

Diss. ETH No. 19583

NANOINDENTATION OF GOLD NANOSTRUCTURES AND NACRE-LIKE NANOCOMPOSITES – SIZE EFFECTS AND LIMITS OF STRENGTH

A dissertation submitted to
ETH Zurich

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
Marianne Dietiker
Dipl. Werkstoffing. ETH
born August 23rd, 1973
citizen of Thalheim

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Ralph Spolenak, examiner
Prof. Dr. Jörg F. Löffler, co-examiner
Dr. Johann Michler, co-examiner

Zurich, 2011

SUMMARY

It is known for more than 90 years that the mechanical properties of a material may change when the dimensions of internal structures or the overall sample size are reduced from the macro to the micro- or nanometer range. One example of this is the Hall-Petch effect, describing the correlation of increasing yield strength with decreasing grain diameter. Size effects can also emerge solely by a reduction of the overall sample size. Experiments revealed that, for example, the flow stresses of metal wires increase with decreasing wire diameter.

Nanoindentation is an appropriate technique to examine the mechanical behavior of nanoscaled samples. It allows for gaining information on elastic as well as on plastic deformation of various materials. Furthermore, the nanoindentation device can also be used to test different sample geometries, such as thin films, pillars, spheres or platelets.

The aim of the thesis presented here was to measure and analyze the mechanical properties of various nanoscaled structures by means of a nanoindentation, and to gain insight in the mechanisms underlying the observed material behavior. For this purpose, three experiments focusing on the mechanical investigation of gold nanostructures and two experiments focusing on natural as well as artificial nanocomposites were performed.

The following gold systems were investigated: (i) single- as well as polycrystalline pillars, (ii) single-crystalline thin films, and (iii) ion-implanted polycrystalline thin films.

(i) Pillars with diameters in the 150-1000 nm range were produced by nanoimprinting and focused ion-beam (FIB) milling. Their deformation behavior was investigated by uniaxial compression testing using a nanoindentation system. The pillars exhibited a size dependant strengthening effect, scaling inversely with the pillar diameter. No

significant differences in the flow strength level or scaling behavior were observed when nanoimprinted pillars were compared with FIB-milled pillars. The presence or absence of grain boundaries within the pillar volume seemed not to have a decisive influence on strength or scaling behavior.

(ii) Single-crystalline gold thin films in the thickness range 31-858 nm were investigated by nanoindentation to explore the effect of film thickness on hardness as well as on the initial plastic deformation. Maximum shear stresses at the onset of plasticity were determined with the help of finite element simulations. While the hardness increased with decreasing film thickness, the onset of plasticity was found to approach the theoretical shear strength, shifting slightly to lower shear stresses for the thinnest films examined. This was attributed to the higher defect densities observed in these films.

(iii) 500 nm thin polycrystalline gold films were irradiated with high-energy Au^+ and N^+ ions to study the effect of ion mass and fluence on the evolution of thin-film microstructure and mechanical properties. The following microstructural modifications were observed: selective grain growth, texture changes, sputtering, interfacial degradation, formation of geometrically necessary dislocations, and the formation of defect clusters. Changes in hardness were found to be a consequence of grain growth and the formation of ion-induced defect clusters.

Furthermore, two different composites with nanoscaled components were analyzed: (iv) natural nanocomposites originating from seashells (nacre) and (v) thin films of artificial nacre.

(iv) Seashells of five species with different microstructures were compared by correlating the sizes and aspect ratios of their building blocks to the mechanical behavior. The results were used to determine the optimal values for shape, size and volume fraction of the structural elements with regards to hardness, Young's modulus and fracture toughness. Surprisingly, the aspect ratios of the mineral phases were found to be close to the optimal value for maximum strength as predicted by theory.

(v) Bio-inspired artificial nanocomposites were prepared by a novel spin-coating process which is about 10 times faster compared with the conventional dipping

procedure. Various films with thicknesses up to 500 nm consisting of poly (diallyldimethylammonium) chloride (PDDA) and smectite clay minerals were deposited on silicon substrates. Subsequently, geometrical characteristics as well as mechanical characteristics of the films were studied. Hardness and modulus values for spin-coated films were found to be equal compared with conventionally produced dip-coated films.

ZUSAMMENFASSUNG

Seit über 90 Jahren ist bekannt, dass sich die mechanischen Eigenschaften von Materialien verändern können, wenn die Grösse von Innenstrukturen oder die Probengrösse selbst bis in den Mikro- oder Nanometerbereich verkleinert werden. Die Hall-Petch-Beziehung beschreibt etwa, wie sich die Fließgrenze von Metallen reziprok mit der Verfeinerung der Korngrösse erhöht. Grösseneffekte treten aber nicht nur auf, wenn Innenstrukturen von Proben kleiner werden, sondern auch, wenn die Probenabmessungen selbst reduziert werden. Experimente haben gezeigt, dass beispielsweise feine Metalldrähte mit abnehmendem Durchmesser immer höhere Festigkeitswerte aufweisen.

