der in Abbildung 5.8 grafisch dargestellt ist. Sowohl für Aluminium als auch für Kupfer wächst der Kontaktdruck p_c im elastischen Bereich wie von Hertz beschrieben (Gleichung (2.38)) mit \sqrt{d} . Analog zur Indentationskraft in Abbildung 5.4 zeigt sich auch für p_c die kristalline Anisotropie für Kupfer stärker als für Aluminium und in Übereinstimmung mit den vergleichbar großen reduzierten Youngsmoduli (siehe Tabelle 5.2) unterscheiden sich (111) und (110) im elastischen Bereich kaum.

⁷Die wesentliche Idee ist, daß der Schmidfaktor impliziert, daß es sich um ein transversal isotropes Medium handelt. Ist dies nicht der Fall, so muss die Winkelabhängigkeit der transversalen Richtung noch behandelt werden.

⁸Dies wird in Kapitel 6 mittels Gleichung (6.4) näher beschrieben.

⁹Wir bemerken, daß die Definition der Kontaktfläche nicht eindeutig ist. Insbesondere ist sie kritisch für die Unterscheidung der Härte der Oberflächen (110) und (111).

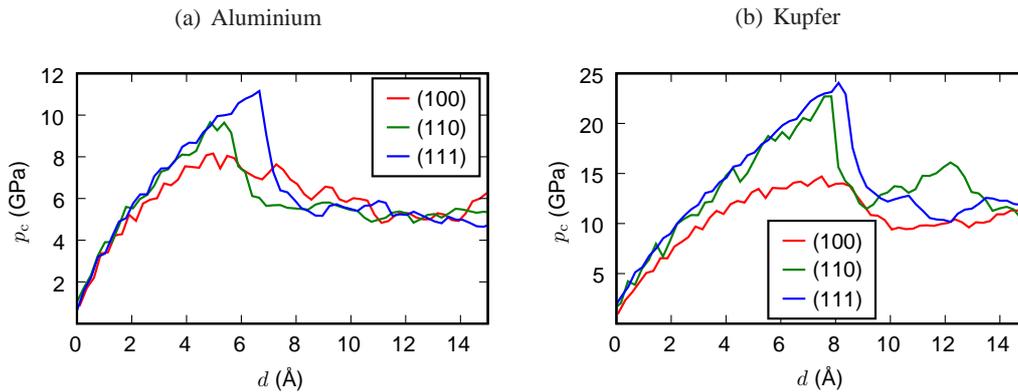


Abbildung 5.8: Kontaktstress p_c in Abhängigkeit von d für Aluminium und Kupfer. Der Einfluss der Orientierung wird mit zunehmender Eindringtiefe kleiner.

Die Fluktuationen im Kontaktstress (insbesondere im elastischen Bereich zu erkennen) haben ihre Ursache im atomistischen Kontakt. Da selbst bei maximaler Eindringtiefe weniger als 1.000 Teilchen im Kontakt mit dem Indenter sind, gibt es recht starke Fluktuationen aufgrund der diskreten Unterscheidung, ob ein Teilchen im Kontakt ist oder nicht.

In Übereinstimmung mit dem zuvor Gesagten über die Entstehung der primären Plastizität knickt der Kontaktstress der (100) Oberfläche (insbesondere bei Kupfer) deutlich früher ab. Weiter ist der Kontaktstress bei der kritischen Eindringtiefe d_{yield} deutlich geringer. Durch die Normierung auf die Kontaktfläche wird der Lasteinbruch besonders hervorgehoben. So ist für die (100) Oberflächen nahezu kein Lasteinbruch erkennbar und für die beiden anderen Oberflächen ist er besonders stark.

Härte Nach dem Lasteinbruch ist der Kontaktstress p_c in Abbildung 5.8 ein Maß für die Härte H . Zunächst ist am Verlauf der Härte sowohl für Kupfer als auch für Aluminium zu erkennen, daß mit zunehmender Eindringtiefe der Einfluss der Orientierung der freien Oberfläche geringer wird. Für Aluminium lesen wir einen Wert von $H \approx 6$ GPa und für Kupfer einen Wert von $H \approx 12$ GPa für die Härte ab. Diese Werte stimmen gut mit den Daten aus anderen Simulationen überein (Tsuru & Shibutani, 2007). Ein Vergleich mit dem Experiment ist jedoch nicht einfach, weil einerseits der Einfluss der Indentation merklich ist (Fischer-Cripps, 2004) und andererseits die exakte Ausgangskonfiguration des Substrats eine entscheidende Rolle spielt. Für einkristallines Kupfer werden Werte von etwa $H \approx 6$ GPa angegeben (Göken & Kempf, 2001)¹⁰. Ultrafein gekörntes – also polykristallines – Kupfer weist eine noch geringere Härte von etwa 2 GPa auf (Durst et al., 2005). Diese starken Abweichungen, je nach nano-kristalliner Struktur, sind zu erwarten (Li, 2007). Wir halten also fest, daß die Größenordnung der aus den Simulationen bestimmten Härte mit den experimentell bestimmten Werten der Härte übereinstimmt.

5.6.2 Atomistik

Die Abhängigkeit der atomistischen Plastizität von der Orientierung des Einkristalls ist kürzlich detailliert mit atomistischen Simulationen untersucht worden (Liang et al., 2004; Tsuru & Shibutani,

¹⁰Für nanokristallines Aluminium waren keine passenden experimentellen Daten verfügbar.

2007; Zhong & Zhu, 2008). Unsere Messungen bestätigen diese Resultate und wir geben in diesem Abschnitt nur einen zum Verständnis notwendigen kurzen Überblick.

Defektbildung Die frühe Plastizität für die drei verschiedenen freien Oberflächen ist für zwei verschiedene Zeitpunkte in Abbildung 5.9 und Abbildung 5.10 dargestellt. Dabei wurden die Zeitpunkte der atomistischen Bilder durch das Einsetzen der Plastizität bestimmt, sodass sowohl die amorphen Keime, als auch die primären Gleitsysteme kenntlich sind.

Während für die (100) und die (111) Oberfläche lediglich ein primärer amorpher Keim entsteht, so sind es für die (110) Oberfläche zwei Nukleationskeime (siehe Abbildung 5.9). In allen drei Fällen entstehen jedoch die primären Keime in der Region maximaler Scherspannung (Zhu et al., 2004).

Wie die primären Nukleationskeime, so sind auch die primären aktivierten Gleitsysteme (Abbildung 5.10) verschieden. Während für die (100) Oberfläche zunächst ein einzelner, recht großer Stapelfehler erzeugt wird, so wird die (110) Oberfläche im Wesentlichen durch zwei symmetrisch angeordnete plastische Zonen, in denen nahezu instantan ein komplizierteres Gebilde aus Versetzungen entsteht, bestimmt¹¹. Der genaue Ablauf, wie aus dem primären Nukleationskeim die primären Gleitsysteme in Form der Stapelfehler entstehen, ist in Abschnitt 5.6 beschrieben. Wir halten hier lediglich fest, daß sowohl die Form der primären Nukleationskeime, als auch die primär aktivierten Gleitsysteme abhängig von der Orientierung der freien Oberfläche sind.

Amorphisierung Bei der Betrachtung der Härte hatten wir bereits gefunden, daß diese für große Eindringtiefen d unabhängig von der Orientierung der freien Oberfläche wird. Dies wollen wir nun genauer betrachten. Dazu ist in Abbildung 5.11 der Endzustand der Oberfläche bei maximaler Eindringtiefe dargestellt. Die dabei gewählte Höhenauflösung enthüllt, daß von oben gesehen nicht mehr nur eine einzelne Ebene – wie zum Beispiel (100) in Abbildung 5.11(a) – zu sehen ist. Offensichtlich ist lediglich in der Mitte des Abdrucks noch eine ideale freie Oberfläche der jeweiligen Orientierung zu sehen; diese ist bläulich koloriert. Der Indenter ist jedoch nicht nur in Kontakt mit dieser tiefstgelegenen Monolage, sondern auch mit den Rändern der bereits durchstoßenen Monolagen. Aus Sicht des Indenters stellen diese Ränder jedoch eine Amorphisierung dar.

Setzen wir nun den Durchmesser dieser noch verbleibenden, untersten, im Sinne der anfänglich betrachteten freien Oberfläche richtig orientierten Monolage ins Verhältnis zum Durchmesser des gesamten Eindrucks, so wird klar, daß die Indentation im Bereich des plastischen Abdrucks immer mehr durch die Amorphisierung des Substrats dominiert wird.

Die Schädigung der Oberfläche selbst folgt den Symmetrien der freien Oberfläche. Im Vergleich zu hochenergetischen Beschüssen (Anders et al., 2008) bleibt hier die kristalline Struktur dominant: Sowohl *Pile-Up* als auch *Sink-In* richten sich entlang der Symmetrieachsen aus. Die entstandenen Schäden an der Oberfläche selbst werden in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht näher untersucht.

Wir halten also fest, daß mit steigender Eindringtiefe d der Indenter immer weniger im Kontakt mit einer idealen freien Oberfläche ist und aufgrund des plastischen Abdrucks ein immer amorpheres Substrat vermisst.

Mises-Spannung Durch die Indentation werden jedoch nicht nur die Eigenschaften der freien Oberfläche vermessen. Der Indenter bewirkt eine Fokussierung der Spannung im Substrat und ist somit in der Lage, auch Bulk-Eigenschaften zu untersuchen (Li, 2007). Daher betrachten wir hier nun auch die

¹¹Da die Plastizität für die (111) Oberfläche sehr abrupt einsetzt, ist die Zeitskala im Vergleich zu den beiden anderen freien Oberflächen gestaucht; daher ist die Plastizität in dem für alle drei freien Oberflächen gleich gewählten zeitlichen Abstand der rausgeschriebenen atomistischen Daten für die (111) Oberfläche bereits am weitesten entwickelt.

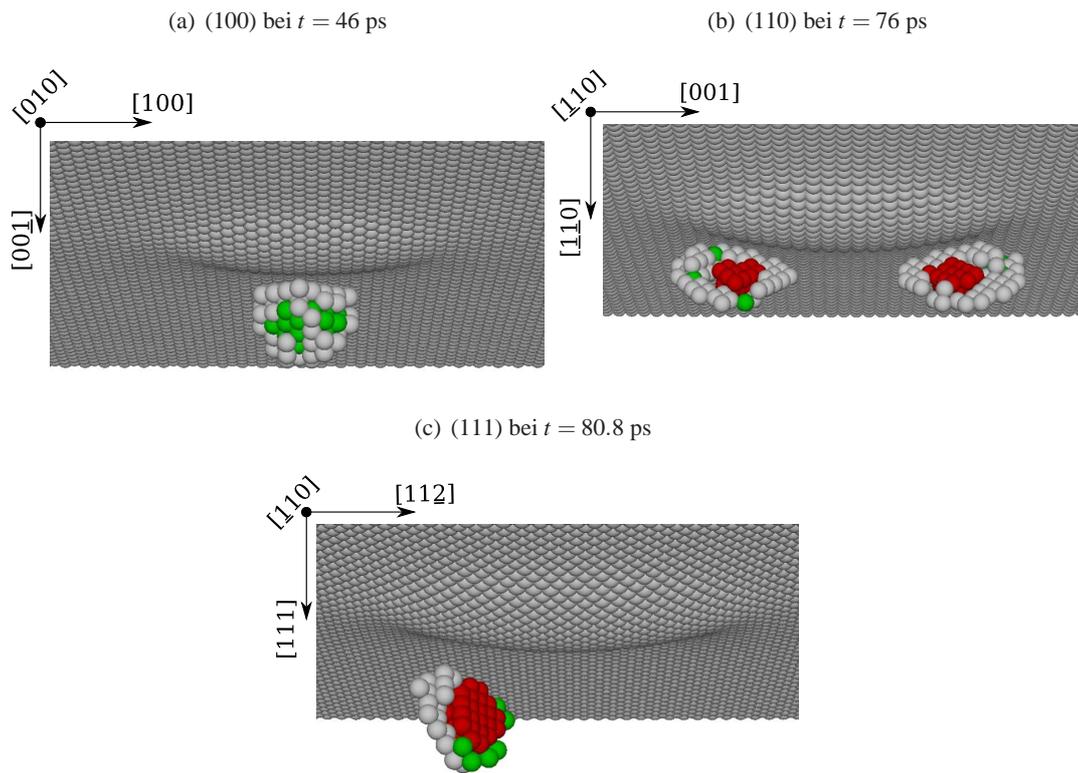


Abbildung 5.9: Anisotropie der homogenen Nukleation von Versetzungen. Die primären Nukleationskeime sind abhängig von der Orientierung. Gemessen an Kupfer mit Cu-Mishin-Potential.

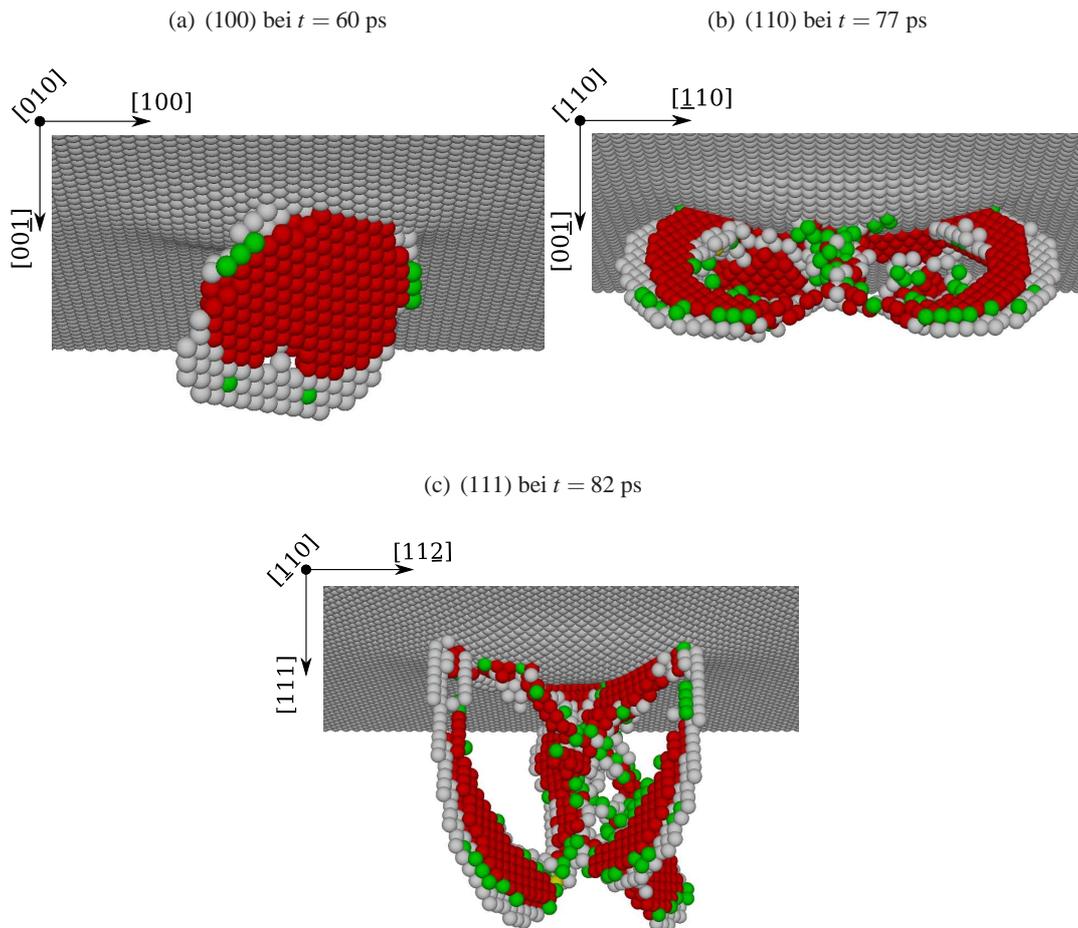


Abbildung 5.10: Anisotropie der primären Gleitsysteme.
Die aktivierten primären Gleitsysteme sind abhängig von der Orientierung. Gemessen an Kupfer mit Cu-Mishin-Potential.

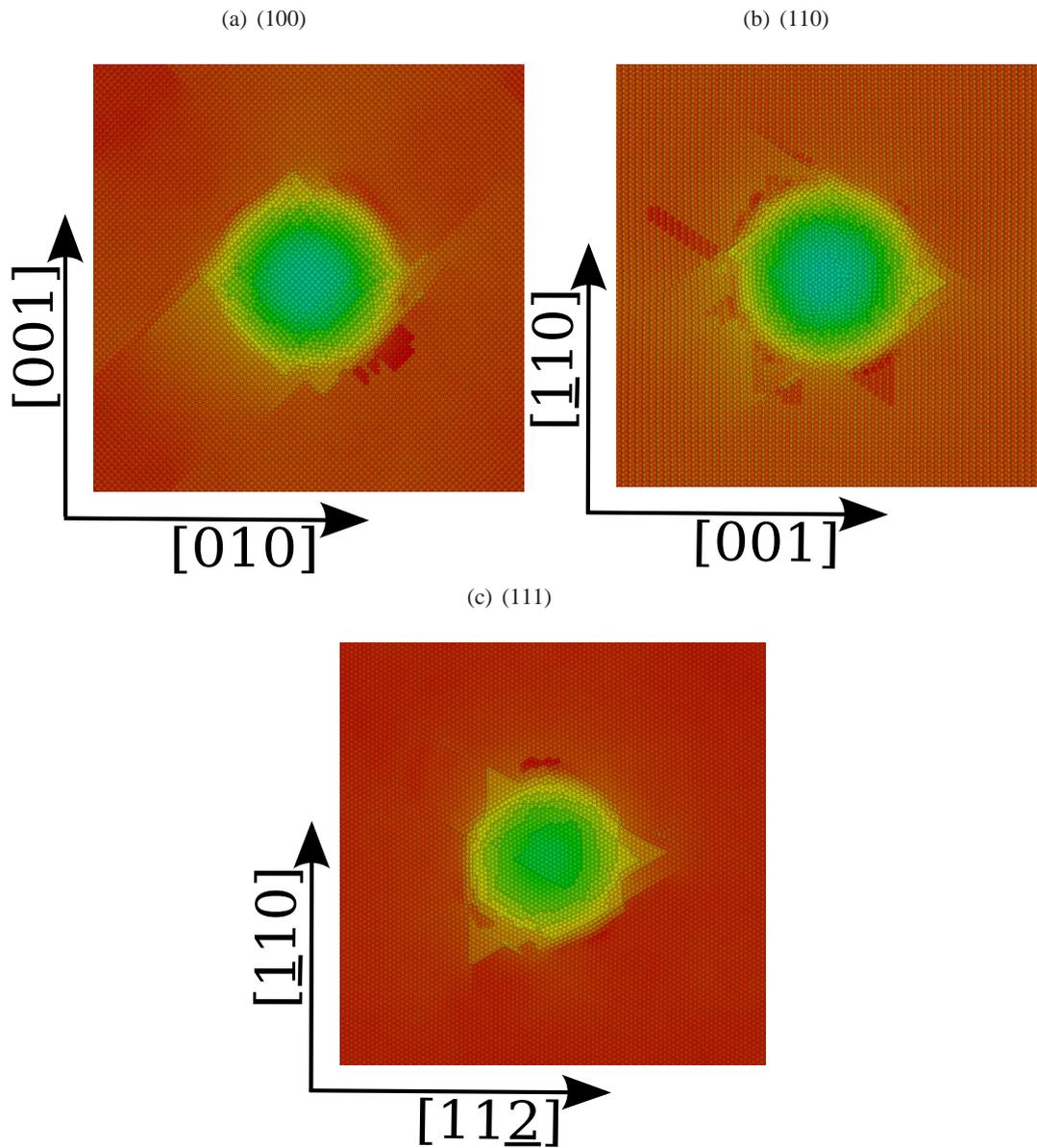


Abbildung 5.11: Oberflächenschädigung durch Indentation. Ansicht von oben mit Farbkodierung der Höhe im natürlichen Spektrum. Da die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen, entlang denen abgeglitten wird, je nach Oberflächenorientierung in eine andere Richtung zeigen, ergeben sich verschiedene Muster im plastischen Eindruck. Gemessen an Kupfer mit Cu-Mishin-Potential am Endzustand ($t = 160$ ps).

Spannung im Substrat. In Abbildung 5.12 ist die Mises-Spannung S_{mises} für die drei freien Oberflächen von Aluminium im elastischen Bereich dargestellt¹². Zu sehen ist ein Schnitt durch die Mitte des Substrats und die Farben wurden gemäß des natürlichen Spektrums im Intervall $S_{\text{mises}} \in [0; 100]$ GPa gewählt. Unsere Messungen sind in Übereinstimmung mit FEM-Simulationen (Zhu et al., 2004)¹³.

Zunächst bemerken wir, daß insbesondere für die (100) Oberfläche die asymmetrische Form des Spannungsfelds mit der Symmetrie des richtungsabhängigen Youngsmoduls (siehe Abbildung 5.2) übereinstimmt. Die Verspannung der (110) Oberfläche weist eine Verzerrung entsprechend der Norm $|\mathbf{[1\bar{1}0]}| = \sqrt{2}$ auf und die Verspannung der (111) Oberfläche ist wegen $X \approx 1$ für Aluminium nahezu axialsymmetrisch.

Wir halten fest, daß die Reichweite der Verspannung in den Kristall zwar lang im Vergleich zur Eindringtiefe $d = 4.6 \text{ \AA}$ ist, innerhalb des Simulationsvolumens jedoch hinreichend klein wird. Die Betrachtung der Reichweite der Verspannung im Substrat erlaubt einen weiteren Schluss: Sobald Defekte unterhalb der Oberfläche entstehen, stören diese das Spannungsfeld. Dies trägt zusätzlich dazu bei, daß für große Eindringtiefen d der Einfluss der freien Oberfläche nachlässt.

5.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel haben wir den Einfluss der elastischen Anisotropie auf die Indentation untersucht. Dazu haben wir zwei FCC-Metalle gewählt: Aluminium als nahezu elastisch isotropes und Kupfer als sehr anisotropes Material. Wir haben in drei freie Oberflächen indentiert: (100), (110) und (111). Dabei haben wir Folgendes gefunden:

1. Hertz gilt auch auf atomarer Ebene im linear elastischen Bereich ($d \leq 0.5a$) mit einem richtungsabhängigen $E_r(\Omega)$, das aus den elastischen Konstanten c_{ij} des Potentials nach der numerischen Lösung von Vlassak und Nix bestimmt werden kann.
2. Die elastische Verformung ist gut durch die lineare Elastizität (wie von Vlassak und Nix tabellarisch angegeben) beschrieben.
3. Mit wachsender Indentationstiefe sehen wir eine Druckhärtung.
4. Kurz vor der kritischen Indentationstiefe d_{yield} ist der Einfluss der elastischen Anisotropie am größten.
5. Im plastischen Bereich ergibt sich eine fluktuierende Richtungsabhängigkeit aufgrund der Plastizität, die für Aluminium und Kupfer etwa gleich groß ist.
6. Für tiefe Indentationstiefen d wird die Härte unabhängig von der Oberflächenorientierung. Das heißt, daß das Konzept der Indentationshärte wohl definiert ist; sogar wenn die kritische Indentationstiefe d_{yield} nur knapp überschritten wurde.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Resultate finden sich auch in Ziegenhain et al..

¹²Für Kupfer sehen die Bilder analog aus.

¹³Dort wird auch eine quantitative Analyse der Mises-Spannung im Hinblick auf die Nukleation von Defekten vorgenommen.

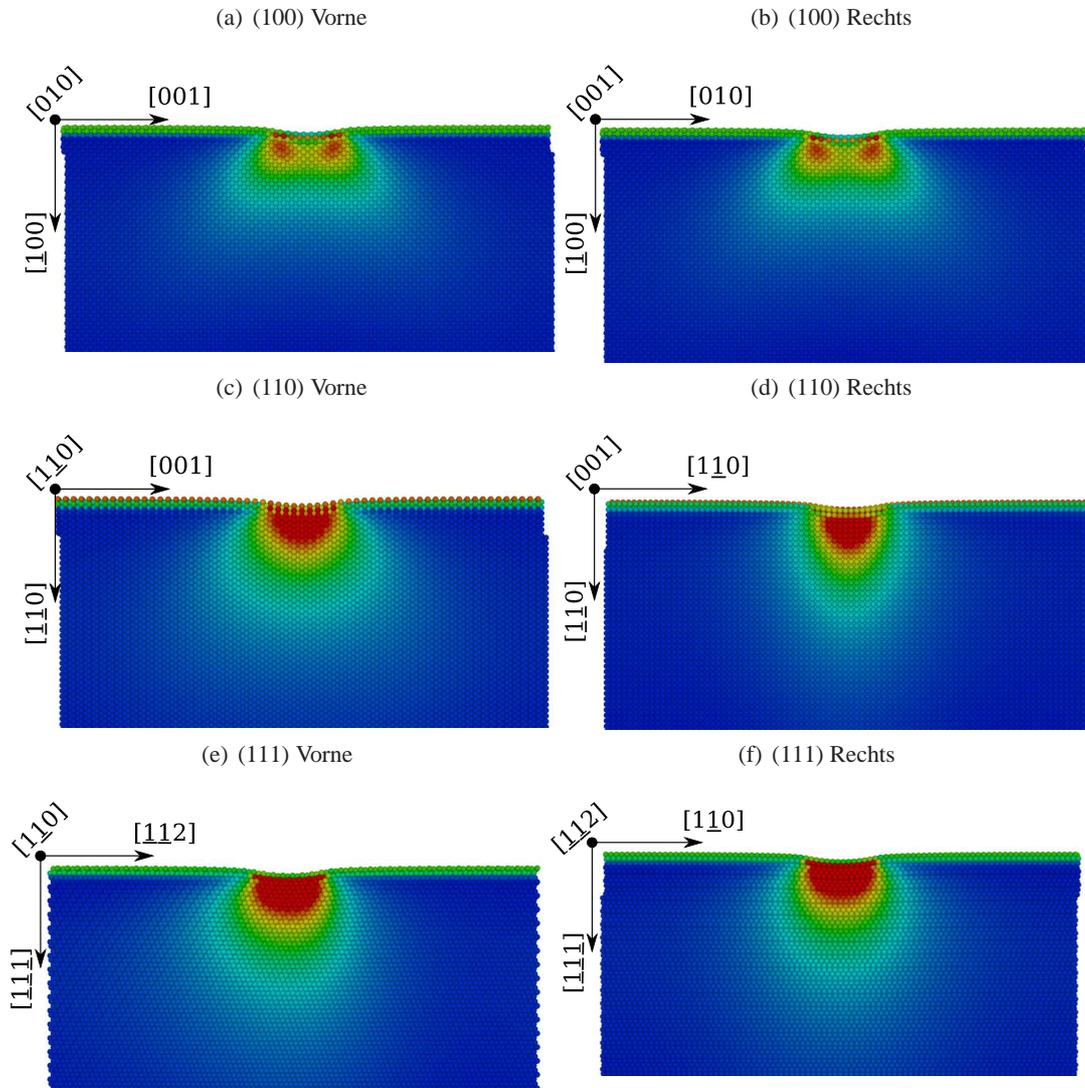


Abbildung 5.12: Atomistische Darstellung der Mises-Spannung S_{mises} .

Gezeigt wird der Querschnitt durch das Simulationsvolumen unter dem Indenter aus zwei, um 90° versetzten Ansichten. Der Farbcode ist das natürliche Spektrum, normiert auf das Intervall $S_{\text{mises}} \in [0; 100]$ GPa. Die Ansichten der (100) Oberfläche sehen symmetrisch aus, während bei der (110) Oberfläche deutlich eine Asymmetrie zu erkennen ist; für die (111) Oberfläche zeigt sich ebenfalls eine Asymmetrie. Gemessen an Aluminium mit Al-Johnson-Potential im elastischen Bereich (bei $d = 4.6 \text{ \AA}$).

Kapitel 6

Einfluss des interatomaren Potentials

A hypothesis can be accepted as legitimate scientific theory only if it can possibly be refused by observational evidence.

Karl Popper

6.1 Übersicht

In diesem Kapitel wird der Einfluss des interatomaren Potentials auf das elastische und frühe plastische Verhalten während der Indentation untersucht. Mithilfe der Molekulardynamik lassen sich atomistische Prozesse untersuchen. Insbesondere gehören dazu die Nukleation von Versetzungsschleifen, sowie deren Wachstum, Wechselwirkungen und Dynamik. Wir untersuchen in diesem Kapitel anhand eines Kupfer-Einkristalls, wie realistisch das interatomare Potential gewählt werden muss, um diese komplexen Prozesse zu modellieren. Wir vergleichen Simulationen, die auf einem realistischen Vielkörper-Potential des EAM-Typs basieren, mit zwei einfachen Paarpotentialen, nämlich einem Lennard-Jones und einem Morse-Potential.

Es wird sich zeigen, daß der elastische Bereich, die kritische Spannung und die kritische Eindringtiefe durch Paarpotentiale recht gut beschrieben werden können und sogar die primäre Plastizität trotz massiver Abweichungen in der Stapelfehlerenergie qualitativ modellierbar ist. Auch die Abhängigkeit von der Orientierung des Kristalls und die Größenordnung der Härte kann reproduziert werden. Die quantitativen Defizite der Vorhersagen durch Paarpotentiale können zurückgeführt werden auf die Unfähigkeit der Paarpotentiale, die elastische Anisotropie kubischer Kristalle zu reproduzieren. Ein wesentlicher Nachteil der Paarpotentiale ist die deutliche Unterschätzung der stabilen Stapelfehlerenergie. Als Konsequenz davon sagen diese Potentiale die Erzeugung von zu großen Versetzungsschleifen, sowie deren zu schnelle Expansion, zu kleines Quergleiten – und als Konsequenz davon eine ernsthafte Überschätzung des *Work-Hardening* – voraus.

Motivation Ein wichtiges Ziel des Verständnisses der Physik der Nanoindentation ist, die Frage zu beantworten, welche Eigenschaften des interatomaren Potentials für welche physikalischen Phänomene verantwortlich sind. Anders herum stellt sich die Frage, welche Charakteristika eines atomistischen Potentials adäquat beschrieben werden müssen, um makroskopische Materialeigenschaften richtig zu modellieren.

Solche Fragen können üblicherweise mittels parametrischer Studien beantwortet werden, in denen jeweils nur eine oder nur wenige Eigenschaften des interatomaren Potentials systematisch geändert und deren Einfluss auf die Ergebnisse der Indentation untersucht werden. Leider erlauben die heutz-

tage verwendeten realistischen Potentiale solche systematischen Änderungen nicht, weil sie entweder nur in Form parametrisierter analytischer Formeln angegeben sind, in denen bereits die Änderung eines Parameters mehrere physikalische Eigenschaften beeinflusst, oder weil sie sogar nur in Form von numerischen Tabellen angegeben sind¹. Daher werden oftmals einfachere allgemeine Potentiale verwendet, die es erlauben typische allgemeine Eigenschaften von Festkörpern zu untersuchen, ohne dabei spezifische Eigenschaften eines bestimmten Materials zu reproduzieren (siehe Kapitel 7).

Die Eigenschaften von Paarpotentialen – insbesondere im Hinblick auf deren Defizite – werden ausgiebig in Abschnitt 3.7.2 diskutiert. Die Fragen, die wir in diesem Kapitel klären wollen, sind die Folgenden: Wie gut ist es möglich, mithilfe dieser Paarpotentialen die Nanoindentation zu modellieren? Mit anderen Worten: Welche Aspekte der elastischen und plastischen Verformung eines Materials – das heißt Nukleation und Gleiten der Defekte – werden qualitativ richtig beschrieben und welche nicht? Wie werden die qualitativen Abweichungen zwischen den Vorhersagen des Paarpotentials und denen des realistischen Potentials sein?

In diesem Kapitel werden diese Fragen für den spezifischen Fall der Nanoindentation in einen Kupfer-Einkristall diskutiert. Für dieses Material ist ein gutes Vielkörper-Potential vorhanden (siehe Abschnitt 3.7), welches die mechanischen Eigenschaften gut reproduziert. Die Simulationen mit diesem EAM-Potential dienen in diesem Sinne als Referenz für die aus den Paarpotentialen gewonnenen Resultate.

6.2 Methodologie

Potentiale Insbesondere die verwendeten Potentiale finden sich in Abschnitt 3.7.2. Hier seien nochmals die für dieses Kapitel wichtigsten Punkte wiederholt. Nachdem bekannt ist, daß Paarpotentialen weder freie Oberflächen noch die elastische Anisotropie richtig beschreiben können, stellt sich die Frage, inwiefern Defekte überhaupt modelliert werden können. Denn einerseits entstehen die Defekte in unseren Simulationen nahe der Oberfläche und andererseits sind Defekte inhärent durch inhomogene Verspannungszustände gekennzeichnet. Weiter ist bekannt (und wird auch in diesem Kapitel nochmals explizit gezeigt), daß die Paarpotentialen zu steif und brüchig sind. Die Erwartung wäre also, daß es qualitativ nicht möglich ist, Defekte mit Paarpotentialen zu beschreiben. Die Paarpotentialen sind hier Cu-Morse-Potential und LJ-B-Potential (siehe Abschnitt 3.7).

Simulation In diesem Kapitel werden Kupfer-Substrate der Orientierungen (100), (110) und (111) verwendet, deren Seitenlänge $l = 25$ nm ist. Jedes dieser Substrate wurde mit den drei Potentialen Lennard-Jones, Morse und EAM modelliert.

Die Indentation wurde in diesem Kapitel sowohl verschiebungskontrolliert, als auch geschwindigkeitskontrolliert durchgeführt; gezeigt werden hier jedoch nur die Resultate der verschiebungskontrollierten Indentation². Der Radius des Indenters ist $R_{\text{ind}} = 8$ nm und die Geschwindigkeit der Indentation ist $v_{\text{ind}} = 12.8$ m/s.

¹Das Anfitzen von realistischen Potentialen an spezifische Materialeigenschaften ist sehr komplex und überschreitet den Rahmen dieser Arbeit.

²Beide Methoden haben exakt die gleichen Schlussfolgerungen erlaubt. Ein expliziter Vergleich der beiden Methoden findet sich in Abschnitt 3.4.

Potential	γ_u (mJ/m ²)	γ_s (mJ/m ²)
LJ	229.2	10.8
Morse	204.0	5.9
EAM	174.4	43.3
Experiment	–	45 (Carter & Ray, 1977)

Tabelle 6.1: Stabile γ_s und instabile γ_u Stapelfehlerenergien für die Kurven aus Abbildung 6.1.

6.3 Verallgemeinerte Stapelfehlerenergie

Versetzungen in FCC-Metallen bestehen aus zwei partiellen Versetzungen, zwischen denen sich ein Stapelfehler ausbildet. Die Fähigkeit von Potentialen, die Erzeugung und die Energiedichte von Stapelfehlern zu beschreiben, ist daher essenziell wichtig für die Modellierung von plastischem Verhalten. Diese Eigenschaften können mithilfe der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie γ auf der (111) Ebene beschrieben werden – siehe Abschnitte 2.17 und 3.2. Daher wird zunächst in diesem Abschnitt die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie γ in $\langle 11\bar{2} \rangle \{111\}$ Richtung für die drei verschiedenen Potentiale diskutiert.

Resultate In Abbildung 6.1 und Tabelle 6.3 sind die Resultate dargestellt. Die Werte der stabilen γ_s und instabilen Stapelfehlerenergie γ_u sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt. Zunächst sei angemerkt, daß die Werte für γ_u von allen drei Potentialen nicht so sehr voneinander entfernt liegen; das zeigt, daß der Wert des Kompressionsmoduls B – welches für alle drei Potentiale identisch gewählt wurde – einen zentralen Einfluss auf den Wert von γ_u hat (siehe auch Kapitel 7). Quantitativ ist der Wert, den das Morse-Potential für γ_u vorhersagt, im Vergleich zum realistischeren EAM-Potential mit 17% leicht überschätzt; das Lennard-Jones-Potential überschätzt γ_u um etwa 31%. Es sei angemerkt, daß für γ_u kein experimenteller Wert vorhanden ist, da die der instabilen Stapelfehlerenergie entsprechende Konfiguration des Kristalls extrem instabil ist.

Die stabile Stapelfehlerenergie γ_s hingegen weist um bis zu einem Faktor sieben unterschiedliche Werte auf. Während das realistische EAM-Potential mit 45 mJ/m² recht nahe am Experiment (Carter & Ray, 1977) liegt, sind die Werte für die Paarpotentiale deutlich zu niedrig. Das Morse-Potential liefert einen Wert von 5.9 mJ/m² und das Lennard-Jones-Potential einen Wert von 10.8 mJ/m². Dieses Faktum ist in der Literatur nicht unbekannt: Für das Lennard-Jones-Potential zum Beispiel ist für einen Abschneideradius $R_{\text{cut}} \rightarrow \infty$ sogar die HCP-Struktur stabiler als die FCC-Struktur (Barron & Domb, 1955; Wallace & Patrick, 1965). Auch wenn mit kleinerem Abschneideradius R_{cut} der Unterschied zwischen den beiden Kristallphasen HCP und FCC deutlicher wird (Jackson et al., 2002), so zeigt dies jedoch die starke Abhängigkeit vom Abschneideradius³ R_{cut} und macht unsere Beobachtung so plausibel. Denn immerhin werden hier keine reinen Kristallphasen betrachtet, sondern lediglich unendlich ausgedehnte Ebenen geänderter Stapelung. Die Duktilität läßt sich durch γ beschreiben. Wie sich aus den gemessenen Werten der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie in Abbildung 6.1 ergibt, sind nach Gleichung (2.51) die Paarpotentiale brüchiger als das EAM-Potential.

³Wir merken an dieser Stelle an, daß die Messung der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie für Paarpotentiale daher wesentlich sensitiver ist als für das EAM-Potential. Denn neben den Parametern des Potentials, die Materialeigenschaften wie Kompressionsmodul oder Kohäsionsenergie reproduzieren, geht auch der Abschneideradius R_{cut} implizit in die Eigenschaft γ ein.

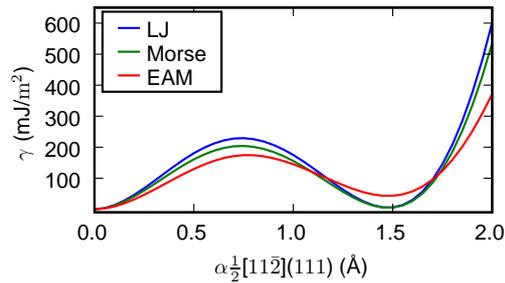


Abbildung 6.1: Verallgemeinerte Stapelfehlerenergie für LJ-, Morse- und EAM-Potential gemessen entlang der $\langle 11\bar{2} \rangle \{111\}$ Richtung. Die Paarpotentiale reproduzieren γ_u nicht und überschätzen γ_s .

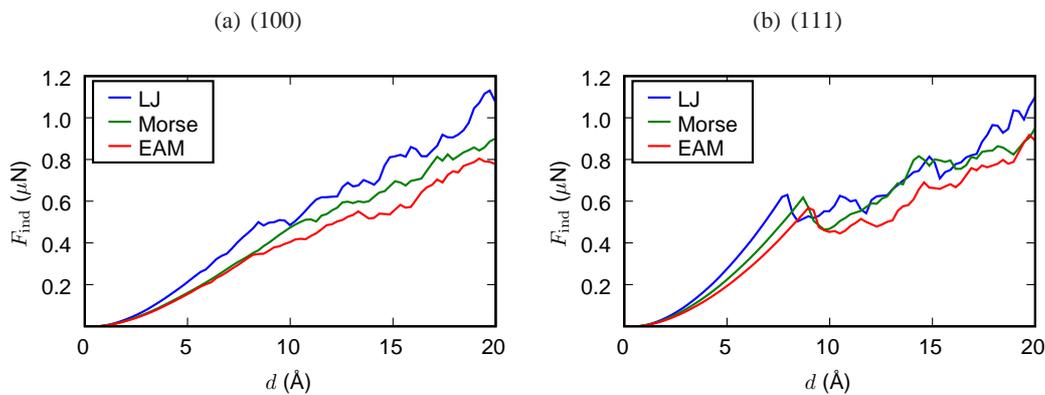


Abbildung 6.2: $F_{\text{ind}}(d)$ für LJ-, Morse- und EAM-Potential eines Kupfer-Einkristalls. Qualitativ reproduzieren die Paarpotentiale sowohl die Anisotropie als auch den funktionalen Verlauf der Kraft im elastischen Bereich.

