

Dietmar Egger

**Röntgenbeugung an
schmelzgesponnenen
nanokristallinen Fe-basierten
Legierungen**

DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur

Diplomstudium Technische Physik



Technische Universität Graz

Betreuer:

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Roland Würschum

Mitbetreuer:

Ass. Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Brossmann

Institut für Materialphysik

Graz, Oktober 2010

Abstract:**Röntgenbeugung an schmelzgesponnenen nanokristallinen Fe-basierten Legierungen**

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde das Kristallisationsverhalten von amorphen Fe-basierten Legierungen mit der Methode der Röntgenbeugung umfassend charakterisiert. Als Vergleichsmaterial wurde kommerzielles nanokristallines Platin-Pulver untersucht. Einen Schwerpunkt dieser Arbeit bildete eine genaue Analyse der Lage und Profilform der Röntgenlinien, u.a. mit den Methoden nach Williamson-Hall, Stokes und Scherrer. Anhand dieser Ergebnisse für die Korngröße, die Mikroverzerrungen sowie die chemische Zusammensetzung der Nanokristallite in unterschiedlichen Anlasszuständen konnte die Beziehung zwischen Wärmebehandlungen und der Entwicklung der Mikrostruktur bestimmt werden.

In der Legierung $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ wurden nach Kristallisation bei 814-824K geordnete Fe_3Si Nanokristallite mit einer mittleren Größe von 16 nm beobachtet. Die Kristallite sind in einen Restanteil amorpher Phase eingebettet, deren Volumenanteil aus der Intensitätsverteilung der Röntgenlinien bestimmt wurde. Aus der Beziehung zwischen der Gitterkonstante und der Legierungszusammensetzung von Fe_3Si konnte ein Si-Anteil von 18 Atom-% in den Kristalliten bestimmt werden. Detailuntersuchungen des Kristallisationsprozesses zeigten, dass zuerst eine kubische B2 Struktur und bei 824K erst nach 30min die D0_3 Überstruktur der Fe und Si Atome ausgebildet wird, was mit Literatur-Ergebnissen der Mößbauer-Spektroskopie übereinstimmt. Ein quantitativer Vergleich mit Diffusionsdaten zeigt, dass die langsame Si-Diffusion der Raten bestimmende Prozess für die Ordnungseinstellung ist.

Die Untersuchungen am Legierungssystem $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ zeigen, dass bei Temperaturen unter 800K ausschließlich bcc-Fe Nanokristalle gebildet werden, für die eine Größe von 20nm bestimmt werden konnte. Diese Ergebnisse stimmen gut mit einer Abschätzung aus den Anteilen der kristallinen und amorphen Phasen überein.

In beiden Legierungssystemen konnten die beobachteten Mikroverzerrungen von 0,12 % nicht durch Wärmebehandlungen ausgeheilt werden. Bei den $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ -Legierungen und bei Pt wurde eine anisotrope Verbreiterung der Beugungsreflexe beobachtet, welche der Richtungsabhängigkeit der elastischen Konstanten im Kristall zugeschrieben werden kann.

abstract:**X-ray diffraction studies on melt-span nano-crystalline Fe-based alloys**

In this diploma thesis, the crystallization behaviour of amorphous Fe-based alloys was comprehensively studied using x-ray diffraction techniques. Commercial nanocrystalline platinum powder was studied as a reference material.

The main focus of this work was on a detailed analysis of the positions and peak shape of the x-ray diffraction lines based on the methods of Williamson-Hall, Stokes and Scherrer. On the basis of these results for the grain size, micro strains and the chemical composition of the nanocrystallites of samples in different states of annealing, the relationship between thermal treatments and the microstructural evolution could be assessed.

In case of the alloy $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, ordered Fe_3Si nanocrystallites with an average size of 16nm were observed after 1h of crystallization annealing at 814-824K.

These crystallites are embedded in a residual amorphous matrix. The volume fractions of these phases were determined from the intensity ratio of their diffraction lines. A silicon content of 18at.-% in the crystallites was determined from the relation between the lattice constant and the alloy composition of Fe_3Si . A detailed assessment of the crystallization process showed, that the cubic B2 structure is formed first and after 30min of annealing at 824K the D0_3 superstructure of Fe and Si atoms. These findings are in agreement with the literature data of Mössbauer spectroscopy. A quantitative comparison with diffusion data indicates, that the slow diffusion of Si is the rate controlling processing in ordering.

The studies on the $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ alloy systems showed, that only bcc Fe nanocrystallites are formed at temperatures below 800K, for which an average size of 20nm was determined. These results are in agreement with estimates based on the volume fractions of the crystalline and amorphous phases.

In both alloy systems, the observed micro strains of 0,12% could not be annealed out.

