

DISS. ETH NO. 23118

**Probing Small-scale Plasticity: from Simple Ionic Crystals
to Complex Intermetallic Phases**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Yu Zou

M.Eng., McGill University

born on 18.03.1983

citizen of China

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ralph Spolenak, examiner

Prof. Dr. Walter Steurer, co-examiner

Prof. Dr. Oliver Kraft, co-examiner

2015

Summary

Plasticity is the ability of a solid to flow or to change its shape permanently without rupture when subjected to external stresses. More than a century has passed since the initial scientific study on plastic deformation of solids. Still today, research on plasticity plays an essential role in materials science, especially in metallurgy. As stated by Alan H. Cottrell at the beginning of this century, a complete understanding of plasticity is one of the most difficult remaining problems in classical physics. Nowadays, the rapid development of microelectronics and nanotechnology poses an urgent challenge to the fundamental understanding of mechanical properties of materials at the micrometer and nanometer dimensions. At such length scales, the plastic behavior of materials is not well described by the classic theory of plasticity. Hence, a good understanding of the plasticity at small scales is critical to the overall functionality and reliability of micro- or nano-devices.

This thesis studies the plastic behavior of three types of materials— ionic crystals, high-entropy alloys and quasicrystals, at the length scales from about 100 nanometers to a few microns, which have scarcely, or never, been reported before. Together with the literature data on metals, metallic glasses and covalent crystals to date, the thesis aims to present a big picture of size-dependent plasticity in various classes of inorganic solids. Throughout the thesis, I mainly seek to answer two fundamental questions: what size and internal structure lead to the strongest materials? And what mechanism controls the size effect? Here, I show a general trend for the maximum strengths in these materials at sub-micrometer scales, regardless of chemical composition, lattice structure, atomic order and periodicity, that they all fall in the strength range between $G/30$ and $G/100$, where G corresponds to the shear modulus. Furthermore, their size dependence (log-log exponent m) of strength generally decreases with increasing resistance (τ_p) for the propagation of plasticity mediums— dislocations or shear bands: when τ_p is smaller than about 0.1 GPa, m is in the range between 0.6 and 0.8, nearly constant

size effect; when τ_p increases from 0.1 GPa to 1 GPa, m decreases accordingly from about 0.6-0.8 to almost zero; when τ_p is larger than about 1 GPa, m is zero, no size effect.

In addition to answering these two questions, a couple of interesting and extraordinary properties were found in these materials at such length scales. The most important findings of my thesis studies are: (i) an external electric field can reduce the flow stress and enhance the plasticity in small-scale ionic crystals, which may represent a new class of smart materials or nanoscale actuators; (ii) the micro-compression of high-entropy alloys was reported for the first time, and by optimizing the grain size and sample dimension, nanocrystalline high-entropy alloy pillars achieve a new record in strength among all metallic micro- or nano-pillars as well as exhibits excellent thermal stability; (iii) the thesis also includes the first report on micro-compression/bending of quasicrystals, which probes an unknown size and temperature regime for quasicrystal plasticity, showing that these quasicrystal micro-pillars have the highest specific strengths among the metallic pillars reported to date.

This thesis, using emerging nano-mechanical testing techniques, demonstrates new opportunities for a fundamental understanding of plastic behavior in ionic crystals and complex intermetallic phases at small scales. The related approaches can be applied for a broad range of materials. Much work, however, is still required to further optimize the material properties. The superior and useful plasticity properties of the small-scale materials presented in this thesis may permit their implementation in critical applications as well as offer a strong motivation for their further development.

Zusammenfassung

Plastizität ist die Fähigkeit eines Festkörpers zu fließen oder seine Form irreversibel zu ändern ohne dabei zu brechen, wenn externe Kräfte aufgebracht werden. Mehr als ein Jahrhundert ist seit der ersten wissenschaftlichen Abhandlung über die plastische Verformung von Festkörpern vergangen. Auch heute spielt die Erforschung der Plastizität eine wichtige Rolle in der Materialwissenschaft, besonders in der Metallurgie. Wie von Alan H. Cottrell zu Beginn des Jahrhunderts gesagt, bleibt das vollständige Verständnis der Plastizität eines der schwierigsten offenen Fragen der klassischen Physik.