6.4 Elastizität

Lastkurven In Abbildung 6.2 sind die Kraft-Eindringtiefe-Kurven für die (100) und die (111) Oberfläche dargestellt. Qualitativ liefern alle drei Potentiale weitgehend übereinstimmende Kurven und die wichtigen Eigenschaften (siehe Abschnitt 2.8) werden alle reproduziert. Im Detail ergeben sich jedoch Abweichungen, die im Folgenden näher diskutiert werden.

Anisotropie Kupfer ist stark elastisch anisotrop. Der Anisotropiefaktor ist in Tabelle 6.2 für die drei Potentiale und die experimentell bestimmten elastischen Konstanten angegeben. Für die Potentiale ist der Anisotropiefaktor direkt aus den elastischen Konstanten des jeweiligen Potentials bestimmt. Weil die Potentiale – insbesondere die Paarpotentiale – die elastischen Konstanten nicht richtig reproduzieren, ist auch der Anisotropiefaktor falsch. Trotzdem ist das Kupfer für alle drei Potentiale stark anisotrop.

Theoretisches E_r Obwohl in diesem Kapitel ein kristallines, elastisch stark anisotropes Metall simuliert wird, so lässt sich dennoch die Hertz'sche Approximation anwenden (siehe Kapitel 5), denn diese

Potential	X	$E_r(100)$ (GPa)	$E_r^{\text{fit}}(100)$ (GPa)	$E_r(111)$ (GPa)	$E_r^{\text{fit}}(111)$ (GPa)
LJ	2.66	185.9	185	216.0	235
Morse	4.74	157.6	145	203.0	195
EAM	3.22	135.0	134	151.9	171
Experiment	3.19	131.5	–	153.8	–

Tabelle 6.2: Elastische Anisotropie X und Indentationsmodul E_r für LJ-, Morse- und EAM-Potential. E_r ist nach der theoretischen Lösung (Vlassak & Nix, 1993, 1994) berechnet. Die Moduli E_r^{fit} stammen aus einem Fit im Intervall $d \in [0, 2]$ Å an die Hertz'sche Theorie.

gilt auch für den anisotropen Fall, wenn ein richtungsabhängiges reduziertes elastisches Modul $E_r(\Omega)$ verwendet wird. Nach Vlassak & Nix (1993, 1994) gibt es eine theoretische Lösung in tabellarischer Form, die eine Bestimmung von $E_r(\Omega)$ erlaubt, wenn die elastischen Konstanten c_{ij} bekannt sind. Die aus den elastischen Konstanten der Potentiale theoretisch berechneten Werte E_r sind in Tabelle 6.2 mit dargestellt.

Wie in Tabelle 6.2 zu erkennen, ist die (111) Oberfläche steifer als die (100) Oberfläche. Dies wird von allen Potentialen richtig reproduziert und der Wert des EAM-Potentials stimmt mit dem des Experiments gut überein.

Für die (100) Oberfläche liefert das Morse-Potential ein E_r , das mit 8% Abweichung relativ nahe an dem E_r des EAM-Potentials liegt, während das Lennard-Jones-Potential um 41% zu steif ist. Für die (111) Oberfläche hingegen ist bereits das Morse-Potential um 34% zu steif und das Lennard-Jones-Potential ist um 43% zu steif. Diese Abweichungen finden ihre Ursache in der Tatsache, daß der Anisotropiefaktor X nicht richtig reproduziert ist, da die (111) Ebene gerade diejenige ist, die am stärksten abweicht (siehe Abschnitt 5.4).

Gefittetes E_r^{fit} Weiter wird auch direkt an die Kurve $F_{\text{ind}}(d)$ (Abbildung 6.2) gefittet (siehe Abschnitt 2.9). So ergibt sich ein reduziertes elastisches Modul E_r^{fit} , das ebenfalls in Tabelle 6.2 dargestellt ist⁴. Zunächst betrachten wir den funktionalen Fit. Es ergibt sich für das EAM-Potential ein Wert von $b = 1.5$ und für die beiden Paarpotentiale ein Wert von $b \approx 1.6$ für den Exponenten des Hertz'schen Gesetzes in Gleichung (2.36). Die Fehler der Fits sind im Bereich von 1% und daher vernachlässigbar. Das bedeutet, daß die Paarpotentiale die funktionale Form von Gleichung (2.32) nicht richtig reproduzieren. Da dieser Fit im ganzen elastischen Bereich – das heißt bis hin zur kritischen Eindringtiefe d_{yield} – durchgeführt wurde, lässt sich dies auf eine überhöhte elastische Steifigkeit zurückführen (siehe Kapitel 5).

Für das reduzierte elastische Youngsmodul E_r^{fit} wird im linearen elastischen Bereich ($d \leq 2$ Å) gefittet, um so die Gültigkeit der Hertz'schen Approximation sicherzustellen. Es zeigt sich innerhalb von 12% insgesamt eine gute Übereinstimmung zum theoretischen Wert. Die Abweichungen mögen verschiedene Ursachen haben. Einerseits ist die Indentation hier atomistischer Natur und somit nicht umfassend durch die Kontinuumstheorie der Elastizität beschrieben. Andererseits können bereits im frühen elastischen Bereich nichtlineare elastische Prozesse auftreten; diese tendieren dazu, das Material steifer zu machen (Zhu et al., 2004). Dies ist auch in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die gefitteten elastischen Youngsmoduli E_r^{fit} systematisch größer sind als die theoretisch berechneten E_r^{fit} .

Zusammenfassung Wir schließen, daß die reduzierten Youngsmoduli E_r aus der theoretischen Berechnung eine halbwegs richtige Darstellung des elastischen Verhaltens der drei Potentiale geben.

⁴Ein expliziter Vergleich zwischen dem theoretisch berechneten reduzierten Youngsmodul findet sich in Kapitel 5.

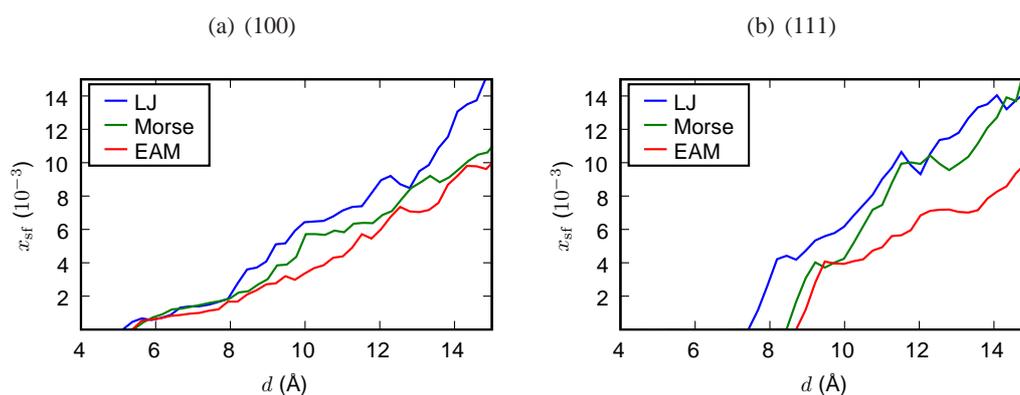


Abbildung 6.3: Konzentration der Stapelfehler für LJ-, Morse- und EAM-Potential.

Für das LJ-B-Potential setzt die Plastizität am frühesten ein, gefolgt von dem Cu-Morse-Potential und schließlich dem Cu-Mishin-Potential. Das Einsetzen der Plastizität ist für alle Potentiale gleich abrupt. Im plastischen Bereich gibt es für die Paarpotentiale eine größere Stapelfehlerkonzentration. Die Unterschiede sind bei (111) deutlicher zu erkennen, qualitativ jedoch gleich zu (100).

Zumindest ist der Trend des elastischen Teils der Lastkurven durch die reduzierten Youngsmoduli erklärbar.

6.5 Einsetzen der Plastizität

Konzentration der Stapelfehler In Abbildung 6.3 ist die Konzentration der Stapelfehler x_{sf} grafisch dargestellt. Die qualitativen Eigenschaften der beiden freien Oberflächen werden durch die drei Potentiale jeweils richtig reproduziert. So findet für die (100) Oberfläche das Einsetzen der Plastizität bei einer kleineren kritischen Eindringtiefe statt und ist kontinuierlich. Für die (111) Oberfläche hingegen setzt die Plastizität abrupt ein. Diese wesentlichen Eigenschaften sind in Abschnitt 5.6 detaillierter diskutiert worden.

In allen Fällen jedoch ist die Konzentration der Stapelfehler für das Lennard-Jones-Potential größer als für das Morse-Potential, das wiederum eine größere Konzentration als das EAM-Potential aufweist. Weiter setzt die Plastizität in der gleichen Reihenfolge früher ein. In diesem Sinne sind also die Paarpotentiale brüchiger und es bilden sich mehr Defekte aus.

Kontaktdruck Zur Diskussion der einsetzenden Plastizität und der Härte ist in Abbildung 6.4 der Verlauf des Kontaktdrucks $p_c(d)$ grafisch dargestellt. Die Anisotropie des Kontaktdrucks ist in Kapitel 5 detaillierter beschrieben. Für die (111) Oberfläche ist die kritische Eindringtiefe $d_{\text{yield}} \approx 8 - 10 \text{\AA}$ klar erkennbar, während für die (100) Oberfläche die kritische Eindringtiefe $d_{\text{yield}} \approx 5 \text{\AA}$ wesentlich unklarer erkennbar ist (siehe Abschnitt 5.6). Während für das EAM-Potential die Härte $H(d)$, also p_c für $d \geq d_{\text{yield}}$, innerhalb der Fluktuationen aufgrund der atomistischen Prozesse konstant bleibt, steigt $H(d)$ für Paarpotentiale mit d an. Dieses Verhalten ist insbesondere für das Lennard-Jones-Potential betont und entsteht aufgrund des *Work-Hardening*⁵, welches nicht allein mit der Stapelfehlerkonzentration (Abbildung 6.3) erklärt werden kann, denn x_{sf} wächst – insbesondere bei (100) – nicht so stark

⁵Metalle weisen im Experiment einen starken *Indentation Size Effect* auf (Durst et al., 2005, 2006; Nix & Gao, 1998). Dieser ist jedoch mit einer Längenskala von einigen 100 nm außerhalb der Reichweite unserer Simulationen.

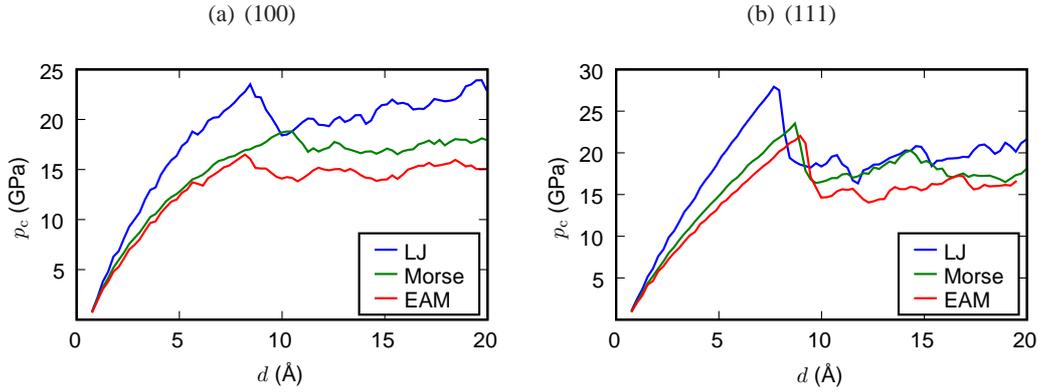


Abbildung 6.4: $p_c(d)$ für LJ-, Morse- und EAM-Potential. Die Paarpotentiale zeigen im plastischen Bereich *Work-Hardening*.

wie $H(d)$. Vielmehr spielt die Größe der Stapelfehler und deren Lokalisierung unter dem Indenter eine entscheidende Rolle; dies wird im folgenden Abschnitt anhand der Atomistik näher diskutiert. Es ist also festzuhalten, daß die Haupteigenschaften der $p_c(d)$ -Kurven von allen drei Potentialen reproduziert werden.

Kritische Spannung Der Kontaktdruck an der kritischen Eindringtiefe d_{yield} wird auch als kritische Spannung σ_{cr} bezeichnet. In Tabelle 6.3 sind die Werte der kritischen Spannung aus den Simulationen zusammengestellt. Bei diesen – durch den Indenter aufgebrachten – Spannungen werden die projizierten kritischen Scherspannungen auf der jeweiligen Gleitebene größer als die theoretische Festigkeit τ_{th} . Die theoretische Festigkeit τ_{th} eines FCC-Einkristalls berechnet sich nach Gleichung (2.42) mit dem Schermodul G'_r (Frenkel, 1926; Kelly & MacMillan, 1986; Roundy et al., 1999) für das zur Erzeugung der Stapelfehler bevorzugte Gleitsystem $\langle 11\bar{2} \rangle \{111\}$:

$$G'_r = \frac{3c_{44}(c_{11} - c_{12})}{4c_{44} + c_{11} - c_{12}} \quad (6.1)$$

In Tabelle 6.3 sind sowohl G'_r als auch τ_{th} – beide aus den elastischen Konstanten c_{ij} des Potentials direkt berechnet – angegeben⁶. Für alle drei Potentiale ist die theoretische Festigkeit von der gleichen Größenordnung wie die des Experiments. Insbesondere das EAM-Potential reproduziert die theoretische Festigkeit nahezu exakt.

Zusammenhang zwischen τ_{th} und σ_{cr} Für einen anisotropen Kristall ist es nicht-trivial, einen quantitativen Zusammenhang zwischen der theoretischen Festigkeit τ_{th} – das heißt der maximalen Scherspannung, die der defektfreie Kristall aushalten kann, ohne zu plastifizieren – und der kritischen Spannung σ_{cr} – wie sie durch den Indenter vorgegeben ist – herzustellen. Für ein isotropes Material mit einer Poissonkontraktion von $\nu = 0.3$ tritt die maximale Scherspannung σ_{cr} entlang der Symmetrieachse auf, und zwar bei einer Tiefe von $r_c/2$ (Fischer-Cripps, 2004; Johnson, 2004; Tabor, 1951). An diesem Punkt ist die Scherspannung

$$\tau = 0.47\sigma \quad (6.2)$$

⁶Es sei angemerkt, daß Gleichung (2.42) auch mit quantenmechanischen Rechnungen verifiziert wurde (siehe Abschnitt 2.11). Für die Betrachtungen in diesem Kapitel ist es jedoch ausreichend, die klassische Abschätzung zu verwenden.

Potential	G'_r (GPa)	τ_{th} (GPa)	$\sigma_{cr}(100)$ (GPa)	$\sigma_{cr}(111)$ (GPa)
LJ	52.4	5.90	23.9	27.9
Morse	34.7	3.90	18.8	23.5
EAM	30.7	3.46	16.5	22.0
Experiment	30.8	3.47	–	–

Potential	$\sigma_{cr}(100)/\tau_{th}$	$\sigma_{cr}(111)/\tau_{th}$	$\sigma_{cr}(111)/\sigma_{cr}(100)$
LJ	4.1	4.8	1.17
Morse	4.8	6.0	1.25
EAM	4.8	6.4	1.33
Experiment	–	–	–

Tabelle 6.3: Relaxierte Schermoduli G'_r , theoretische Festigkeiten τ_{th} und kritische Scherspannungen σ_{cr} von Kupfer für LJ-, Morse- und EAM-Potentiale im Vergleich zum Experiment. σ_{cr} wurde aus $p_c(d)$ bestimmt.

σ ist dabei der Kontaktdruck – das heißt die mittlere Spannung auf der Oberfläche. Diese maximale Scherspannung wirkt auf Ebenen in einem Winkel von 45° zur freien Oberfläche. Weil das jedoch der Situation eines Festkörpers unter einachsiger Verspannung gleicht, könnte der Schmidfaktor S eine (grobe) gültige Näherung der maximalen projizierten Scherspannung σ_{crss} sein, die auf die Gleitebenen unter dem Indenter wirkt. Das würde heißen, daß sich Schmidfaktor und kritische Spannung reziprok verhalten müssten. Im Folgenden wird dies nun diskutiert.

Für homogene Nukleation von Versetzungen werden zunächst die Shockley-Partials $\langle 112 \rangle \{111\}$ aktiviert. Sie haben die Schmidfaktoren $S_{\langle 211 \rangle}^{(11\bar{1})} = 0.471$ und $S_{\langle 112 \rangle}^{(11\bar{1})} = 0.314$. In der voll ausgebildeten Plastizität ist schließlich auch das Gleitsystem $\langle 110 \rangle \{111\}$ aktiviert, welches durch die Schmidfaktoren $S_{\langle 110 \rangle}^{(11\bar{1})} = 0.408$ und $S_{\langle 110 \rangle}^{(11\bar{1})} = 0.272$ charakterisiert wird. In beiden Fällen ist jedoch das Verhältnis beider Schmidfaktoren 1.5. Damit läßt sich ein Zusammenhang postulieren:

$$\frac{\sigma_{cr}(111)}{\sigma_{cr}(100)} = \frac{S_{100}}{S_{111}} = 1.5 \quad (6.3)$$

Aus Tabelle 6.3 ergibt sich zwar $\sigma_{cr}(111) > \sigma_{cr}(100)$, aber das Verhältnis beider Werte ist eher 1.2-1.3, anstelle von 1.5 nach Gleichung (6.3). Da die Schmidfaktoren nur die geometrische Orientierung des Gleitsystems zur Oberfläche betrachten und unsere Näherung der Beschreibung durch die Schmidfaktoren nicht stimmt, bestätigt diese quantitative Abweichung lediglich das Wissen, daß der reale Verspannungszustand unter dem Indenter nicht einachsig ist und somit das Konzept des Schmidfaktors hier nicht hilfreich ist.

Verwendet man nun dennoch das isotrope Resultat in Gleichung (6.2), um die mittlere von außen aufgebrachte Verspannung mit der im Substrat aktiven Scherspannung zu verknüpfen, und weiter naiv den Schmidfaktor, um die Orientierung der Oberfläche mit einzubeziehen, so ergibt sich:

$$\sigma_{cr} = \frac{1}{0.47S} \tau_{th} \quad (6.4)$$

Das heißt für unsere Oberflächen mit den eingesetzten Schmidfaktoren:

$$\sigma_{cr} = \begin{cases} 5.2\tau_{th}, & (100), \\ 7.9\tau_{th}, & (111). \end{cases} \quad (6.5)$$

Der Vergleich mit den Werten in Tabelle 6.3 zeigt, daß der Ansatz nach Gleichung (6.4) zumindest die Größenordnung der kritischen Spannung erklärt.

Der Vergleich der kritischen Spannung σ_{cr} für die verschiedenen Potentiale zeigt, daß das Lennard-Jones-Potential die größte kritische Spannung hat. Dies stimmt mit der Überschätzung der elastischen Eigenschaften überein. Das Morse- und das EAM-Potential sind sich ähnlich – abgesehen von der instabilen Stapelfehlerenergie.

Kritische Eindringtiefe d_{yield} Die kritischen Eindringtiefen d_{yield} für die verschiedenen Potentiale zeigen ein inverses Verhalten zu σ_{cr} . Weil der Kontaktdruck p_c am stärksten für das Lennard-Jones-Potential steigt, ist die kritische Eindringtiefe hier am kleinsten. Insgesamt sind jedoch die Unterschiede in der kritischen Eindringtiefe nicht so betont wie bei der kritischen Spannung.

Für die (100) Oberfläche ist eine Diskussion der kritischen Eindringtiefe nicht hilfreich, weil das Einsetzen der Plastizität sich nur sehr wenig in $F_{ind}(d)$ äußert (siehe Kapitel 5). In Abbildung 6.3(a) ist zu erkennen, daß die ersten Defekte bereits bei $d \approx 5 \text{ \AA}$ erzeugt werden. Dennoch ist in Abbildung 6.4(a) erst bei $d \approx 8 - 10 \text{ \AA}$ ein Lasteinbruch zu sehen. Dieser Lasteinbruch ist schwächer auch in Abbildung 6.2(a) zu erkennen. Das liegt (siehe Abbildung 6.3(a)) an der deutlichen Zunahme von Versetzungen bei dieser Eindringtiefe. In der Härte ist der Lasteinbruch stärker zu erkennen; wir erklären dies mit dem dort einsetzenden Quergleiten, das ein partielles Absinken der Oberfläche verursacht und damit die Kontaktfläche verkleinert.

6.6 Atomistische Bilder

Im folgenden Abschnitt werden im Detail die atomistischen Defekte der drei Potentiale anhand repräsentativer Bilder diskutiert. Dazu sind Ansichten zu drei verschiedenen Eindringtiefen dargestellt: Die *entstehende Plastizität* ist direkt bei der kritischen Eindringtiefe gemessen, die *frühe Plastizität* ist zu einer Eindringtiefe gemessen, bei welcher die Versetzungen klar unterscheidbar und die primären Gleitsysteme aktiviert sind, und die *voll ausgebildete Plastizität* ist zu einer Eindringtiefe gemessen, bei welcher die Versetzungen begonnen haben zu gleiten. Insbesondere sind die Schnappschüsse für alle drei Potentiale jeweils zur gleichen Eindringtiefe gemacht worden; daher ist die Plastifizierung verschieden weit fortgeschritten (siehe auch Abbildung 6.3). Eine nähere Beschreibung der Effekte der Orientierung der freien Oberfläche findet sich in Kapitel 5 und eine Beschreibung der homogenen Nukleation von Versetzungen in Kapitel 4.

Entstehende Plastizität Da es sich in diesem Kapitel um Systeme mit idealer freier Oberfläche handelt, ist die Entstehung der Plastizität homogen (siehe Kapitel 4).

In Abbildung 6.5 ist die atomistische Konfiguration der (100) Oberfläche zu einer Eindringtiefe von $d = 5.6 \text{ \AA}$ – das heißt direkt bei der kritischen Eindringtiefe (siehe Abbildung 6.4) – dargestellt. Für alle drei Potentiale ist die Nukleation der Defekte homogen. Quantitativ setzt die Plastizität, wie in Abbildung 6.3 bereits zu erkennen, für das Lennard-Jones-Potential etwas früher ein als bei den beiden anderen Potentialen. Wie erwartet sind die Keimvolumina der Defekte vorgegeben durch die Region mit der höchsten projizierten Scherspannung σ_{crss} auf die (111) Gleitebenen.

Für die (111) Oberfläche ist in Abbildung 6.6 die atomistische Konfiguration zu einer Eindringtiefe von $d = 8.7 \text{ \AA}$ dargestellt. Der Zeitpunkt des Schnappschusses ist daher knapp über der kritischen Eindringtiefe. Im Gegensatz zur (100) Oberfläche ist die (111) Oberfläche durch ein abrupteres Einsetzen der Plastizität gekennzeichnet (siehe Kapitel 5). In der hier dargestellten Konfiguration sind bereits

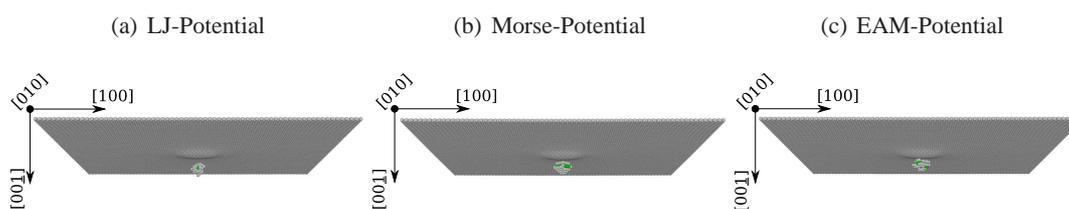


Abbildung 6.5: Entstehende Plastizität für die (100) Oberfläche ($d = 5.6 \text{ \AA}$).
 Alle drei Potentiale reproduzieren die amorphe Plastizität.

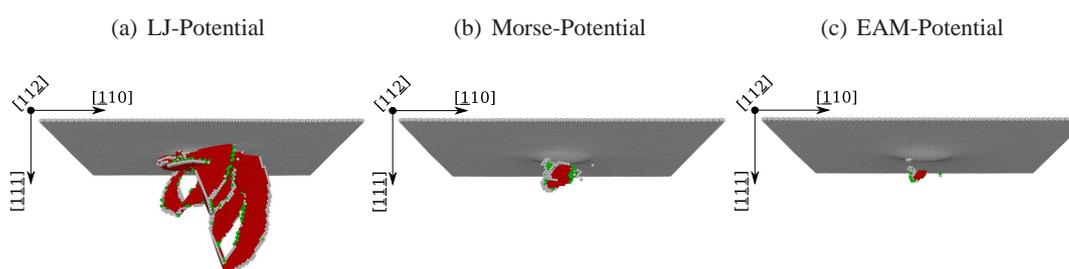


Abbildung 6.6: Entstehende Plastizität für die (111) Oberfläche ($d = 8.7 \text{ \AA}$).
 Paarpotentiale überschätzen die Größe der Stapelfehler und deren Ausbreitung.

die homogenen amorphen Keime in Stapelfehler übergegangen. Für das Lennard-Jones-Potential bilden sich instantan sehr große Stapelfehler aus – in Abbildung 6.6(a) hat sogar bereits das Quergleiten eingesetzt. Das hat zwei verschiedene Gründe: Einerseits führt die kleine Stapelfehlerenergie γ_s dazu, daß die partiellen Versetzungen sich leicht fortbewegen können. In anderen Worten heißt das, daß die Stapelfehler leicht anwachsen können. Andererseits ist das Lennard-Jones-Potential zu steif, was zu einer hohen elastischen Energie führt, die nach Erreichen der kritischen Eindringtiefe eine größere Lawine von Versetzungen ermöglicht.

Frühe Plastizität Die Eindringtiefen der frühen Plastizität sind so gewählt, daß die primären Gleitsysteme zwar aktiviert, die Versetzungen jedoch in der Region der maximalen Scherspannungen unter dem Indenter lokalisiert sind.

In Abbildung 6.7 ist die frühe Plastizität für die (100) Oberfläche zu einer Eindringtiefe von $d = 8.2 \text{ \AA}$ dargestellt: für alle drei Potentiale sind zwei orthogonale Gleitsysteme aktiviert. Weitestgehend sieht die Plastizität für alle drei Potentiale äquivalent aus.

Auch für die (111) Oberfläche in Abbildung 6.8 bei einer Eindringtiefe von $d = 9.0 \text{ \AA}$ ergibt sich, daß die Plastizität für alle drei Potentiale qualitativ vergleichbar ist. Für das Lennard-Jones-Potential hat sich jedoch aufgrund der höheren Versetzungsaktivität bereits eine prismatische Schleife abgelöst (Abbildung 6.8(a)) und für das Morse-Potential hat das Quergleiten eingesetzt⁷ (Abbildung 6.8(b)). Es ist also insbesondere möglich, diese charakteristische Eigenschaft – die Erzeugung von prismatischen Schleifen und das Quergleiten – von Metallen mit einem einfachen Paarpotential zu reproduzieren. Im direkten Vergleich zum EAM-Potential (Abbildung 6.8(c)) sind jedoch die Stapelfehler im Lennard-Jones-Potential (Abbildung 6.8(a)) deutlich größer; dennoch sind die gleichen – bezie-

⁷Die Zeit des Ablöses der Schleife ist für das System in Abbildung 6.8(c) knapp unter 1 ps.

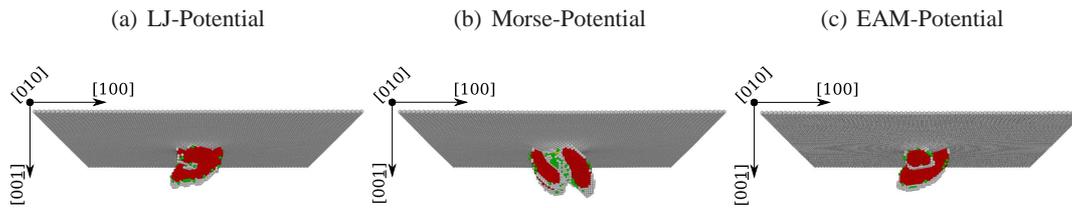


Abbildung 6.7: Frühe Plastizität für die (100) Oberfläche ($d = 8.2 \text{ \AA}$). Für alle drei Potentiale sind zwei orthogonale Gleitsysteme aktiviert.

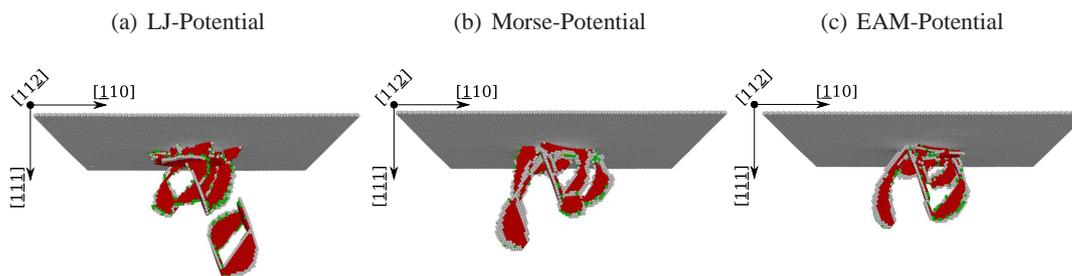


Abbildung 6.8: Frühe Plastizität für die (111) Oberfläche ($d = 9.0 \text{ \AA}$). Quergleiten und die Erzeugung prismatischer Schleifen wird durch die Paarpotentiale reproduziert.

hingweise äquivalente – Gleitsysteme aktiviert. Dies ist auch nach der deutlich kleineren stabilen Stapelfehlerenergie der Paarpotentiale zu erwarten.

Voll ausgebildete Plastizität Die voll ausgebildete Plastizität ist zu einer Eindringtiefe gemessen, bei welcher bereits der Materialtransport und somit eine makroskopische plastische Deformation eingesetzt hat. Diesen atomistischen Konfigurationen kann insofern kein Glaube mehr geschenkt werden, als daß hier bereits Finite-Size-Effekte eine Rolle spielen: Sowohl in Abbildung 6.9 als auch in Abbildung 6.10 sind die *abgeschnittenen* prismatischen Schleifen in Berührung mit den periodischen Randbedingungen gekommen und somit zur anderen Seite des Kristalls wieder in der Simulationsvolumen eingetreten. Dies führt dann zu einem *Work-Hardening*.

Sowohl die (100) Oberfläche in Abbildung 6.9, als auch die (111) Oberfläche in Abbildung 6.10 sind bei einer Eindringtiefe von $d = 14.1 \text{ \AA}$ gemessen. Die Versetzungen sind voll ausgebildet und prismatische Schleifen sind abgelöst. In dieser Konfiguration unterscheiden sich die Potentiale in ihren Eigenschaften deutlicher. Die Paarpotentiale haben größere Stapelfehler und mehr V-förmige – besonders klar in Abbildung 6.9(b) zu sehen – Versetzungen nahe der Oberfläche erzeugt.

Allgemein sind die Defekte im EAM-Potential – Abbildung 6.10(c) – filigraner in dem Sinne, als daß sie kleine Dissoziationsbreiten haben. Weiter wird im EAM-Potential das Quergleiten insofern besser reproduziert, als daß die Defekte weniger stark unter dem Indenter lokalisiert sind. Das heißt, daß im durch den Indenter verspannten Bereich weniger Versetzungen existieren und damit die plastische Zone unter dem Indenter kleiner ist. Umgekehrt führt dies dazu, daß sich für die Paarpotentiale die Defekte unter dem Indenter gegenseitig blockieren; dies führt zu einer Überschätzung der Härte und damit zum *Work-Hardening*.

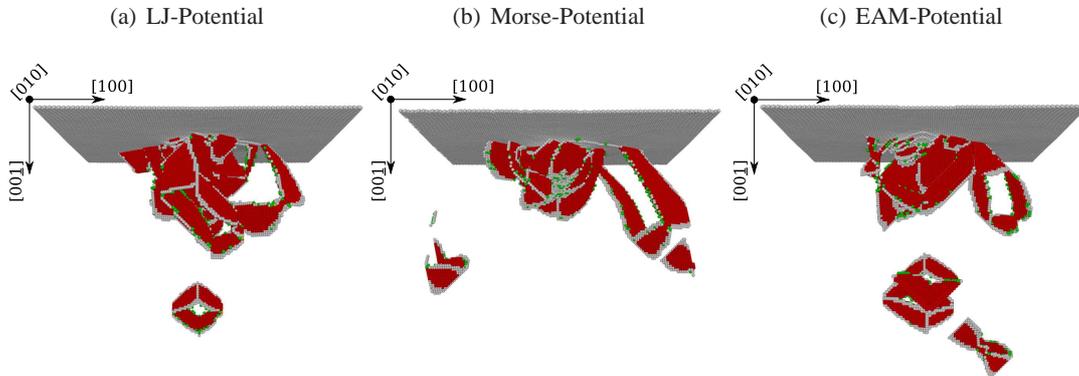


Abbildung 6.9: Voll ausgebildete Plastizität für die (100) Oberfläche ($d = 14.1 \text{ \AA}$). Paarpotentiale beschreiben zu große Stapelfehler und die Plastizität ist mehr unter dem Indenter lokalisiert.

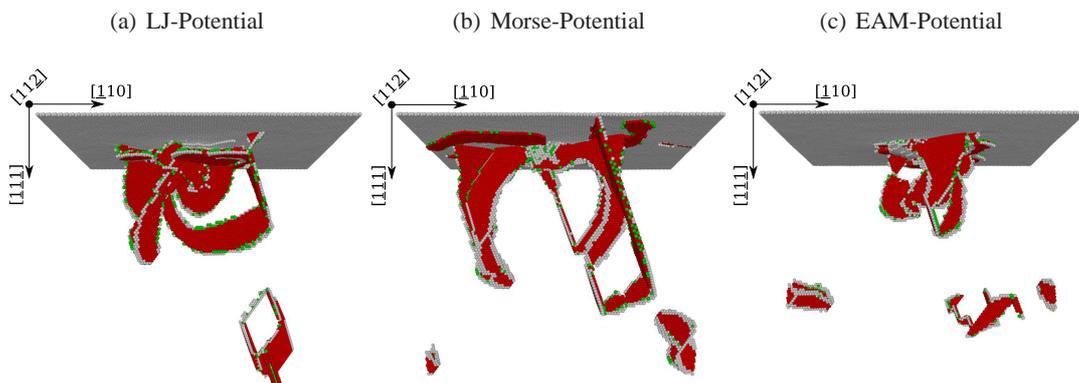


Abbildung 6.10: Voll ausgebildete Plastizität für die (111) Oberfläche ($d = 14.1 \text{ \AA}$). Paarpotentiale beschreiben zu große Stapelfehler und die Plastizität ist mehr unter dem Indenter lokalisiert.

Zusammenfassung Insgesamt lassen sich die atomistischen Konfigurationen wie folgt zusammenfassen: Die extrem kleine stabile Stapelfehlerenergie der Paarpotentiale, insbesondere für das Lennard-Jones-Potential, führt zu einer Erzeugung großer Stapelfehler. Im realistischeren EAM-Potential sind die Versetzungen kompakter, haben kleinere Dissoziationsbreiten, wechselwirken weniger miteinander und können leichter quergleiten. Aus diesem Grund ist für Paarpotentiale das *Work-Hardening* überschätzt.

6.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss des interatomaren Potentials auf die frühe Plastizität unter Nanoindentation eines Kupfer-Einkristalls untersucht. Zwei Paarpotentiale – Lennard-Jones und Morse – wurden mit einem EAM-Vielkörperpotential verglichen. Dabei haben wir beachtet, daß in allen Potentialen die Gitterkonstante – als Maß für die Längenskala – und das Kompressionsmodul – als Maß für die elastische Steifigkeit des Materials – die gleichen Werte haben.

Elastizität In nullter Ordnung koinzidieren die Kraft-Eindringtiefe-Kurven für die drei Potentiale erstaunlich gut. Qualitativ werden viele Aspekte der Nanoindentation bereits durch Paarpotentiale richtig reproduziert. Dies trifft zu auf die Hertz'sche elastische Deformation – die Abweichung in der elastischen Steifigkeit ist nur knapp 10% –, das Einsetzen der Plastizität – die kritische Eindringtiefe stimmt recht gut überein – und den groben Wert der Härte. Weiter wird die Abhängigkeit von der Orientierung der freien Oberfläche grob richtig reproduziert.

Im Detail ergeben sich jedoch quantitative Unterschiede, die auf spezifische Fehlannahmen in den Paarpotentialen zurückgeführt werden können. Paarpotentiale – insbesondere LJ – können den elastischen Bereich quantitativ nicht richtig wiedergeben. Grund dafür ist, daß Paarpotentiale generell nicht in der Lage, sind alle drei elastischen Konstanten eines kubischen Kristalls unabhängig voneinander zu modellieren. Im Falle des LJ-Potentials kann sogar nur eine elastische Konstante modelliert werden. Als Konsequenz davon kann die elastische Anisotropie nicht richtig modelliert werden. Damit ist im Detail die Abhängigkeit von der Orientierung des Kristalls nicht richtig reproduzierbar. Dabei sind Paarpotentiale, die an zwei elastische Konstanten gefittet werden können (hier: Morse), besser als das LJ-Potential. Da die theoretische Festigkeit eines Materials genähert als lineare Funktion der elastischen Konstanten dargestellt werden kann, sagen die Paarpotentiale quantitative falsche Werte für die theoretische Festigkeit und damit für die Härte des Materials voraus. Ähnlich verhält es sich mit der kritischen Spannung: Der Kontaktdruck für die kritische Eindringtiefe ist falsch vorhergesagt von den Paarpotentialen; in unserem Falle ist sie überschätzt.

Plastizität Das eigentlich überraschende Resultat betrifft jedoch den plastischen Bereich: Die Paarpotentiale sind in der Lage, das plastische Verhalten qualitativ richtig zu reproduzieren. Der Einfluss der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie auf die frühe Plastizität und die Aktivität der Versetzungen ist klein und die instabile Stapelfehlerenergie innerhalb von 30% für alle drei Potentiale gleich. Dies ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die kritische Spannung grob gleich ist. Das heißt also, daß die Plastizität für niedrige Lasten durchaus richtig reproduziert werden kann und die frühe Plastizität mehr durch die Kristallstruktur charakterisiert ist als durch das interatomare Potential.

Für höhere Lasten hingegen verhält es sich anders, denn die stabile Stapelfehlerenergie wird von den Paarpotentialen um eine Größenordnung unterschätzt. Daraus folgt, daß die Versetzungen in den Paarpotentialen durch große Stapelfehler charakterisiert sind, die sich schneller ausbreiten – siehe auch Abraham et al. (1997) – und somit stärker miteinander wechselwirken. Dies zusammen erklärt,

daß die Paarpotentiale ein stärkeres *Work-Hardening* zeigen. Das heißt also, daß Paarpotentiale für die Modellierung der voll ausgebildeten Plastizität zu unrealistischen Ergebnissen führen.