In case of the $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ based alloys and Pt an anisotropic broadening of the x-ray diffraction lines was observed, that is attributed the directionality of the elastic constants in the crystal lattice.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundlagen | 4 |
| 2.1 | Grundlagen der Röntgenbeugung | 4 |
| 2.1.1 | Entstehung von Röntgenstrahlen | 4 |
| 2.1.2 | Röntgendiffraktogramm | 6 |
| 2.2 | Bestimmung von Kristallitgröße und Mikroverzerrungen | 10 |
| 2.2.1 | Beiträge zur Profilverbreiterung | 10 |
| 2.2.2 | Trennung der verbreiterungswirksamen Beiträge | 16 |
| 2.2.3 | Säulenlänge, Kristallitdurchmesser, Kristallitgrößenverteilung | 21 |
| 2.3 | Nanokristalline Struktur von Nanoperm TM und Finemet TM | 24 |
| 2.3.1 | Nanokristallines Fe ₉₀ Zr ₇ B ₃ (Nanoperm TM) | 24 |
| 2.3.2 | Nanokristallines Fe _{73,5} Si _{13,5} B ₉ Nb ₃ Cu ₁ (Finemet TM) | 26 |
| 2.3.3 | Kristallisation von Fe ₉₀ Zr ₇ B ₃ , Fe _{73,5} Si _{13,5} B ₉ Nb ₃ Cu ₁ und Fe ₉₁ Zr ₉ | 26 |
| 3 | Experimentelle Durchführung | 28 |
| 3.1 | Einleitung | 28 |
| 3.2 | Herstellung der Proben | 28 |
| 3.3 | Röntgendiffraktometer D8 Advance Bruker | 32 |
| 3.4 | Behandlung von Messstörungen | 33 |
| 3.5 | Probenhalter und Probenbefestigung | 34 |
| 3.6 | Korrektur der Höhenfehljustage | 35 |
| 3.7 | Auswertung der Spektren und Auswertungssoftware | 38 |
| 3.8 | Bestimmung des amorphen Anteils von teilkristallinen Proben | 39 |
| 3.9 | Allgemeine Fehlerbetrachtung | 41 |
| 3.9.1 | Fehler beim Anpassen der PV-Funktionen | 41 |
| 4 | Messungen und Meßergebnisse | 42 |
| 4.1 | Allgemein | 42 |
| 4.2 | Referenzmessungen | 42 |
| 4.3 | Nanokristallines Fe ₉₀ Zr ₇ B ₃ (Nanoperm TM) | 48 |
| 4.3.1 | Kristallitgröße und Mikroverzerrungen | 49 |
| 4.3.2 | Gitterkonstante | 53 |
| 4.3.3 | Amorphe Restphase | 55 |
| 4.4 | Nanokristallines Fe ₉₁ Zr ₉ | 56 |
| 4.5 | Nanokristallines Fe _{73,5} Si _{13,5} B ₉ Nb ₃ Cu ₁ (Finemet TM) | 59 |
| 4.5.1 | Kristallitgröße und Mikroverzerrungen | 60 |
| 4.5.2 | Gitterkonstante | 60 |
| 4.5.3 | Amorphe Restphase | 62 |
| 4.5.4 | Ordnungseinstellung und Übergang B2-D0 ₃ Struktur | 64 |
| 4.6 | Nanokristallines Platin | 68 |
| 4.7 | Zusammenfassung der Messergebnisse | 71 |
| 5 | Diskussion | 74 |
| 6 | Zusammenfassung | 83 |
| 7 | Anhang | 84 |
| 7.1 | Berechnung von E _{hkl} | 84 |
| | Literaturverzeichnis | 85 |
| | Mein Dank gilt | 88 |

1 Einleitung

Nanokristalline Materialien sind polykristalline Festkörper, bei denen der Durchmesser der kristallinen Domänen im Nanometerbereich liegt. Die Kristallite sind durch Korngrenzen voneinander getrennt. Bei nanokristallinen Strukturen sind bis zu 30% der Atome an den Grenzflächen lokalisiert. Bei herkömmlichen Kristallen befinden sich die meisten Atome im Inneren des Kristallgitters. Aus diesem Grund werden Eigenschaften dieser nanostrukturierten Materialien wesentlich durch die Atome an den Korngrenzflächen bestimmt, zum Beispiel können an sich spröde Keramiken duktile Eigenschaften besitzen.

Diese Arbeit befasst sich mit Röntgenbeugung an nanokristallinen Legierungen mit dem Ziel, Kristallitgröße und Mikroverzerrungen der untersuchten Materialien zu ermitteln. Es werden unterschiedliche analytische Methoden zur Bestimmung der Kristallitgröße verwendet. Zur Bestimmung der Kristallitgröße und der Mikroverzerrungen wird die Hall-Analyse verwendet. Die Röntgenbeugung gibt auch Aufschluss über amorphe, intergranulare Restphasen. Weiters wird untersucht, ob eine Temperaturbehandlung der nanokristallinen Legierungen die Mikroverzerrungen beeinflusst. In Fe_3Si Nanokristallen wird die Ordnungseinstellung der Überstruktur mit Hilfe der Röntgenbeugung untersucht.

Für die Untersuchung der nanokristallinen Materialien standen schmelzgesponnene, amorphe Bänder zur Verfügung. Aus diesen amorphen Bändern werden mit entsprechender Temperaturbehandlung nanokristalline Legierungen erzeugt. Der Herstellungszustand von nanokristallinen Materialien ist weit entfernt vom thermischen Gleichgewicht. Es stellen sich keine optimalen Packungsdichten ein. Daher können sich nanokristalline Materialien und vor allem reine Metalle bei Raumtemperatur verändern, es kann zu Relaxation oder Kristallitwachstum kommen. Bei reinen Metallen wurde dieser Effekt bereits beobachtet [1]. Bei $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ verhindert Zr ein Kristallitwachstum, bei $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ wirkt Cu als Keimbildner und Nb behindert das Wachstum der Kristallite bei Raumtemperatur [2]. Ein negativer Langzeiteffekt bei Zr-reichen Proben, wie z.B. $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$, ist die Oxidation der Oberfläche der Bänder.