Aufgrund der rapiden Entwicklung der Mikro- und Nanotechnologie wird das grundsätzliche Verständnis der mechanischen Eigenschaften im Mikro- und Nanometerbereich immer wichtiger. In dieser Grössenordnung ist das plastische Verhalten der Materialien nicht gut durch die klassische Plastizitätstheorie beschrieben. Deshalb ist ein besseres Verständnis der Plastizität auf niedriger Grössenskala wichtig um die Funktionsweise und die Zuverlässigkeit von Mikro- und Nanokomponenten sicherzustellen.

Diese Doktorarbeit untersucht das plastische Verhalten von ionischen Kristallen, Hoch-Entropie-Legierungen und Quasikristallen in einem Grössenbereich von ca. 100 Nanometern bis zu wenigen Mikrometern, welches bis dato von diesen Materialtypen selten oder nie berichtet wurde. Zusammen mit bisherigen Literaturdaten über Metalle, metallische Gläser und kovalente Kristalle, soll diese Arbeit eine umfassende Darstellung grössenabhängiger Plastizität in unterschiedlichen anorganischen Feststoffen liefern. In dieser Dissertation sollen in erster Linie zwei grundsätzliche Fragen beantwortet werden: Welche Grösse und interne Struktur führen zu den grössten Materialfestigkeiten? Und welcher Mechanismus kontrolliert den Grösseneffekt? Hierzu wird der allgemeine Trend gezeigt, dass die Festigkeiten dieser Materialien im Submikrometerbereich alle zwischen $1/30$ und $1/100$ des Schermoduls liegen. Dieser Trend gilt unabhängig von der chemischen Zusammensetzung, der Gitterstruktur sowie der Ordnung

und Periodizität der Atome. Die Grössenabhängigkeit (log-log Exponent m) der Festigkeit nimmt gewöhnlich mit wachsendem Widerstand (τ_p) gegen das Ausbreiten von Versetzungen oder Scherbänder ab: Wenn τ_p kleiner als ca. 0.1 GPa ist, liegt m im Bereich von 0.6 und 0.8 bei einem nahezu konstanten Grösseneffekt. Wenn τ_p zwischen 0.1 GPa und 1 GPa liegt, nimmt m von Werten zwischen 0.6 und 0.8 zu Werten nahe 0 mit wachsendem τ_p ab. Wenn τ_p grösser als 1 GPa ist, ist m nahezu 0 und es gibt keinen Grösseneffekt.

Zusätzlich zur Beantwortung der beiden Fragen wurden einige interessante und aussergewöhnliche Eigenschaften der untersuchten Materialien entdeckt. Die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind: (i) Ein externes elektrisches Feld kann die Fliessspannung senken und die Plastizität in kleinskaligen ionischen Kristallen erhöhen. Dies könnte für eine neue intelligente Materialklasse oder Aktuatoren auf der Nanoskala verwendet werden. (ii) Mikrodruckversuche an Säulen aus Hoch-Entropie-Legierungen wurden zum ersten Mal vorgestellt. Durch Optimieren der Korngrösse und der Proben dimensionen erreichen die nanokristallinen Säulen einen neuen Festigkeitsrekord aller metallischen Mikro- und Nanosäulen. Zudem zeichnet sich das Material durch eine hervorragende Thermostabilität aus. (iii) Diese Dissertation enthält auch erstmalig einen Bericht zur Plastizität von Quasikristallen bei Mikrodruck- und Biegeversuchen in einem bislang unerforschten Grössen- und Temperaturbereich. Die getesteten quasikristallinen Mikrosäulen haben die höchste spezifische Festigkeit die bisher je in Mikrosäulendruckexperimenten berichtet wurde.

Diese Arbeit verwendet fortschrittliche Testmethoden um neue Wege zu einem grundsätzlichen Verständnis der plastischen Verformungsmechanismen in ionischen Kristallen und komplexen intermetallischen Phasen in kleinen Dimensionen aufzuzeigen. Die Herangehensweise lässt sich auf eine grosse Bandbreite an Materialien übertragen. Nichtsdestotrotz bleibt es ein arbeitsintensiver Entwicklungsprozess die Materialeigenschaften weiter zu

optimieren. Die herausragenden und nützlichen Verformungseigenschaften der kleinskaligen Materialien, welche in dieser Arbeit dargelegt sind, könnten zu einem Einsatz in kritischen Anwendungen führen und machen deren Weiterentwicklung interessant.