Konklusion Schließlich lässt sich festhalten, daß Paarpotentiale trotz ihrer schlechten Reproduktion der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie geeignet sind, um den elastischen und insbesondere den frühen plastischen Bereich zu reproduzieren. Damit sind Paarpotentiale durchaus zulässig für die Verwendung in parametrischen Untersuchungen.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Resultate finden sich auch in Ziegenhain et al. (2008).

Kapitel 7

Einfluss der elastischen Steifigkeit auf die Härte

*If error is corrected whenever it is recognized,
the path of error is the path of truth*
Hans Reichenbach

7.1 Übersicht

Dieses Kapitel ist einer parametrischen Studie der elastischen Steifigkeit gewidmet. Um den Einfluss der elastischen Steifigkeit auf die Härte eines FCC-Materials zu untersuchen, betrachten wir ein Modellpotential: Mittels eines Morse-Potentials modellieren wir ein sogenanntes Pseudo-Kupfer, bei dem Gitterkonstante und Bindungsenergie fest sind, während das Youngsmodul variabel ist.

Die Fragen, die wir in diesem Kapitel klären wollen, sind: Wie beeinflusst die elastische Steifigkeit die Erzeugung von Versetzungen und die Plastizität in einer realistischeren Konfiguration als bei Frenkel (1926)? Kann mittels eines allgemein gehaltenen Potentials überhaupt Grundlegendes über Metalle ausgesagt werden?

Wir werden finden, daß die kristalline Härte mit der elastischen Steifigkeit skaliert, der Lasteinbruch bei der kritischen Eindringtiefe d_{yield} proportional zur elastischen Steifigkeit ist, während die kritische Eindringtiefe d_{yield} selbst unabhängig von der elastischen Steifigkeit ist.

7.2 Einleitung

Motivation Als elastische Steifigkeit bezeichnen wir allgemein den Widerstand gegen elastische Verformung unter Indentation in eine ideale Oberfläche. Während die elastischen Eigenschaften von Festkörpern gut verstanden sind und ihre Beschreibung mittels interatomarer Potentiale gut bewährt ist, sind die plastische Verformung von Festkörpern – und damit die Phänomene der Versetzungserzeugung und -Bewegung – deutlich komplexer und ihre Modellierung ebenso. Ein Grund dafür ist sicherlich, daß die Plastizität stark durch Nicht-Gleichgewichts-Prozesse im Festkörper dominiert wird. In diesen ist das Material so stark verspannt, daß die interatomaren Bindungen brechen und neue Bindungen eingegangen werden. Insbesondere ist die Bildung von Stapelfehlern mit einer Bindungsverformung verbunden und die Plastizität abhängig vom Deformationspfad. Spätestens jedoch, wenn die Elektronenschalen akkurat reproduziert werden müssen, können empirische Potentiale nur

noch an bestimmte Materialien angepasst werden. Wir sind hier jedoch an möglichst allgemeingültigen Aussagen interessiert. Für Kupfer jedoch können dank seiner sphärischen Elektronenschale mit empirischen Potentialen realistische Resultate erzielt werden (siehe Abschnitt A.2.1).

Die Härte (siehe Abschnitt 2.10) ist die einfachste Messgröße der Plastizität. Sie stellt den Druck dar, den ein Material einer plastischen Verformung entgegensetzt. Es ist seit langem bekannt, daß die Härte eines idealen, defektfreien Kristalls die theoretische Festigkeit ist. Diese ist proportional zum Schermodul G des Materials (Frenkel, 1926; Kelly & MacMillan, 1986). Es wurde abgeleitet, indem die Scherspannung berechnet wurde, die notwendig ist, um in einem perfekten Kristall ein Abgleiten zu induzieren. Moderne ab Initio quantenmechanische Berechnungen haben dieses Resultat bestätigt (siehe Kapitel 2). Die Frage bleibt jedoch, wie die elastische Steifigkeit eines Materials die Erzeugung der Versetzungen und das Entstehen der Plastizität in einer realistischeren und komplexeren Situation beeinflusst.

Die Methode der Nanoindentation ist zur Beantwortung dieser Frage besonders gut geeignet, weil sie einerseits eine komplexere Situation als die Berechnung von Frenkel darstellt, aber auf der anderen Seite gut zu kontrollieren ist. Insbesondere sind aus der Molekulardynamik-Simulation sowohl die Kontaktfläche A_c als auch die Plastizität (das heißt, die Defektmuster) leicht zu extrahieren.

Morse-Potential Nachdem wir in Kapitel 6 gezeigt haben, daß die frühe Plastizität unter der Indentation in eine ideale freie Oberfläche sogar von einfachen Paarpotentialen reproduziert wird, nutzen wir hier ein Morse-Potential zur Beschreibung des Pseudo-Kupfers. Auch wenn bekannt ist, daß einfache Paarpotentiale nicht in der Lage sind, alle Eigenschaften von Metallen im Detail zu reproduzieren (siehe Kapitel 3), so erlaubt diese Klasse von Potentialen dennoch besonders leicht, parametrische Studien durchzuführen.

Da das Hauptziel dieses Kapitels die Untersuchung der allgemeinen Abhängigkeit der Plastizität und Härte von der elastischen Steifigkeit des Materials und nicht die akkurate Beschreibung eines spezifischen Materials ist, ist die Wahl des Morse-Potentials sinnvoll. Wir bemerken an dieser Stelle, daß das Morse-Potential bereits zuvor verwendet wurde, um Versetzungen in Metallen zu beschreiben (Cotterill & Doyama, 1966; Huang et al., 1989; Vitek, 1968, 1988).

7.3 Methodologie

In diesem Abschnitt beschreiben wir kurz die in diesem Kapitel verwendete Simulationsmethode, das verwendete Potential und die Charakteristika der elastischen Steifigkeiten von Pseudo-Kupfer. Weiter wird die Elastizität in höherer Ordnung in ihrem Einfluss kurz beschrieben und angegeben, warum deren Beachtung für Kupfer nicht notwendig ist.

Simulationen Wie in Kapitel 3 beschrieben, verwenden wir Nanoindentation zur Untersuchung der frühen Plastizität. Die Indentationsgeschwindigkeit der geschwindigkeitskontrollierten Methode ist hier $v_{\text{ind}} = 20$ m/s und der Indenterradius wie üblich $R_{\text{ind}} = 8$ nm. Das verwendete Substrat ist von kubischer Symmetrie mit einer Seitenlänge $l = 25$ nm und enthält 1.325.598 Teilchen. Seine (100) Oberfläche¹ ist 621.2 nm² gross.

¹Auch wenn hier die (100) Oberfläche indentiert wird, so werden die Stapelfehler immer noch in den $\langle 111 \rangle$ -Ebenen entstehen. Daher wird die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie auch in diesem Kapitel für die (111) Oberfläche gemessen.

Potential Das zur Modellierung verwendete Morse-Potential ist ausgiebig in Abschnitt 3.7 beschrieben. Wir bemerken hier jedoch nochmals, daß es bekannt ist, daß das Morse-Potential nicht alle Charakteristika eines Metalls beschreiben kann (Carlsson, 1990; Finnis, 2003). Wie jedoch in Kapitel 6 gezeigt wurde, kann es dennoch eine sinnvolle Beschreibung der elastischen Eigenschaften (Girifalco & Weizer, 1958; Lincoln et al., 1967) und auch der frühen Plastizität geben. Das Morse-Potential wurde bereits verwendet, um Stapelfehler in BCC-Metallen (Vitek, 1968) und Eckenversetzungen in FCC-Metallen (Cotterill & Doyama, 1966) zu modellieren. Die Grenzen des Morse-Potentials für die Modellierung von Defekten wurde ausgiebig diskutiert in Vitek (1988).

In diesem Kapitel wollen wir die elastische Steifigkeit variieren. Das heißt, zu gegebener elastischer Steifigkeit muss ein Potential erzeugt werden. Hier äußert sich die Stärke der Paarpotentiale: die Fitparameter sind leicht zu kontrollieren. Wir wählen ein Pseudo-Kupfer, das wir im folgenden Absatz beschreiben.

Pseudo-Kupfer Weil das Morse-Potential in Gleichung (3.12) drei freie Parameter hat, ist es möglich, an drei linear unabhängige Materialeigenschaften zu fitten. Diese sind üblicherweise als die Gitterkonstante a , die Kohäsionsenergie E_{coh} und das Kompressionsmodul B gewählt. So kann zum Beispiel Kupfer mit den in Kapitel E beschriebenen Materialeigenschaften $a = 3.615 \text{ \AA}$, $E_{\text{coh}} = 3.54 \text{ eV}$ und $B = 134.4 \text{ GPa}$ durch ein Morse-Potential mit den Parametern $D = 0.337 \text{ eV}$, $r_0 = 2.89 \text{ \AA}$ und $\alpha = 1.33 \text{ \AA}^{-1}$ beschrieben werden. Wir bemerken hier, daß in diesem Kapitel der Abschneideradius des Potentials als $R_{\text{cut}} = 2.5a = 9.0375 \text{ \AA}$ gewählt wurde. Damit wechselwirken im Gleichgewicht des idealen Gitters 248 Nachbarn mit einem Teilchen. Grundsätzlich ist das Potential am Abschneideradius stetig auf Null geführt, wie in Kapitel 3 beschrieben.

In diesem Kapitel simulieren wir ein Pseudo-Kupfer, das bei gleicher Bindungsstärke verschiedene Kompressionsmoduli hat. Dazu halten wir die Gitterkonstante a und die Kohäsionsenergie E_{coh} fest. Weiter ist, wie im letzten Absatz beschrieben, der Abschneideradius R_{cut} fest. Es wird lediglich das Kompressionsmodul B variiert, da das Interesse nur der elastischen Steifigkeit gilt. In Tabelle 3.3 sind die gefitteten Potentiale des Pseudo-Kupfers dargestellt. Mittels eines Levenberg-Marquardt-Algorithmus wurden die Potentiale an die vorgegebenen Materialeigenschaften innerhalb der numerischen Grenzen gefittet – a innerhalb von 0.1 % und E_{coh} innerhalb von 1%.

Nichtlineare Elastizität Nichtlineare Elastizität höherer Ordnung wird hier nicht betrachtet und steckt implizit in unserem Fit an die einfachen elastischen Konstanten zweiter Ordnung c_{ij} . Die im Morse-Potential implizit enthaltenen elastischen Konstanten der Ordnung $\mathcal{O}(3)$ stimmen mit den experimentellen Daten weniger gut überein als die zweite Ordnung (Lincoln et al., 1967). Der Grund hierfür liegt in der fehlenden Lokalität des Potentials: Paarpotentiale haben keinen Term, der die Teilchendichte in der Umgebung eines Teilchens berücksichtigt.

Für unsere Untersuchungen spielen die elastischen Konstanten höherer Ordnung eine Rolle bei der Entstehung von Stapelfehlern. Sie stecken implizit in der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie γ , denn diese hängt direkt mit der einsetzenden Plastizität zusammen (Brandl et al., 2007; Swygenhoven et al., 2004). Insbesondere werden die elastischen Konstanten dritter Ordnung relevant, wenn komplizierte Deformationswege während der Entstehung des Stapelfehlers auftreten. Die dabei entstehenden stark anisotropen Verspannungszustände können mit den elastischen Konstanten dritter Ordnung beschrieben werden (Ogata et al., 2002). Mittels Elastizität in höherer Ordnung ist es möglich, den Einfluss quantenmechanischer Effekte auf die plastische Verformung in empirischen Potentialen zu modellieren (Brandl et al., 2007). Im Gegensatz zu Aluminium jedoch ist der Deformationspfad im Kupfer jedoch bereits mit elastischen Konstanten zweiter Ordnung zu beschreiben und somit ist auch

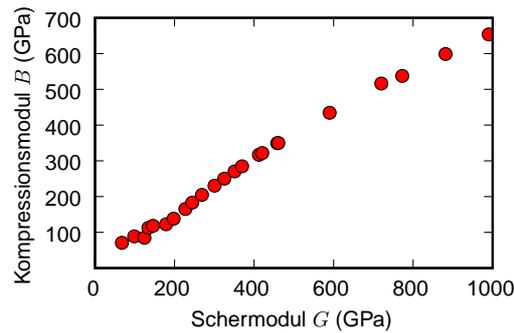


Abbildung 7.1: Korrelation zwischen dem Schermodul G (siehe Gleichung (7.2)) und dem Kompressionsmodul B (siehe Gleichung (7.1)) für verschiedene Morse-Potentiale von Pseudo-Kupfer (siehe Tabelle 3.3). Es gilt weitgehend $G \sim B$.

im Hinblick auf die Elastizität in höherer Ordnung die Wahl des Morse-Potentials valide.

Elastische Konstanten Die linear elastischen Eigenschaften eines FCC-Kristalls sind durch drei elastische Konstanten – c_{11} , c_{12} und c_{44} – bestimmt. Jedoch gilt für Paarpotentiale immer die Cauchy-Relation $c_{12} = c_{44}$, sodass nur zwei elastische Konstanten zur Beschreibung des elastischen Verhaltens zur Verfügung stehen. Wir wählen das mittlere Kompressionsmodul

$$B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} \quad (7.1)$$

und das mittlere Schermodul

$$G = \frac{c_{11} + 2c_{44} - c_{12}}{5} \quad (7.2)$$

um die elastischen Eigenschaften zu beschreiben. Für echtes Kupfer ist das Schermodul $G = 39.8$ GPa. Für die in Tabelle 3.3 aufgeführten Morse-Potentiale des Pseudo-Kupfers ist in Abbildung 7.1 gezeigt, daß das Schermodul G recht linear mit dem Kompressionsmodul B wächst. Lediglich für großes B wächst G sublinear mit B .

Allgemein kann also festgehalten werden, daß das gesamte elastische Verhalten – also auch insbesondere die elastische Steifigkeit – des Pseudo-Kupfers durch das Kompressionsmodul B beschrieben ist. In diesem Sinne bezeichnen wir *weiche* und *steife* Materialien. Im Folgenden wird die elastische Steifigkeit durch das Schermodul G quantifiziert.

7.4 Verallgemeinerte Stapelfehlerenergie

Übersicht In diesem Abschnitt beschreiben wir, wie die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie γ von der elastischen Steifigkeit abhängt. Die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie wird verwendet, um das Verhalten eines Materials in Bezug auf die Erzeugung von Stapelfehlern und deren Bewegung zu charakterisieren (Farkas et al., 1997; Lu et al., 2000; Rice, 1992; Vitek, 1968). Eine theoretische Einführung zur verallgemeinerten Stapelfehlerenergie findet sich in Abschnitt 2.17 und die Beschreibung der Messmethode in Abschnitt 3.2.

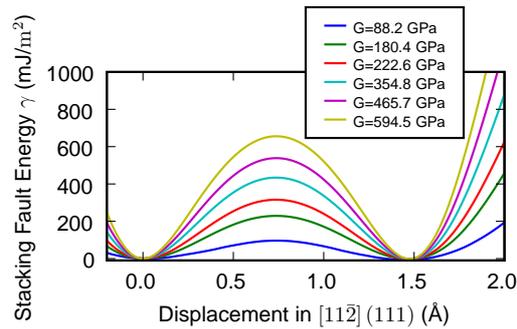


Abbildung 7.2: Verallgemeinerte Stapelfehlerenergie γ als Funktion der Verschiebung in $[11\bar{2}]$ für verschiedene Morse-Potentiale von Pseudo-Kupfer.

Es ist γ_s unabhängig von G und γ_u linear in G .

Stapelfehlerenergie In Abbildung 7.2 ist die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie als Funktion der Verschiebung in $[11\bar{2}]$ für eine Auswahl von Pseudo-Kupfer mit verschiedener elastischer Steifigkeit grafisch dargestellt. Wie bereits in Abschnitt 2.17 beschrieben, gibt es ein Minimum bei der Verschiebung gleich Null, das der FCC-Stapelung entspricht. Das zweite Minimum entspricht der HCP-Stapelung bei einer Verschiebung um den partiellen Burgers-Vektor $\frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}2]a = a/\sqrt{6} \cong 1.5 \text{ \AA}$ und wird als stabile Stapelfehlerenergie γ_s bezeichnet. Es zeigt sich, daß die stabile Stapelfehlerenergie γ_s unabhängig vom Kompressionsmodul B innerhalb der Fehlerschranken ($\pm 2 \text{ mJ/m}^2$) ist (siehe Abbildung 7.2). Experimentelle Messungen der stabilen Stapelfehlerenergie ergeben für Kupfer einen Wert von $\gamma_s = 45 \text{ mJ/m}^2$ (Hirth & Lothe, 1982; Mishin et al., 2001). Quantenmechanische Berechnungen reproduzieren diesen Wert (Ogata et al., 2002; Roundy et al., 1999).

Eine exakte Bestimmung der stabilen Stapelfehlerenergie γ_s ist nicht-trivial, weil große Kristalle relaxiert werden müssen, um Finite-Size-Effekte zu verhindern². Insbesondere in diesem zweiten Minimum γ_s sind mit dem Morse-Potential teilweise sehr kleine oder sogar negative Werte für γ_s gemessen worden: $\gamma_s = (-2 \dots +2) \text{ mJ/m}^2$. Der Wert der stabilen Stapelfehlerenergie γ_s wird beeinflusst durch den Abschneideradius R_{cut} des Potentials. Es ist bekannt, daß sich für $R_{\text{cut}} = 2.2a$ eine hinreichend große stabile Stapelfehlerenergie γ_s erzeugen lässt (Cotterill & Doyama, 1966). Mit größerem Abschneideradius R_{cut} sinkt jedoch der Wert für γ_s wieder ab.

Nukleationsbarriere Wie in Abbildung 7.3 zu erkennen ist, geht die instabile Stapelfehlerenergie γ_u nahezu linear mit der elastischen Steifigkeit G . Das ist insofern nicht verwunderlich, als daß die Verschiebung zweier (111) Ebenen im Kristall einem Gleiten entspricht. Bei diesem Gleiten muss dann die Energie-Barriere γ_u überwunden werden (siehe Abschnitt 4.6). Der explizite Zusammenhang zwischen der instabilen Stapelfehlerenergie γ_u und dem Schermodul G wurde kürzlich gezeigt (Brandl et al., 2007).

Obwohl die instabile Stapelfehlerenergie γ_u numerisch komplizierter zu bestimmen ist, da es sich hierbei um einen Nicht-Gleichgewichtszustand handelt, ist sie weniger anfällig für Änderungen von R_{cut} .

²Das heißt, wir können nicht ausschließen, daß teilweise nicht nur ein lokales Minimum der Energiefunktion gefunden wurde.

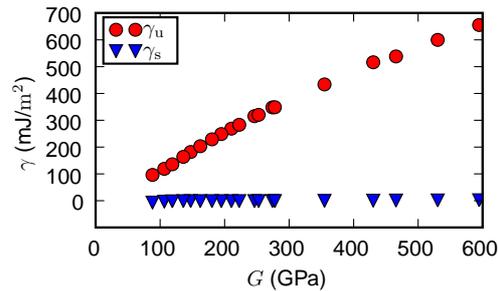


Abbildung 7.3: Abhängigkeit der stabilen γ_s und der instabilen Stapelfehlerenergie γ_u vom Schermodul G für verschiedene Morse-Potentiale von Pseudo-Kupfer. γ_s ist unabhängig von G und γ_u ist linear in G .

Konklusion Die stabile Stapelfehlerenergie γ_s wird vom Morse-Potential für Pseudo-Kupfer deutlich unterschätzt. Das heißt, daß das Morse-Potential nicht hinreichend gut zwischen den Strukturen FCC und HCP unterscheiden kann. Dennoch können wir eine qualitative Aussage machen: Die stabile Stapelfehlerenergie γ_s hängt nicht von der elastischen Steifigkeit ab.

7.5 Kraft-Eindringtiefe-Kurve

Das Hauptresultat einer Indentationsmessung ist die $F_{\text{ind}}(d)$ -Kurve, die in Abbildung 7.4 für verschiedene elastische Steifigkeiten G visualisiert ist. Zunächst wächst F_{ind} monoton mit d im Bereich der elastischen Verformung, der durch Hertz (siehe Abschnitt 2.9) beschrieben ist, bis hin zur kritischen Eindringtiefe³ d_{yield} bei $9.36 \pm 0.48 \text{ \AA}$. Dort gibt es einen Lasteinbruch, welcher zur einsetzenden Plastizität korrespondiert.

Elastische Deformation Die Gültigkeit des Hertz'schen Modells kann mittels einer Normierung der Kraft F_{ind} auf das reduzierte elastische Youngsmodul E_r überprüft werden. In Abbildung 7.4(b) ist dies dargestellt. Dabei sind die reduzierten elastischen Youngsmoduli E_r für die (100) Oberfläche aus den c_{ij} des Potentials berechnet⁴.

Im Bereich $G = 80 \dots 180 \text{ GPa}$ folgt das elastische Verhalten weitgehend dem verallgemeinerten Hertz-Gesetz (siehe Kapitel 5). Lediglich die beiden Extremfälle mit $G = 39 \text{ GPa}$ und $G = 278 \text{ GPa}$ weichen von der Vorhersage durch Hertz ab: Die normalisierten Kräfte F_{ind}/E_r sind zu klein. Wir vermuten, daß diese Abweichung von Hertz zwei Gründe hat. Einerseits mögen die Potentiale von schlechterer Qualität sein. Andererseits wird inhärent das weiche Pseudo-Kupfer mit $G = 39 \text{ GPa}$ durch seine Weichheit besonders anfällig für Fluktuationen in der Kraft F_{ind} , welche durch die Indentation mit konstanter Geschwindigkeit induziert werden.

Yield-Punkt Bei der kritischen Eindringtiefe d_{yield} bricht die Kraft F_{ind} unter der einsetzenden Plastizität ein; dieses wohlbekannte Phänomen wird als Lasteinbruch bezeichnet. In unserer Serie von Simulationen zeigt sich, daß die exakte Position der kritischen Eindringtiefe d_{yield} nicht monoton mit

³ 0.48 \AA gibt die Standardabweichung der kritischen Eindringtiefe für die verschiedenen elastischen Steifigkeiten an.

⁴Die ausführliche Beschreibung der Berechnung von E_r findet sich in Kapitel 5.

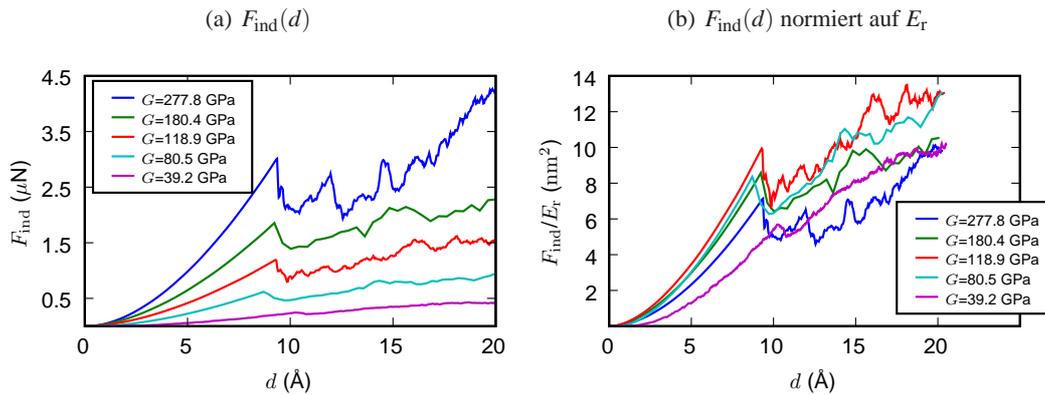


Abbildung 7.4: Indentationskraft F_{ind} in Abhängigkeit von der Eindringtiefe d für verschiedene Morse-Potentiale von Pseudo-Kupfer.

F_{ind} und insbesondere der Lasteinbruch skaliert mit der elastischen Steifigkeit G und die kritische Eindringtiefe d_{yield} ist unabhängig von ihr.

der elastischen Steifigkeit des Substrats geht, sondern daß d_{yield} ein wenig fluktuiert. Daher schließen wir, daß innerhalb dieser Fluktuationen die kritische Eindringtiefe d_{yield} nicht von der elastischen Steifigkeit des Substrats abhängt.

Lasteinbruch Der Lasteinbruch selbst hingegen zeigt ein klares Wachstum mit der elastischen Steifigkeit. Dies ist verständlich, weil die atomistische Ursache des Lasteinbruchs die Nukleation eines Stapelfehlers im Material ist. Dessen Erzeugung benötigt eine Energie, die mit der instabilen Stapelfehlerenergie γ_u skaliert. Daß γ_u wiederum selbst mit der elastischen Steifigkeit skaliert, ist in Abschnitt 7.4 dargestellt.

7.6 Härte

In diesem Abschnitt sind die gewonnenen Resultate für den Kontaktdruck p_c und die Härte H diskutiert. In Abbildung 7.5 ist der Kontaktdruck in Abhängigkeit von der Eindringtiefe d dargestellt. Da wir im vorigen Abschnitt eine gute Skalierung mit der elastischen Steifigkeit G nachgewiesen haben, ist der Kontaktdruck p_c in Abbildung 7.5 auf G normiert.

Theoretische Festigkeit Diese Normierung in Abbildung 7.5 ist auch motiviert durch die auf der Tatsache basierende Überlegung, daß die theoretische Festigkeit τ_{th} eines Materials gegeben ist als (Fischer-Cripps, 2004, 2007):

$$\tau = \varepsilon G \quad (7.3)$$

Dabei ist die Konstante $\varepsilon = \text{const}$, abgesehen von der Orientierung der Kristall-Struktur, weitgehend materialunabhängig. Frenkel hat abgeschätzt (Kelly & MacMillan, 1986), daß für das wichtige Gleitsystem von FCC-Kristallen $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle \{111\}$ gilt:

$$\varepsilon_{\text{cm}} = 1/(2\sqrt{2}\pi) = 0.11 \quad (7.4)$$

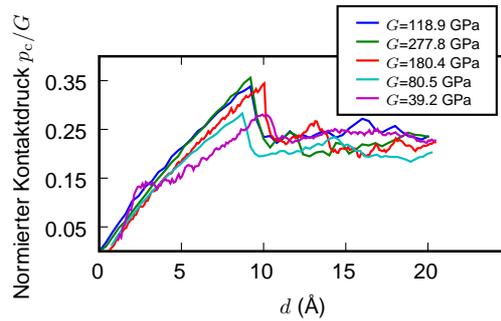


Abbildung 7.5: Kontaktstress p_c , normiert auf das Schermodul G , als eine Funktion der Eindringtiefe d für verschiedene Morse-Potentiale von Pseudo-Kupfer. Nach dem Einsetzen der Plastizität entspricht der Kontaktstress der Härte H .

Die Härte ist proportional zur elastischen Steifigkeit nach Gleichung (7.6).

Diese klassische Abschätzung wurde kürzlich mittels der Dichte-Funktional-Theorie mit einem leicht reduzierten Wert von

$$\varepsilon_{\text{qm}} = 0.085 \quad (7.5)$$

bestätigt (Ogata et al., 2002, 2004; Roundy et al., 1999).

Härte Tabor hat gezeigt, daß die als Kontaktstress gemessene Härte während der Indentation einen Wert von $3\tau_{\text{th}}$ annimmt (Kelly & MacMillan, 1986; Tabor, 1951), denn Nanoindentation wirkt wie eine Linse und fokussiert die Spannung in ein kleines Volumen unter dem Kontaktpunkt (Li, 2007). Nach Gleichung (7.3) erwarten wir also:

$$H = 3\tau = 3\varepsilon G \quad (7.6)$$

Der Plot in Abbildung 7.5 zeigt, daß nach Einsetzen der Plastizität der Kontaktstress p_c proportional zum Schermodul G ist. Es gilt also Gleichung (7.6) mit einem Koeffizienten 0.20 – 0.25, das heißt also:

$$\varepsilon_{\text{md}} = 0.07 - 0.08 \quad (7.7)$$

Der so extrahierte Wert für ε ist in hinreichender Übereinstimmung mit den klassischen ε_{cm} und quantenmechanischen ε_{qm} theoretischen Vorhersagen. Weiter ist in Abbildung 7.5 erkenntlich, daß die Fluktuationen im vollen plastischen Bereich für weiche Materialien kleiner sind – wie dies auch zu erwarten wäre.

Wir bemerken an dieser Stelle, daß im elastischen Bereich der Kontaktstress p_c ebenfalls mit dem Schermodul G skaliert: In Abbildung 7.5 liegen alle Kurven gut aufeinander. Dabei bildet das weichste Material wieder eine Ausnahme. Dies bestätigt nochmals die Wichtigkeit des Schermoduls für die Indentationsantwort.

Wir beschließen diesen Abschnitt mit einer Bemerkung zu den Ursachen für die Abweichungen des weichsten Pseudo-Kupfers. Wie bereits an der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie in Abbildung 7.2 erkenntlich, ist für ein kleines Schermodul auch die instabile Stapelfehlerenergie klein. Da weiter der Unterschied zwischen FCC- und HCP-Struktur nicht sehr ausgeprägt ist, können kleine

Fluktuationen in der Energie bereits ausreichen, um zwischen den beiden Gitter-Strukturen zu wechseln. Insbesondere können die anfänglichen Fluktuationen des Kontaktdrucks p_c in Abbildung 7.5 mit solchen plastischen Ereignissen korreliert werden.

7.7 Plastizität

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss der elastischen Steifigkeit auf die Plastizität anhand zweier Substrate exemplarisch diskutiert. Dazu wurden einerseits ein echtes Kupfer mit $B = 134.4$ GPa einerseits und andererseits ein besonders steifes Pseudo-Kupfer mit $B = 300.4$ GPa gewählt; in diesem Sinne werden im Folgenden die beiden Systeme als weiches und steifes Kupfer bezeichnet. Zu zwei verschiedenen Zeitpunkten – beziehungsweise Eindringtiefen – ist die Plastizität der beiden Systeme dargestellt.

Frühe Plastizität Die frühe Plastizität ist für das weiche Kupfer in Abbildung 7.7 und für das steife Kupfer in Abbildung 7.6 dargestellt. Der Zeitpunkt – entsprechend einer Eindringtiefe von $d = 9.7$ Å – an dem diese Schnappschüsse erstellt worden sind, wurde so gewählt, daß die Versetzungen gerade erst entstanden sind. Es sei angemerkt, daß die beiden Materialien eine ähnliche kritische Eindringtiefe d_{yield} haben – wie im vorigen Abschnitt dargelegt –, sodass die Menge des abgeglittenen Materials verglichen werden kann. Die Schädigung ist für das steifere Material mehr um den Kontaktpunkt konzentriert; dies ist insbesondere im Vergleich von Abbildung 7.7(d) und Abbildung 7.6(d) erkennbar. Weiter sind die entstandenen Stapelfehler des weichen Kupfers deutlich größer. Insgesamt ist mehr Versetzungsaktivität im weichen Kupfer zu beobachten. In beiden Fällen ist jedoch die Plastizität charakterisiert durch Stapelfehler, die von partiellen Versetzungen (*Shockley-Partials*) umgeben sind. Das Einsetzen der Plastizität ist in allen Materialien homogen. Bei genauer Betrachtung ist in den partiellen Versetzungen ein kleiner Anteil von Teilchen in BCC-Struktur (Teilchen in grün) zu erkennen. Diese ist jedoch auf ein Rauschen im Detektor zurückzuführen und daher nicht von Bedeutung.

Voll ausgebildete Plastizität Die voll ausgebildete Plastizität hat sich für beide Systeme bei einer Eindringtiefe von $d = 11.9$ Å ausgebildet. Sie ist in Abbildung 7.9 für das weiche Kupfer und in Abbildung 7.8 für das steife Kupfer dargestellt. Es sind sowohl für das weiche als auch für das steife Kupfer prismatische Versetzungsschleifen entstanden, die vom Kontaktpunkt weg getrieben werden. Während zunächst in allen Systemen als erstes Gleitsystem $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle \{111\}$ aktiviert wurde, so wird bei größeren Verspannungen – also größeren Eindringtiefen d – auch das Gleitsystem $\langle 1\bar{1}0 \rangle \{111\}$ aktiviert. Welches zuerst aktiviert wird, lässt sich durch den Schmid-Faktor beschreiben: Der Schmidfaktor für das $[1\bar{1}0]$ -Gleitsystem ist kleiner und damit ist eine höhere Verspannung in Normalrichtung notwendig, um dieses zu aktivieren. Insbesondere hat die elastische Steifigkeit keinen Einfluss darauf, welches Gleitsystem aktiviert wird; dies ist eine Eigenschaft der jeweiligen Kristallsymmetrie⁵.

Wenn auch die elastische Steifigkeit nicht beeinflusst, welches Gleitsystem aktiviert wird, so beeinflusst sie dennoch die Form und Größe der plastischen Zone. Wie oben beschrieben, entstehen beim weichen Kupfer größere und beim steifen Kupfer kleinere Versetzungsschleifen. Dies lässt sich wie folgt erklären: Zu dem schwächeren Kupfer korrespondiert eine kleinere Energiebarriere γ_u . Damit ist es für dieses System leichter, Stapelfehler zu erzeugen. Im Gegensatz dazu korrespondiert das steifere Kupfer zu einer hohen Energiebarriere und damit kostet es in diesem System mehr Energie einen

⁵Für den Extremfall des kleinsten Schermoduls gibt es dennoch einen Einfluss, da die Energiebarriere γ_u extrem klein ist und daher kleine Energiefluktuationen V-förmige Versetzungsschleifen an der Oberfläche erzeugen können.

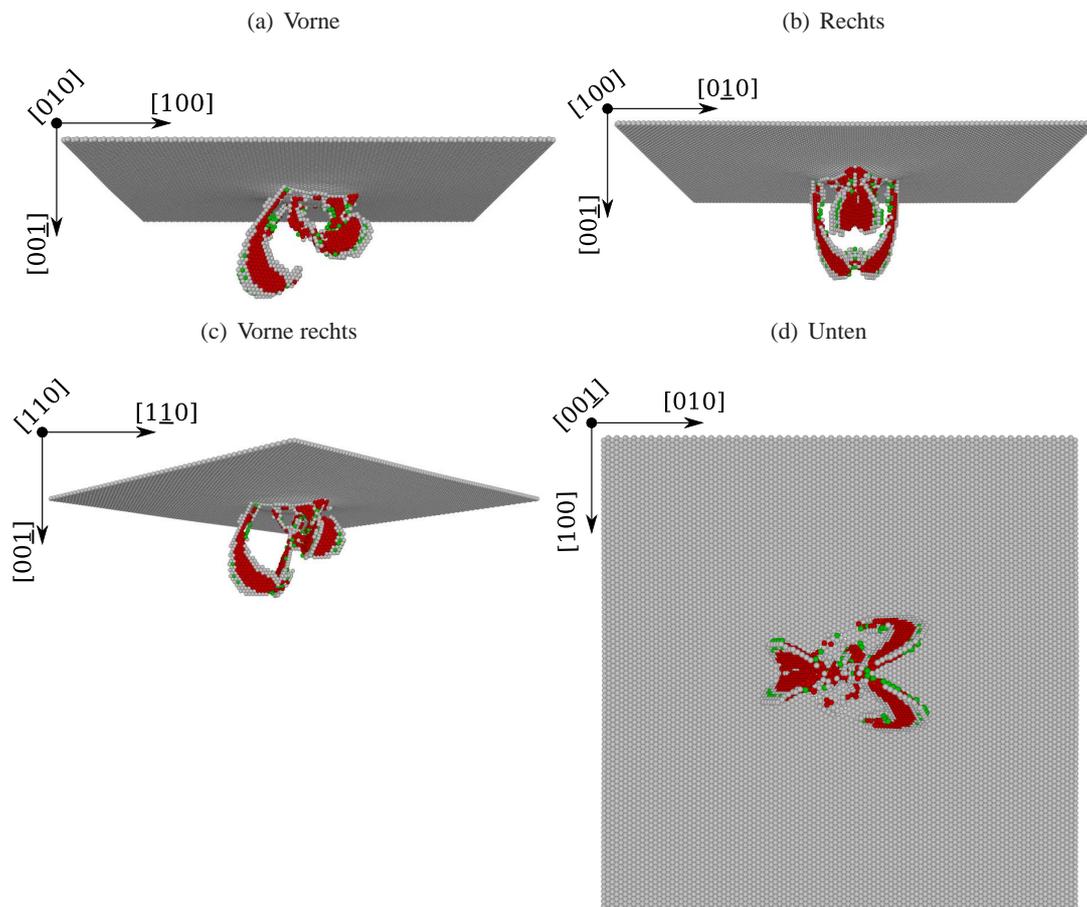


Abbildung 7.6: Einsetzende Plastizität gemessen bei der Eindringtiefe $d = 9.7 \text{ \AA}$ für ein Substrat aus steifem Pseudo-Kupfer, modelliert durch ein Morse-Potential mit einem Kompressionsmodul von $B = 300.7 \text{ GPa}$.

In den Figuren werden die Ansicht von unten und drei Seitenansichten gezeigt. Graue Teilchen sind Oberfläche bzw. Shockley-Partials. Die roten Teilchen zeigen Versetzungsschleifen.

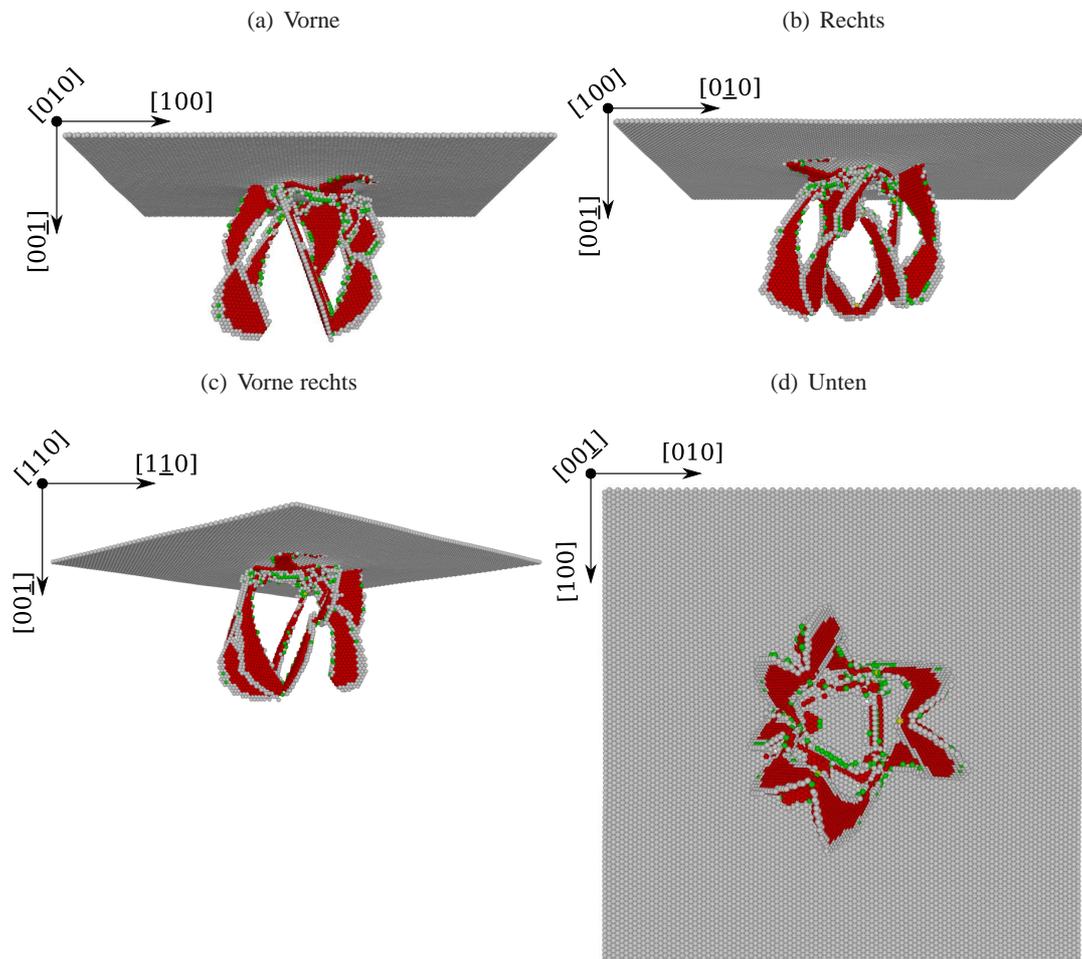


Abbildung 7.7: Einsetzende Plastizität gemessen bei der Eindringtiefe $d = 9.7 \text{ \AA}$ für ein Substrat aus weichem Pseudo-Kupfer, modelliert durch ein Morse-Potential mit einem Kompressionsmodul von $B = 124.4 \text{ GPa}$.