Nanokristallines $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ und $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{Nb}_9\text{B}_3\text{Cu}_1$ sind spezielle Legierungen, die bereits auf Grund ihrer besonderen weichmagnetischen Eigenschaften industrielle Anwendung gefunden haben [2]. Weichmagnetische Materialien sind durch eine niedrige

Koerzitivfeldstärke und eine hohe Anfangspermeabilität charakterisiert. Die nanokristalline Legierung $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ besitzt eine sehr hohe Permeabilität bei einer sehr hohen Sättigungspolarisation von über 1,5 T im Vergleich zu amorphen Fe-basierten Legierungen und Ferriten (siehe Abb. 1.1).

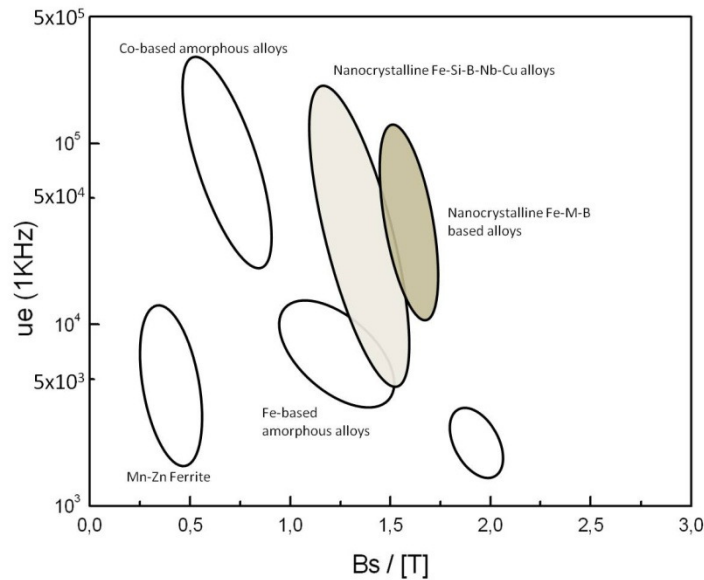


Abb. 1.1: Kenndatenbereiche wichtiger weichmagnetischer Materialgruppen. μ_e : Permeabilität bei 1 kHz, B_s : Sättigungspolarisation (nach Makino et al. [3]).

Die Legierung $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ ist im Bezug auf ihre weichmagnetischen Eigenschaften noch interessanter. Es wird eine noch höhere Sättigungspolarisation erreicht. Entscheidend dabei ist das Vorliegen von $\alpha\text{-Fe}$ Nanokristallen im Vergleich zu Fe_3Si Nanokristalliten in $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$.

Durch das Anlegen einer mechanischen Spannung oder eines Magnetfeldes während einer Wärmebehandlung kann in den weichmagnetischen Materialien eine Anisotropie induziert und damit die Hysterese gezielt eingestellt werden (siehe Abb. 1.2).

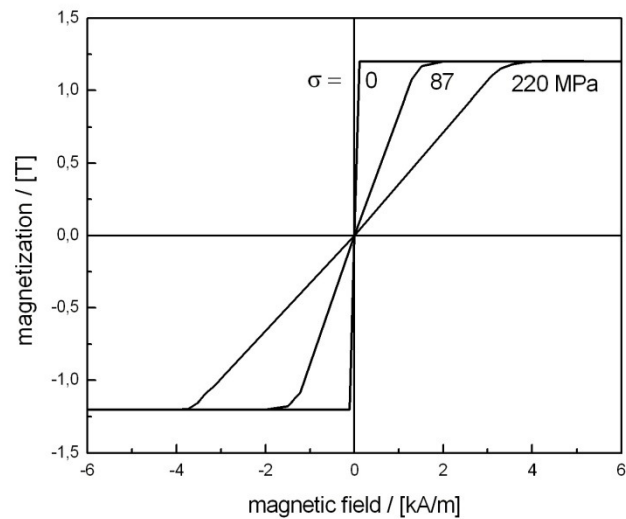


Abb. 1.2: Veränderungen der Magnetisierungscharakteristik von nanokristallinem $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ durch Tempern unter mechanischer Spannung σ (nach Herzer [4]).

Als Mechanismus hinter dieser experimentell beobachteten induzierten Anisotropie in $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ und $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ wird die Ausbildung einer atomaren Paarordnung innerhalb der Kristallite oder im amorphen Zustand vermutet [4].

Für $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ schließt man aus Röntgenbeugungsuntersuchungen [5], dass der strukturelle Ursprung der Anisotropie hauptsächlich in der kristallinen Phase zu finden ist, und nicht in der amorphen Phase. Aus Diffusionsuntersuchungen [2] geht hervor, dass die Anisotropieerzeugung durch langsame Si-Diffusion in den Fe_3Si Nanokristalliten kontrolliert wird.

In $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ kontrolliert die Zr-Diffusion die Anisotropieerzeugung [2]. Zr ist nur in der amorphen Restphase vorhanden. Daher kann die magnetische Anisotropie nur in der intergranularen, amorphen Restphase erzeugt werden und nicht in den kubischen $\alpha\text{-Fe}$ Nanokristallen.

Mikroverzerrungen beeinflussen diese induzierte Anisotropie. Daher war die Ausgangsfragestellung dieser Arbeit, ob man einen Einfluss auf den Betrag der inneren Verzerrungen während der Kristallisation hat, beziehungsweise ob eine nachträgliche Temperaturbehandlung die inneren Verzerrungen maßgeblich verändert.