Die Nanoindentierung ist eine Technik, die dazu entwickelt wurde, die mechanischen Eigenschaften von Proben im Nanometerbereich zu untersuchen. Mit ihr kann sowohl das elastische als auch das plastische Verformungsverhalten diverser Materialien analysiert werden. Zudem lassen sich mit der Nanoindentierung zahlreiche Probengeometrien wie etwa Dünnschichten, Säulen, Kugeln oder Plättchen testen.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war es, die mechanischen Eigenschaften verschiedener Nanostrukturen mit Hilfe der Nanoindentierung zu messen, deren Verformungsverhalten zu analysieren und dabei Einblicke in die zugrunde liegenden Mechanismen zu gewinnen. Dazu wurden drei verschiedene Goldstrukturen analysiert und zwei Experimente mit natürlichen respektive künstlich hergestellten Nanokompositen durchgeführt.

Die folgenden drei Goldstrukturen wurden untersucht: (1) ein- und polykristalline Säulchen, (2) einkristalline Dünnschichten sowie (3) polykristalline Dünnschichten, die mit Ionen bestrahlt wurden.

(1) Säulchen mit Durchmessern zwischen 150 und 1000 nm wurden sowohl mit einem Prägeverfahren als auch mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls hergestellt. Ihr Verformungsverhalten wurde anschliessend mit einem einachsigen Druckversuch im Nanoindentierungsgerät untersucht. Die Säulchen zeigten mit abnehmendem Durchmesser steigende Festigkeitswerte, wobei sich die beiden Produktionsmethoden nicht unterschieden, weder in Bezug auf die absoluten Festigkeitswerte, noch in Bezug auf das Skalierungsverhalten. Auch allfällige Korngrenzen im Säulchenvolumen schienen keine signifikanten Änderungen der Festigkeit zur Folge zu haben.

(2) Einkristalline Golddünnschichten mit Dicken zwischen 31-858 nm wurden mittels Nanoindentierung auf ihre mechanischen Eigenschaften hin untersucht. Dabei wurde vor allem auf die Härte sowie auf das Einsetzen plastischer Verformung ein spezielles Augenmerk gelegt. Um die mit dem Einsetzen plastischer Verformung verbundenen maximalen Scherspannungen zu bestimmen, wurde die Finite-Elemente-Methode angewendet. Es stellte sich heraus, dass die Härte mit abnehmender Schichtdicke zunimmt, während der Beginn der plastischen Verformung beinahe das Niveau der theoretischen Scherfestigkeit erreicht, dann aber mit abnehmender Schichtdicke leicht sinkt. Der Grund dafür lässt sich in der erhöhten Defektdichte der dünnsten untersuchten Schichten vermuten.

(3) 500 nm dünne polykristalline Goldschichten wurden mit hochenergetischen Gold- respektive Stickstoffionen bestrahlt, um den Effekt der Ionenmasse und der Fluenz auf die Mikrostruktur sowie die mechanischen Eigenschaften der Dünnschichten zu untersuchen. Die Ionenbestrahlung verursachte einerseits selektives Kornwachstum, Veränderungen der Schichttextur sowie der Grenzschicht zwischen Substrat und Dünnschicht, andererseits bildeten sich geometrisch bedingte Versetzungen und Defektcluster. Es konnte festgestellt werden, dass die gemessene Schichthärte in erster Linie durch das Kornwachstum und die ioneninduzierten Defekte bestimmt werden.

Des Weiteren wurden zwei verschiedene Komposite mit Komponenten im Nanometerbereich untersucht: (4) Perlmutter und perlmuttähnliche Schichten aus Muschelschalen und (5) Dünnschichten eines künstlich hergestellten Perlmutts.

(4) Schalen von fünf verschiedenen Meeresschneckenarten wurden miteinander verglichen, indem jeweils die Grösse und das Aspektverhältnis ihrer mineralischen

Bausteine mit den mechanischen Eigenschaften korreliert wurden. Die Resultate führten dazu, Leitlinien bezüglich der Bausteingrösse, des Aspektverhältnisses und des Volumenanteils formulieren zu können, mit dem Ziel, die Härte, den Elastizitätsmodul sowie die Bruchzähigkeit zu optimieren. Im Zuge der Untersuchung zeigte sich überraschenderweise, dass alle untersuchten Muschelschalen Bausteine mit dem theoretisch für höchste Festigkeit optimalen Aspektverhältnis aufweisen.

(5) Künstlicher Perlmutter wurde mit Hilfe eines neu entwickelten Rotationsbeschichtungsprozesses hergestellt. Die Methode ist im Vergleich zum herkömmlichen Tauchverfahren rund 10mal schneller. Aus Polydiallyldimethylammoniumchlorid-Lösungen und Tonmineral-Suspensionen wurden Schichten mit Dicken bis zu 500 nm auf Siliziumsubstrate aufgebracht. Die Untersuchung ihrer geometrischen und mechanischen Eigenschaften ergab, dass sich die mit dem neuen Rotationsverfahren hergestellten Schichten kaum von herkömmlich produzierten Komposit-Dünnschichten unterscheiden.