In den Figuren werden die Ansicht von unten und drei Seitenansichten gezeigt. Graue Teilchen sind Oberfläche bzw. Shockley-Partials. Die roten Teilchen zeigen Versetzungsschleifen.

Stapelfehler zu erzeugen. Daher werden im steifen Kupfer weniger Stapelfehler erzeugt, die jedoch größer sind.

7.8 Zusammenfassung

Die parametrische Studie der Indentation in ein Pseudo-Kupfer von verschiedener elastischer Steifigkeit ergibt die folgenden Kernaussagen:

1. Das Morse-Potential erlaubt eine systematische Änderung der Materialeigenschaften. Wir haben uns hier auf die Änderung des Kompressionsmoduls – und damit der elastischen Steifigkeit – konzentriert, während die Kohäsionsenergie – also die Bindungsstärke – konstant gehalten wurde. In diesem Potential werden alle elastischen Konstanten proportional zueinander geändert.
2. Die instabile Stapelfehlerenergie, die als Widerstand gegen das Abgleiten der Versetzungen verstanden werden kann, ändert sich proportional zur elastischen Steifigkeit. Die stabile Stapelfehlerenergie, welche die Ausdehnung der partiellen Versetzungen bestimmt, ist nahezu unbeeinflusst durch die Änderung der elastischen Steifigkeit.
3. Nicht unerwartet skaliert der elastische Teil der Kraft-Eindringtiefe-Kurve mit der elastischen Steifigkeit.
4. Die kritische Eindringtiefe hängt nicht – abgesehen von Fluktuationen – von der elastischen Steifigkeit ab. Sie ist damit eine strukturelle Eigenschaft des FCC-Gitters.
5. Der Lasteinbruch beim Einsetzen der Plastizität skaliert proportional zur elastischen Steifigkeit.
6. Die Härte eines Materials H ist proportional zur theoretischen Festigkeit und damit auch zur elastischen Steifigkeit. Es gilt $H = (0.20 - 0.25) \cdot G$.

Die in diesem Kapitel aufgeführten Ergebnisse finden sich auch in Ziegenhain & Urbassek (2008).

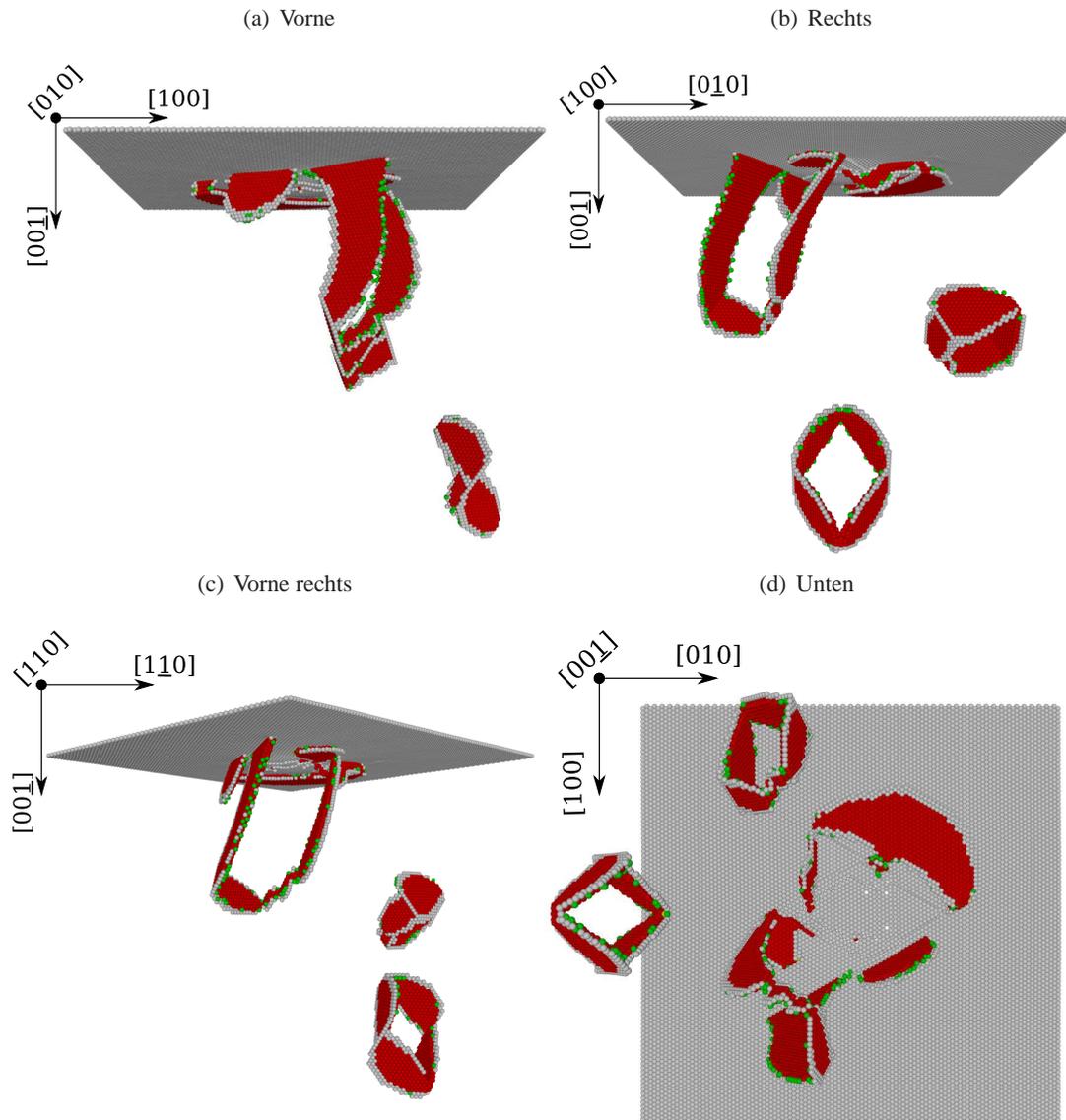


Abbildung 7.8: Voll ausgebildete Plastizität für ein Substrat aus steifem Pseudo-Kupfer $B = 300.7$ GPa.

Gemessen bei der Eindringtiefe $d = 11.9 \text{ \AA}$ für das System aus Abbildung 7.6.

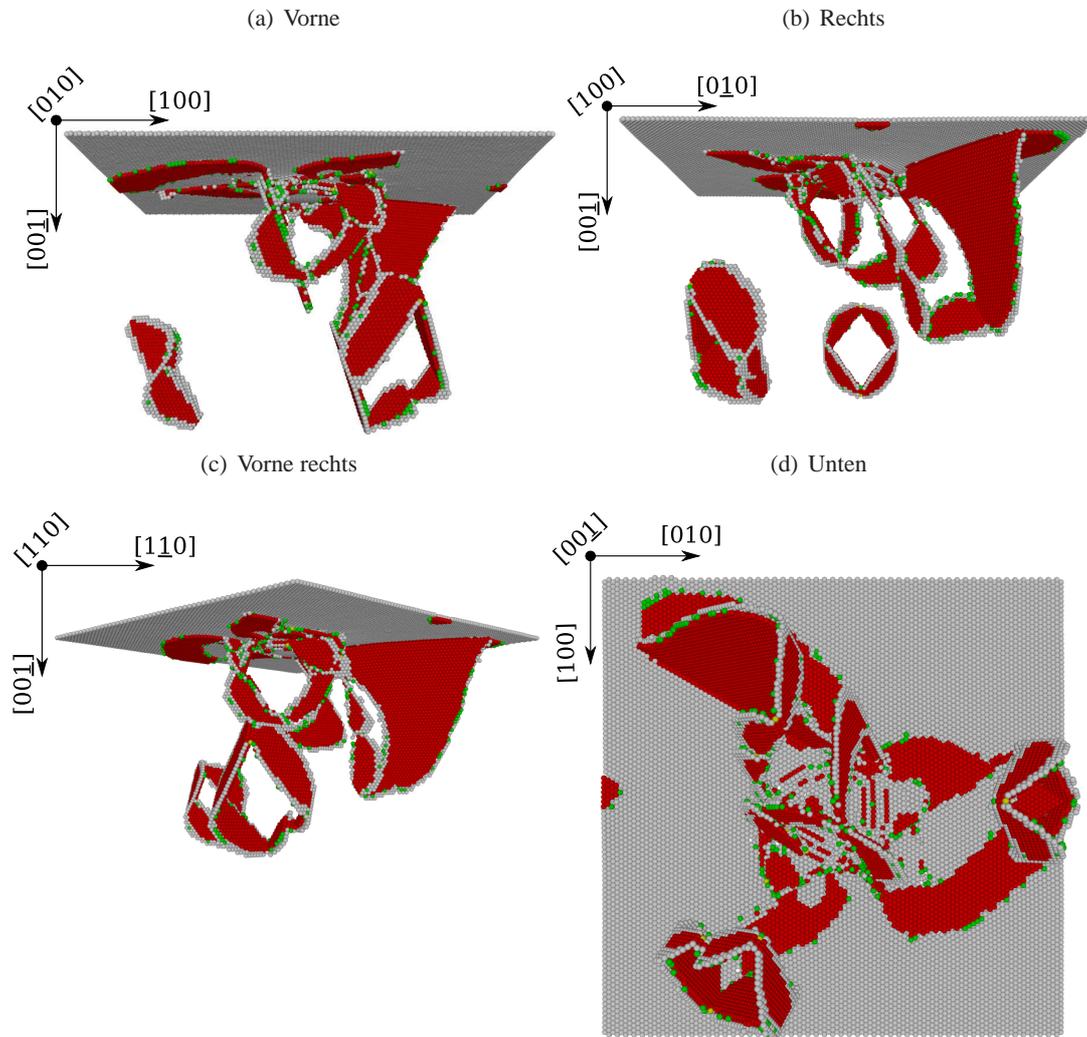


Abbildung 7.9: Voll ausgebildete Plastizität für ein Substrat aus weichem Pseudo-Kupfer $B = 124.4$ GPa.

Gemessen bei der Eindringtiefe $d = 11.9 \text{ \AA}$ für das System aus Abbildung 7.7.

Kapitel 8

Einfluss der Oberflächenstruktur

*Das Leben bildet eine Oberfläche, die so tut, als ob sie so sein müsste, wie sie ist,
aber unter ihrer Haut treiben und drängen die Dinge.*

Robert Musil

8.1 Übersicht

Nachdem der bisherige Teil der Arbeit sich ausschließlich mit idealen Oberflächen beschäftigt hat, wird in diesem Kapitel der Einfluss von Strukturen auf der freien Oberfläche auf die Ergebnisse der Indentation untersucht. Es wird dabei von bereits bekanntem Wissen über den Einfluss verschiedener Stufen ausgehend zu komplexeren Strukturen in Form von Inseln aus Adatomen übergegangen. Dabei wird sich zeigen, daß unterhalb einer gewissen Strukturgröße die Ergebnisse der Indentation unabhängig von der Insel werden. Für die Stufen wird weiter der Einfluss des Potentials untersucht: Paarpotentiale sind zur Beschreibung strukturierter Oberflächen nicht geeignet.

8.2 Einleitung

Zunächst sei ein Überblick über das bereits bekannte Wissen gegeben. Die ideale Oberfläche ist ausgiebig untersucht worden und es ist bekannt, daß die Nukleation der Defekte homogen ist und insbesondere die primäre Plastizität im Inneren des Substrats entsteht. Weiter ist bekannt, daß sich eine Oberfläche verhält wie eine Korngrenze: Sie zieht Versetzungen an. Obwohl durch die Fokussierung der Kraft in das Substrat hinein auch Eigenschaften des Inneren des Substrats vermessen werden können (Li, 2007), so spielt dennoch die Oberfläche eine entscheidende Rolle für die Indentation.

Der Einfluss von verschiedenen Stufen auf die Ergebnisse der Indentation ist bereits im Experiment (Kiely et al., 1998) und in Simulationen (Zimmerman et al., 2001) untersucht worden. So wurde gefunden, daß die kritische Spannung nahe einer Stufe knapp 40 % kleiner ist als die einer idealen Oberfläche. Weiter wurde die Kontaktfläche untersucht. Auch die primäre Plastizität ist bereits bekannt: Es entstehen im Vergleich zu idealen Oberflächen besonders schnell Stapelfehler und die Nukleation der Defekte findet direkt an den Stufen statt. Dieses wird weiter unten diskutiert.

In diesem Kapitel sollen nun komplexere Strukturen untersucht werden. Wir betrachten dazu Inseln aus Adatomen. Die Fragen dabei sind: Was sind die Hauptunterschiede zwischen idealen und strukturierten Oberflächen? Gibt es einen Satz primitiver Basisstrukturen, mit denen das Verhalten komplexerer Strukturen erklärt werden kann? Was ist die Rolle der Geometrie der Strukturen?

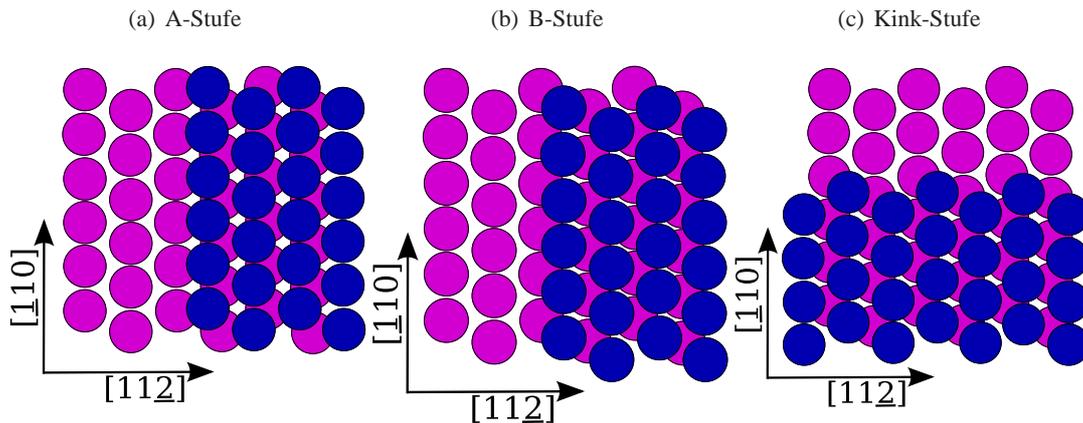


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Stufen auf einer (111) Oberfläche

8.3 Methodologie

In diesem Abschnitt werden die betrachteten Strukturen definiert. In diesem ganzen Kapitel wird ausschließlich – abgesehen vom Abschnitt über den Einfluss der Potentialwahl – das EAM-Potential Cu-Mishin-Potential verwendet, das die realistischen Stapelfehlerenergien reproduziert. Alle Substrate wurden, wie in Abschnitt A.5 beschrieben, relaxiert.

Stufen Die von uns betrachteten Stufen haben die Höhe einer Monolage. Sie werden hergestellt, indem von einem idealen Substrat ein Teil der obersten Monolage entfernt wird. So entsteht eine ideale, unendlich ausgedehnte Stufe¹, die anhand ihrer Geometrie charakterisiert werden kann. Es gibt drei verschiedene Möglichkeiten, eine Stufe auf einer idealen (111) Oberfläche zu erzeugen (siehe Abbildung 8.1). Die *A-Stufe* wird entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung geschnitten. Dabei wird so geschnitten, daß die Teilchen in der oberen Monolage mit denen der darunter liegenden an der Kante durch eine quadratische Struktur miteinander verbunden werden können (siehe Abbildung 8.1(a)). Aufgrund der dreizähligen Symmetrie der (111) Oberfläche in FCC-Struktur gibt es noch eine weitere Möglichkeit entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung zu schneiden. Die *B-Stufe* wird ebenfalls entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung geschnitten, jedoch hierbei so, daß die Teilchen der beiden Monolagen durch ein Parallelogramm verbunden werden können (siehe Abbildung 8.1(b)). Schließlich gibt es noch die Möglichkeit entlang der $[11\bar{2}]$ -Richtung zu schneiden: Dabei entsteht eine zickzackförmige Kante (siehe Abbildung 8.1(c)); die so entstandene Stufe wird als *Kink-Stufe* bezeichnet.

Inseln Im zweiten Teil dieses Kapitels werden Inseln aus Adatomen auf der freien Oberfläche betrachtet. Die verwendeten Inseln sind schematisch in Abbildung 8.2 dargestellt. Beide Inselstrukturen haben sowohl A- als auch B-Stufen als Ränder. Zunächst führen wir ein Maß für die Größe der Insel ein. Ausgehend von einem irreduziblen Kern einer Insel kann dieser vergrößert werden, indem um diesen Kern geschlossene Ringe aus Adatomen gelegt werden. Ein solcher Ring ist in Abbildung 8.2 in gelb dargestellt. Die Zahl der Ringe um den irreduziblen Kern bezeichnen wir mit S und haben somit ein Maß für die Größe der Inseln definiert.

¹Es entsteht gleichzeitig eine zweite Stufe am Rand durch die periodischen Randbedingungen. Diese artifizielle zweite Stufe hat keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Indentation, weil ihre Entfernung zum Kontaktpunkt hinreichend groß ist (Zimmerman et al., 2001).

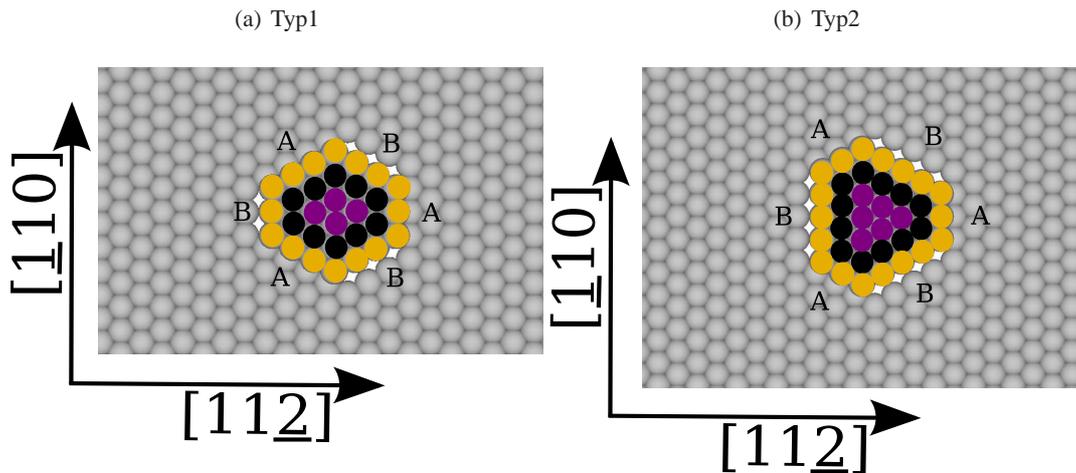


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung der Inselstruktur.

Typ1 ist eine hexagonale Inselstruktur und *Typ2* entspricht einer Konfiguration minimaler Energie. Die Ränder der Inseln sind A- beziehungsweise B-Stufen. Durch die Zahl der Ringe (gelb) S um den irreduziblen Kern (lila) wird die Größe der Inseln charakterisiert.

Es sind nun verschiedene Geometrien von Inseln denkbar. Wir beschränken uns hier auf zwei verschiedene Typen: Als *Typ1* bezeichnen wir hier die in Abbildung 8.2(a) dargestellte Insel mit einem irreduziblen Kern von vier Adatomen und als *Typ2* bezeichnen wir die in Abbildung 8.2(b) dargestellte Insel mit einem irreduziblen Kern von sechs Adatomen. Letztere Struktur stellt die energetisch günstigere Struktur dar; dies wurde experimentell und analytisch bestätigt (Steimer et al., 2001).

Simulation Es wurde dabei eine verschiebungskontrollierte Indentation durchgeführt. Der Radius des Indenters $R_{\text{ind}} = 8$ nm und die Geschwindigkeit $v_{\text{ind}} = 12.8$ m/s. Die Seitenlänge der Substrate ist $l = 25$ nm.

8.4 Stufen auf Oberflächen

Zwar ist der Einfluss von Stufen auf die primäre Plastizität und die Kraft-Eindringtiefe-Kurve der Indentation bekannt; sie werden hier dennoch im Hinblick auf die *Stärke* diskutiert, weil diese essenziell wichtig für das Verständnis der Plastizität der Inseln ist. In diesem Abschnitt werden die Simulationen von einer A-, einer B- und einer Kink-Stufe jeweils modelliert mit dem Cu-Mishin-Potential.

Stärke Vergleicht man die drei verschiedenen Stufen auf der (111) Oberfläche, so lässt sich eine Ordnung bezüglich deren Stärke angeben. Dies wird im Folgenden anhand der Kurven in Abbildung 8.3 diskutiert. In Abbildung 8.3(a) ist die Kraft-Eindringtiefe-Kurve dargestellt, in der zum Vergleich auch in blau der Verlauf der Kraft-Eindringtiefe-Kurve für die ideale Oberfläche enthalten ist. Zur Bewertung des plastischen Verhaltens ist in Abbildung 8.3(b) weiter die Konzentration der Stapelfehler x_{sf} angegeben. Für alle drei Stufen gibt es zunächst einen kleinen Lasteinbruch bei einer Eindringtiefe von $d \approx 3 \dots 7$ Å. Dieser korreliert gut mit der Erzeugung einiger weniger Stapelfehler (siehe Abbildung 8.3(b)). Wie zu erkennen ist, verschiebt sich dieser kleine Lasteinbruch für die verschiedenen Stufen hin zu größeren kritischen Eindringtiefen in der Reihenfolge: A-, Kink- und B-Stufe. Dieser

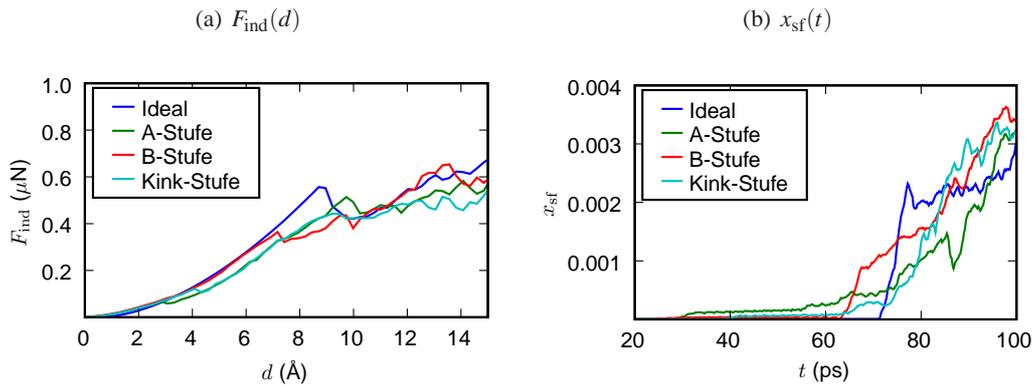


Abbildung 8.3: $F_{\text{ind}}(d)$ und $x_{\text{sf}}(d)$ für die verschiedenen Stufen.

Ein charakteristischer kleiner Lasteinbruch korreliert mit der Erzeugung weniger Stapelfehler und tritt bei allen drei Stufen auf, bevor die eigentliche kritische Eindringtiefe erreicht ist. Für die A-Stufe setzt die Plastizität früher und kontinuierlicher ein als für die B-Stufe.

Lasteinbruch entsteht, wenn der Indenter Kontakt zur oberen Monolage hat. Betrachtet man hingegen den zweiten, deutlich tieferen Lasteinbruch, der entsteht wenn der Indenter Kontakt zur unteren Monolage hat, so lässt sich – insbesondere aus Abbildung 8.3(b) – erkennen, daß das Einsetzen der Plastizität in der gleichen Reihenfolge abrupter wird. In diesem Sinne lässt sich also festhalten, daß die A-Stufe schwächer ist als die B-Stufe.

Plastizität Die primäre Plastizität ist in Abbildung 8.4 für die A-Stufe, in Abbildung 8.5 für die B-Stufe und in Abbildung 8.6 für die Kink-Stufe dargestellt. Zunächst sei angemerkt, daß für die Stufen die Nukleation der Defekte nicht homogen ist – wie sie es für die ideale Oberfläche ist – sondern es entstehen direkt Stapelfehler an den Stufen. Ein weiteres Merkmal der Plastizität einer Oberfläche mit Stufe ist, daß die Defekte an den Stufen festgehalten (*gepinnt*) werden. Je nach Art der Stufe werden verschiedene primäre Gleitsysteme aktiviert. Während für die B-Stufe (Abbildung 8.5) das primäre Gleitsystem ein reiner Stapelfehler ist, so unterscheiden sich die beiden anderen Stufen deutlicher von der idealen Oberfläche: Es entstehen direkt fertige Schleifen aus zwei Stapelfehlern. Dies ist auch in Übereinstimmung mit den Betrachtungen des vorigen Paragraphen: Die Abweichungen von der idealen Oberfläche sind in $F_{\text{ind}}(d)$ für die A-Stufe und Kink-Stufe deutlicher als für die B-Stufe. Es sei angemerkt, daß die Plastizität der A-Stufe (Abbildung 8.4) jener der Kink-Stufe (Abbildung 8.6) ähnelt. Im weiteren Verlauf des plastischen Bereichs lässt sich weiter feststellen, daß die Defekte an den Stufen festgehalten werden. Auch dort zeigt sich eine Reihenfolge in den drei Stufen, die der bereits oben genannten entspricht.

Zusammenfassung Der zentrale Punkt dieses Abschnittes ist, daß die A-Stufe die schwächste Stufe ist, während die B-Stufe die stärkste Stufe ist. Die Versetzungen entstehen direkt an den Stufen in Form von Stapelfehlern und werden an diesen festgehalten.

8.4.1 Einfluss der Potentialwahl

Übersicht In diesem Unterabschnitt wird dargelegt, warum die Paarpotentiale nicht geeignet sind, um die Plastizität strukturierter freier Oberflächen zu modellieren. Obwohl Paarpotentiale prinzipiell

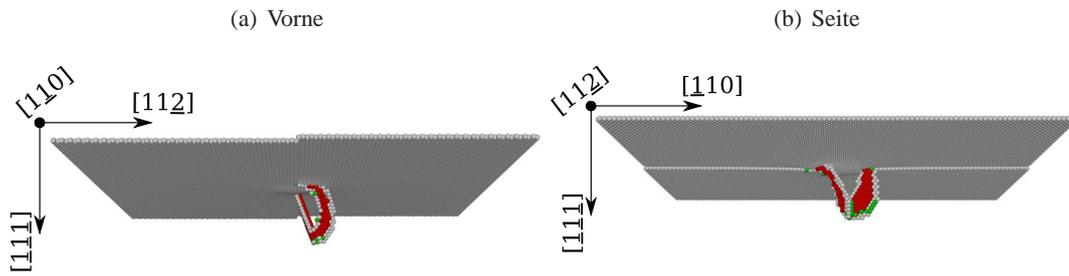


Abbildung 8.4: Plastizität der A-Stufe.

Die Nukleation der Defekte findet an der Stufe statt. Die Stapelfehler werden an der Stufe festgehalten. Gemessen an Kupfer mit Cu-Mishin-Potential bei $t = 40$ ps ($d = 5.1$ Å).

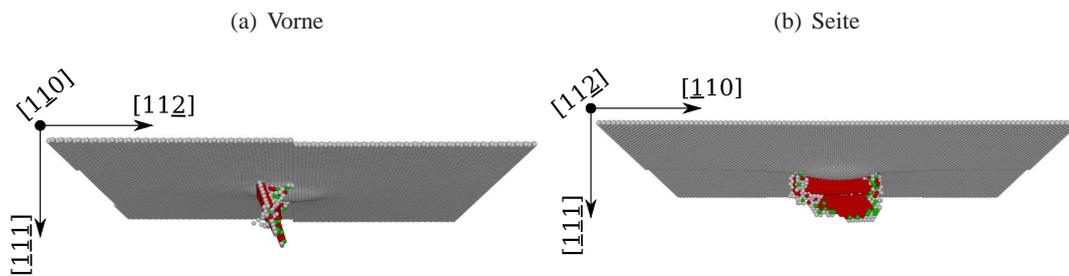


Abbildung 8.5: Plastizität der B-Stufe.

Die Nukleation der Defekte findet an der Stufe statt. Die Stapelfehler werden an der Stufe festgehalten. Gemessen an Kupfer mit Cu-Mishin-Potential bei $t = 65$ ps ($d = 8.3$ Å).

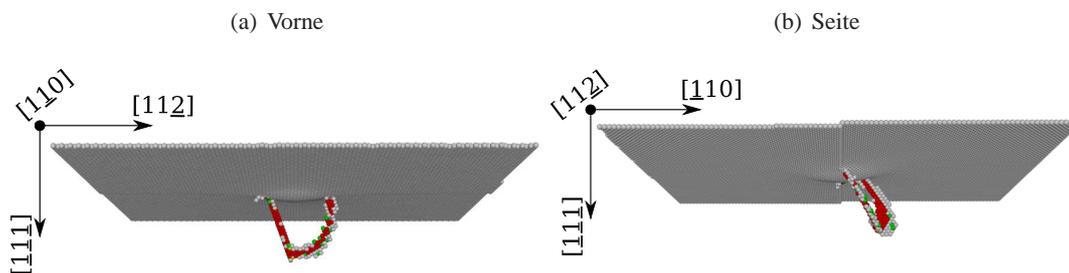


Abbildung 8.6: Plastizität der Kink-Stufe.

Die Nukleation der Defekte findet an der Stufe statt. Die Stapelfehler werden an der Stufe festgehalten. Gemessen an Kupfer mit Cu-Mishin-Potential bei $t = 56$ ps ($d = 7.2$ Å).

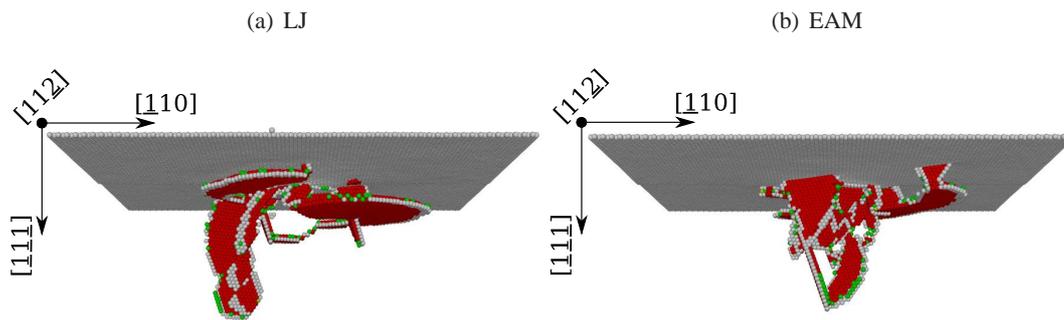


Abbildung 8.7: Primäre Plastizität für eine (111) Oberfläche mit Kink-Stufe modelliert mit LJ-B-Potential und Cu-Mishin-Potential ($t = 88$ ps). Paarpotentiale erzeugen qualitativ andere Plastizität als EAM-Potentiale.

qualitativ falsche Aussagen über die mechanischen Eigenschaften von Metallen machen und auch die energetische Topologie einer Oberfläche eines Metalls nicht richtig reproduzieren (Wolf, 1990) (siehe Abschnitt 3.7), haben wir in Kapitel 6 gezeigt, daß sogar Paarpotentiale in der Lage sind, die primäre Plastizität unterhalb einer idealen freien Oberfläche zu reproduzieren. Die Frage ist nun also, ob die Paarpotentiale auch geeignet sind, um die Plastizität an strukturierten Oberflächen realistisch zu beschreiben.

In diesem Unterabschnitt werden die Simulationen der Indentation einer Kink-Stufe ausgewertet, die jeweils mit einem Cu-Mishin-Potential, einem LJ-B-Potential und einem Cu-Morse-Potential modelliert wurden.

Plastizität Während die Plastizität an den Stufen jeweils, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, aussieht, zeigen sich hier qualitative Unterschiede zwischen den Potentialen. Insbesondere im Lennard-Jones-Potential² werden die Defekte sofort deutlich größer, als es beim EAM-Potential der Fall ist. Die Stapelfehler breiten sich weiter auch schnell aus und führen somit zu einer starken Schädigung der Oberfläche. Obwohl diese Tendenzen bereits auch für die idealen Oberflächen gefunden wurden, so führen sie hier zu drastischeren Unterschieden auch qualitativer Natur. Dies lässt sich wie folgt verstehen: Da die Nukleation der Defekte für eine Oberfläche mit Stufe nicht homogen ist, setzt diese insbesondere nicht im Inneren des Substrats ein. Im Falle einer homogenen Nukleation von Defekten kommt den Paarpotentialen zugute, daß sie einen idealen Kristall im Inneren im Gleichgewicht hinreichend gut beschreiben können. An freien Oberflächen sind jedoch inhärent die Paarpotentiale besonders schlecht. Da die initial erzeugten Defekte Stapelfehler sind, wirkt sich hier die Brüchigkeit der Paarpotentiale – die in Kapitel 6 anhand der Stapelfehlerenergie charakterisiert wurde – besonders stark aus.

Zusammenfassung Für die Beschreibung der Plastizität an Oberflächen mit Struktur spielt aufgrund der inhomogenen Erzeugung der Defekte die Stapelfehlerenergie eine entscheidende Rolle. Daher sind Paarpotentiale für die Modellierung strukturierter Oberflächen nicht geeignet.

²Das Morse-Potential verhält sich analog, wird jedoch hier nicht näher beschrieben.

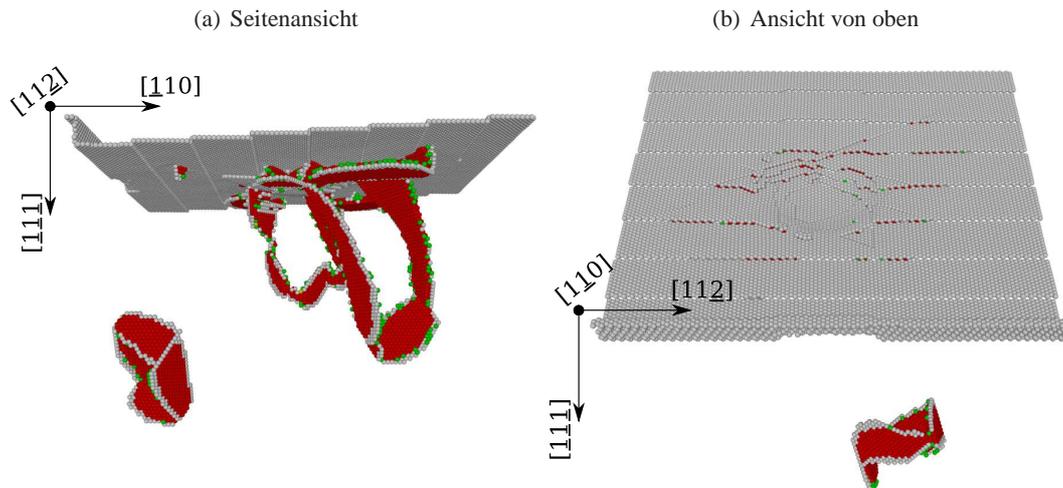


Abbildung 8.8: Zusammenhang zwischen Brüchigkeit und Stufen. Die Stapelfehler des brüchigen LJ-B-Potential werden an den Stufen an der Oberfläche festgehalten. Gemessen an Kupfer mit 7 Kink-Stufen mit LJ-B-Potential bei $t = 160$ ps.

8.4.2 Brüchigkeit und Stufen

In diesem Unterabschnitt nutzen wir die Erkenntnis des letzten Unterabschnitts aus und untersuchen den Einfluss von strukturierten Oberflächen auf die Brüchigkeit von Materialien. Dazu wird ein Substrat mit einer rauen Oberfläche erzeugt: Insgesamt sieben Kink-Stufen werden auf der freien Oberfläche aufgebracht und um ein möglichst brüchiges Substrat zu modellieren, wird das Lennard-Jones-Potential verwendet.

Wie aus dem letzten Unterabschnitt bekannt ist, wachsen insbesondere für das Lennard-Jones-Potential die Stapelfehler rasch an. Diese Stapelfehler führen zu feinen Rissen entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen an der freien Oberfläche – wie in Abbildung 4.4(b) dargestellt. Diese feinen Risse werden nun aber durch die Kink-Stufen in ihrer Ausbreitung behindert; dies ist in Abbildung 8.8 zu sehen. Die Stapelfehler können zwar nach unten beliebig anwachsen, werden jedoch zur Seite hin an den Stufen festgehalten; daher ergibt sich eine elliptische Form der Stapelfehler.

Das heißt also, daß die Brüchigkeit eines Materials nicht allein durch die interatomare Wechselwirkung bestimmt ist, sondern auch durch die geometrische Anordnung der Teilchen; hier also die Struktur auf der freien Oberfläche.

8.5 Strukturierte Oberflächen: Inseln

Übersicht In diesem Abschnitt wird der Einfluss der beiden verschiedenen Typen von Inseln auf die Ergebnisse der Indentation untersucht. Zunächst werden die wichtigen Phänomene anhand eines Systems diskutiert und dann verallgemeinert. Es wird sich zeigen, daß unterhalb einer kritischen Inselgröße die Ergebnisse unabhängig von der Struktur auf der Oberfläche sind.