Weiters wurde noch kommerzielles Pt-Pulver (Platinum black) mit dem Röntgendiffraktometer untersucht. Dieses Pulver und die daraus gepressten Pellets dienen als Referenzmaterial für die verwendete Methode der Auswertung.

2 Grundlagen

2.1 Grundlagen der Röntgenbeugung

Die Röntgendiffraktometrie (XRD, X-Ray Diffraction) dient zur zerstörungsfreien Analyse von Festkörpern [6]. Grundlegendes Prinzip ist die Beugung und Interferenz von Röntgenstrahlen an den periodisch angeordneten Gitteratomen. Beugungsuntersuchungen können an anorganischen, organischen und biologischen Materialien durchgeführt werden und ermöglichen Aussagen über den atomaren Aufbau jedes kristallinen Materials. Die Mikrostruktur von Festkörpern beeinflusst die Beugung von Röntgenstrahlen. Daher ist es möglich, aus der Analyse der gebeugten Röntgenstrahlen einige Aspekte der Mikrostrukturen kennen zu lernen.

2.1.1 Entstehung von Röntgenstrahlen

Röntgenstrahlen entstehen, wenn stark beschleunigte Elektronen auf Materie auftreffen und abgebremst werden, bei zwei Prozessen:

- i.) Die Röntgenbremsstrahlung entsteht durch das Abbremsen dieser schnellen Elektronen im elektrischen Feld nahe des Atomkerns. Dabei wird die Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung kurzer Wellenlänge abgegeben, das kontinuierliche Röntgenspektrum.
- ii.) Wenn die Energie der Elektronen ausreicht, kernnahe Elektronen anzuregen oder herauszuschlagen, wird dieser freie Platz sofort durch andere Hüllenelektronen besetzt. Die Energiedifferenz des Elektrons wird in Form einer für das Atom charakteristischen Röntgenstrahlung abgegeben.

Die Quadratwurzel der Frequenz ν der Röntgenstrahlung ist proportional der Kernladungszahl Z . Der exakte mathematische Zusammenhang ist als Moseley's Gesetz bekannt [7].

$$\sqrt{\nu} = K(Z - \sigma)$$

Glg. 2.1

Dabei sind K und σ universelle Konstanten für die Elemente abhängig von der Schalenstruktur.

Die maximale Energie der Röntgenstrahlen kann nicht höher sein als die kinetische Energie der Elektronen. Die gesamte kinetische Energie wird jedoch selten in einem Prozeßschritt abgegeben, d.h. daß das Intensitätsmaximum nicht bei der kürzest möglichen Wellenlänge liegt.

Das charakteristische Röntgenspektrum ist der Bremsstrahlung überlagert.

Für die Detektion können prinzipiell verschiedenste Verfahren zum Nachweis ionisierender Strahlung verwendet werden. Bei modernen Röntgendiffraktometern benützt man oftmals Halbleiterdetektoren oder Szintillationszähler.

Beim Szintillationszähler wird die Umwandlung der Energie der Röntgenphotonen in elektrische Impulse in einem Zweistufenprozeß vollzogen. Zunächst treffen die Röntgenphotonen auf einen Szintillator, wobei Lichtblitze entstehen. Die Lichtquanten dieser Blitze werden dann von einer Photokathode aufgefangen, die ihrerseits Photoelektronen erzeugt. Über einen Sekundärelektronenvervielfacher registriert man die Impulse.

2.1.2 Röntgendiffraktogramm

Die Beugung monochromatischer Röntgenstrahlen am Kristallgitter erzeugt ein charakteristisches Beugungsspektrum, das Röntgendiffraktogramm.

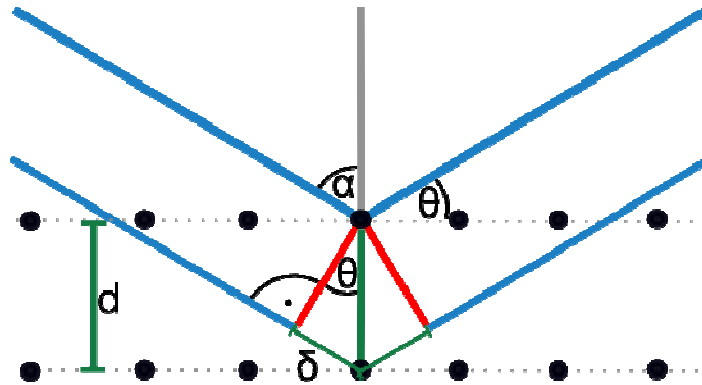


Abb. 2.1: Geometrische Beziehung der Röntgenbeugung, θ ...Braggwinkel, d ...Atomebenenabstand.

Rein geometrische Überlegungen führen zur bekannten Bragg Bedingung, eine Bedingung für konstruktive Interferenz der an benachbarten Gitterebenen gebeugten Strahlen. Die Bragg Gleichung lautet

$$2d \sin(\theta) = n\lambda, \quad \text{Glg. 2.2}$$

wobei n eine natürliche Zahl ist, die die Ordnung der Beugung angibt, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d der Abstand zwischen den aufeinander folgenden Atomebenen im Kristall, und θ der Winkel zwischen Beugungsebene und einfallenden, beziehungsweise reflektierten Strahl (Braggwinkel).

Bei realen Kristallen, die im Gegensatz zu den Idealvorstellungen zumindest ein begrenztes Volumen besitzen, oder bei polykristallinen Materialien spricht man von Gebieten kohärenter Streuung (CSR-coherent scattering region). Darunter versteht man ein Gebiet in der Probe, das die Röntgenstrahlung kohärent streut, wenn die Braggbedingung erfüllt wird.