Methode In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Simulationen der Indentation in freie Oberflächen mit Inseln sowohl vom Typ1 als auch vom Typ2 jeweils mit Größen zwischen $1 \leq S \leq 19$

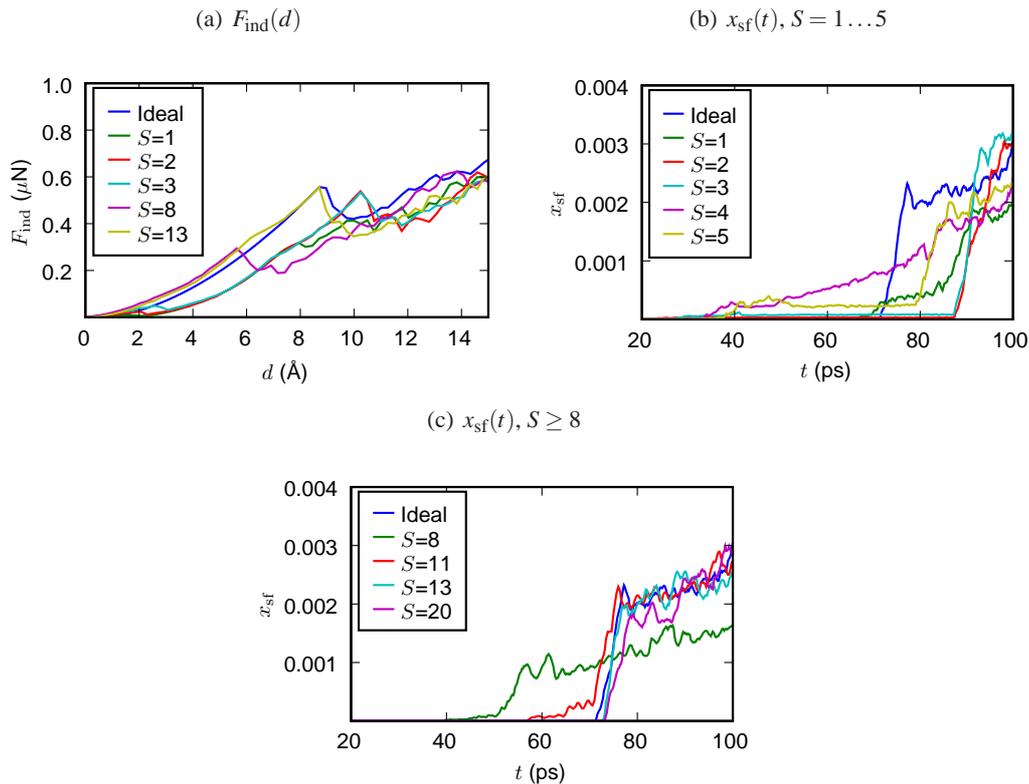


Abbildung 8.9: $F_{\text{ind}}(d)$ und $x_{\text{sf}}(d)$ für die verschiedenen Inselgrößen. Oberflächen mit einer kleinen Insel ($S \leq 3$) verhalten sich nach einem primären kleinen Lasteinbruch nahezu wie die ideale Oberfläche.

diskutiert. Während für beide Typen die Messungen mit einem Indenter des Radius $R_{\text{ind}} = 8$ nm vorgenommen wurden, sind die Messungen für die Insel vom Typ1 auch mit einem Indenter $R_{\text{ind}} = 4$ nm vorgenommen worden.

8.5.1 Kraft-Eindringtiefe-Kurve

In Abbildung 8.9(a) ist die Kraft-Eindringtiefe-Kurve für Inseln vom Typ1 dargestellt. Für den Typ2 ergeben sich analoge Ergebnisse – wie weiter unten besprochen wird – und zum Vergleich ist auch die ideale Oberfläche dargestellt. Es lässt sich anhand der F_{ind} feststellen, daß es offensichtlich insbesondere für kleine Inseln – zum Beispiel $S = 3$ – ein abweichendes Verhalten gibt. Nach einem kleinen Lasteinbruch sieht die Kraft wieder wie im Hertz'schen Fall aus. Weiter sieht die Kraft F_{ind} auf die Insel mit $S = 8$ ähnlich aus wie für die B-Stufe (siehe Abbildung 8.3(a)) und für die große Insel mit $S = 13$ schmiegt sie sich ab Eindringtiefen $d \geq 7$ Å an die ideale Oberfläche an.

Zum quantitativen Vergleich der Defekte ist in Abbildung 8.9(b) und Abbildung 8.9(c) die Konzentration der Stapelfehler x_{sf} für die Insel vom Typ1 dargestellt. Während sich für die kleinen Inseln in Abbildung 8.9(b) zunächst eine kleine Zahl von Stapelfehlern bildet und dann die sekundäre Plastizität ähnlich abrupt einsetzt wie für die ideale Oberfläche, werden offensichtlich für mittelgroße Inseln in Abbildung 8.9(b) und Abbildung 8.9(c) die Defekte ähnlich wie bei den reinen Stufen in Abbildung 8.3(b) erzeugt. Diese Unterschiede sollen nun im folgenden Abschnitt näher dargelegt werden.

8.5.2 Plastizität

Es werden exemplarisch anhand der Inseln vom Typ1 für einen Indenter mit dem Radius $R_{\text{ind}} = 8$ nm repräsentative Phänomene diskutiert. Sowohl für den Indenteradius $R_{\text{ind}} = 4$ nm, als auch für den Typ2 von Inseln ergeben sich analoge Resultate.

Kleine Inseln Als kleine Inseln bezeichnen wir im Folgenden Inseln mit $S \leq 3$. Sie sind gekennzeichnet durch eine Kraft-Eindringtiefe-Kurve (Abbildung 8.9(a)), die einen kleinen Lasteinbruch am Anfang und danach Hertz'sche Form hat. Betrachtet man den Hauptlasteinbruch bei $d \approx 10 \text{ \AA}$, so gibt es eine kleine Verschiebung, die wie folgt erklärt werden kann: $\Delta = 2.04 \text{ \AA} \approx 2.08 \text{ \AA} = 0.5774a$; sie ist somit in direktem Zusammenhang zum Abstand der Monolagen. Die kleinen Inseln werden zum Zeitpunkt des ersten Lasteinbruchs in das Substrat hineingepresst. Es entsteht während des Materialtransports entweder eine prismatische Schleife (siehe Abbildung 8.10) oder eine V-förmige Versetzungsschleife (siehe Abbildung 8.11). In beiden Fällen ist zu erkennen, wie sich direkt eine Schleife bildet, wenn die Insel in das Substrat hineingedrückt wird – Abbildung 8.10(a) und Abbildung 8.11(a). Wie auch in den Figuren dargestellt – Abbildung 8.10(b) und Abbildung 8.11(b) –, bewegen sich diese Schleifen vom Kontaktpunkt des Indenters weg, was zu einem Nachlassen von deren Einfluss auf die Kraft F_{ind} führt. Das heißt also, daß nach dieser primären Plastizität die Oberfläche wieder aussieht wie eine ideale freie Oberfläche.

Schließlich bildet sich dann eine sekundäre Plastizität – Abbildung 8.10(c) und Abbildung 8.11(c) – zum Zeitpunkt des tiefen Lasteinbruchs, dessen Verschiebung Δ im Vergleich zur idealen Oberfläche durch das Eindringen der Insel in das Substrat erklärt ist. Diese sekundäre Plastizität ähnelt derjenigen der idealen Oberfläche (siehe Kapitel 4). Dieses Phänomen ist – nach unserem Kenntnisstand – noch nicht beobachtet worden und führt zur wesentlichen Aussage, daß sowohl der frühe elastische Bereich als auch die Plastizität unabhängig von der Inselstruktur auf der Oberfläche ist, weil diese ohne weitere Nachwirkungen in das Substrat eingedrückt und vom Indenter weg verschoben wird.

Mittlere Inseln Als mittlere Inseln bezeichnen wir solche mit $3 < S \leq 10$. Diese sind durch ein stufenartiges Verhalten gekennzeichnet, für das einerseits der Lasteinbruch der Kraft F_{ind} (Abbildung 8.9(a)) ähnlich der B-Stufe aussieht und andererseits die Plastizität stark durch die Stufen dominiert wird (Abbildung 8.12). Insbesondere entsteht die primäre Plastizität an den schwächeren A-Stufen (Abbildung 8.12(a)) und ist somit im Vergleich zur idealen Oberfläche nicht mehr zentral unter dem Indenter lokalisiert. Die Plastizität wird also dominiert durch die Stufen an den Rändern der Insel und die Ähnlichkeit zu einer idealen freien Oberfläche ist nicht mehr vorhanden. Daher ist auch die Erzeugung der Stapelfehler weicher als für die kleinen Inseln (Abbildung 8.9(b)). Die einmal entstandene Plastizität ist ebenfalls durch die Ränder der Inseln dominiert, da die Stapelfehler an den Stufen festgehalten werden.

Große Inseln Als große Inseln bezeichnen wir solche mit $S > 10$. Ist die Insel groß genug, so ist der Abstand ihrer Ränder zum Kontaktpunkt des Indenters ebenfalls groß. Wie auch an den Bildern der Plastizität (Abbildung 8.13) zu erkennen ist, setzt die Plastizität nicht an den Stufen, sondern homogen unterhalb des Indenters ein (Abbildung 8.13(a)). Die einmal entstandene Plastizität wird dennoch durch die Insel beeinflusst, da die Stufen an ihren Rändern die Stapelfehler festhalten. Weiter ist auch der Spannungszustand unter dem Indenter komplizierter und die Stapelfehler formen besser prismatische Schleifen. Dies bewirkt, daß die Plastizität unterhalb der Insel weitestgehend lokalisiert bleibt (Abbildung 8.13(b)).

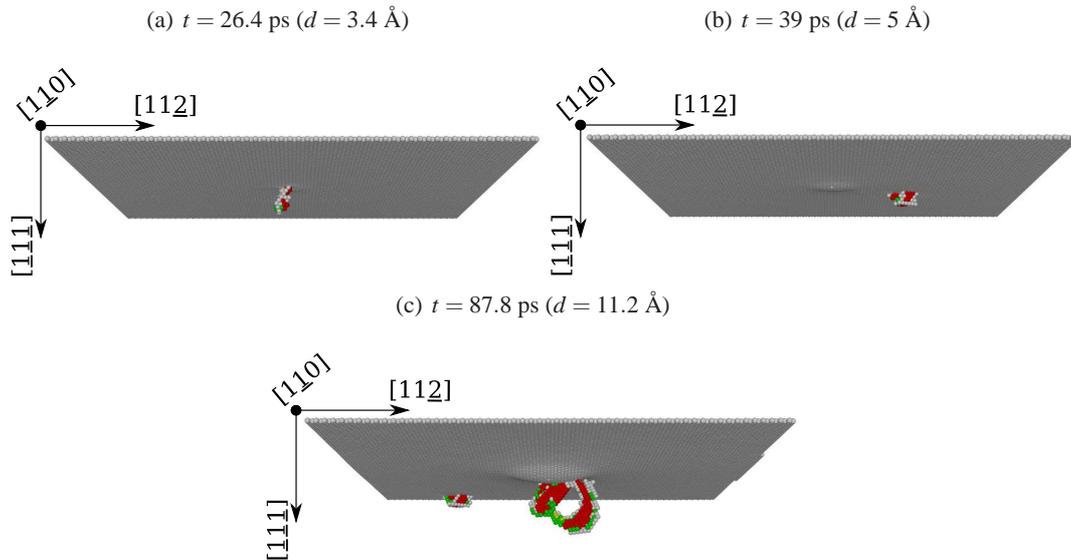


Abbildung 8.10: Plastizität für kleine Inseln mit $S = 2$.

Die Insel wird in das Substrat eingedrückt (a) und dann in Form einer V-förmigen Schleife vom Indenter wegtransportiert (b). Die Plastizität beim tiefen Lasteinbruch (c) setzt homogen ein und ähnelt der idealen freien Oberfläche.

Zusammenfassung Nun sollen die verschiedenen Typen der Inseln miteinander verglichen werden. Durch den Radius des Indenters ist eine Längenskala vorgegeben, die mit dem Kontaktradius r_c ins Verhältnis gesetzt werden kann. Um zu charakterisieren, wie stark der Einfluss der Ränder der Insel auf das Einsetzen der Plastizität ist, wird der Kontaktradius zum Zeitpunkt des Einsetzens der Plastizität $r_{c;\text{onset}}$ bestimmt³.

In Abbildung 8.14 ist der Kontaktradius zum Zeitpunkt des Einsetzens der Plastizität $r_{c;\text{onset}}$ in Abhängigkeit von der Inselgröße S dargestellt. Die gepunkteten horizontalen Linien stellen $r_{c;\text{onset}}$ für die ideale freie Oberfläche dar. In allen Fällen wächst der Kontaktradius $r_{c;\text{onset}}$ mit der Größe der Insel linear an, bis er in die Sättigung der idealen freien Oberfläche läuft. Offensichtlich ist bis zum Erreichen der Sättigung der Kontaktradius $r_{c;\text{onset}}$ bestimmt durch die Größe der Insel (Abbildung 8.14(a)), während die geometrische Form der Insel – das heißt Typ1 oder Typ2 – keine Rolle spielt. Nach Erreichen der Sättigung ist der Kontaktradius $r_{c;\text{onset}}$ nicht mehr allein durch die Größe der Insel bestimmt, sondern auch durch den Radius des Indenters. Daher ist in Abbildung 8.14(b) der Kontaktradius $r_{c;\text{onset}}$ auf den Indenterradius R_{ind} normiert. Offensichtlich ist die einsetzende Plastizität nicht direkt durch R_{ind} erklärbar; die aktivierten Gleitsysteme für verschiedene Indenterradien unterscheiden sich (Knap & Ortiz, 2003).

8.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel ist der Einfluss von Strukturen auf einer idealen Oberfläche auf die Ergebnisse der Indentation untersucht worden. Es wurde gefunden, daß Inseln aus Adatomen durch ihre Ränder – also

³Weil für die kleinen Inseln das Einsetzen der Plastizität mit dem Eindringen in der Insel beginnt, ist mit den so gewonnenen Ergebnissen keine Aussage über das spezielle Verhalten der kleinen Inseln möglich.

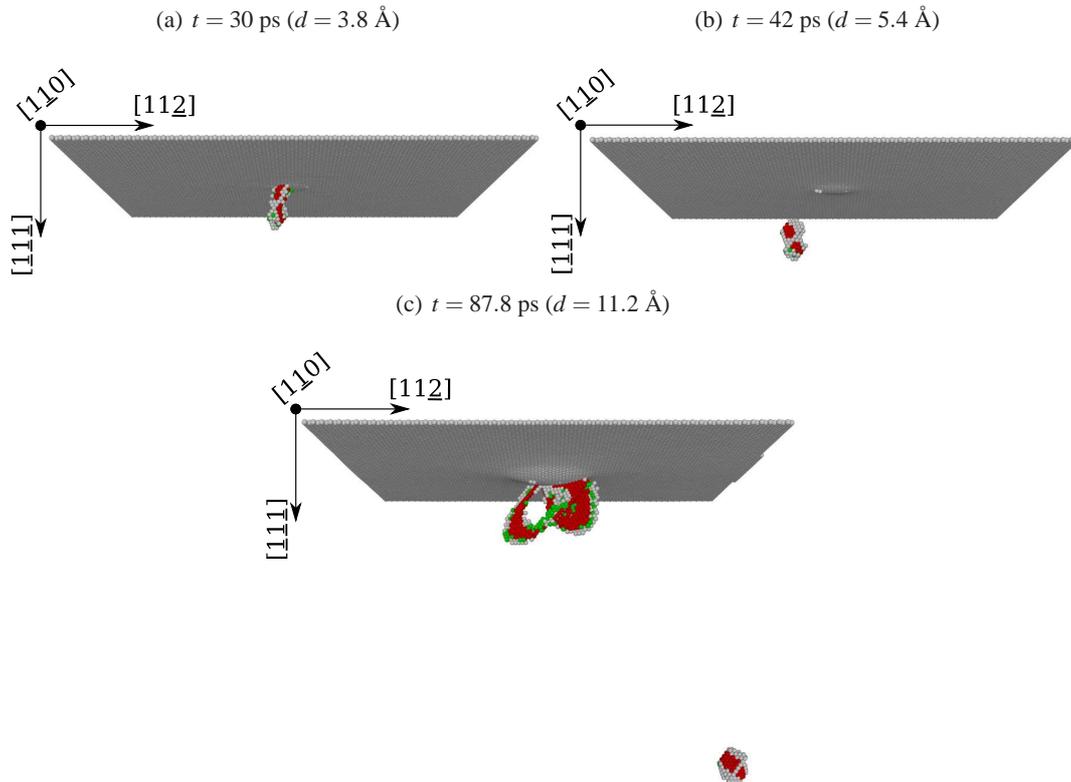


Abbildung 8.11: Plastizität für kleine Inseln mit $S = 3$.

Die Insel wird in das Substrat eingedrückt (a) und dann in Form einer prismatischen Schleife vom Indenter wegtransportiert (b). Die Plastizität beim tiefen Lasteinbruch (c) setzt homogen ein und ähnelt der idealen freien Oberfläche.

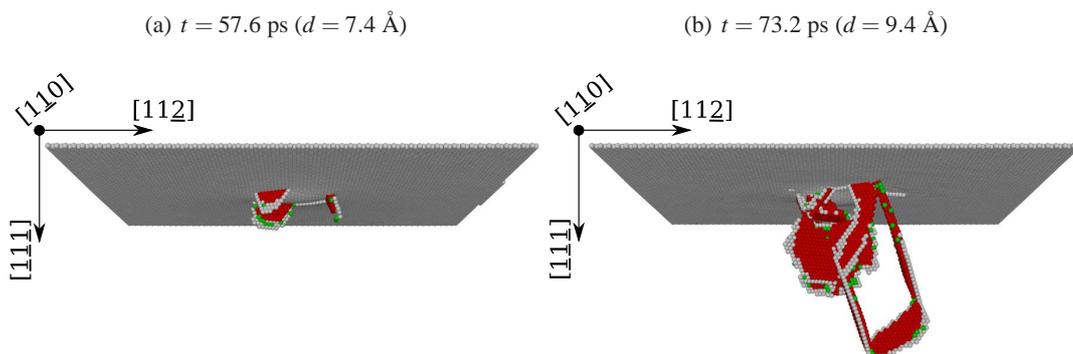


Abbildung 8.12: Plastizität für mittlere Inseln mit $S = 10$.

Die Plastizität setzt an den A-stufigen Rändern der Inseln ein (a) und wird dann durch diese festgehalten (b).

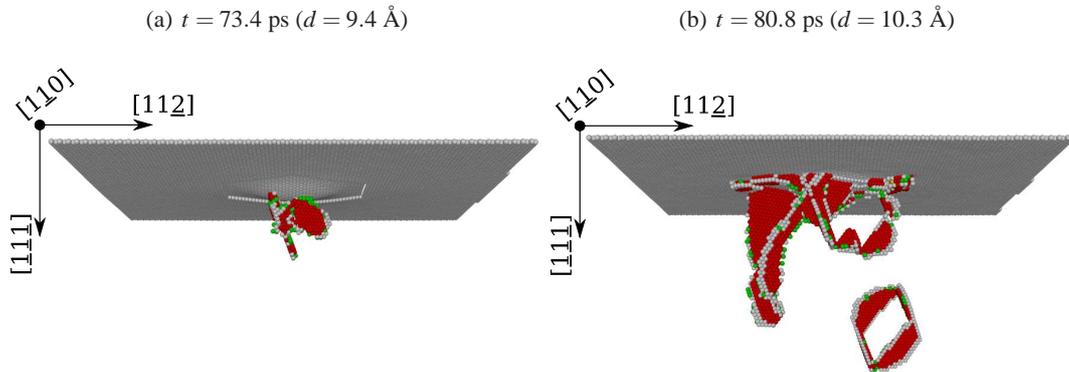


Abbildung 8.13: Plastizität für große Inseln mit $S = 20$. Die Plastizität setzt homogen ein (a) und wird dann von den Stufen festgehalten (b).

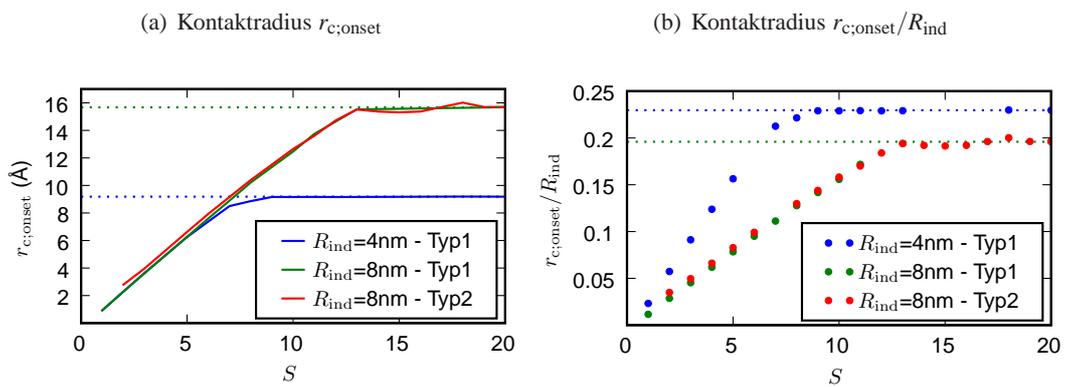


Abbildung 8.14: Kontaktradius $r_{c:onset}$ beim Einsetzen der Plastizität in Abhängigkeit von der Inselgröße S . Die gepunkteten horizontalen Linien stellen $r_{c:onset}$ für die ideale freie Oberfläche dar.

Stufen – beschrieben werden können. Inseln unterhalb einer kritischen Größe haben keinen Einfluss auf die Materialeigenschaften.

1. Sehr kleine Inseln aus Adatomen werden durch den Indenter eingedrückt und es ergibt sich eine ideale Oberfläche, deren Eigenschaften hinreichend bekannt sind. Die eingedrückte Insel wird in Form von Versetzungsschleifen vom Kontaktpunkt des Indenters wegtransportiert und beeinflusst daher die Eigenschaften des Substrats nicht mehr.
2. Mittlere Inseln aus Adatomen werden durch die Stufen an ihren Rändern charakterisiert. Große Inseln hingegen verhalten sich wie ideale Oberflächen.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Resultate finden sich auch in Ziegenhain & Urbassek (2009a).

Kapitel 9

Kann Plastizität reversibel sein?

A scientific theory (model) is accepted as a probable explanation if it successfully resists attempts to falsify it through experimentation

Thomas Bayes

9.1 Übersicht

Mittels atomistischer Simulation betrachten wir in diesem Kapitel die Indentation in einen Kupfer-Einkristall, der sowohl eine ideale als auch eine gestufte (111) Oberfläche hat. Beide Systeme zeigen einen Zwischenbereich reversibler Plastizität, der durch die Bildung von ausgedehnten Stapelfehlern charakterisiert ist, welche nach dem Herausziehen des Indenters vollständig ausheilen. Dieser Zwischenbereich kann genutzt werden, um die Rolle der reinen Erzeugung von Stapelfehlern und des Quergleitens in der plastischen Verformung zu klären. Seine Existenz zeigt, daß plastische Deformation auf der atomistischen Skala durch Materialtransport charakterisiert ist und nicht durch die Nukleation von Stapelfehlern. Schließlich geben wir ein Kriterium – basierend auf der Gesamtverschiebung aller Teilchen – zur Bestimmung, nach welcher Indentation die Erzeugung der Plastizität reversibel ist, an.

9.2 Einleitung

Die mechanischen Eigenschaften kristalliner Materialien allgemein, und von Metallen insbesondere, sind dominiert durch die Dynamik der Versetzungen, welche sich bei deutlich geringeren Verspannungen bewegen als die theoretische Festigkeit (Hull & Bacon, 1992). Versetzungen nahe der Oberfläche sind zum Beispiel wichtig für die Oberflächen-Morphologie, chemische Reaktionen und Kristallwachstum (de la Figuera et al., 2001). Im Experiment ist die Methode der Nanoindentation ein wichtiges Werkzeug zur Untersuchung nanomechanischer Eigenschaften und zur Entwicklung des Verständnisses der Plastizität (Fischer-Cripps, 2004, 2007). Sie hat insbesondere wichtige Informationen über die primären Defekte, die nahe der Oberfläche nukleiert wurden, geliefert (Göken & Kempf, 2001; Van Vliet et al., 2003; Zhu et al., 2004). Das letzte Jahrzehnt hat gezeigt, daß ein beträchtlicher Beitrag des Verständnisses des Einsetzens der Plastizität mittels atomistischer Simulationen gewonnen wurde (de la Figuera et al., 2001; Kelchner et al., 1998; Navarro et al., 2008; Zimmerman et al., 2001).

Mittels realistischer empirischer Potentiale (siehe Kapitel 3) (Daw & Baskes, 1984; Ogata et al.,

2002; Swygenhoven et al., 2004) ist es in den letzten Jahren möglich geworden, gute Übereinstimmung mit dem Experiment zu finden (Asenjo et al., 2006; Van Vliet et al., 2003; Zhu et al., 2004). Insbesondere wurde das Einsetzen der Plastizität unter der Indentation untersucht (de la Figuera et al., 2001; Kelchner et al., 1998; Navarro et al., 2008; Zimmerman et al., 2001). Die frühen Stadien der homogenen Nukleation von Versetzungen für ideale (111) Oberflächen (Kelchner et al., 1998; Van Vliet et al., 2003) und der Einfluss verschiedener Typen von Stufen auf die primären Gleitsysteme (Navarro et al., 2008; Zimmerman et al., 2001) wurden erfolgreich mit atomistischen Simulationen untersucht.

Reversible Plastizität Kürzlich wurde die Indentation in raue Oberflächen untersucht (Navarro et al., 2008). Hierbei wurde ein Zwischenbereich gefunden, der durch ein Paradoxon charakterisiert ist: Einerseits werden Defekte erzeugt, andererseits folgt die Kraft-Eindringtiefe-Kurve der Hertz'schen Theorie. Die Plastizität in diesem Zwischenbereich heilt sofort nach Herausziehen des Indenters wieder aus und ist insofern reversibel (Minor et al., 2006; Navarro et al., 2008; Robertson et al., 2008).

Das heißt also, daß obwohl in $F_{\text{ind}}(d)$ noch eine Hertz'sche Abhängigkeit von der Eindringtiefe d erkennbar ist, bereits Defekte erzeugt wurden. Andererseits kann auch ein Lasteinbruch in der Kraft F_{ind} auftreten, ohne daß bereits die irreversible Plastizität eingesetzt hat (Knap & Ortiz, 2003). Es wurde bereits konstatiert, daß der Zusammenhang zwischen $F_{\text{ind}}(d)$ und dem Einsetzen der Plastizität nicht eindeutig ist; es kann aus F_{ind} nicht eindeutig auf das Einsetzen der Plastizität geschlossen werden. Dies wurde sowohl experimentell (Minor et al., 2006), als auch durch (FEM-)Simulationen (Knap & Ortiz, 2003) untermauert.

Motivation Es stellt sich nun die Frage, welcher Mechanismus die primären Defekte unter dem Indenter stabil macht. Ist es möglich den Zwischenbereich in der $F_{\text{ind}}(d)$ -Kurve detaillierter anhand einer Oberfläche mit einer einzigen Stufe zu verstehen? Können wir mittels atomistischer Simulationen bestätigen, daß der Zusammenhang zwischen einsetzender Plastizität und $F_{\text{ind}}(d)$ keine klaren Rückschlüsse auf die Plastizität erlaubt?

In diesem Kapitel nutzen wir nun atomistische Simulationen der Nanoindentation in Kupfer mit einer idealen (111) Oberfläche und einer (111) Oberfläche mit Kink-Stufe, um diese Fragen zu beantworten. Wir werden zeigen, daß die reversible Plastizität sogar für eine ideale (111) Oberfläche existiert. Es wird sich herausstellen, daß das Quergleiten der verantwortliche Mechanismus für die Stabilität der Plastizität ist.

9.3 Methodologie

Indentation Wir verwenden hier die Methode der verschiebungskontrollierten Indentation mit einer effektiven Geschwindigkeit von $v_{\text{ind}} = 12.8$ m/s und einer Verschiebung von $\Delta_y = 0.256$ Å. Der Indenter hat hierbei einen Radius von $R_{\text{ind}} = 8$ nm. Die gesamte Simulationszeit beträgt 160 ps und alle zwei ps wird eine binäre Datei herausgeschrieben, die wiederum als Startkonfiguration für eine Relaxation verwendet wird. So wird die Information über die Reversibilität gewonnen.

Relaxationsphase Jede dieser Relaxationen läuft wie folgt ab: Der Indenter wird entfernt und das Substrat wird für 20 ps weiter simuliert. Irreversible Plastizität bezieht sich also immer auf diese Relaxationszeit von 20 ps und wird in diesem Sinne als stabil bezeichnet. Wir haben dabei in einer Reihe von Simulationen sichergestellt, daß durch die periodischen Randbedingungen kein künstlicher Druck ausgeübt wird, der die Relaxation begünstigen könnte.

System Es werden zwei verschiedene Kupfer-Einkristalle in (111) Orientierung verwendet: einer mit idealer (111) Oberfläche und ein weiterer mit (111) Oberfläche, der eine Kink-Stufe der Höhe einer Monolage in $[11\bar{2}]$ -Richtung (siehe Kapitel 8) hat. Beide Substrate haben eine kubische Geometrie mit einer Seitenlänge von etwa $l = 25$ nm und enthalten in etwa $1.3 \cdot 10^6$ Teilchen. Sie werden modelliert mit einem EAM-Potential – dem Cu-Mishin-Potential – denn hier ist insbesondere wichtig, daß die Stapelfehlerenergie gut reproduziert wird. Anfänglich sind die Substrate auf $p_{ij} = 0$ GPa relaxiert (siehe Abschnitt A.5).

9.4 Reversible Plastizität

In Abbildung 9.1(a) ist das Basis-Ergebnis einer Indentationsmessung – die Kraft-Eindringtiefe-Kurve $F_{\text{ind}}(d)$ – für die zwei verschiedenen Oberflächen dargestellt. Über die effektive Indentationsgeschwindigkeit $v_{\text{ind}} = 12.8$ m/s ist die Zeit direkt proportional zur Eindringtiefe d . Die zugehörige Konzentration der Stapelfehler x_{sf} ist in Abbildung 9.1(b) dargestellt. Die Zeiten, zu denen die irreversible Plastizität einsetzt, sind durch die vertikalen Linien gekennzeichnet.

Ideale Oberfläche Für die ideale (111) Oberfläche ist die Kraft-Eindringtiefe-Kurve wohlbekannt und zeigt das Hertz'sche elastische Verhalten bis hin zum Lasteinbruch bei etwa 70 ps. Abbildung 9.1(b) zeigt, daß der Lasteinbruch mit der Erzeugung von Stapelfehlern korreliert. Wir beobachten reversible Plastizität also auch für die ideale Oberfläche. Im Gegensatz zu den rauen Oberflächen (Navarro et al., 2008) ist der Zwischenbereich sehr eng und tritt bei Eindringtiefen auf, die im ersten Lasteinbruch liegen.

Stufe Die Oberfläche mit der Kink-Stufe hat einen kleinen Lasteinbruch bei etwa 41 ps. In Abbildung 9.1(b) ist zu erkennen, daß dieser kleine Lasteinbruch mit einer Erzeugung von Stapelfehlern korreliert. Wir beobachten für die Oberfläche mit einer Kink-Stufe einen Zwischenbereich ($t \approx 41 \dots 80$ ps), der trotz erzeugten Defekte noch wie im Hertz'schen Fall aussieht, und können somit die bereits vorhandenen Resultate der rauen Oberflächen (Navarro et al., 2008) ergänzen. Die reversible Plastizität kann bis hin zu 87 ps beobachtet werden. Im Gegensatz zur idealen Oberfläche wird hier der Beginn des Zwischenbereichs durch den kleinen Lasteinbruch bei 47 ps markiert. Es sei hier jedoch angemerkt, daß im Bereich von 46 ... 87 ps die Plastizität lediglich nahezu reversibel ist: Eine handvoll Atomen kehrt nicht zur Ausgangskonfiguration zurück. Diese werden als unbekannte Gitterstruktur detektiert. Es ist an dieser Stelle nicht ganz klar, ob es sich hierbei nicht sogar um ein Rauschen im Detektor der Defekte handelt (siehe Abschnitt 3.5.3). Betrachtet man die Differenz der Zeiten, zu denen die Plastizität irreversibel wird, so entspricht diese grob der Zeit, die notwendig ist, um den Indenter eine Monolage nach unten zu bewegen (16 ps).

Zusammenfassung In beiden Fällen tritt die reversible Plastizität auf. Dies lässt sich weder anhand der Kraft-Eindringtiefe-Kurven, noch anhand der Konzentration der Stapelfehler vorhersagen, die sich gut miteinander korrelieren lassen. Wir können die anfangs erwähnten Beobachtungen (Knap & Ortiz, 2003; Minor et al., 2006) also bestätigen.

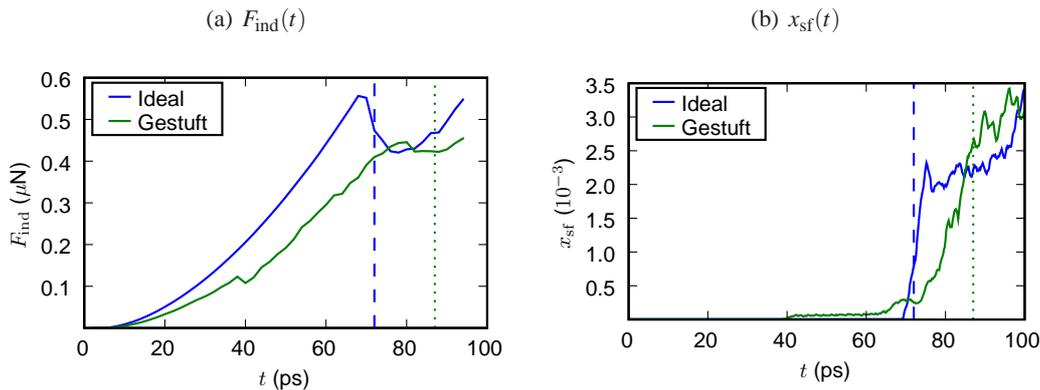


Abbildung 9.1: $F_{\text{ind}}(t)$ und $x_{\text{sf}}(t)$ mit Markierungen für reversible Plastizität. Die ideale (111) Oberfläche ist blau und die Oberfläche mit Kink-Stufe (111)[11 $\bar{2}$] ist grün dargestellt. Die senkrechten Linien markieren die Zeitpunkte, bis zu denen die Plastizität reversibel ist.

9.5 Blick auf die atomistische Plastizität

Wir fahren nun fort und analysieren die atomistischen Konfigurationen, um so den Mechanismus zu finden, der die Stabilität oder Instabilität der plastischen Deformation bedingt. Wie üblich werden nur diejenigen Teilchen angezeigt, die sich nicht in einer FCC-Struktur befinden. Die Stapelfehler (rot markierte Teilchen) sind, wie bereits diskutiert, von partiellen Versetzungen (grau markierte Teilchen) umgeben. Für die beiden Systeme werden nun jeweils der letzte reversible und der erste irreversible Zustand – in Abbildung 9.2 für die ideale Oberfläche und in Abbildung 9.3 für die gestufte Oberfläche – gezeigt.

Während die Nukleation der Defekte für die ideale Oberfläche homogen erfolgt, so erfolgt sie für die gestufte Oberfläche inhomogenen – wie in Kapitel 8 beschrieben. In beiden Fällen sind die primären Gleitsysteme $\{111\} \langle 110 \rangle$, und da der für uns interessante Bereich der reversiblen Plastizität deutlich nach dem Stadium der Nukleation endet, können wir die Nukleation hier vernachlässigen.

Für die ideale Oberfläche bringt der Vergleich zwischen dem letzten reversiblen Zustand in Abbildung 9.2(a) und dem ersten irreversiblen Zustand in Abbildung 9.2(b) zu Tage, daß das Gleitsystem mit der Richtung an der Oberfläche $[10\bar{1}]$ im letzten reversiblen Zustand umklappt in die Richtung $[1\bar{1}0]$; das heißt also, daß das Quergleiten eingesetzt hat. Dringt der Indenter noch tiefer in das Material ein, so bilden sich prismatische Versetzungsschleifen. Diese verbleiben im Substrat sogar nach der Relaxation.

Im Falle der stufigen Oberfläche sind die Beobachtungen ähnlich. In Abbildung 9.3(a) ist der letzte reversible Zustand und in Abbildung 9.3(c) der erste irreversible Zustand dargestellt. Die Oberfläche ist gekennzeichnet durch einen ausgeprägten Zwischenzustand im Bereich $t \approx 46 \dots 87$ ps. In Abbildung 9.3(b) ist ein repräsentativer Zustand dargestellt: Es wechselwirken verschiedene Gleitsysteme miteinander¹ und die Stufen halten die Stapelfehler an ihren Enden fest wie in Zimmerman et al. (2001) und Kapitel 8 beschrieben. Dennoch hat kein Quergleiten eingesetzt und die Plastizität ist reversibel.

¹Sobald die Gleitsysteme wechselwirken, ist die Defektbildung nur noch bis auf eine handvoll Teilchen reversibel. Es ist interessant, dies im Detail zu untersuchen.

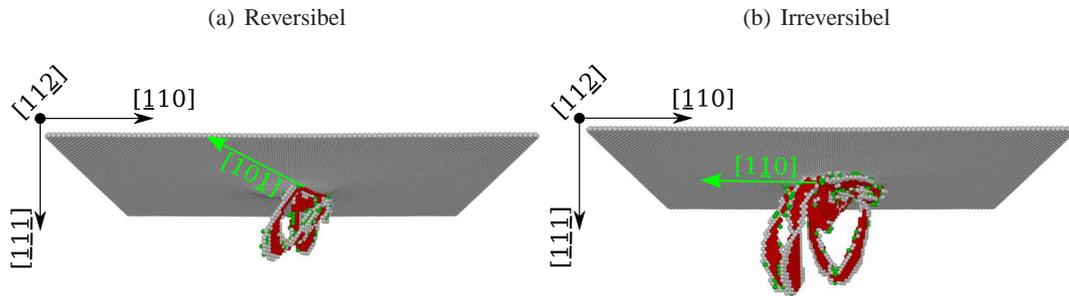


Abbildung 9.2: Zustände reversibler ($t = 72 \text{ ps} - d = 9.216 \text{ \AA}$) und irreversibler Plastizität ($t = 74 \text{ ps} - d = 9.427 \text{ \AA}$) für die ideale (111) Oberfläche.

In den reversiblen Zuständen (a) besteht die Plastizität aus reinen Stapelfehlern umgeben, von partiellen Versetzungen. Beim ersten irreversiblen Zustand hat das Quergleiten (b) eingesetzt. Der Pfeil kennzeichnet das Quergleiten.

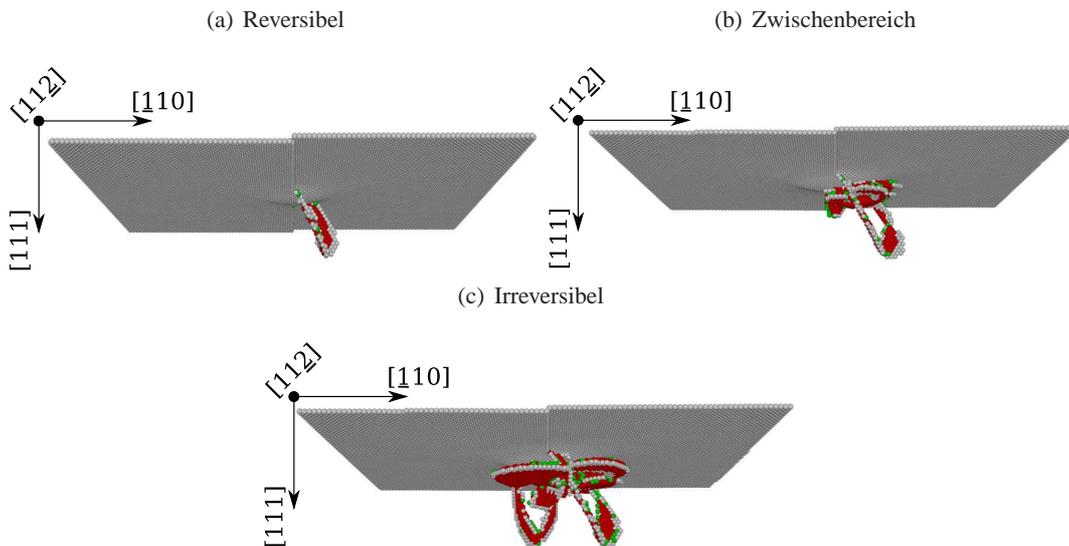


Abbildung 9.3: Zustände reversibler ($t = 46 \text{ ps} - d = 5.88 \text{ \AA}$) und irreversibler Plastizität ($t = 80 \text{ ps} - d = 10.24 \text{ \AA}$) für die (111) Oberfläche mit $[11\bar{2}]$ Kink-Stufe .