Aus dem Röntgendiffraktogramm erhält man drei Informationen, den Beugungswinkel, die Intensität der gebeugten Strahlung und die Profilform. Weiters wird eine Untergrundstrahlung

registriert, die von kohärenter und inkohärenter Streuung am Material und an Luft herrührt, aber auch verschiedene andere Ursachen haben kann.

- **Beugungswinkel 2Θ**

Wie man in Abb. 2.1 sieht, ist der Beugungswinkel der Gesamtablenkwinkel 2Θ der Röntgenstrahlen an der Probe. Er wird durch die Größe und Symmetrie der Einheitszelle, sowie durch die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung bestimmt [7]. Aus der Position des Beugungsreflexes kann man somit die Abmessungen der Elementarzelle bestimmen, bzw. die Netzebenen indizieren und somit eine qualitative Phasenanalyse durchführen.

Für die Bestimmung des Gitterparameters aus dem Beugungswinkel 2Θ besteht für kubische Strukturen ein einfacher Zusammenhang. Für den Gitterparameter a in einem kubischen Kristallgitter gilt

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin(\Theta)} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad \text{Glg. 2.3}$$

wobei Θ der halbe Beugungswinkel ist, und h, k, l die Millerschen Indizes zur Indizierung der Netzebenen sind.

- **Intensität**

Die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen wird, abgesehen von den experimentellen Gegebenheiten, wie Intensität des Primärstrahls, Probenvolumen und Aufnahmegeometrie, durch die Art und Anordnung der Atome im Kristall bestimmt [7]. Das heißt, man erhält Informationen über die dreidimensionale Anordnung der Atome im kristallinen Material. Im Allgemeinen hängt die gestreute Intensität von verschiedenen Faktoren ab.

$$\frac{P_{0(\Theta)}}{I_0} = K \cdot P \cdot L \cdot G \cdot A \cdot H \cdot E \cdot |F_{(\Theta)}|^2 \quad \text{Glg. 2.4}$$

Dabei wird die kohärente Streuintensität $P_{0(\Theta)}$ auf die Intensität I_0 des Primärstrahls bezogen. Die restlichen Faktoren werden nachfolgend kurz beschrieben.

Strukturfaktor $F_{(h)}$

Er beschreibt die Beziehung zwischen der Anordnung der Atome in einem Kristall und der Streuintensität. Die Intensität von Röntgenreflexen ist dem Quadrat des Strukturfaktors proportional (Strukturamplitude).

Polarisationsfaktor P

Er berücksichtigt die Dipolcharakteristik der gestreuten Röntgenstrahlung.

Lorentzfaktor L

Einige Kristallite bleiben auf Grund der apparativen Auflösung unterschiedlich lange in Reflexionsstellung. Der Primärstrahl ist nicht streng monochromatisch und leicht divergent. Der Lorentzfaktor ist eine winkelabhängige Korrekturgröße dafür.

Geometriefaktor G

Bei Pulveraufnahmen verteilt sich die gestreute Intensität auf Kegelmäntel. Der Geometriefaktor berücksichtigt diesen Einfluß.

Absorptionsfaktor A

Für ebene, dicke Proben ist der Absorptionsfaktor durch den linearen Absorptionskoeffizienten gegeben.

Flächenhäufigkeitszahl H

Wegen der Kristallsymmetrie können Reflexe verschiedener Ebenen auf den gleichen Reflexionswinkel fallen. Die Erhöhung der Intensität wird mit H abgeglichen.

Extinktionsfaktor E

Die Primärintensität nimmt in der Probe mit der Eindringtiefe ab. Der Extinktionsfaktor berücksichtigt dieses Verhalten.

Skalierungsfaktor K

Er hängt von der verwendeten Röntgenwellenlänge λ und vom Verhältnis Länge Detektorspalt L zu Messkreisradius R ab (siehe Glg. 2.5).

$$K \propto \frac{\lambda \cdot L}{R}$$

Glg. 2.5

- **Profilform**

Die Linienform der Beugungsinterferenzen erlaubt Rückschlüsse auf Teilchengröße und Kristallisationszustand und kann für weitere Analysen herangezogen werden. Man kann daraus die Kristallitgröße und die Mikroverzerrungen bestimmen.

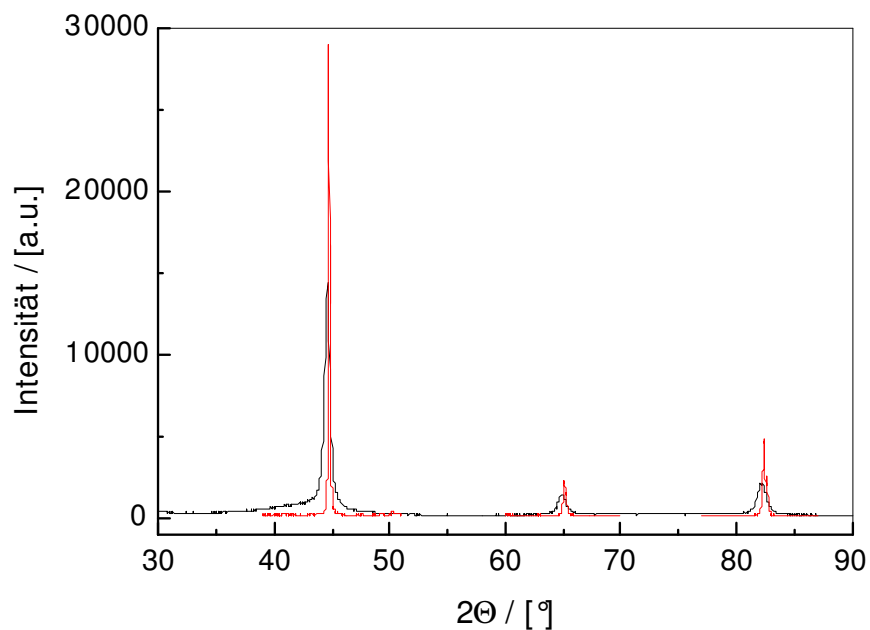


Abb. 2.2: Breite Beugungsprofile von nanokristallinem Fe₉₀Zr₇B₃ (Kristallisationstemperatur T_K=873K, 1h) und schmale Beugungsprofile von grobkristallinem Fe₉₀Zr₇B₃. (Kristallisationstemperatur T_K=1073K, 8h).

In Abb. 2.2 erkennt man, dass nanokristalline Festkörper sehr viel breitere Reflexe liefern als grobkristalline.

In Analogie zur Beugung sichtbaren Lichts am Gitter kann dieser Effekt der geringen Kristallitgröße bzw. der Anzahl der an der Beugung beteiligten Netzebenen in den Nanokristallen zugeschrieben werden.

2.2 Bestimmung von Kristallitgröße und Mikroverzerrungen

2.2.1 Beiträge zur Profilverbreiterung

Für polykristalline Proben mit genügend großen und störungsfreien Kristalliten erwartet man scharfe Beugungsprofile in Form von Deltafunktionen. Tatsächlich werden solche Beugungsspektren nicht beobachtet. Zahlreiche Faktoren verbreitern die eigentlichen Intensitätsprofile. Einerseits ist es das Röntgendiffraktometer selbst, andererseits verbreitern die untersuchten Proben die Röntgenreflexe durch kleine Kristallitgröße und Kristallbaufehler.

Instrumentelle Verbreiterung

Das Profil des Beugungsreflexes setzt sich aus rein instrumentellen und rein probenbedingten Einflüssen zusammen. Dem zu untersuchenden Signal, das ausschließlich von der Probe kommen soll, ist ein Beitrag vom Instrument überlagert, der sich aus der verwendeten Röntgenquelle und der Fokussiereinrichtung des Strahlengangs zusammensetzt. Man steht vor dem Problem, aus dem tatsächlich gemessenen Profil $h(\epsilon)$ den relevanten Anteil $f(\epsilon)$, der ausschließlich von der untersuchten Probe kommt, herauszufiltern. Der mathematische Zusammenhang ist gegeben durch

$$h(\epsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\eta) f(\epsilon - \eta) d\eta, \quad \text{Glg. 2.6}$$

wobei $h(\epsilon)$ das gemessene Signal ist, $g(\eta)$ die Geräte- beziehungsweise Instrumentenfunktion und $f(\epsilon)$ die Verbreiterungsfunktion des Probenmaterials [8].

Rein mathematisch betrachtet entspricht das Messsignal einer Faltung der Instrumentenfunktion mit den Verbreiterungsbeiträgen des Probenmaterials.

Kristallitgröße

Die Verbreiterung der Röntgenbeugungsreflexe infolge kleiner Kristallitgröße ist mit der Beugung von monochromatischem Licht am Gitter vergleichbar. Eine begrenzte Anzahl an Streuzentren verbreitert das Beugungsbild. Je weniger Spalte ein optisches Gitter besitzt,

desto breiter und ausgeschmierter ist sein Interferenzbild. In vergleichbarer Weise geschieht das mit Beugung von Röntgenstrahlen an einer begrenzten Anzahl von Netzebenen.

Für eine quantitative Beschreibung (Bertaut) kann man sich die Streuung in einem Kristallit vorstellen als Beugung von Röntgenstrahlen an Säulen von Einheitszellen, die senkrecht zur Beugungsebene orientiert sind [9]. Die resultierende Streuamplitude ist die Summe der an diesen Säulen gebeugten Einzelintensitäten (siehe Abb. 2.4).

Die Beugungsintensität I_{tot} für einen sonst idealen Kristall begrenzter Größe reduziert sich somit auf die Bestimmung der Streuintensität I^{col} einer Säule der Einheitszelle [9].

$$I_i^{\text{col}} \propto \frac{\sin^2\left(L_i \frac{(\vec{k}-\vec{k}_0)}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{(\vec{k}-\vec{k}_0)}{2}\right)} \quad \text{Glg. 2.7}$$

Im Grenzfalle L_i gegen unendlich wird dieser Ausdruck wieder zur δ -Funktion. Beim begrenzt großen Kristallit besitzt die Säulenlänge L_i einen endlichen Wert. Je kleiner dieser Wert ist, desto breiter wird das Beugungsspektrum (siehe Abb. 2.3).