In den reversiblen Zuständen (a) besteht die Plastizität aus reinen Stapelfehlern, umgeben von partiellen Versetzungen. Im Zwischenbereich ($t = 78 \text{ ps} - d = 9.98 \text{ \AA}$) (b) besteht die Plastizität im Wesentlichen aus verschiedenen, miteinander wechselwirkenden Gleitsystemen ohne deutliches Quergleiten. Mit Einsetzen des Quergleitens (c) ist die Plastizität irreversibel.

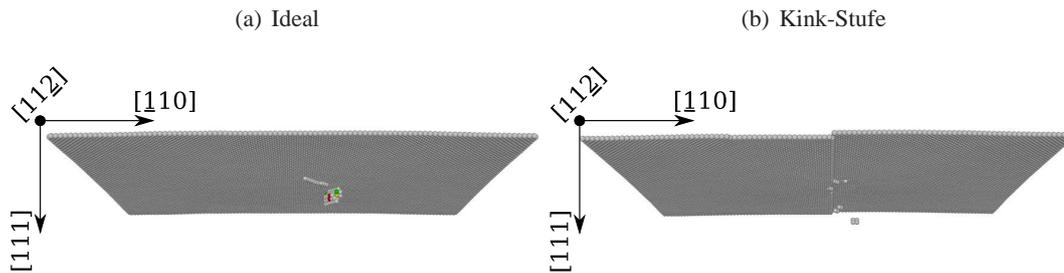


Abbildung 9.4: Relaxierter Endzustand im irreversiblen Fall.

Für die ideale (111) Oberfläche (zum Zustand Abbildung 9.2(b)) bleibt ein amorpher Rest der Plastizität zurück und für die (111) Oberfläche mit $[11\bar{2}]$ Kink-Stufe verbleiben im Zwischenbereich (siehe Abbildung 9.3(b)) nur eine handvoll Teilchen zurück.

Quergleiten Wir schließen aus den Beobachtungen an beiden Systemen, daß das Auftreten von Quergleiten der Mechanismus ist, der das Ende der reversiblen Plastizität markiert. Dies erscheint plausibel, weil Quergleiten Materialtransport involviert (Gottstein, 1998). Weiter halten wir fest, daß reine ebene Stapelfehler unter dem Indenter ausheilen können, solange kein Quergleiten eingesetzt hat. Dies ist insofern nicht-trivial, als daß die Stapelfehlerenergie (für einen unendlich ausgedehnten, idealen Kristall) suggeriert, daß Stapelfehler eine beachtliche Energiebarriere für Entstehung und Zerfall haben. Die instabile Stapelfehlerenergie² mit $\gamma_u = 174.4 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ und die stabile Stapelfehlerenergie mit $\gamma_s = 43.3 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ beschreiben diese Barriere. Es ist also der Materialtransport, der die initiale reversible Plastizität irreversibel macht und somit die plastische Verformung stabilisiert. Dies ist insofern plausibel, als daß das Material aus dem Spannungsfeld unter dem Indenter wegtransportiert wird und in diesem Sinne unabhängig von der aufgebrachten Last wird.

Versetzungsreaktionen und Quergleiten wurden bereits als Ursachen für diese Problematik vermutet (Navarro et al., 2008), jedoch nicht explizit als verantwortlicher Mechanismus identifiziert. Es lässt sich also insgesamt schließen, daß reine Stapelfehler auf der atomistischen Skala noch keine stabile plastische Verformung bedingen müssen. Vielmehr ist der Materialtransport dafür verantwortlich, daß Plastizität – im kontinuumstheoretischen Sinne – entsteht.

Relaxierte Endzustände In Abbildung 9.4 sind exemplarisch zwei relaxierte Endzustände dargestellt. In Abbildung 9.4(a) ist der erste irreversible relaxierte Zustand (passend zu Abbildung 9.2(a)) dargestellt. Deutlich zu sehen ist, daß ein amorpher Rest unbekannter Gitterstruktur im Kristall verbleibt. Im Gegensatz dazu ist in Abbildung 9.4(b) ein relaxierter Zustand für die Oberfläche mit der Stufe dargestellt. Diese wurde jedoch aus dem Zwischenbereich – passend zu Abbildung 9.3(b) – gewählt. Weil im Gegensatz zum irreversiblen Zustand in Abbildung 9.4(a) nun eine handvoll Teilchen in unbekannter Struktur verbleibt, bezeichnen wir diesen Zustand ebenfalls als reversibel. Nachdem die kritische Zeit für die Oberfläche mit Stufe ($t = 87$ ps) überschritten ist, sind die Endzustände von ähnlicher Gestalt wie in Abbildung 9.4(a) und haben insbesondere eine deutlich größere Zahl von Teilchen, die in einer amorphen Struktur verbleiben.

²Für Kupfer mit dem Cu-Mishin-Potential.

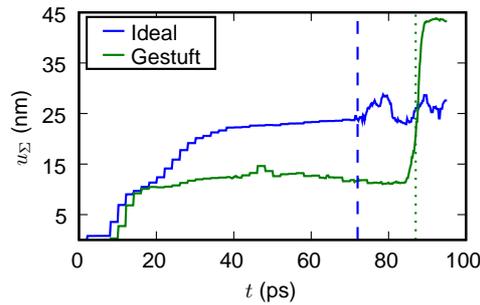


Abbildung 9.5: Gesamtverschiebung $u_\Sigma(t)$ mit Markierungen für reversible Plastizität. Die ideale (111) Oberfläche ist blau und die Oberfläche mit Kink-Stufe (111)[112] ist grün dargestellt. Die senkrechten Linien markieren die Zeitpunkte, bis zu denen die Plastizität reversibel ist.

9.6 Kriterium zur Bestimmung der reversiblen Plastizität

Schließlich geben wir ein Kriterium zur Bestimmung vom Ende des Zwischenbereichs der instabilen Plastizität an. Es basiert auf der Beobachtung, daß der Materialtransport verantwortlich für die irreversible Plastizität ist. Ein einfaches Maß für die gesamte Verschiebung von allen Teilchen ist durch die Gesamtverschiebung u_Σ gegeben:

$$u_\Sigma(t) := \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{x}_i(t) - \vec{X}_i| \quad (9.1)$$

wobei \vec{X}_i die Anfangsposition und $\vec{x}_i(t)$ die momentane Position des Teilchens i ist.

In Abbildung 9.5 ist die Gesamtverschiebung u_Σ für die beiden Systeme dargestellt. Im linear elastischen Bereich wächst die Gesamtverschiebung u_Σ bis sie ein Plateau erreicht. Die Zeitpunkte der irreversiblen Plastizität sind wieder durch die vertikalen Linien gekennzeichnet. Offensichtlich gibt es eine signifikante Änderung in der Gesamtverschiebung u_Σ , sobald die Plastizität irreversibel wird. Wir bemerken weiter, daß es für die Oberfläche mit Kink-Stufe beim Zeitpunkt des kleinen Lasteinbruchs in F_{ind} ($t = 47$ ps; siehe Abbildung 9.1(a)) eine kleine Erhöhung in der Gesamtverschiebung gibt.

9.7 Diskussion der Resultate

Wir können also nun einen Zeitplan der plastischen Deformation unter dem Indenter formulieren. Unter der Last des Indenters wird zunächst Energie in die elastische Verformung des Substrats übertragen, bis es bei der kritischen Eindringtiefe einen Lasteinbruch in der Kraft gibt. Die Energie geht nun auch in die Umordnung der Gitterstruktur: Lawinenartig werden Stapelfehler erzeugt. Diese Stapelfehler sind jedoch zunächst in sich noch nicht stabil und können wieder ausheilen. Schließlich setzt das Quergleiten ein und Energie kann durch den Materialtransport vom Indenter weg transportiert werden.

9.8 Zusammenfassung

Wir haben einen Zwischenbereich reversibler Plastizität sowohl für eine ideale (111) Oberfläche, als auch für eine (111) Oberfläche mit Kink-Stufe identifiziert. In diesem Regime werden lediglich planare Stapelfehler nukleiert, ohne daß Materialtransport einsetzt. Die primären aktivierten Gleitsysteme sind nicht stabil. Sobald Quergleiten einsetzt, wird die Schädigung irreversibel.

Unsere Beobachtungen betonen, daß die Definition der Plastizität auf der atomistischen Skala nicht-trivial ist. Während einige Autoren das Einsetzen der (irreversiblen) Plastizität durch den Lasteinbruch in der Kraft-Eindringtiefe-Kurve definieren (Durst et al., 2006; Lorenz et al., 2003), zeigen wir, daß an diesem Punkt die Schädigung durch die Indentation immer noch ausheilen kann. Wir heben hervor, daß der Begriff des Materialtransports wesentlich für die Identifizierung der Plastizität ist. Ein einfaches, defektbasiertes Kriterium ist nicht ausreichend, um die plastische Deformation im kontinuumstheoretischen Sinne zu beschreiben; daher haben wir ein einfach zu implementierendes Kriterium angegeben, nämlich die Gesamtverschiebung, um das Einsetzen der Plastizität zu bestimmen.

Die in diesem Kapitel präsentierten Resultate finden sich auch in Ziegenhain & Urbassek (2009b).

Kapitel 10

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist Simulation von Nanoindentation untersucht worden. Ein breites Fundament für das Verständnis der Resultate, die im Folgenden zusammengefasst sind, ist in den Kapiteln zwei bis vier gelegt.

Kristalline Anisotropie Der Einfluss der kristallinen Anisotropie auf die elastische Deformation und das Einsetzen der Plastizität in FCC-Kristallen ist in Kapitel 5 für die freien Oberflächen (100), (110) und (111) anhand von Aluminium und Kupfer untersucht worden. Es hat sich gezeigt, daß Hertz auch auf atomarer Ebene für Kristalle im linear elastischen Bereich mit einem richtungsabhängigen reduzierten Youngsmodul gilt, das aus den elastischen Konstanten des Potentials bestimmt werden kann. Im plastischen Bereich lässt der Einfluss der Orientierung der freien Oberfläche nach und die Härte ist unabhängig von ihr. Damit ist eine Bestimmung des reduzierten Youngsmoduls aus der Kraft-Eindringtiefe-Kurve mittels der Hertz'schen Approximation zulässig.

Potentiale In Kapitel 6 ist gezeigt worden, daß auch Paarpotentiale geeignet sind, um gewisse Aspekte der Nanoindentation zu beschreiben. So können trotz massiver Abweichungen in der stabilen Stapelfehlerenergie mit Paarpotentialen qualitativ der elastische Hertz'sche Bereich, die kritische Eindringtiefe und die zugehörige kritische Spannung, die Größenordnung der Härte und sogar die primäre Plastizität richtig reproduziert werden. Allerdings erzeugen Paarpotentiale bei fortgeschrittener Plastifizierung zu große Stapelfehler, die zu einem *Work-Hardening* führen. In 8.4.1 ist jedoch einschränkend aufgeführt, daß strukturierte Oberflächen nicht mit Paarpotentialen zu beschreiben sind. Damit sind Paarpotentiale insgesamt für die Verwendung in parametrischen Studien durchaus zulässig.

Elastische Steifigkeit Eine solche parametrische Studie ist in Kapitel 7 an der elastischen Steifigkeit mit einem Morse-Potential für Pseudo-Kupfer durchgeführt worden. Es wurde gezeigt, daß die kristalline Härte und der Lasteinbruch bei Erreichen der kritischen Eindringtiefe mit der elastischen Steifigkeit skaliert, während die kritische Eindringtiefe selbst unabhängig von der elastischen Steifigkeit ist. Dies ist mit der Proportionalität der instabilen Stapelfehlerenergie zur elastischen Steifigkeit erklärt worden. Insbesondere ist die Proportionalität der Härte zur theoretischen Festigkeit bestätigt worden.

Oberflächenstruktur Die Oberflächenstruktur ist in Kapitel 8 anhand von Stufen und Inseln aus Adatomen untersucht worden. Dort ist gezeigt worden, daß unterhalb einer gewissen Strukturgröße

die Ergebnisse der Indentation unabhängig von den Inseln werden, weil die Inseln in den Kristall eingedrückt und in Form prismatischer Schleifen abtransportiert werden. Die Plastizität größerer Inseln kann anhand von deren Rändern beschrieben werden.

Reversible Plastizität Schließlich ist in Kapitel 9 das Phänomen der reversiblen Plastizität für (111) Oberflächen entdeckt worden, bei dem zwar Stapelfehler erzeugt werden, jedoch kein Materialtransport stattfindet. Erst nach dem Einsetzen des Materialtransports wird die plastische Deformation irreversibel und entspricht der Definition der plastischen Deformation aus der Kontinuumstheorie. Ein Kriterium basierend auf der unstetigen Änderung der Gesamtverschiebung der Teilchen beim Materialtransport ist angegeben worden, um die reversible Plastizität zu erkennen. Eine wesentliche Folgerung ist, daß aus dem Lasteinbruch in der Kraft-Eindringtiefe-Kurve allein kein Rückschluss auf die Plastizität möglich ist.

Anhang A

Molekulardynamik

A.1 Übersicht

In diesem Kapitel ist die Methode der Molekulardynamik skizziert. Ausgehend von den klassischen Algorithmen der Molekulardynamik werden im ersten Abschnitt die physikalischen und numerischen Grenzen der Methode diskutiert. Der zweite Abschnitt ist dann der Parallelisierung gewidmet. Es wird der verwendete mit anderen möglichen Algorithmen verglichen und dessen Performance angegeben. Im dritten Abschnitt werden die verwendeten Detektoren beschrieben und im letzten Abschnitt schließlich wird kurz auf die Relaxation der Substrate eingegangen.

A.2 Molekulardynamik

Literatur Die Methode der Molekulardynamik ist gut etabliert (Alder & Wainwright, 1957) und es gibt eine ganze Reihe sehr guter Lehrbücher, die sich ausgiebig mit den Algorithmen beschäftigen (Allen & Tildesley, 2002; Frenkel & Smit, 1996; Heermann, 1990). Da selbst eine einführende Vorstellung der üblicherweise verwendeten algorithmischen Kniffe¹ den Rahmen dieser Arbeit bei Weitem überschreiten würde, verzichten wir gänzlich auf deren Beschreibung und verweisen auf die Lehrbücher einerseits und den Quelltext unseres Programms andererseits.

Da jedoch die Methoden der parallelisierten Molekulardynamik noch relativ neu sind und es nur wenige Textbücher darüber gibt, wird hier der Fokus auf diese Methode gesetzt².

Klassische Mechanik Die physikalische Basis der Molekulardynamik ist die Newton'sche, klassische Mechanik. Dabei werden die Newton'schen Bewegungsgleichungen aller Teilchen im System numerisch gelöst. Sind die Positionen \vec{x}_i , die Geschwindigkeiten \vec{v}_i , die Kräfte \vec{F}_i und die Massen m_i von jedem Teilchen $i \in [1, N]$ im System bekannt, so lassen sich die Bewegungsgleichungen bei Vorgabe eines Anfangswertes eindeutig lösen. Die Kräfte berechnen sich dabei aus einem interatomaren Wechselwirkungspotential Φ vermöge

$$\vec{F}_i = m_i \ddot{\vec{x}}_i = -\nabla \Phi(\vec{x}_i; \Gamma) \quad (\text{A.1})$$

¹Wir merken hier kurz an, daß die Ausnutzung der Lokalität der Wechselwirkungen bei der Simulation durch *Linked-Cell* Methoden (Hockney et al., 1974) selbstverständlich ist. Die Potentiale werden in tabellarischer Form verwendet. Dies steigert einerseits die Flexibilität und andererseits die Geschwindigkeit der Integrationsroutine (Wolff & Rudd, 1999).

²Der Vollständigkeit halber sei jedoch erwähnt, daß einige allgemeine Hinweise zum Thema Parallelisierung atomistischer Simulationen in Bauke & Mertens (2006); Griebel et al. (2004) gefunden werden können.

Dabei ist Γ die Konfiguration im Phasenraum, die ausgeschrieben lautet:

$$\Gamma(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N; \vec{x}_{1;0}, \dots, \vec{x}_{N;0}, \vec{v}_{1;0}, \dots, \vec{v}_{N;0}) \quad (\text{A.2})$$

Dabei sind $\vec{x}_{i;0}$ und $\vec{v}_{i;0}$ die Anfangswerte. Die Parameter der Newton'schen Bewegungsgleichungen sind dabei der Anfangswert im Phasenraum Γ_0 , das Potential $V(\vec{x}; \Gamma)$ und die Temperatur T . Die Lösung dieser Gleichungen erfolgt durch den Velocity-Verlet-Algorithmus.

Velocity-Verlet-Algorithmus Die Wahl fällt oftmals auf den Velocity-Verlet-Algorithmus (Verlet, 1967), weil er bei vertretbarem Rechenaufwand – im Vergleich zu Verfahren höherer Ordnung (Frenkel & Smit, 1996) – eine gute Erhaltung der Ergodizität und damit auch eine gute Langzeit-Energieerhaltung bietet (Thijssen, 2000). Die Gleichungen des Velocity-Verlet-Algorithmus lassen sich so umschreiben, daß sie die Form einer Taylorentwicklung der Newton'schen Bewegungsgleichungen in den Teilchenpositionen haben (Swope et al., 1982):

$$\vec{x}_i(t + dt) = \vec{x}_i(t) + \vec{v}_i(t)dt + \frac{1}{2m}dt^2\vec{F}_i(t) \quad (\text{A.3})$$

$$\vec{v}_i(t + dt) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2m}dt \left(\vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t + dt) \right) \quad (\text{A.4})$$

Die Genauigkeit des Algorithmus ist dabei von der Ordnung $\mathcal{O}(dt^2)$. Dies ist nun ein Differenzialgleichungssystem erster Ordnung, das sequenziell in einem gewissen Zeitintervall gelöst werden kann. Die Anfangswerte der Differenzialgleichungen ergeben sich dabei aus der Startkonfiguration im Phasenraum Γ_0 . Deren Wahl ist dabei nicht ganz unkritisch. Denn einerseits sollen für eine gegebene Startkonfiguration die Resultate unabhängig von den Startwerten sein, andererseits jedoch geben diese eine Nichtgleichgewichts-Konfiguration vor. Andererseits ist nicht klar, ob die vorgegebene Startkonfiguration einen Zustand minimaler Energie darstellt. In der Regel lässt man daher nach der Präparation der Startkonfiguration das System eine Weile relaxieren (siehe Abschnitt A.5).

Zeitschritt Um eine möglichst hohe numerische Genauigkeit der Lösung von Gleichung (A.1) zu erreichen, muss dt möglichst klein sein. Dies schränkt aufgrund der endlichen zur Verfügung stehenden Rechenzeit die maximale Simulationszeit nach oben ein. In unseren Systemen ist in der Regel $dt = 2$ fs fest gewählt. In einem homogenen System, das sich in einem niederenergetischen dynamischen Prozess befindet, bringt die adaptive Wahl des Zeitschritts keinen numerischen Vorteil. Dennoch lautet das Kriterium für die Wahl des Zeitschritts genau so, wie für die Wahl des adaptiven Zeitschritts. Er ist nach oben beschränkt durch die Forderung, daß die maximale Verschiebung eines Teilchens in einem Zeitschritt klein ist gegen die Längenskala des Potentials, denn nur so wird die Bewegung hinreichend genau abgetastet. Es lautet:

$$\max_{i \in [1, N]} |v_i| dt \ll a \quad (\text{A.5})$$

NVE-Ensemble In unseren Simulationen verwenden wir durchgängig das NVE-Ensemble. Da unsere Startkonfiguration eine Temperatur von $T = 0$ K hat und weiter die Temperaturerhöhung im Laufe einer Simulation hinreichend klein bleibt³, ist eine Kontrolle der Temperatur nicht notwendig. Weil

³Innerhalb einer Indentation mit einer für unsere Messungen großen Geschwindigkeit von $v_{\text{ind}} = 100$ m/s erhöht sich die Temperatur des Systems nur auf $T \approx 20$ K.

unser System hinreichend groß ist, und wir auch mit den Randbedingungen keinerlei Probleme haben, (siehe Abschnitt 3.6), brauchen wir auch den Druck nicht zu kontrollieren. Dies ist insofern der Beobachtung der reinen Defektdynamik dienlich, als daß sowohl ein Barostat als auch ein Thermostat direkt in die Dynamik der einzelnen Teilchen eingreifen und so zu mannigfaltigen Problemen führen kann, denn die Nukleation von Kristalldefekten ist ein Nicht-Gleichgewichtsprozess und dadurch anfällig gegen kleine Störungen (Frenkel & Smit, 1996; Hartmaier, 2006).

A.2.1 Grenzen der Molekulardynamik

Solange die Energien klein sind, ist die interatomare Wechselwirkung gut durch die elektrische Wechselwirkung der Elektronenhüllen beschrieben. Weiter sollen auch die Geschwindigkeiten der Teilchen hinreichend klein sein, sodass relativistische Korrekturen keine Rolle spielen. Beides beinhaltet implizit auch, daß sich die Teilchen während ihrer Wechselwirkung nicht zu nahe kommen dürfen. Schließlich darf die Dichte ebenfalls nicht so hoch sein, daß die Wechselwirkung im System nicht mehr durch die elektrische Wechselwirkung der Elektronenhüllen beschrieben werden kann.

Die Quantenmechanik ist in der Molekulardynamik nicht direkt enthalten. Allgemein lassen sich die Auswirkungen der Nichtbeachtung nur sehr schwer abschätzen. Abhängig von der Elektronenkonfiguration des jeweiligen Materials können sowohl quantitative als auch qualitative Abweichungen auftreten. Die Annahme der Molekulardynamik ist, daß die Atome nur über ihre Elektronenhüllen wechselwirken. Die Form der Elektronenhülle ist dabei idealerweise sphärisch und insbesondere nicht abhängig von ihrer Umgebung. Die Modellierung der interatomaren Wechselwirkungen geschieht dann durch die empirischen Potentiale. Letztere können jedoch implizit quantenmechanische Eigenschaften abbilden.

Niedrige Temperaturen Unsere Startkonfigurationen haben keine kinetische Energie und damit eine Temperatur von $T = 0$ K. In der Realität wird sich bei sehr niedrigen Temperaturen eine Nullpunktschwingung einstellen. Diese Schwingung wird hier jedoch nicht reproduziert. Eine künstliche Modellierung dieser Schwingung ist möglich, denn die Temperatur der Molekulardynamik-Simulation ist nicht die reale Temperatur. Der Vollständigkeit halber ist im Folgenden das Verfahren angegeben.

In Wang et al. (1990) wurde gezeigt, daß die Temperatur in der Molekulardynamik T_{MD} reskaliert werden muss, um die Nullpunktschwingung als kinetische Energie mitzsimulieren. Dazu wird mit einem harmonischen Oszillator approximiert und für die kinetische Energie gefordert, daß

$$E_{\text{MD}} = k_{\text{B}} T_{\text{MD}} \quad (\text{A.6})$$

Dabei ist die Energie über die Bose-Statistik gegeben. Es lässt sich dann zeigen, daß

$$k_{\text{B}} T_{\text{MD}} = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar \omega / k_{\text{B}} T} - 1} \right) \quad (\text{A.7})$$

und es gilt allgemein in harmonischer Approximation für die reskalierte Temperatur:

$$T_{\text{MD}} = \frac{1}{k_{\text{B}}} \int_{\omega_0}^{\omega_1} d\omega Z(\omega) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar \omega / k_{\text{B}} T} - 1} \right) \hbar \omega \quad (\text{A.8})$$

wobei $Z(\omega)$ die Zustandsdichte der Phononen im System ist. Mit der Debye-Temperatur T_{D} lässt sich dies dann approximieren zu:

$$T_{\text{MD}} = \frac{3}{8} T_{\text{D}} \quad (\text{A.9})$$

Dann ist zum Beispiel für Kupfer die im Sinne der Quantenmechanik wahre Nullpunkt-Temperatur bei $T_{\text{MD}} \approx 128$ K und für Aluminium bei $T_{\text{MD}} \approx 160$ K.

Deformationspfad Für unsere Systeme ist die Nukleation der Stapelfehler von großer Bedeutung. Bei diesen Prozessen spielt der Deformationspfad eine entscheidende Rolle. Wir haben zwar gezeigt, daß sogar sehr einfache Paarpotentiale in der Lage sind die homogene Nukleation von Versetzungen unter einer idealen Oberfläche zu modellieren (siehe Kapitel 6). Betrachtet man jedoch den Deformationspfad detaillierter, so tritt der Einfluss der Quantenmechanik in Erscheinung. So wurde für Aluminium gezeigt, daß der Deformationspfad zur Erzeugung eines Stapelfehlers sich von dem des Kupfers unterscheidet (Ogata et al., 2002).

Die Ursache findet sich in der verschiedenen Elektronenkonfiguration: Für Aluminium ist die Elektronenkonfiguration $3s^2 3p^1$ keulenförmig. Dieser Effekt zeigt sich auch durch Polarisierung aufgrund der Teilchen in der Umgebung. Dadurch ist die Energiehyperfläche einer freien Oberfläche abhängig von den sich verschiebenden Teilchen. Bei der Erzeugung eines Stapelfehlers verschieben sich Teilchen in einer (111) Oberfläche. Dieser Deformationspfad wird jedoch nicht bestimmt durch die geometrisch kürzeste Verbindung zwischen der FCC- und der HCP-Gleichgewichtslage, sondern durch die energetisch günstigste Verbindung. Dies erklärt, warum der Deformationspfad des Aluminiums sich von dem des Kupfers unterscheidet, denn für Kupfer ist die Elektronenkonfiguration $3d^{10} 4s^1$. Das heißt, die Elektronenhülle ist sphärisch und der Deformationspfad ist mit der geometrisch kürzesten Verbindung in Übereinstimmung (Ogata et al., 2002). In diesem Sinne ist Kupfer also ein Material, das mittels Molekulardynamik in guter Übereinstimmung mit der Quantenmechanik simuliert werden kann (Mishin et al., 2001; Ogata et al., 2002).

Kurzum lassen sich mittels Molekulardynamik diejenigen Materialien in guter Übereinstimmung mit der Realität simulieren, deren äußerste Elektronen sich möglichst in abgeschlossenen *s*-Schalen befinden.

Numerische Grenzen Die physikalischen und numerischen Grenzen lassen sich nicht immer streng voneinander trennen. Denn ist die Wechselwirkung der Teilchen zu langreichweitig, so führt dies zu einer drastischen Erhöhung der Rechenzeit. Bereits die Behandlung von ionischer Wechselwirkung führt zu einer Erhöhung der Rechenzeit. Damit eine gute Zerlegung des Problems möglich ist, darf die Wechselwirkung nicht zu langreichweitig sein. Die Lokalität der Wechselwirkung wird algorithmisch zum Beispiel in Abschneideradius R_{cut} und den *Linked-Cells* ausgenutzt. Weiter dürfen gleichzeitig nicht zu viele Körper in Kontakt sein.

Eine zusätzliche Einschränkung ergibt sich durch die Wahl des Zeitschritts. Ist dieser einmal gewählt, so folgt daraus, daß die Normalmoden nur bis hin zu einer gewissen Frequenz enthalten sind. Für den bei uns üblichen Zeitschritt ergibt sich mit dt^{-1} eine obere Schranke etwa im THz Bereich. Durch die Rechenzeit ergibt sich eine obere Grenze der Gesamtsimulationszeit von etwa 100 ns.

Die räumlichen Grenzen sind im Wesentlichen durch die verfügbare Rechenleistung begrenzt. In unseren Simulationen verwenden wir bis zu 10^7 Teilchen und sind damit im nm Bereich. Besonders große Simulation können zurzeit in etwa 10^9 Teilchen simulieren (Abraham et al., 2002b).

Auch die Genauigkeit der Zahlendarstellung spielt durchaus eine Rolle. Die endliche Rechengenauigkeit führt dazu, daß Zahlen wahllos am Ende abgeschnitten werden. Die Rechengenauigkeit wirkt sich also wie eine Zufallskraft aus und entspricht damit einer Temperaturerhöhung. Diese Temperaturerhöhung ist jedoch im Rahmen der heute verwendeten Rechengenauigkeiten⁴ vernachlässigbar. Wir halten fest, daß selbst 64 Bit Genauigkeit für unsere Zwecke vollends ausreichend ist und die

⁴Die Größenordnung der numerischen Ungenauigkeit kann explizit angegeben werden: Nach IEEE 754 hat ein *double*-Typ (64 Bit) eine Genauigkeit von mindestens 15 Stellen. Je nach Verhältnis der miteinander verknüpften Fließkommazahlen kann die Genauigkeit auch besser sein.

relative Temperaturerhöhung sich nur in einer Größenordnung von 10^{-15} äußert.

A.2.2 Zusammenfassung

Wir lösen die klassischen Newton'schen Bewegungsgleichungen numerisch für etwa 10^7 Teilchen mittels der Molekulardynamik. Die quantenmechanischen Einflüsse für Kupfer werden durch das empirische Potential gut reproduziert. Für Aluminium hingegen ergeben sich im Detail Abweichungen im Deformationspfad zur Erzeugung der Stapelfehler, die jedoch für unsere Studien nicht von Bedeutung sind. Die verfügbare Rechengenauigkeit ist ausreichend hoch gegenüber der Ordnung des verwendeten Algorithmus.

A.3 Parallelisierte Simulationen

A.3.1 Übersicht

In diesem Abschnitt beschreiben wir den verwendeten Algorithmus zur Integration der Newton'schen Bewegungsgleichungen. Wir geben einen Überblick über verschiedene Methoden der Parallelisierung in Ort und Zeit. Abgeschlossen wird das Kapitel durch eine explizite Betrachtung der Performance des LAMMPS-Codes.

Allgemein kann ein Algorithmus immer zerlegt werden in einen parallelisierbaren und einen nicht-parallelisierbaren Anteil. Prinzipiell wird die Parallelisierbarkeit begrenzt durch den Kommunikationsaufwand. Dies wird in Ahmdahls Gesetz (Amdahl, 1967) beschrieben. Lange Zeit galt es daher als unwirtschaftlich, parallel zu programmieren (Bauke & Mertens, 2006). Erst knapp 20 Jahre nach Ahmdahl wurde die Idee der Parallelisierung vor dem Hintergrund der Hardware-Entwicklung wieder aufgegriffen (Gustafson, 1988). Nicht zuletzt aufgrund der Überlegungen von Ahmdahl wird der Ansatz der Parallelisierung in der Regel nicht verwendet, um ein Problem schneller zu lösen, sondern um ein *größeres* Problem zu lösen. Um einen Geschwindigkeitsvorteil aus der Parallelisierung zu ziehen ist es notwendig, daß der Kommunikationsaufwand möglichst gering ist. Dazu muss das zu lösende Problem gut skalieren. Dies impliziert Einschränkungen für die Physik, die wir im Folgenden betrachten.

So vielfältig die zu lösenden Probleme sind, so vielfältig sind auch die Ansätze der Parallelisierung. Insbesondere wird der Algorithmus immer vom betrachteten System abhängig sein. Weiter schränkt die Hardware (insbesondere natürlich das Kommunikationsmedium zwischen den autarken Rechenkernen), die Wahl des Algorithmus, und damit des physikalischen Systems, ein.

Wechselwirkung Die Art der Wechselwirkung bedingt, welche Zerlegung des Systems sinnvoll ist. Besitzt die Wechselwirkung gewisse Symmetrien – zum Beispiel: *ACTIO EST REACTIO*⁵ –, so können diese ausgenutzt werden. Auch die räumliche Anordnung und die Dichte des Systems spielen neben der Reichweite der Wechselwirkung eine Rolle⁶.

Lastverteilung Für eine optimale Auslastung der Rechner ist eine gute Verteilung der Rechenlast unabdingbar; zu vermeiden ist möglichst eine Situation, in der einzelne Rechner weniger zu tun haben als andere. Um die Lastverteilung zu optimieren ist es für homogene Systeme, die sich auch mit der

⁵Aktion ist Reaktion.

⁶Im Falle von langreichweitigen Wechselwirkungen, die nicht schnell genug gegen Null gehen, wie zum Beispiel die Gravitation, kommen Baumalgorithmen zum Einsatz (Springel, 2005).



Zeit nicht stark ändern, ausreichend, eine feste Verteilung der Teilchen auf die Prozessoren zu wählen (Hendrickson & Plimpton, 1995; Plimpton, 1995). Zu jeder in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messung ist die Lastverteilung anhand der Last pro Prozessor und der CPU-Zeit überprüft worden.

A.3.2 Zeitliche Parallelisierung

Obwohl in der vorliegenden Arbeit keine zeitliche Parallelisierung verwendet wird, geben wir hier dennoch der Vollständigkeit halber einen kurzen Überblick über die Methoden der zeitlichen Parallelisierung, denn Simulationen über lange Zeiträume sind auch für plastische Verformungen von Bedeutung. So findet zum Beispiel das Kristallwachstum auf Zeitskalen von einigen ms statt. Aber auch für die Reaktionen von Versetzungen unter Einfluss der Temperatur sind Langzeit-Simulationen notwendig.

Betrachtet man ein System, das sich in einem metastabilen Zustand befindet, so wird es in der Regel eine sehr lange Zeit dauern, bis es diesen verlässt. Oft ist dennoch nur der Endzustand von Interesse. Das Problem ist jedoch, daß die atomistischen Vibrationen auf der Zeitskala von einigen fs relevant sind, um das Langzeitverhalten des Systems zu erklären. Die Problemstellung ist also, auf einer komplexen Energiehyperfläche ein (globales) Minimum der Energie zu finden.

Lässt man einige Einschränkungen des Systems zu, so können effiziente Algorithmen zur Lösung angegeben werden. Es gibt drei wesentliche Einschränkungen: Erstens dürfen die Energiebarrieren zwischen den einzelnen metastabilen Zuständen nicht zu klein sein. Zweitens darf die Temperatur nicht so hoch sein, sodass leicht zwischen den metastabilen Zuständen gesprungen werden kann. Und drittens darf es ganz allgemein keine zu schnellen Wechsel zwischen den lokalen Extrema geben. In diesem letzten Punkt werden auch Zustände sehr hoher Verspannung ausgeschlossen.

Eine sehr einfache Methode, die kaum Modifikationen an einem bereits vorhandenen Programmcode erfordert, ist die Methode der *Parallel Replica* (Voter, 1998). Hierbei werden mehrere Simulationen zugleich laufen gelassen und so der Effekt der Entropie ausgenutzt. Sobald in einem der simulierten Systeme ein Übergang aus dem metastabilen Zustand stattfindet wird diese Konfiguration als neue Startkonfiguration an alle anderen Prozessoren propagiert. Weiter kann durch künstliches Aufheizen die Dynamik beschleunigt werden – *Temperature Accelerated MD* (Sorensen & Voter, 2000). Diese beiden Methoden können auch kombiniert werden und leicht in einen vorhandenen MD Code eingebaut werden (Uberuaga, 2007). Ein weiterer Ansatz ist, das Potential an dem lokalen Minimum abzuflachen und künstlich anzuheben – *Hyperdynamics* (Chen & Horing, 2007).

A.3.3 Örtliche Parallelisierung

In diesem Abschnitt gehen wir auf die örtliche Parallelisierung ein. Wir geben explizit den Algorithmus zur Aufteilung des Systems und zur Kommunikation zwischen den Prozessoren an.

Im Allgemeinen ist der Flaschenhals der Molekulardynamik die Berechnung der Kräfte. So werden 97% der Zeit auf die Kraftberechnung (Plimpton, 1995) und nur nur 2-3% auf die Zeitintegration verwendet. Das heißt, daß prinzipiell lediglich eben diese 2-3% prinzipiell nicht parallelisierbar sind; dabei ist natürlich der Kommunikationsaufwand noch nicht mit eingerechnet.

Die Kraftberechnung ist jedoch parallelisierbar, weil die Newton'schen Bewegungsgleichungen

bereits eine natürlich parallele Struktur haben:

$$m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \sum_j \vec{F}_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{j,k} \vec{F}_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \mathcal{O}(4) \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i \quad (\text{A.11})$$

Das heißt, daß die Kraftberechnung auf verschiedene Prozessoren aufgeteilt werden kann. Dazu gibt es im Wesentlichen drei verschiedene Methoden (Plimpton, 1995), die nun vorgestellt werden.

Teilchenzerlegung Bei der Teilchenzerlegung werden jedem Prozessor feste Teilchen zugeordnet, deren Kräfte er im Verlauf der Simulation berechnet. Da kein Austausch von Teilchen zwischen den Prozessoren stattfindet müssen in diesem Falle zu jedem Zeitschritt alle Informationen von allen Teilchen an alle Prozessoren kommuniziert werden. Um eine homogene Lastverteilung zu erreichen werden die Teilchen den Prozessoren anfangs zufällig zugeordnet. Der Kommunikationsaufwand geht mit $\mathcal{O}(\log_2(N - N/P))$ wobei P die Zahl der Prozessoren ist.

Kraftzerlegung Die paarweise Kraft zwischen zwei Teilchen i und j wird als symmetrische Matrix F_{ij} aufgefasst. Dann kann die Kraftmatrix in Blöcke aufgeteilt werden, die festen Prozessoren zugeordnet werden. Jeder Prozessor berechnet also nur Kräfte in einem dieser Matrixblöcke und muss somit nur entlang der Reihe und der Spalte der Matrix (also senkrecht und waagrecht) kommunizieren. Der Kommunikationsaufwand von diesem Algorithmus geht mit $\mathcal{O}(N/\sqrt{P})$.

Räumliche Zerlegung Sowohl die Teilchenzerlegung als auch die Kraftzerlegung weisen jedem Prozessor feste Teilchen zu und die Gitterzelle der Zerlegung bewegt sich mit den Teilchen. Es gibt jedoch auch die Möglichkeit, die Gitterzellen geometrisch fest zuzuteilen, sodass sich die Teilchen durch die Gitterzellen bewegen. Analog zu der Zerlegung des *Linked-Cell*-Algorithmus kann eine Zerlegung in Boxen für die Parallelisierung gewählt werden. Dabei gelten für die Geometrien dieser Zellen exakt die gleichen Bedingungen wie für die *Linked-Cells*. In Abbildung A.1(a) ist die Zerlegung dargestellt. Zu jedem Zeitschritt hat jeder Prozessor eigene Teilchen, die aktuell in seinem Simulationsvolumen sind (magenta und braun). Der Rand des Simulationsvolumens ist durch die dicke schwarze Linie gekennzeichnet. Seine Randteilchen befinden sich in den braun kolorierten Kästchen. Eben diese können mit den Randteilchen der umgebenen Prozessoren wechselwirken – in Abbildung A.1(a) die lilanen Kästchen. Da jeder Prozessor autark rechnen können muss, werden die notwendigen Teilchen der jeweils anderen Prozessoren in Form eines Geisterbades zur Verfügung gestellt. Das heißt, der Prozessor kennt auch alle Eigenschaften der Randteilchen der benachbarten Prozessoren und diese Teilchen werden als *Geister* bezeichnet. Er selbst macht die Eigenschaften seiner Randteilchen auch den benachbarten Prozessoren bekannt.