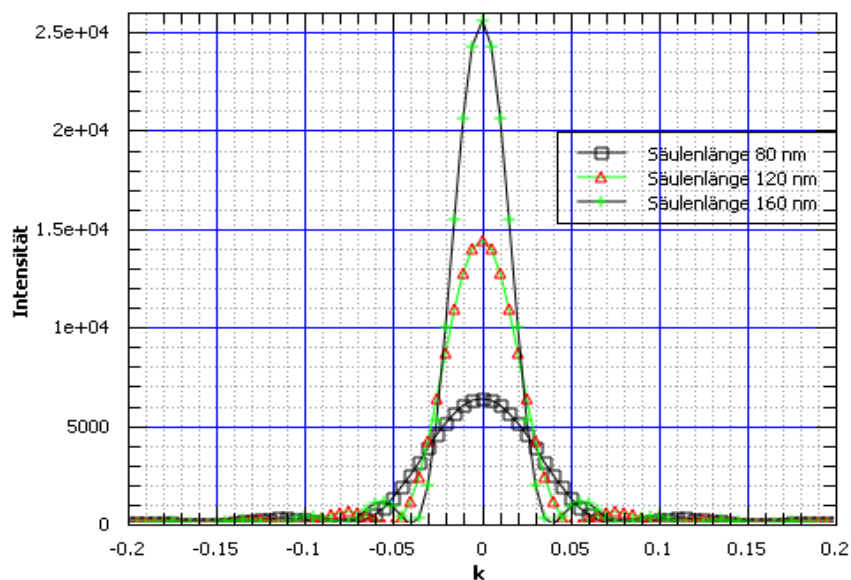


Abb. 2.3: Eigene Berechnung der Intensitätsverteilung nach Glg. 2.7 für Säulenlängen L_i von 80nm, 120nm und 160nm.

Für einfache Kristallitformen kann man aus geometrischen Überlegungen leicht aus der Säulenlänge auf die Größe der Kristallite schließen (siehe Kap. 2.2.3), daher kann man die Überlegungen bezüglich der Säulenlänge direkt auf die Kristallitgröße übertragen.

Nach oben angestellten Überlegungen kann man den Einfluss der Kristallitgröße auf die Verbreiterung des Beugungsreflexes berechnen. Die integrale Breite eines Reflexes ist definiert als Fläche des Beugungsprofils durch die maximale Intensität des Beugungsreflexes [9].

$$(\delta k)_{\text{int } i}^{\text{size}} = \frac{\int I_i^{\text{col}}(k) dk}{\max[I_i^{\text{col}}(k)]} \quad \text{Glg. 2.8}$$

Mit Glg. 2.7 führt das zu

$$\int I_i^{\text{col}}(k) dk = 2\pi L_i, \quad \text{Glg. 2.9}$$

mit einem Maximum

$$\max[I_i^{\text{col}}(k)] = L_i^2. \quad \text{Glg. 2.10}$$

Daraus folgt

$$(\delta k)_{\text{int } i}^{\text{size}} = \frac{2\pi}{L_i}. \quad \text{Glg. 2.11}$$

Die integrale Breite des Beugungsreflexes der i-ten Säule der Einheitszelle ist umgekehrt proportional zu deren Säulenlänge L_i .

Entsprechend dem Ansatz von Bertaut berechnet man die Gesamtintensität des Beugungsreflexes aus der Summe der Säulenintensitäten der Einheitszellen der Kristallite. Im allgemeinen unterscheiden sich die Säulen in ihrer Länge, d.h. die Verbreiterung der Reflexe durch kleine Kristallitgrößen entspricht einer Mittelung der Verteilung $p(L)$ der Säulenlängen. Berechnung der integralen Intensität für einen Reflex [9]

$$\int I_{\text{tot}}(k) dk = \int \sum_i I_i^{\text{col}}(k) dk = \sum_i \int I_i^{\text{col}}(k) dk = 2\pi \sum_i L_i, \quad \text{Glg. 2.12}$$

Berechnung des Maximalwertes des Reflexes

$$\max[I_{\text{tot}}(k)] = \max\left[\sum_i I_i^{\text{col}}(k)\right] = \sum_i \max[I_i^{\text{col}}(k)] = \sum_i L_i^2, \quad \text{Glg. 2.13}$$

und das Überführen von Summen in die integrale Form

$$\sum_i f(L_i) \rightarrow \int_0^{\infty} f(L)p(L)dL \quad \text{Glg. 2.14}$$

führt zur Abhängigkeit der integralen Breite von der Kristallitgröße

$$\delta k_{\text{int}}^{\text{size}} \equiv \frac{\int I_{\text{tot}}(k)dk}{\max[I_{\text{tot}}(k)]} = \frac{2\pi \int_0^{\infty} Lp(L)dL}{\int_0^{\infty} L^2 p(L)dL} = 2\pi \frac{\langle L \rangle}{\langle L^2 \rangle} = \frac{2\pi}{\langle L \rangle_{\text{vol}}}. \quad \text{Glg. 2.15}$$

Die volumengewichtete Säulenlänge $\langle L \rangle_{\text{vol}}$ kann durch die integrale Breite des Beugungsreflexes bestimmt werden (siehe Abb. 2.4).

Diese Überlegungen kann man auf polykristalline Proben übertragen. Die Streuintensitäten der Kristallite addieren sich. Die Größe $\langle L \rangle_{\text{vol}}$ entspricht dann nicht der Säulenlänge eines Kristallits, sondern ist die mittlere volumengewichtete Säulenlänge des untersuchten Gebietes, d.h. eine zusätzliche Mittelung über mehrere Kristallite.

Mikroverzerrungen (microstrain)

Einen weiteren Beitrag zur Verbreiterung der Röntgenreflexe liefern Mikroverzerrungen innerhalb der Probe. Darunter versteht man alle verbreiterungswirksamen Beiträge, die nicht kristallitgrößenbedingt sind.