Kommunikation Die Kommunikation zwischen den Zellen ist jedoch komplexer als bei den Nachbarschaftslisten. In Abbildung A.1(b) ist das Kommunikationsschema dargestellt. Jeder Prozessor muss mit allen seinen benachbarten Prozessoren Informationen tauschen. Und zwar bekommt er selbst neue Informationen über die Geisterteilchen von den benachbarten Prozessoren, so wie er selbst auch seine Kraftanteile auf die Geisterteilchen an die benachbarten Prozessoren kommuniziert. Weiter verteilt er die Informationen seiner Randteilchen an die benachbarten Prozessoren und von diesen empfängt er die Kraftanteile auf die Randteilchen. Neben den Informationen über die Positionen und



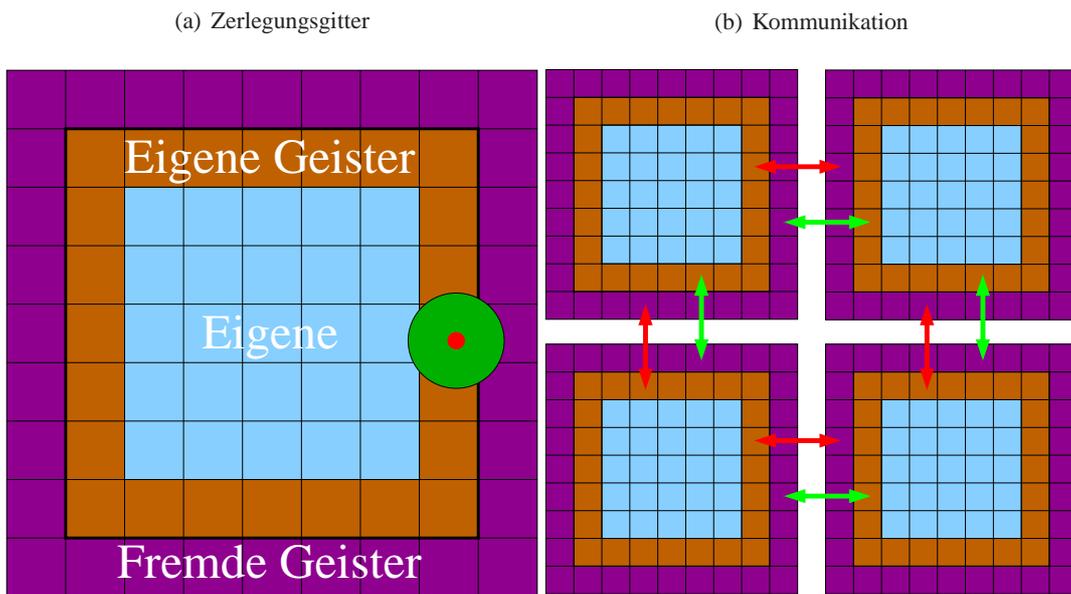


Abbildung A.1: Schematische Darstellung der räumlichen Zerlegung.

Die *Zerlegung* ist in (a) dargestellt. Das Simulationsvolumen wird in Gitter zerlegt; die dicke schwarze Box markiert das Simulationsvolumen eines Prozessors. Jeder Prozessor hat eigene Teilchen im Inneren (hellblau) und eigene Teilchen in der Randzone (braun). Er wechselwirkt mit Teilchen von anderen Prozessoren, den sogenannten Geistern, (lila) sowie seine Teilchen am Rand selbst mit anderen Prozessoren wechselwirken (braun). Ein einzelnes Atom ist rot dargestellt. Sein Wechselwirkungsradius ist durch R_{cut} vorgegeben und grün dargestellt.

Die *Kommunikation* ist in (b) dargestellt. Jeder Prozessor tauscht die Informationen über die eigenen Randteilchen und die Geister mit seinen nächsten Nachbarn aus.

Kräfte werden auch Teilchen selbst getauscht, falls sie das jeweilige Simulationsvolumen verlassen. Um Paketkollisionen der Daten im Netzwerk zu vermeiden, wird die Kommunikation in drei Schritte unterteilt: für jede Dimension einen zu seiner Zeit. Es können also gleichzeitig alle Prozessoren zunächst Ost-West kommunizieren, dann Nord-Süd und schließlich Runter-Hoch. Die Kommunikation bedingt also die Zerlegung des Systems. Diese muss so gewählt sein, daß das Verhältnis Simulationsboxvolumen zu Simulationsboxoberfläche möglichst groß ist.

Algorithmus Wir können nun also den Algorithmus grob skizzieren:

- 1: Verschiebe gegebenenfalls Teilchen in neue Boxen
- 2: Erstelle Listen aller zu tauschenden Teilchen
- 3: Erstelle die Nachbarlisten
- 4: Berechne lokal die Kräfte \vec{F}
- 5: Berechne die neuen Positionen \vec{x} aus \vec{F}
- 6: Kommunikation mit den Nachbarprozessoren

Bewertung der Methoden Ein Vergleich der drei Methoden findet sich in Plimpton (1995). Hier sind nur kurz die wesentlichen Punkte angegeben. Die Teilchenzerlegung skaliert mit der Anzahl der Prozessoren sublinear und erzeugt eine hohe Last durch die Kommunikation. Die Kraftzerlegung skaliert etwas schlechter als die räumliche Zerlegung. Aufgrund der Größe der simulierten Systeme, der verfügbaren Hardware und der daraus resultierenden algorithmischen Überlegenheit haben wir in der vorliegenden Arbeit dann die räumliche Zerlegung gewählt.

A.3.4 Rechenzeit

In diesem Abschnitt geben wir kurz eine Messung zur Performance des LAMMPS-Codes an. Zunächst benötigen wir dazu ein sinnvolles Maß zum Vergleich der Effizienz verschiedener Molekular-dynamik-Algorithmen. Dazu bietet sich eine normierte Zeit an: die CPU-Zeit pro Integrations-schritt S und pro Teilchen N . Diese normierte Zeit ist selbst – aufgrund der Zerlegung und des Algorithmus – abhängig von der Teilchenzahl und der Zahl der Prozessoren. Weiter beeinflussen die Wahl des Betriebssystems, des Compilers und natürlich der Hardware diese reduzierte Zeit. Daher beanspruchen wir hier nur, eine Größenordnung anzugeben, um eine Idee für die Rechenzeiten zu vermitteln.

Für unsere typischen Simulationen verwenden wir Systeme mit etwa 10^6 Teilchen. Obwohl dieses numerische Problem prinzipiell auf einem Rechner lösbar ist, skaliert dieses System auf der uns zur Verfügung stehenden Hardware nahezu linear mit der Zahl der Prozessoren. Wir betrachten nun ein System mit etwa $1.3 \cdot 10^6$ Teilchen. Die exakt gleiche Simulation wurde einmal auf fünf Knoten mit jeweils vier Prozessoren berechnet (*System 1*) und einmal auf einem Knoten mit vier Prozessoren (*System 2*). Beides ist in Tabelle A.1 dargestellt. Es zeigt sich, daß der Kommunikationsaufwand innerhalb eines Knotens deutlich geringer ist als über das Netzwerk. Der Aufwand des Herausschreibens von Daten wird mit der Anzahl der verwendeten Festplatten geringer⁷. Die Gesamtzeit in der parallelen Simulation ist zwar geringer, aber die reduzierte Gesamtzeit ist knapp doppelt so groß wie für den Fall ohne Netzwerkverbindung.

Eine analoge Performance-Messung für ein System mit Lennard-Jones-Potential ist in Plimpton (1995) definiert worden. Für einen Abschneideradius $R_{\text{cut}} = 2.5\sigma$ (siehe Abschnitt 3.7.2) wird ein System mit fester Teilchenzahl N für verschiedene Zahlen von Prozessoren für 100 Zeitschritte simuliert. Daraus ergibt sich dann Abbildung A.2. In diesem Plot ist die Performance-Messung für drei

⁷Wir verwenden parallelisierte Methoden zum Herausschreiben der binären Daten.



	# Prozessoren	Kommunikationsaufwand	I/O	reduzierte Gesamtzeit
System 1	20 (5×4)	17%	3%	$19.5 \mu\text{s}$
System 2	4 (1×4)	2%	7%	$10.8 \mu\text{s}$

Tabelle A.1: Performance des LAMMPS-Codes: ein identisches System wird mit zwei verschiedenen Zahlen von Prozessoren simuliert.

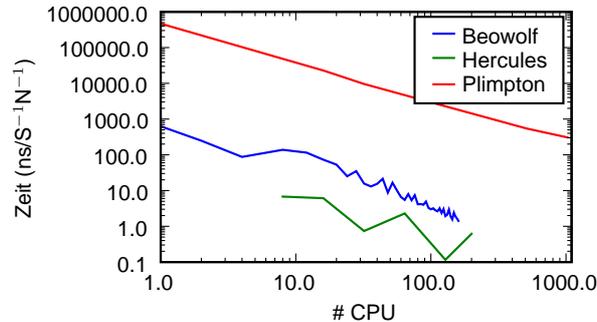


Abbildung A.2: Parallele Performance des LAMMPS-Codes.

Gemessen wurde ein System mit 32.000 Teilchen für 100 MD Schritte, modelliert mit einem LJ-E-Potential mit $R_{\text{cut}} = 2.5\sigma$. Aufgetragen ist die reduzierte Kommunikationszeit pro MD Schritt S und pro Teilchen gegen die Anzahl der CPUs. Die Zahl der Teilchen pro CPU ist dabei fest. Die Daten von Plimpton ($N = 10.976$) stammen aus (Plimpton, 1995). Hercules ($N = 62.500$) ist ein Cluster des Fraunhofer-Instituts Kaiserslautern und unser Cluster wird als Beowolf ($N = 32.000$) bezeichnet.

verschiedene Cluster aufgetragen. Die Daten von *Plimpton* stammen aus Plimpton (1995). Mit *Hercules* ist ein Cluster vom ITWM Kaiserslautern – mit Infiniband-Netzwerk – bezeichnet und mit *Beowolf* der von uns aufgebaute Cluster – mit doppeltem Gigabit-Netzwerk. Wie in Abbildung A.2 deutlich zu erkennen ist, nimmt die Performance unseres Clusters deutlich ab, wenn die verwendeten Prozessoren über das Netzwerk kommunizieren. Dies ist insbesondere für den *Beowolf*-Cluster an dem Knick bei mehr als vier Prozessoren zu erkennen. Weiter ergeben sich mit wachsender Zahl von Prozessoren für die beiden uns zur Verfügung stehenden Cluster starke Fluktuationen. Diese haben ihre Ursache in der jeweiligen Auslastung des Netzwerks. Weiter lässt sich an diesem Plot jedoch auch erkennen, daß der LAMMPS-Code für ein hinreichend gutes Netzwerk nahezu linear skaliert. Trotz der Fluktuationen in der Performance unserer Cluster ist zu bemerken, daß sich in den letzten 10 Jahren die Performance der Cluster deutlich gesteigert hat.

Wir schließen diesen Abschnitt mit der Bemerkung ab, daß der Flaschenhals der Parallelisierung die Kommunikation zwischen den Prozessen ist. Auf der Ebene des simulierten Systems hängt diese Kommunikation von der Zerlegung des Systems ab. Auf der Hardware-Ebene wird die Kommunikation durch zwei kritische Parameter limitiert: einerseits die Bandbreite, die für die von uns simulierten Systeme unkritisch ist, und andererseits die Latenzzeit. Letztere ist bei uns von großer Bedeutung, da vor und nach jedem Simulationsschritt einmal Information mit den benachbarten Prozessoren ausgetauscht werden müssen. Die Latenzzeit für die von uns verwendete Hardware ist für den Speicher in der Größenordnung von $0.007 \mu\text{s}$ und für das Netzwerk in der Größenordnung von $30 \mu\text{s}$ (Bauke & Mertens, 2006)⁸.

⁸Im Zuge dieser Arbeit wurde ein Rechencluster mit 160 CPUs erbaut und eigens eine Linuxdistribution namens *corvix* (<http://corvix.eu>) entwickelt. Die Knoten haben jeweils 2x AMD Opteron Prozessoren mit 2.4GHz Taktrate, 8GB

A.4 Detektoren

Analog zum Experiment bezeichnen wir als Detektoren Messapparate (hier natürlich Programmteile), die aus der Gesamtheit der Konfigurationen physikalische Messgrößen extrahieren. Während die speziell für die Simulationen der vorliegenden Arbeit entwickelten Detektoren in Abschnitt 3.5 beschrieben sind, werden hier der Vollständigkeit halber die von uns verwendeten Standard-Detektoren, die aus der Literatur hinreichend bekannt sind, angegeben.

Für die Detektoren, die Ensemble-Messgrößen ermitteln, setzen wir hier implizit voraus, daß die Ergodenhypothese gilt, also daß Zeit- und Ortsmittelwerte im thermodynamischen Limes übereinstimmen. Wir gehen weiter davon aus, daß wir den thermodynamischen Limes (also $N \gg 1$) mit unseren Systemen erreicht haben⁹. Im thermodynamischen Gleichgewicht erwarten wir relative Fluktuationen der thermodynamischen Variablen im Rahmen von $1/\sqrt{N_f}$, wobei N_f die Zahl der Freiheitsgrade des Systems ist (Frenkel & Smit, 1996).

Druck-Tensor Die Definition des atomistischen Drucks kann thermodynamisch oder kontinuums-theoretisch erfolgen. Wir verwenden für unsere Zwecke die thermodynamische Definition (Frenkel & Smit, 1996) und sind uns über deren Einschränkungen für kleine Volumina im Klaren. Der Druck ist also definiert als:

$$p = \frac{Nk_bT}{V} + \frac{1}{3V} \sum_{\alpha=1}^N \vec{r}_\alpha \cdot \vec{f}_\alpha =: \frac{Nk_bT}{V} + \mathcal{V} \quad (\text{A.12})$$

Analog können wir den vollen Drucktensor für die Ortskomponenten i, j definieren:

$$p_{ij} = \frac{Nm}{3V} \sum_{\alpha=1}^N v_{i,\alpha} v_{j,\alpha} + \frac{1}{3V} \sum_{\alpha=1}^N r_{i,\alpha} f_{j,\alpha} =: \frac{Nm}{3V} \sum_{\alpha=1}^N v_{i,\alpha} v_{j,\alpha} + \mathcal{V}_{ij} \quad (\text{A.13})$$

Der Druck setzt sich also aus einem kinetischen Anteil und einem Virialanteil \mathcal{V}_{ij} – Produkt aus Orten und Kräften – zusammen. Während in Gasen meist der kinetische Teil dominiert, so ist in unseren Festkörper-Systemen der Virialanteil dominant.

Der Druck lässt sich jedoch nicht nur thermodynamisch, sondern auch kontinuumstheoretisch über eine Kraft pro gegebener Trennfläche definieren. Letztere hängt jedoch von der Wahl der Trennfläche ab. Insbesondere auf der atomistischen Skala sind diese beiden Definitionen in der Regel nicht äquivalent (Cheung & Yip, 1991; Zimmerman et al., 2002).

Druckverlauf während der Indentation Nach Newton gilt ACTIO EST REACTIO. Daher ist die Erwartung, daß im Druck des Substrats die gleiche Information wie in der Kraft F_{ind} steckt. In Abbildung A.3 ist der Drucktensor einer Indentations-Messung dargestellt. Wie zu erwarten, sind die statistischen Fluktuationen im Druck größer als in der Kraft – vergleiche zum Beispiel Abbildung 2.4. Die Normalkomponente des Drucktensors ist am größten und seine Nebendiagonalterme werden $\neq 0$, wenn die Plastizität einsetzt – wie zu erwarten nach von Mises (1913). Der Druck wächst an, solange der Indenter in das Substrat gedrückt wird. Nach $t = 160$ ps wird der Indenter wieder aus dem Substrat herausgezogen und der Druck nimmt ab. Im Endzustand sind noch Restfluktuationen in Normalrichtung zu erkennen. Insbesondere ist der Mittelwert der lateralen Komponenten des Drucktensors $\neq 0$. Das liegt am verbleibenden Abdruck in der freien Oberfläche: es verbleibt eine laterale Verspannung.

Speicher eingebaut und sind mit 2 Gigabit Netzwerken verbunden.

⁹Die Frage, ob das mit 10^6 Teilchen bereits der Fall ist sei dahingestellt und ist Gegenstand der aktuellen wissenschaftlichen Debatte (Zimmerman et al., 2002).



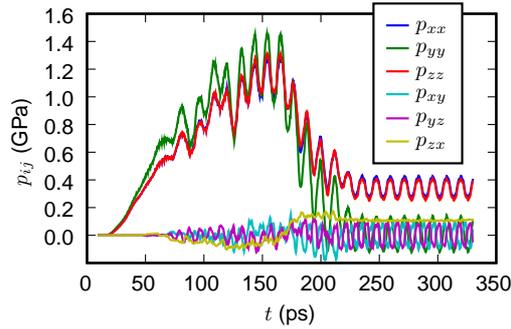


Abbildung A.3: Drucktensor des Gesamtsystems.

Der plastische Bereich ist gekennzeichnet durch Fluktuationen und Anwachsen der Nebendiagonalterme. Nach der Retraktion verbleibt eine Restspannung im Substrat. Gemessen an (100) Kupfer mit LJ-B-Potential und $R_{\text{ind}} = 3$ nm.

Temperatur Die Temperatur kann direkt aus den atomistischen Geschwindigkeiten bestimmt werden mit der Zahl der Freiheitsgrade $N_f = 3N - N_{\text{constraint}}$:

$$T := \frac{1}{k_B N_f} \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^2 \quad (\text{A.14})$$

Eigenschaften pro Teilchen Es ist formal möglich einen Druck und eine Temperatur pro Teilchen zu bestimmen. Dazu verwenden wir, daß ein Teilchen mit seiner Umgebung nur innerhalb des Abschneideradius des Potentials R_{cut} wechselwirkt. Somit ist es naheliegend, um jedes Teilchen eine Kugel des Radius R_{cut} zu legen und die thermodynamischen Eigenschaften in diesem Volumen dem Teilchen in seinem Zentrum zuzuordnen¹⁰. Die so bestimmten Eigenschaften erfüllen natürlich nicht die Voraussetzung des thermodynamischen Limes, denn in der Regel befinden sich in einer solchen Kugel weniger als 100 Teilchen¹¹.

A.5 Relaxation der Substrate

Wir schließen dieses Kapitel ab mit einer Bemerkung über die Relaxation ab. In einem realen Kristall wird sich die Gitterkonstante an der Oberfläche ändern und zwar so, daß sich der Kristall zusammenzieht, denn in den oberen Monolagen fehlen in dem oberen Halbraum die attraktiven Energien der Teilchen. Präparieren wir nun einen idealen Kristall mit der Bulk-Gitterkonstante, so befindet sich überschüssige Energie im System, die relaxiert werden muss. Diese Relaxation wollen wir im folgenden Abschnitt beschreiben.

Neben dem physikalischen Effekt, daß der Kristall unterhalb der freien Oberfläche eine andere Gitterkonstante hat, gibt es auch einen weiteren Effekt technischer Natur. Die Potentiale werden in der Regel nur so gefittet, daß sie die Eigenschaften des Inneren des Kristalls reproduzieren. Insbesondere ist die Gitterkonstante auch ein Parameter des Fits (siehe Abschnitt 3.7). Um sicherzustellen, daß die

¹⁰Diese lokale Mittlung wurde in den LAMMPS-Code implementiert.

¹¹Für die Erzeugung atomistischer Bilder mit Farbkodierung ist eine solche lokale Mittlung durchaus sinnvoll, um die teilweise erheblichen atomistischen Fluktuationen auszugleichen.

richtige Gitterkonstante für die Konfiguration gewählt wurde, muss also auch aus diesem Grunde eine Relaxation stattfinden.

Die verbliebene überschüssige Energie kann besonders sensitiv mit dem Drucktensor (Gleichung (A.13)) detektiert werden. Für den Relaxationsprozess soll gelten $p_{ij} \rightarrow 0$. Eine sehr gute Relaxation ist essenziell für die Messung mechanischer Eigenschaften an freien Oberflächen. Denn ist der Kristall nicht gut genug relaxiert, führt die überschüssige Energie im Kristall zu Oszillationen der Oberfläche. Diese führen dann zu einer deutlichen Verfälschung der elastischen Eigenschaften. Für die plastischen Eigenschaften ist der Einfluss einer nicht richtig relaxierten freien Oberfläche aufgrund der verbliebenen Verspannungen noch deutlicher. Für unsere Substrate wurde der Druck auf $p_{ij} < 10^{-5}$ GPa und die Temperatur auf $T \ll 1$ K relaxiert.

Zur Relaxation unserer großen Substrate haben wir eine Methode entwickelt, die hinreichend schnell ist. Diese geben wir im Folgenden an. Unser Substrat hat anisotrope Randbedingungen: Lateral ist die Randbedingung periodisch und normal ist der Rand fest, beziehungsweise offen (siehe Abschnitt 3.6). Wir lassen also die lateralen Komponenten des Drucktensors mit einem Nose-Hoover Barostat (Frenkel & Smit, 1996; Martyna et al., 1992) gegen Null gehen. Lateral wird dem System dadurch Energie entzogen. Weil jedoch die Normalkomponente des Drucktensors auch gegen Null gehen soll, koppeln wir die normale mit den lateralen Komponenten durch eine anfängliche Aufheizung des Systems. Zunächst wird also das System aufgeheizt auf $T \approx 20$ K. Im Verlauf der Relaxation wird diese Energie im System durch einen Dämpfungsterm ψ entzogen:

$$\vec{F}_{i;\text{damp}} = -\psi * \vec{v}_i \quad \forall i \in [1, N] \quad (\text{A.15})$$

Der Dämpfungsterm ψ kann über die Debye-Frequenz bestimmt werden. Dies ist näher beschrieben in Abschnitt C.4. Streng genommen ist ψ auch von der freien Oberfläche abhängig: Durch die unterschiedlichen Flächendichten (Gleichung (2.2)) ändert sich die Masse und somit auch die Dämpfungskonstante. Der Einfluss einer Änderung der Dämpfungskonstante um einen Faktor zwei hat jedoch keinen merklichen Einfluss auf die Zeitskala der Relaxation gezeigt.

Wann immer in der vorliegenden Arbeit von einem Substrat die Rede ist, so wurde dieses – falls nicht explizit anders vermerkt – mit der oben beschriebenen Methode relaxiert.



Anhang B

Theorie

B.1 Kontaktsteifigkeit

Im Experiment wird oftmals anstelle der Kraft $F_{\text{ind}}(d)$ die Kontaktsteifigkeit $S_{\text{ind}}(d)$ gemessen. Sie ist definiert als:

$$S_{\text{ind}}(d) := \frac{dF_{\text{ind}}(d)}{dd} \quad (\text{B.1})$$

und hat die Einheit $[S] = \frac{\text{N}}{\text{m}}$. In Abbildung B.1 ist der Verlauf der Kontaktsteifigkeit im Vergleich zur Kraft exemplarisch dargestellt. Im elastischen Bereich wächst die Kontaktsteifigkeit monoton an und geht in die Sättigung, bis sie schließlich im plastischen Bereich zu fluktuieren beginnt. Mittels der Hertz'schen Approximation in Gleichung (2.32) kann aus der Kontaktsteifigkeit in Gleichung (B.1) das reduzierte Youngsmodul E_r bestimmt werden. Obwohl in diesem Sinne die gleiche Information in der Kontaktsteifigkeit steckt, so wird diese dennoch in den atomistischen Simulationen nicht verwendet, weil sie keine direkte Messgröße ist und durch die Ableitung nach der Eindringtiefe das Rauschen in der Information verstärkt wird.

B.2 Die plastische Eindringtiefe d_p

Die plastische Eindringtiefe d_p steht in direktem Zusammenhang mit der Definition der Kontaktfläche, denn im Experiment wird in der Regel die Kontaktfläche anhand der plastischen Eindringtiefe d_p bestimmt, da der plastische Eindruck experimentell leichter zu vermessen ist (Fischer-Cripps, 2004). In Abbildung 3.6 ist die plastische Eindringtiefe dargestellt. Weil die Eindringtiefe des Indenters d als Referenzpunkt die Höhe der idealen nicht-deformierten freien Oberfläche verwendet, beinhaltet diese sowohl die plastische als auch die elastische Deformation der Oberfläche. Die plastische Eindringtiefe d_p hingegen beinhaltet allein die plastische Deformation.

Die plastische Eindringtiefe lässt sich in der Simulation bestimmen als maximaler normaler Abstand zweier Teilchen im Kontakt mit dem Indenter:

$$d_p := \max_{i,j \in \text{contact}} |y_i - y_j| \quad (\text{B.2})$$

In Abbildung B.2 ist die plastische Eindringtiefe exemplarisch für eine Indentation in eine (100) Oberfläche dargestellt. Wie zu erwarten ist, ist in der Regel die plastische Eindringtiefe aufgrund der elastischen Deformation kleiner als die Eindringtiefe des Indenters. Wir verwenden in unseren



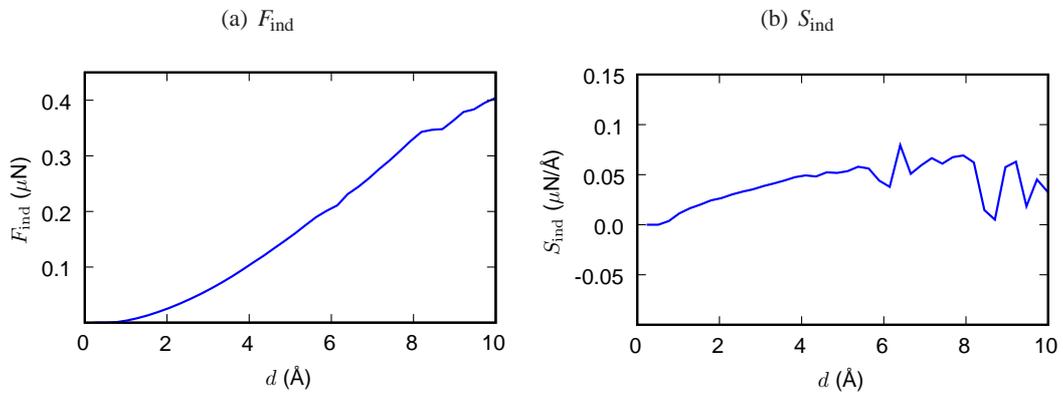


Abbildung B.1: Verlauf der Kontaktsteifigkeit $S_{\text{ind}}(d)$ im Vergleich zur Kraft $F_{\text{ind}}(d)$. Gemessen an (100) Kupfer mit Cu-Mishin-Potential.

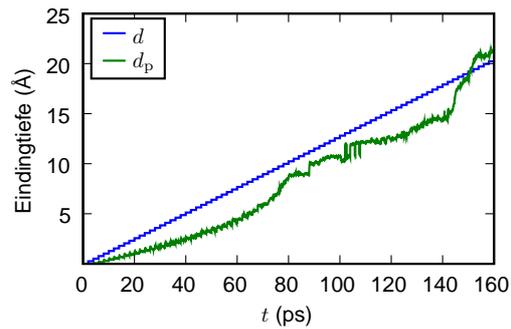


Abbildung B.2: Plastische Eindringtiefe d_p im Vergleich zur Indenterverschiebung d in Abhängigkeit von der Zeit t für (100) Kupfer mit Cu-Mishin-Potential und verschiebungskontrollierter Indentation.

Simulationen die plastische Eindringtiefe nicht als Parameter, weil diese aus der Simulation extrahiert werden muss, während hingegen die Eindringtiefe des Indenters exakt bekannt – weil vorgegeben – ist.

Der Vollständigkeit halber sei auch die projizierte Kontaktfläche nach der Definition aus dem Experiment angegeben:

$$A_c^{\text{exp}} := 2\pi R_{\text{ind}} d_p \quad (\text{B.3})$$

Der Vergleich dieser Kontaktfläche mit unserer atomistischen Definition ergibt, daß die makroskopische Kontaktfläche nach Gleichung (B.3) im elastischen Bereich kleiner ist als die atomistischen Kontaktflächen; dies ist auch direkt an der Unterschätzung der plastischen Eindringtiefe (siehe Abbildung B.2) erkenntlich.

B.3 Explizite Behandlung der richtungsabhängigen elastischen Moduli

In diesem Abschnitt sind die expliziten Formeln für die richtungsabhängigen elastischen Moduli für kubische Kristalle angegeben. Die vollständige Information für alle elastischen Moduli und die Herleitung der Formel findet sich in Turley & Sines (1971).

$$\begin{aligned} Y(\Omega) &= \left(s_{12} + \frac{s_{44}}{2} + \alpha_s \Omega_{11} \right)^{-1} \\ \nu(\Omega) &= \frac{\nu_{12} + \nu_{21} + \nu_{23}}{3} \\ &= -\frac{s_{12} + \alpha_s \Omega_{12}}{3 \left(s_{12} + \frac{1}{2} s_{44} + \alpha_s \Omega_{11} \right)} - \frac{s_{12} + \alpha_s \Omega_{12}}{3 \left(s_{12} + \frac{1}{2} s_{44} + \alpha_s \Omega_{22} \right)} - \frac{s_{12} + \alpha_s \Omega_{23}}{3 \left(s_{12} + \frac{1}{2} s_{44} + \alpha_s \Omega_{22} \right)} \end{aligned}$$

$$\alpha_s := s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2} s_{44}$$

$$\Omega_{11} := 1 - 2a$$

$$\Omega_{22} := \frac{3}{4}(1 - a) - b \sin(2\theta) - c \cos(2\theta) - d \sin(4\theta) - e \cos(4\theta)$$

$$\Omega_{12} := a + b \sin(2\theta) + c \cos(2\theta)$$

$$\Omega_{23} := \frac{1}{4}(1 - a) + d \sin(4\theta) + e \cos(4\theta)$$

$$a := A^2 B^2 + C^2 H^2$$

$$b := -DE(B^2 - A^2)$$

$$c := -\frac{1}{2}(E^4 - D^4 + G^4 - F^4 - H^4)$$

$$d := -\frac{1}{2}DE(E^2 - D^2 - G^2 + F^2)$$

$$e := -\frac{1}{8}(E^4 + D^4 + G^4 + F^4 + H^4 - 12D^2E^2)$$

$$A := \cos \alpha \cos \beta$$

$$B := \sin \alpha \cos \beta$$

$$C := \sin \beta$$

$$D := -\cos \alpha \sin \beta$$

$$E := -\sin \alpha$$

$$F := -\sin \alpha \sin \beta$$

$$G := \cos \alpha$$

$$H := \cos \beta$$



Dabei ist der Raumwinkel Ω hier explizit für einen Richtungsvektor der freien Oberfläche (hkl) ausgedrückt als

$$\sin \alpha := \frac{k}{(h^2 + k^2)^{1/2}}$$

$$\cos \alpha := \frac{h}{(h^2 + k^2)^{1/2}}$$

$$\sin \beta := \frac{l}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

$$\cos \beta := \left(\frac{h^2 + k^2}{h^2 + k^2 + l^2} \right)^{1/2}$$

Anhang C

Methodologie

C.1 Abhängigkeit vom Simulationsvolumen

Um die Abhängigkeit der Resultate vom Simulationsvolumen zu überprüfen ist eine Simulation von (100) Kupfer¹, modelliert mit dem Cu-Mishin-Potential mit $58.8 \cdot 10^6$ Atomen in einer kubischen Box mit der Seitenlänge von $l = 88$ nm, durchgeführt worden. Wir beschränken uns bei der Diskussion der Resultate auf die Kraft $F_{\text{ind}}(d)$ in Abbildung C.1, da wir quantitativ insbesondere am linear-elastischen Bereich interessiert sind.

Offensichtlich gibt es im linear-elastischen Bereich nahezu keine Abweichungen. Im tieferen elastischen Bereich zeigen sich jedoch kleinere Abweichungen: Das kleinere System führt zu einer Überschätzung der elastischen Steifigkeit. Im plastischen Bereich geht der Unterschied zwischen den Systemen in der Fluktuation aufgrund der atomistischen Prozesse unter. Es werden hierbei insbesondere die gleichen Gleitsysteme aktiviert und die Plastizität sieht genauso aus wie bei den kleineren Systemen. Wir halten also fest, daß das von uns gewählte Simulationsvolumen hinreichend groß ist, um sowohl die elastische als auch die plastische Deformation adäquat zu beschreiben.

C.2 Abhängigkeit von der Indentationsgeschwindigkeit

Im Vergleich zum Experiment ist die Geschwindigkeit der Indentation v_{ind} um mindestens einen Faktor 10 zu groß (Fischer-Cripps, 2004). Es ist zu erwarten, daß sich die Materialeigenschaften mit der Indentationsgeschwindigkeit ändern. Um zu überprüfen, wie sich eine Änderung der Geschwindigkeit auswirkt ist eine Indentation von (100) Kupfer mit Cu-Mishin-Potential mit zwei Geschwindigkeiten durchgeführt worden: $v_{\text{ind}} = 10$ m/s und $v_{\text{ind}} = 100$ m/s. Wir beschränken die Diskussion der Resultate hier wieder nur auf die Kraft in Abbildung C.2. Offensichtlich ist der Unterschied der beiden Simulationen im elastischen Bereich marginal. Der Fit an die Hertz'sche Approximation liefert: $E_r^{10} = 134.79$ GPa und $E_r^{100} = 144.8$ GPa, während der funktionale Fit die Exponenten $b^{10} = 1.5$ und $b^{100} = 1.48$ liefert. Wir halten also fest, daß eine Erhöhung der Geschwindigkeit um eine Größenordnung die elastischen Eigenschaften nur um etwa 7% ändert².

¹Für die anderen Orientierungen (110) und (111) ergeben sich analoge Resultate.

²Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß sich das plastische Verhalten merklicher ändert. Dies wäre eine interessante Fortsetzung der vorliegenden Arbeit.



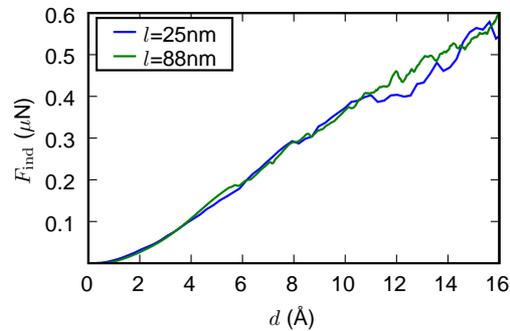


Abbildung C.1: Abhängigkeit der Indentationskraft F_{ind} vom Simulationvolumen. Zwei Substrate mit den Seitenlängen $l = 25 \text{ nm}$ ($1.35 \cdot 10^6$ Atome) und $l = 88 \text{ nm}$ ($58.8 \cdot 10^6$ Atome) im direkten Vergleich. Es zeigen sich kleine Abweichungen im nicht-linear-elastischen Teil kurz vor der (invarianten) kritischen Eindringtiefe $d_{\text{yield}} \approx 6 \text{ \AA}$. Im plastischen Bereich gibt es nur statistische Fluktuationen.

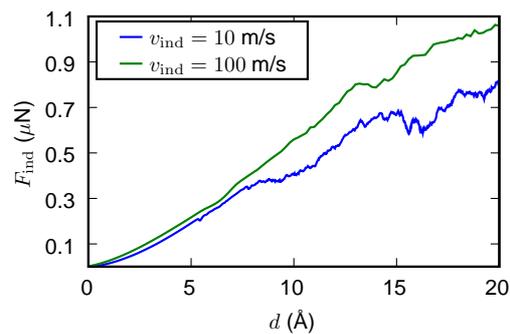


Abbildung C.2: Abhängigkeit der Indentationskraft F_{ind} von der Indentationsgeschwindigkeit. Die Abweichungen zwischen den beiden Kurven sind im elastischen Bereich marginal. Gemessen an (100) Kupfer mit Cu-Mishin-Potential.

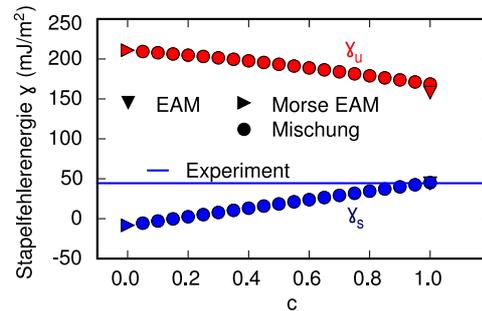


Abbildung C.3: Verallgemeinerte Stapelfehlerenergie für ein Morse-EAM-Potential nach Gleichung (C.1). Die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie γ geht linear mit dem Koeffizienten c .

C.3 Gemischtes Potential

Es ist bekannt, daß Paarpotentiale nur zwei elastische Konstanten reproduzieren können (siehe Kapitel 3). Benötigt werden für die Simulation von elastischem und insbesondere plastischem Verhalten jedoch alle drei elastischen Konstanten c_{ij} unabhängig voneinander. Obwohl unter gewissen Umständen die Beschreibung der Plastizität auch mit Paarpotentialen möglich ist (siehe Kapitel 6), so ist in der Regel eine Reproduktion der Stapelfehlerenergien essenziell wichtig. Motiviert durch die Erweiterung des Lennard-Jones-Potentials zu einem EAM-Potential (Baskes, 1999) verwenden wir ein Morse-Potential, um den Einfluss der Reproduktion der dritten elastischen Konstante auf die Stapelfehlerenergie zu untersuchen.

Zunächst fitten wir dazu ein Morse-Potential $\Phi_{\text{Morse}}(r)$ an c_{11} , c_{12} und die Gitterkonstante a von Kupfer an. Nun wird dieses angefittete Morse-Potential als Paarpotential für ein EAM-Potential nach Gleichung (3.15), Gleichung (3.17) und Gleichung (3.18) verwendet. Dieses EAM-Potential wird dann bei festgehaltenem Paarpotential an c_{44} gefittet. Dann kann weiter eine Linearkombination beider Potentiale definiert werden:

$$\Phi(r) = c\Phi_{\text{EAM}}(r) + (1 - c)\Phi_{\text{Morse}}(r) \quad (\text{C.1})$$

Dann ist es mithilfe des Koeffizienten $c \in [0, 1]$ möglich, zwischen den beiden Potentialen zu schalten.

Misst man nun die verallgemeinerte Stapelfehlerenergie γ in Abhängigkeit von dem Koeffizienten c , so zeigt sich, daß diese linear zwischen den beiden Extrema variiert. Dies ist in Abbildung C.3 anhand der stabilen γ_s und der instabilen Stapelfehlerenergie γ_u dargestellt. Während das EAM-Potential den experimentellen Wert recht gut reproduziert – und in Übereinstimmung mit dem Cu-Mishin-Potential ist – kann das Morse-Potential nicht gut zwischen den Strukturen FCC und HCP unterscheiden (siehe Kapitel 6).

Es lässt sich also festhalten, daß die Wurzel-Form der Einbettungsfunktion Gleichung (3.18) einen Fit an die dritte elastische Konstante und somit eine Reproduktion der verallgemeinerten Stapelfehlerenergie ermöglicht.

C.4 Gedämpfter Rand

In Kapitel 3 ist auch ein gedämpfter Rand für die lateralen Randbedingungen gewählt worden. Zielsetzung dieses Randes ist die Modellierung eines umgebenen, idealen Kristalls in Form eines thermody-



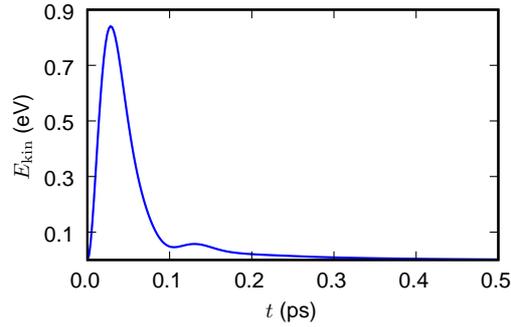


Abbildung C.4: Verlauf der kinetischen Energie bei kritischer Dämpfung.

$\psi = 7.11$ kg/s für Kupfer mit Cu-Morse-Potential und $l = 2.1$ nm. Das Substrat wurde zunächst auf Siedetemperatur erhitzt und dann gedämpft. Die Doppelppeakform zeigt die kritische Dämpfung an.

namischen Bades. Approximiert man das Potenzial der Teilchen harmonisch unter der Annahme, daß sich die Teilchen hinreichend nahe der Gleichgewichtslage befinden und sich wenig bewegen, so handelt es sich bei dem System um einen (gekoppelten) harmonischen Oszillator, der kritisch gedämpft werden soll. Die Dämpfungskraft ist gegeben durch

$$\vec{F}_{\text{damp}} = -\psi \vec{v} \quad (\text{C.2})$$

Und für die kritische Dämpfung gilt mit der Eigenfrequenz ω_0

$$\psi = 2m\omega_0 \quad (\text{C.3})$$

Diese materialabhängige Eigenfrequenz ω_0 wird durch die Debye-Frequenz approximiert:

$$\omega_0 = \bar{\omega} = \frac{3}{4}\omega_D = \frac{3k_B}{4\hbar}\Theta_D \quad (\text{C.4})$$

wobei Θ_D die Debye-Temperatur ist, die sich in Smithells & Brandes (1976) findet. Dann kann die kritische Dämpfungskonstante ψ bestimmt werden als

$$\psi = \frac{3mk_B}{2\hbar}\Theta_D = 1.0176713 * 10^{-5} m[\text{amu}]\Theta_D[\text{K}] \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] \quad (\text{C.5})$$

Eine qualitative Überprüfung der kritischen Dämpfung kann wie folgt vorgenommen werden: Ein idealer Kristall wird zunächst auf $\approx T_{\text{boil}}$ erhitzt. Dann wird die Dämpfung eingestellt und die Energie gemessen. Es ergibt sich eine Kurve mit zwei charakteristischen Peaks, wie in Abbildung C.4 dargestellt. Denn im Falle der kritischen Dämpfung werden die Teilchen einmal ausgelenkt und einmal schwingen sie zurück. In beiden Fällen wird die Geschwindigkeit bei dieser Bewegung extremal.

C.5 Versetzungsdichte

Um eine Aussage machen zu können, wie viele Versetzungen in unserem Simulationsvolumen sind, ist die Flächendichte der Versetzungen exemplarisch für eine Messung an (111) Kupfer mit Cu-Mishin-Potential in Abbildung C.5 dargestellt. Die Flächendichte ist für verschiedene Ebenen im Abstand der

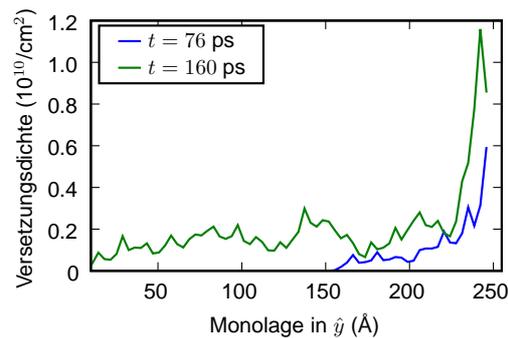


Abbildung C.5: Versetzungsdichte in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Plastizität wächst in den Kristall hinein und die plastische Zone bleibt weitgehend unter dem Indenter lokalisiert. Gemessen an (111) Kupfer modelliert mit Cu-Mishin-Potential.

Monolagen im Gleichgewicht des idealen Kristalls $d_{[111]}$ nach Gleichung (2.2) berechnet worden. Zur ersten Zeit ($t = 76$ ps) hat die Plastizität gerade erst eingesetzt und zur zweiten Zeit ($t = 160$ ps) ist die Plastizität bereits weit fortgeschritten. Im Vergleich der beiden Zeiten ist deutlich zu erkennen, wie die Plastizität in den Kristall hineinwächst. Weiter bleibt die plastische Zone, wie in Abbildung C.5 am Peak bei 250 \AA zu erkennen, innerhalb von etwa 50 \AA weitgehend unter dem Indenter lokalisiert.

Im Vergleich mit experimentell gemessenen Werten von maximal 10^{12} cm^{-2} für gewalzte Metalle (Demtröder, 2005) zeigt sich, daß die von uns simulierte Versetzungsdichte noch im realistischen Bereich ist.

C.6 Elastischer Bereich beim Entladen

Auch beim Entladen ergibt sich eine elastische Deformation, die im Experiment benutzt wird, um die elastischen Eigenschaften zu bestimmen (Doerner & Nix, 1986; Fischer-Cripps, 2004; Vlassak & Nix, 1993, 1994). In Abbildung C.6 ist daher die Kraft-Eindringtiefe-Kurve für den Entladeprozess im Vergleich zum Ladeprozess dargestellt. Offensichtlich gibt es für das Entladen deutlich mehr Fluktuationen in der Kraft, die von der auf unseren Zeitskalen nicht relaxierten plastischen Deformation in endlichen Simulationsvolumen stammen (siehe Abschnitt A.4). Weiter ist die Steigung der Kurve systematisch größer, weil durch die Plastizität ein *Work-Hardening* stattgefunden hat.



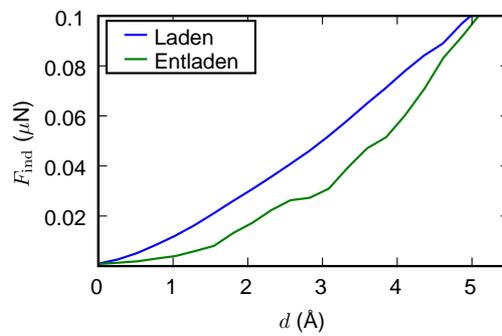


Abbildung C.6: Kraft-Eindringtiefe: Vergleich des elastischen Bereiches beim Laden bzw. Entladen. (100) Kupfer modelliert mit Cu-Mishin-Potential und $R_{\text{ind}} = 3 \text{ nm}$. Die Entladekurve zeigt Fluktuationen, weil das Substrat nach Indentation nicht mehr relaxiert ist: der permanente unrelaxierte Abdruck in der Oberfläche bedingt Oszillationen im Spannungstensor (siehe Abschnitt A.4).

Anhang D

Atomistische Sicht auf die Defekte

Ab Seite 149 findet sich ein Daumenkino am rechten, unteren Rand der Seiten. Dargestellt ist die Entwicklung der Plastizität eines mit einem Indenter von $R_{\text{ind}} = 8 \text{ nm}$ bei einer Geschwindigkeit von $v_{\text{ind}} = 12.8 \text{ m/s}$ indentierten (111) Kupfers, modelliert mit Cu-Mishin-Potential. Die Bilder sind im zeitlichen Abstand von 0.4 ps ab einer Eindringtiefe von etwa 8 \AA und damit kurz vor Einsetzen der plastischen Deformation (siehe Abbildung 5.4) erstellt worden.

Ab Seite 157 setzt Quergleiten ein und ab Seite 167 kann das Ablösen zweier prismatischer Schleifen beobachtet werden. Ab Seite 185 überqueren die prismatischen Schleifen die periodischen Ränder und treten daher zur anderen Seite des Simulationsvolumens wieder ein.



Anhang E

Materialeigenschaften

Auf dieser Seite sind die für die vorliegende Arbeit wichtigen experimentellen Daten (Lide, 1994; Smithells & Brandes, 1976) für Kupfer und Aluminium zusammengestellt.

	c_{11} (GPa)	c_{11} (GPa)	c_{11} (GPa)	B (GPa)	G (GPa)	X
Kupfer	168	75.4	121	134.4	39.8	3.27
Aluminium	108	61	29	76.6	26.8	1.23

	E_{coh} (eV)	a (Å)	m (g/mol)	R_{part} (Å)	Θ_{D} (K)
Kupfer	3.54	3.615	63.55	1.35	343.5
Aluminium	3.57	4.05	26.98	1.28	428



Anhang F

Liste der Publikationen

Referierte Journale

1. Gerolf Ziegenhain, Alexander Hartmaier and Herbert M. Urbassek. *Pair vs many-body potentials: influence on elastic and plastic behavior in nanoindentation.*
(eingereicht zur Veröffentlichung in Journal of the Mechanics and Physics of Solids)
2. Gerolf Ziegenhain and Herbert M. Urbassek. *Effect of material stiffness on hardness: a computational study based on model potentials.*
(eingereicht zur Veröffentlichung in Philosophical Magazine)
3. Gerolf Ziegenhain, Alexander Hartmaier and Herbert M. Urbassek. *Influence of crystal anisotropy on the onset of plasticity in nanoindentation – a molecular-dynamics study.*
(zur Veröffentlichung akzeptiert von Journal of Applied Physics)
4. Gerolf Ziegenhain and Herbert M. Urbassek. *Reversible Plasticity in fcc metals.*
(eingereicht zur Veröffentlichung in Philosophical Magazine Letters)
5. Gerolf Ziegenhain and Herbert M. Urbassek. *Nanoindentation into Structured Surfaces – Dependency on the Structure Size.*
(in Vorbereitung)
6. Christian Anders, Steffen Zimmermann, Gerolf Ziegenhain and Herbert M. Urbassek *Cluster-induced crater formation.*
(zur Veröffentlichung akzeptiert von Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B)

Konferenzen

1. Gerolf Ziegenhain, Alexander Hartmaier and Herbert M. Urbassek. *Onset of Plasticity Under Nanoindentation - Influence of the Interatomic Potential.*
Multiscale Materials Modeling, 2008, Tallahassee, FL, USA
2. Christian Anders, Herbert M. Urbassek, Gerolf Ziegenhain and Steffen Zimmermann. *Cluster-induced crater formation.*
COSIRES 2008, Beijing, China



Anhang G

Literaturverzeichnis

- F. Abraham, D. Brodbeck, W. Rudge, & X. Xu. A molecular dynamics investigation of rapid fracture mechanics. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 45(9):1595, 1997.
- F. F. Abraham, R. Walkup, H. Gao, M. Duchaineau, T. D. de la Rubia, & M. Seager. Simulating materials failure by using up to one billion atoms and the world's fastest computer: Brittle fracture. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(9):5777, 2002a.
- F. F. Abraham, R. Walkup, H. Gao, M. Duchaineau, T. D. de la Rubia, & M. Seager. Simulating materials failure by using up to one billion atoms and the world's fastest computer: Work-hardening. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(9):5783, 2002b.
- G. J. Ackland & A. P. Jones. Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation. *Physical Review B*, 73(5):054104, 2006.
- G. Agricola. *De Re Metallica*. Basel, 1556.
- B. J. Alder & T. E. Wainwright. Phase Transition for a Hard Sphere System. *The Journal of Chemical Physics*, 27(5):1201209, 1957.
- M. Allen & D. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press Oxford, 2002.
- G. Amdahl. Validity of the single processor approach to achieving large scale computing capabilities. 30(8):483–485, 1967.
- C. Anders, G. Ziegenhain, S. Zimmermann, & H. M. Urbassek. Cluster-induced crater formation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2008.
- K. Andrews. Elastic Moduli of Polycrystalline Cubic Metals. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 11(18):2527–2534, 1978.
- A. Asenjo, M. Jaafar, E. Carrasco, & J. M. Rojo. Dislocation mechanisms in the first stage of plasticity of nanoindented Au(111) surfaces. *Physical Review B*, 73(7):075431, 2006.
- P. Attard & J. Parker. Deformation and adhesion of elastic bodies in contact. *Physical Review A*, 46: 7959, 1992.



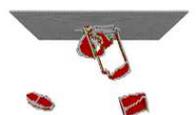
- D. Aubry & A.-L. Hamon. A Numerical Bridge Between Quantum and Molecular Dynamics based on the Ehrenfest Dynamics. In *The Fourth International Conference on Multiscale Materials Modeling*, Tallahassee, FL, USA, 2008.
- A. Awasthi, S. C. Hendy, P. Zootjens, S. A. Brown, & F. Natali. Molecular dynamics simulations of reflection and adhesion behavior in Lennard-Jones cluster deposition. *Physical Review B*, 76: 115437, 2007.
- D. Bacon. In pursuit of imperfection: can modelling help? In *The Fourth International Conference on Multiscale Materials Modeling*, Tallahassee, FL, USA, 2008.
- T. Barron & C. Domb. On the Cubic and Hexagonal Close-Packed Lattices. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)*, 227(1171): 447–465, 1955.
- M. Baskes. Many-Body Effects in fcc Metals: A Lennard-Jones Embedded-Atom Potential. *Physical Review Letters*, 83(13):2592–2595, 1999.
- H. Bauke & S. Mertens. *Cluster Computing*. Springer, 2006.
- H. Bei, Z. Lu, & E. George. Theoretical Strength and the Onset of Plasticity in Bulk Metallic Glasses Investigated by Nanoindentation with a Spherical Indenter. *Physical Review Letters*, 93(12): 125504–1–4, 2004.
- C. Brandl, P. Derlet, & H. Van Swygenhoven. General-stacking-fault energies in highly strained metallic environments: Ab initio calculations. *Physical Review B*, 76(5):54124, 2007.
- P. Brüsich. *Phonons: Theory and experiments I*. Springer, 1982.
- J. Bucaille, E. Felder, & G. Hochstetter. Identification of the viscoplastic behavior of a polycarbonate based on experiments and numerical modeling of the nano-indentation test. *Kluwer Academic Publishers*, 22:3999, 2002.
- M. Buehler, A. Hartmaier, H. Gao, M. Duchaineau, & F. Abraham. Atomic plasticity: description and analysis of a one-billion atom simulation of ductile materials failure. *Computer methods in applied mechanics and engineering*, 193:5257–5258, 2004.
- M. Buehler, A. Hartmaier, H. Gao, M. Duchaineau, & F. Abraham. The dynamical complexity of work-hardening: a large-scale molecular dynamics simulation. *Acta Mechanica Sinica*, 21(2):103–111, 2005.
- A. E. Carlsson. Beyond pair potentials in elemental transition metals and semiconductors. In H. Ehrenreich & D. Turnbull, editors, *Solid State Physics*, volume 43, page 1, Boston, 1990. Academic Press.
- E. Carrasco, O. Rodríguez de la Fuente, M. González, & J. Rojo. Dislocation cross slip and formation of terraces around nanoindentations in Au (001). *Physical Review B*, 68(18):180102, 2003.
- C. Carter & I. Ray. On the stacking-fault energies of copper alloys. *Philosophical Magazine*, 35(1): 189–200, 1977.
- G. Ceder & N. Marzari. Atomistic Modelling of Materials. In *MIT Department of Material Sciences*, 2005.

- M. M. Chaudhri. A note on a common mistake in the analysis of nanoindentation data. *Journal of Materials Research*, 16(2):336–339, 2000.
- L. Y. Chen & N. J. M. Horing. An exact formulation of hyperdynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 126(22):224103, 2007.
- K. Cheung & S. Yip. Atomic-level stress in an inhomogeneous system. *Journal of Applied Physics*, 70(10):5688, 1991.
- D. Christopher, R. Smith, & A. Richter. Nanoindentation of carbon materials. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 180(1–4): 117–124, 2001a.
- D. Christopher, R. Smith, & A. Richter. Atomistic modelling of nanoindentation in iron and silver. *Nanotechnology*, 12(3):372–383, 2001b.
- D. Chrobak, K. Nordlund, & R. Nowak. Nondislocation Origin of GaAs Nanoindentation Pop-In Event. *Physical Review Letters*, 98(4):45502, 2007.
- R. M. J. Cotterill & M. Doyama. Energy and Atomic Configuration of Complete and Dissociated Dislocations. I. Edge Dislocation in an fcc Metal. *Physical Review*, 145(2):465–478, 1966.
- M. Creutz. Cactus structure image. personal communication, 2007.
- M. Daw, S. Foiles, & M. Baskes. The embedded-atom method: a review of theory and applications. *Material Science Reports*, 9(7):251–310, 1993.
- M. S. Daw & M. I. Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29(12):6443–6453, 1984.
- J. de la Figuera, K. Pohl, O. R. de la Fuente, A. K. Schmid, N. C. Bartelt, C. B. Carter, & R. Q. Hwang. Direct Observation of Misfit Dislocation Glide on Surfaces. *Physical Review Letters*, 86(17):3819–3822, 2001.
- O. R. de la Fuente, J. Zimmerman, M. A. González, J. de la Figuera, J. C. Hamilton, W. W. Pai, & J. M. Rojo. Dislocation Emission around Nanoindentations on a (001) fcc Metal Surface Studied by Scanning Tunneling Microscopy and Atomistic Simulations. *Physical Review Letters*, 88(3): 036101, 2002.
- W. Demtröder. *Experimentalphysik 3. Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer, 3rd edition, 2005.
- G. Dieter. *Mechanical Metallurgy*. McGraw-Hill, 1976.
- M. Doerner & W. Nix. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Materials Research*, 1(4):601–609, 1986.
- K. Durst, B. Backes, & M. Göken. Indentation size effect in metallic materials: Correcting for the size of the plastic zone. *Scripta Materialia*, 52(11):1093–1097, 2005.
- K. Durst, B. Backes, O. Franke, & M. Göken. Indentation size effect in metallic materials: Modeling strength from pop-in to macroscopic hardness using geometrically necessary dislocations. *Acta Materialia*, 54(9):2547–2555, 2006.



- D. Farkas, S. J. Zhou, C. Vailhe, B. Mutasa, & J. Panova. Embedded atom calculations of unstable stacking fault energies and surface energies in intermetallics. *Journal of Materials Research*, 12(1): 93–99, 1997.
- D. Feichtinger, P. Derlet, & H. Swygenhoven. Atomistic simulations of spherical indentations in nanocrystalline gold. *Physical Review B*, 67(2):24113, 2003.
- R. Feynman. Plenty of Room at the Bottom. In *The annual meeting of the American Physical Society at the California Institute of Technology (Caltech, December 29th 1959)*. First published in *Caltech's Engineering and Science*, 1960.
- M. Finnis. *Interatomic forces in condensed matter*. Oxford University Press, USA, 2003.
- M. Finnis & J. Sinclair. A simple empirical N-body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A*, 50(1):45–55, 1984.
- A. C. Fischer-Cripps. *Nanoindentation*. Springer, New York, 2nd edition, 2004.
- A. C. Fischer-Cripps. *Introduction to Contact Mechanics*. Springer, New York, 2nd edition, 2007.
- S. Foiles. Calculation of the surface segregation of Ni-Cu alloys with the use of the embedded-atom method. *Physical Review B*, 32(12):7685–7693, 1985a.
- S. Foiles. Application of the embedded-atom method to liquid transition metals. *Physical Review B*, 32(6):3409–3415, 1985b.
- D. Frenkel & B. Smit. *Understanding Molecular Simulation - From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2nd edition, 1996.
- J. Frenkel. Zur Theorie der Elastizitätsgrenze und der Festigkeit kristallinischer Körper. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 37(7):572–609, 1926.
- F. Gaehler. personal communication, 2007.
- J. Gale & A. Rohl. The General Utility Lattice Program. *Molecular Simulation*, 29:291, 2003.
- N. Gane & F. Bowden. Microdeformation of Solids. *Journal of Applied Physics*, 39(3):1432–1436, 1968.
- L. A. Girifalco & V. G. Weizer. Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals. *Physical Review*, 114:687, 1958.
- M. Göken & M. Kempf. Pop-ins in Nanoindentations - the Initial Yield Point. *Zeitschrift fuer Metallkunde*, 92(9):1061–1067, 2001.
- G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer, 1998.
- A. Gouldstone, N. Chollacoop, M. Dao, J. Li, A. Minor, & Y. Shen. Indentation across size scales and disciplines: Recent developments in experimentation and modeling. *Acta Materialia*, 55(12): 4015–4039, 2007.
- M. Griebel, S. Knapek, G. Zumbusch, & A. Caglar. *Numerische Simulationen in der Moleküldynamik - Numerik, Algorithmen, Parallelisierung, Anwendungen*. Springer, 2004.

- J. Gustafson. Reevaluating Amdahl's law. *Communications of the ACM*, 31(5):532–533, 1988.
- L. Guttman & J. Rothstein. Computation of elastic moduli from interatomic forces. *Physical Review B*, 19(12):6062, 1979.
- A. Hartmaier. personal communication, 2006.
- A. Hasnaoui, P. Derlet, & H. Swygenhoven. Interaction between dislocations and grain boundaries under an indenter - a molecular dynamics simulation. *Acta Materialia*, 52:2251, 2004.
- R. Hearmon. The Elastic Constants of Anisotropic Materials. *Reviews of Modern Physics*, 18(3): 409–440, 1946.
- R. Hearmon. *An Introduction to Applied Anisotropic Elasticity*. Oxford, 1961.
- D. Heermann. *Computer Simulation Methods*. Springer, 1990.
- B. Hendrickson & S. Plimpton. Parallel Many-Body Simulations without All-to-All Communication. *Journal of Parallel and Distributed Computing*, 27(1):15–25, 1995.
- H. Hertz. Über die Berührung fester elastischer Körper. *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, 92:156–171, 1882.
- P. Hirel, S. Brochard, L. Pizzagalli, & P. Beauchamp. Effects of temperature and surface step on the incipient plasticity in strained aluminium studied by atomistic simulations. *Scripta Materialia*, 57: 1141, 2007.
- J. P. Hirth & J. Lothe. *Theory of Dislocations*. Wiley, New York, 2nd edition, 1982.
- R. Hockney, S. Goel, & J. Eastwood. Quiet High-Resolution Computer Models of Plasma. *Journal of Computational Physics*, 14:148–158, 1974.
- B. Holian, A. Voter, N. Wagner, R. Ravelo, S. Chen, W. Hoover, C. Hoover, J. Hammerberg, & T. Dontje. Effects of pairwise versus many-body forces on high-stress plastic deformation. *Physical Review A*, 43(6):2655–2661, 1991.
- J. Honeycutt & C. Andersen. Molecular Dynamics Study of Melting and Freezing of Small Lennard-Jones Clusters. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(19):4950–4963, 1987.
- R. Hooke. *Lectures De Potentia Restitutiva*. Royal Society, 1678.
- W. Hoover, A. De Groot, C. Hoover, I. Stowers, T. Kawai, B. Holian, T. Boku, S. Ihara, & J. Belak. Large-scale elastic-plastic indentation simulations via nonequilibrium molecular dynamics. *Physical Review A*, 42(10):5844–5853, 1990.
- J. Huang, M. Meyer, & V. Pontikis. Is pipe diffusion in metals vacancy controlled? A molecular dynamics study of an edge dislocation in copper. *Physical Review Letters*, 63:628, 1989.
- D. Hull & D. Bacon. *Introduction to Dislocations*. Pergamon, 1992.
- A. Jackson, A. Bruce, & G. Ackland. Lattice-switch Monte Carlo method: Application to soft potentials. *Physical Review E*, 65(3):36710–36722, 2002.
- K. Johnson. *Contact mechanics*. Cambridge, 2004.



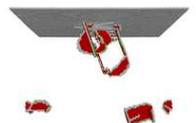
- J. E. Jones & A. E. Ingham. On the calculation of certain crystal potential constants, and on the cubic crystal of least potential energy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, A107:636–653, 1925.
- Y. Kadin, Y. Kligerman, & I. Etsion. Jump-in induced plastic yield onset of approaching microcontacts in the presence of adhesion. *Journal of Applied Physics*, 103:013513, 2008.
- J. S. Kallman, W. G. Hoover, C. G. Hoover, A. J. De Groot, S. M. Lee, & F. Wooten. Molecular dynamics of silicon indentation. *Physical Review B*, 47(13):7705–7709, 1993.
- C. Kearney, Z. Zhao, B. Bruet, R. Radovitzky, M. Boyce, & C. Ortiz. Nanoscale Anisotropic Plastic Deformation in Single Crystal Aragonite. *Physical Review Letters*, 96(25):255505, 2006.
- C. L. Kelchner, S. J. Plimpton, & J. C. Hamilton. Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation. *Physical Review B*, 58(17):11085–11088, 1998.
- A. Kelly & N. MacMillan. *Strong Solids*. Clarendon Press, Oxford, 3rd edition, 1986.
- J. Kiely, R. Hwang, & J. Houston. Effect of Surface Steps on the Plastic Threshold in Nanoindentation. *Physical Review Letters*, 81(20):4424–4427, 1998.
- J. Kiely, K. Jarausch, J. Houston, & P. Russel. Initial stages of yield in nanoindentation. *Journal of Materials Research*, 14(6):2219–2227, 1999.
- J. D. Kiely & J. E. Houston. Nanomechanical properties of Au (111), (001), and (110) surfaces. *Physical Review B*, 57(19):12588–12595, 1998.
- H. Kleinert. *Gauge Fields in Condensed Matter*. World Scientific, 2006.
- W. Klug, R. Bruinsma, J. Michel, C. Knobler, I. Ivanovska, C. Schmidt, & G. Wuite. Failure of Viral Shells. *Physical Review Letters*, 97(22):228101, 2006.
- J. Knap & M. Ortiz. Effect of Indenter-Radius Size on Au(001) Nanoindentation. *Physical Review Letters*, 90(22):226102–226106, 2003.
- R. Komanduri, N. Chandrasekaran, & L. Raff. Molecular dynamics simulation of atomic-scale friction. *Physical Review B*, 61(20):14007, 2000a.
- R. Komanduri, N. Chandrasekaran, & L. Raff. MD simulation of indentation and scratching of single crystal aluminum. *Wear*, 240:113, 2000b.
- C. Krenn, D. Roundy, M. Cohen, D. Chrzan, & J. Morris Jr. Connecting atomistic and experimental estimates of ideal strength. *Physical Review B*, 65(13):134111, 2002.
- L. Landau & E. M. Lifschitz. *Elastizitätstheorie*. Akademie-Verlag Berlin, 1983.
- U. Landman, W. Luedtke, N. Burnham, & R. Colton. Atomistic Mechanisms and Dynamics of Adhesion, Nanoindentation, and Fracture. *Science*, 248(4954):454–461, 1990.
- J. Li. The mechanics and physics of defect nucleation. *MRS bulletin*, 32(2):151–159, 2007.
- H. Liang, C. Woo, H. Huang, A. Ngan, & T. Yu. Crystalline Plasticity on Copper (001),(110), and (111) Surfaces during Nanoindentation. *Computer Modeling in Engineering and Sciences*, 6:105–114, 2004.

- D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 1994.
- R. C. Lincoln, K. M. Koliwad, & P. B. Ghate. Morse-Potential Evaluation of Second- and Third-Order Elastic Constants of Some Cubic Metals. *Physical Review*, 157(3):463–467, 1967.
- X. H. Liu, J. F. Gu, Y. Shen, & C. F. Chen. Anisotropy in homogeneous dislocation nucleation by nanoindentation of single crystal Cu. *Scripta Materialia*, 58:564–567, 2008.
- D. Lorenz, A. Zeckzer, U. Hilpert, P. Grau, H. Johansen, & H. S. Leipner. Pop-in effect as homogeneous nucleation of dislocations during nanoindentation. *Physical Review B*, 67(17):172101, 2003.
- A. Love. *Lehrbuch der Elastizität*. Teubner, 1907.
- G. Lu, N. Kioussis, V. V. Bulatov, & E. Kaxiras. Generalized-stacking-fault energy surface and dislocation properties of aluminum. *Physical Review B*, 62(5):3099–4009, 2000.
- B. Luan & M. Robbins. The breakdown of continuum models for mechanical contacts. *Nature Letters*, 435(7044):929–932, 2005.
- X. Ma & W. Yang. Molecular dynamics simulation on burst and arrest of stacking faults in nanocrystalline Cu under nanoindentation. *Nanotechnology*, 14(11):1208–1215, 2003.
- G. Martyna, M. Klein, & M. Tuckerman. Nose-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 97(4):2635–2643, 1992.
- J. Mason, A. Lund, & C. Schuh. Determining the activation energy and volume for the onset of plasticity during nanoindentation. *Physical Review B*, 73(5):054102, 2006.
- E. McGee, R. Smith, & S. Kenny. Multiscale modelling of nanoindentation. *International journal of materials research*, 98(5):430–437, 2007.
- R. Miller & E. Tadmor. The Quasicontinuum Method: Overview, applications and current directions. *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 9(3):203–239, 2002.
- R. E. Miller & E. B. Tadmor. Hybrid Continuum Mechanics and Atomistic Methods for Simulating Materials Deformation and Failure. *MRS*, 32:920, 2007.
- A. M. Minor, S. A. S. Asif, Z. Shan, E. A. Stach, E. Cyrankowski, T. J. Wyrobok, & O. L. Warren. A new view of the onset of plasticity during the nanoindentation of aluminium. *Nature Materials*, 5: 697, 2006.
- Y. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, A. F. Voter, & J. D. Kress. Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations. *Physical Review B*, 63(22):224106, 2001.
- P. Morse. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Physical Review*, 34(1):57–64, 1929.
- D. Mulliah, D. Christopher, S. Kenny, & R. Smith. Nanoscratching of silver (100) with a diamond tip. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 202:294–299, 2003.



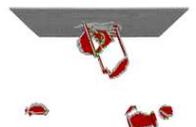
- Y. Nakasone. Polycrystal Plasticity Analysis of Bimodal Structure Considering the Three-Stage Characteristics of the Resolved Shear Stress vs. Strain Curves of Individual Grains. In *The Fourth International Conference on Multiscale Materials Modeling*, Tallahassee, FL, USA, 2008.
- V. Navarro, O. R. de la Fuente, A. Mascaraque, & J. M. Rojo. Uncommon Dislocation Processes at the Incipient Plasticity of Stepped Gold Surfaces. *Physical Review Letters*, 100(10):105504, 2008.
- W. D. Nix & H. Gao. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 46(3):411–426, 1998.
- A. S. Nowick & B. S. Berry. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. Academic Press, 1972.
- J. F. Nye. *Physical Properties of Crystals*. Oxford at the Clarendon Press, 1967.
- S. Ogata, J. Li, & S. Yip. Ideal Pure Shear Strength of Aluminum and Copper. *Science*, 298(5594):807–811, 2002.
- S. Ogata, J. Li, N. Hirosaki, Y. Shibutani, & S. Yip. Ideal shear strain of metals and ceramics. *Physical Review B*, 70(10):104104, 2004.
- Z. Pan, H. Sun, & C. Chen. Colossal Shear-Strength Enhancement of Low-Density Cubic BC₂N by Nanoindentation. *Physical Review Letters*, 98(13):135505, 2007.
- P. Paufler & G. Schulze. *Physikalische Grundlagen mechanischer Festkörpereigenschaften I*. Vieweg, 1978.
- G. Pharr & A. Bolshakov. Understanding nanoindentation unloading curves. *Journal of Materials Research*, 17(10):2660, 2002.
- R. Phillips. *Crystals, Defects and Microstructure*. Cambridge, 2001.
- S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1):1–19, 1995.
- S. Plimpton. LAMMPS - Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator; with modified analysis. *lammps.sandia.gov*, 2006-2009.
- J. R. Rice. Dislocation Nucleation from a Crack Tip: An Analysis Based on the Peierls Concept. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 40(2):239–271, 1992.
- I. M. Robertson, P. J. Ferreira, G. Dehm, R. Hull, , & E. A. Stach. Visualizing the Behavior of Dislocations - Seeing Is Believing. *MRS Bulletin*, 33:122, 2008.
- W. Roos & G. Wuite. Nanoindentation Studies Reveal Material Properties of Viruses. *Advanced Materials*, 21:1187–1192, 2009.
- D. Roundy, C. R. Krenn, M. L. Cohen, & J. W. Morris. Ideal Shear Strengths of fcc Aluminium and Copper. *Physical Review Letters*, 82(13):2713, 1999.
- R. Rudd & J. Broughton. Concurrent Coupling of Length Scales in Solid State Systems. *Physica Status Solidi B*, 217(1):251–291, 2000.
- P. Schall, I. Cohen, D. Weitz, & F. Spaepen. Visualizing dislocation nucleation by indenting colloidal crystals. *Nature*, 440(7082):319–323, 2006.

- S. Shen & S. Atluri. Computational Nano-mechanics and Multi-scale Simulation. *CMC*, 1(1):59, 2004.
- Y. Shi & M. L. Falk. Structural transformation and localization during simulated nanoindentation of a noncrystalline metal film. *Applied Physics Letters*, 86(1):011914, 2005.
- G. Smith, E. Tadmor, & E. Kaxiras. Multiscale Simulation of Loading and Electrical Resistance in Silicon Nanoindentation. *Physical Review Letters*, 84(6):1260–1263, 2000.
- R. Smith & S. Kenny. personal communication, 2006.
- R. Smith, D. Christopher, S. Kenny, A. Richter, & B. Wolf. Defect generation and pileup of atoms during nanoindentation of Fe single crystals. *Physical Review B*, 67(24):245405, 2003.
- C. Smithells & E. Brandes, editors. *Metals Referencs Book*. Butterworths, 1976.
- M. Soh, A. Fischer-Cripps, N. Savides, C. Musca, & L. Faraone. Nanoindentation of plasma-deposited nitrogen-rich silicon nitride thin films. *Journal of Applied Physics*, 100:24310, 2006.
- M. Sorensen & A. Voter. Temperature-accelerated dynamics for simulation of infrequent events. *The Journal of Chemical Physics*, 112(21):9599, 2000.
- V. Springel. The cosmological simulation code gadget-2. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 364(4):1105–1134, 2005.
- C. Steimer, M. Giesen, L. Verheij, & H. Ibach. Experimental determination of step energies from island shape fluctuations: A comparison to the equilibrium shape method for Cu(100), Cu(111), and Ag(111). *Physical Review B*, 64:085416, 2001.
- H. P. Stüwe. *Mechanische Anisotropie*. Springer, 1974.
- S. Suresh. Nanomechanics and the study of human disease states. In *The Fourth International Conference on Multiscale Materials Modeling*, Tallahassee, FL, USA, 2008.
- W. Swope, H. Andersen, P. Berens, & K. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 76(1):637, 1982.
- H. Swygenhoven, P. Derlet, & A. Froseth. Stacking fault energies and slip in nanocrystalline metals. *Nature Materials*, 3:399, 2004.
- I. Szlufarska, R. Kalia, A. Nakano, & P. Vashishta. A molecular dynamics study of nanoindentation of amorphous silicon carbide. *Journal of Applied Physics*, 102:023509, 2007.
- D. Tabor. *The Hardness of Metals*. Claredon Press, Oxford, 1951.
- V. Taupin, S. Varadhan, J. Chevy, C. Fressengeas, A. J. Beaudoin, M. Montagnat, & P. Duval. Effects of Size on the Dynamics of Dislocations in Ice Single Crystals. *Physical Review Letters*, 99(15):155507, 2007.
- J. Thijssen. *Computational Physics*. Cambridge, 2000.



- M. A. Tschopp & D. L. McDowell. Influence of single crystal orientation on homogeneous dislocation nucleation under uniaxial loading. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 56(5):1806–1830, 2008.
- M. A. Tschopp, D. E. Spearot, & D. L. McDowell. Atomistic simulations of homogeneous dislocation nucleation in single crystal copper. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 15(7):693, 2007.
- T. Tsuru & Y. Shibutani. Atomistic simulations of elastic deformation and dislocation nucleation in Al under indentation-induced stress distribution. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 14(5):55, 2006.
- T. Tsuru & Y. Shibutani. Anisotropic effects in elastic and incipient plastic deformation under (001), (110) and (111) nanoindentation of Al and Cu. *Physical Review B*, 75(3):035415, 2007.
- J. Turley & G. Sines. The anisotropy of Young’s modulus, shear modulus and Poisson’s ratio in cubic materials. *Journal of Physics D Applied Physics*, 4(2):264–271, 1971.
- B. P. Uberuaga. personal communication, 2007.
- K. J. Van Vliet, J. Li, T. Zhu, S. Yip, & S. Suresh. Quantifying the early stages of plasticity through nanoscale experiments and simulations. *Physical Review B*, 67(10):104105, 2003.
- L. Verlet. Computer Experiments on Classical Fluids - Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.*, 159(1):98–103, 1967.
- V. Vitek. Intrinsic stacking faults in body-centred cubic crystals. *Philosophical Magazine*, 18(154):773–786, 1968.
- V. Vitek. Theory of the core structures of dislocations in body-centred-cubic metals. *Crystal Lattice Defects*, 5:1, 1974.
- V. Vitek. Interatomic forces in relation to the theory of dislocations. *Philosophical Magazine A*, 58(1):193–212, 1988.
- J. J. Vlassak & W. D. Nix. Indentation modulus of elastic anisotropic half spaces. *Philosophical Magazine A*, 67(5):1045, 1993.
- J. J. Vlassak & W. D. Nix. Measuring the elastic properties of anisotropic materials by means of indentation experiments. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 42(8):1223, 1994.
- W. Voigt. *Lehrbuch der Kristallphysik*. Teubner, Berlin, 1928.
- R. von Mises. Mechanik der festen Körper im plastisch-deformablen Zustand. *Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse*, 1:582–592, 1913.
- A. Voter. Embedded Atom Method Potentials for Seven FCC metals: Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au and Al. Technical report, Los Alamos National Laboratory, 1993.
- A. Voter. Parallel replica method for dynamics of infrequent events. *Physical Review B*, 57(22):13985–13988, 1998.

- D. C. Wallace & J. L. Patrick. Stability of Crystal Lattices. *Physical Review*, 137(1A):A152–A160, 1965.
- P. Walsh, R. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, & S. Saini. Amorphization and anisotropic fracture dynamics during nanoindentation of silicon nitride: A multimillion atom molecular dynamics study. *Applied Physics Letters*, 77(26):4332, 2000.
- C. Z. Wang, C. T. Chan, & K. M. Ho. Tight-binding molecular-dynamics study of phonon anharmonic effects in silicon and diamond. *Physical Review B*, 42(17):11276–11283, 1990.
- J. Willis. Hertzian contact of anisotropic bodies. *J. Mech. Phys. Solids*, 14(3):163–176, 1966.
- J. Willis. Boussinesq problems for an anisotropic half-space. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 15:331–339, 1967.
- D. Wolf. Correlation between energy, surface tension and structure of free surfaces in fcc metals. *Surface Science*, 226(3):389–406, 1990.
- D. Wolff & W. Rudd. Tabulated potentials in molecular dynamics simulations. *Computer Physics Communications*, 120(1):20–32, 1999.
- Y. Zhong & T. Zhu. Simulating nanoindentation and predicting dislocation nucleation using interatomic potential finite element method. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 197(41-42):3174–3181, 2008.
- X. Zhou, H. Wadley, R. Johnson, D. Larson, N. Tabat, A. Cerezo, A. Petford-Long, G. Smith, P. Clifton, R. Martens, & al. Atomic scale structure of sputtered metal multilayers. *Acta Materialia*, 49(19):4005–4015, 2001.
- T. Zhu, J. Li, K. Vliet, S. Ogata, S. Yip, & S. Suresh. Predictive modeling of nanoindentation-induced homogeneous dislocation nucleation in copper. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 52(3):691–724, 2004.
- G. Ziegenhain & H. M. Urbassek. Effect of material stiffness on hardness: a computational study based on model potentials. Accepted for publication in *Philosophical Magazine*, 2008.
- G. Ziegenhain & H. M. Urbassek. Nanoindentation into Structured Surfaces - Dependency on the Structure Size. In preparation, 2009a.
- G. Ziegenhain & H. M. Urbassek. Reversible Plasticity in fcc metals. Accepted for publication in *Philosophical Magazine Letters*, 2009b.
- G. Ziegenhain, A. Hartmaier, & H. M. Urbassek. Influence of Crystal Anisotropy on the Onset of Plasticity in Nanoindentation - a Molecular Dynamics Study. Accepted for publication in *Journal of Applied Physics*.
- G. Ziegenhain, A. Hartmaier, & H. M. Urbassek. Pair vs many-body potentials: influence on elastic and plastic behavior in nanoindentation. Accepted for publication in *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2008.
- J. Zimmerman, R. Jones, P. Klein, D. Bammann, E. Webb, & J. Hoyt. Continuum Definitions for Stress in Atomistic Simulation. Technical report, Sandia National Laboratories, 2002.



J. A. Zimmerman. Plastic parameter. *Nature*, 418(6895):285–286, 2002.

J. A. Zimmerman, C. L. Kelchner, P. A. Klein, J. C. Hamilton, & S. M. Foiles. Surface Step Effects on Nanoindentation. *Physical Review Letters*, 87(16):165507, 2001.