Den Hauptanteil dieser verbreiterungswirksamen Beiträge bilden Gitterbaufehler (dislocations). Grundsätzlich können dabei aber auch andere Einflüsse Störungen der Gitterstruktur bewirken, wie z.B. Stapelfehler oder Zwillinge [10].

Verzerrungen $\varepsilon(\vec{r})$ kann man grundsätzlich in einen makroskopischen und einen mikroskopischen Anteil trennen, wobei der makroskopische Anteil jedoch keinen Einfluss auf das Beugungsprofil hat [9]

$$\varepsilon(\vec{r}) = \langle \varepsilon(\vec{r}) \rangle + \frac{d(\vec{r}) - \langle d(\vec{r}) \rangle}{d_{\text{ref}}}. \quad \text{Glg. 2.16}$$

Unter den makroskopischen Verzerrungen $\langle \varepsilon(r) \rangle$ (siehe Glg. 2.16) versteht man die relative Längenänderung Δ/l hervorgerufen durch eine an der Probe angelegte äußeren Kraft. Im Röntgendiffraktogramm werden makroskopische Verzerrungen sichtbar durch eine Verschiebung der Positionen der Bragg-Reflexe.

Der zweite Teil der Gleichung ist die mikroskopische, inhomogene Verzerrung. Unter d_{ref} bezeichnet man den Abstand der Atomebenen im idealen unverzerrten Material und $d_{(r)}$ ist der Abstand im realen Festkörper. Die mikroskopische Verzerrung wird im Mittel über die Probe gleich Null. Die Mikroverzerrung ist ein Maß für die statistischen Fluktuationen des Atomabstandes in der Probe (siehe Abb. 2.4).

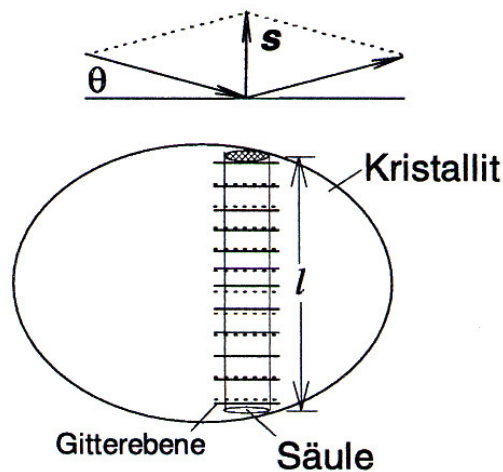


Abb. 2.4: Statistisch unregelmäßig verteilte Beugungsebenen in einem Kristallit. Gitterebenen in der Säule: durchgezogene Linie – regelmäßige Abstände, gepunktete Linie – unregelmäßige Abstände [1].

Die statistisch verteilten lokalen Gitterparameter führen zu einer Veränderung der Beugungsintensitäten und somit zu einer Verbreiterung der Bragg-Reflexe. Es sei darauf hingewiesen, dass es durch Mikroverzerrungen nicht zu Verschiebungen der Positionen der Beugungsreflexe kommt.

Gemäß der Bragg Bedingung ist eine Verschiebung der Beugungsebene verknüpft mit einer Änderung des Beugungswinkels. Durch Differenzieren der Bragg Bedingung erhält man

$$\delta d(r) = -\cot(\Theta_0) \langle d(\vec{r}) \rangle \delta\Theta. \quad \text{Glg. 2.17}$$

Eine Mittelwertbildung dieser Gleichung, mit dem Wissen, daß $\langle \delta d(r) \rangle$ des inhomogenen Anteils der gesamten Probe Null sein muß, führt zu dem Ergebnis $\langle \delta\Theta \rangle = 0$ und somit $\langle 2\Theta \rangle = 2\Theta_0$. Das bedeutet, daß Mikroverzerrungen die Position der Braggreflexe nicht verschieben. Nimmt man aber eine bestimmte Verteilung der δd Werte an, kann man eine Verbreiterung des Beugungsprofils abschätzen [9].

Die maximale Verzerrung δd

$$\delta d = \pm (\Delta d)_{in\,hom} \quad \text{Glg. 2.18}$$

führt zu einer maximalen Verbreiterung der integralen Breite β_{int}

$$\beta_{int}^{strain} \approx 2\delta(2\Theta)_{in\,hom} = 4 \tan(\Theta_0) \left[\frac{(\Delta d)_{in\,hom}}{\langle d(\vec{r}) \rangle} \right]. \quad \text{Glg. 2.19}$$

Mit der weiteren Vereinfachung für die maximale Verzerrung e

$$\max[\varepsilon(\vec{r})_{in\,hom}] = e \quad \text{Glg. 2.20}$$

erhält man für die integrale Verbreiterung verursacht durch Mikroverzerrungen

$$\beta_{int}^{strain}(2\Theta) = 4e \tan(\Theta). \quad \text{Glg. 2.21}$$

Darunter versteht man die Verbreiterung des Reflexes ausschließlich durch den Maximalwert der Verzerrungen.

2.2.2 Trennung der verbreitungswirksamen Beiträge

Beugungsprofile haben eine Form wie in Abbildung 2.2. Die Verbreiterung der Beugungsreflexe hat folgende Beiträge:

Berücksichtigung der Instrumentellen Verbreiterung

Die instrumentelle Verbreiterung wird bei allen Messungen berücksichtigt. Die bezüglich der instrumentellen Verbreiterung b_{instr} korrigierte integrale Breite b_{korr} kann mit

$$b_{korr} = b_{mess} \cdot \left(1 - \left[\frac{b_{instr}}{b_{mess}} \right]^2 \right) \quad \text{Glg. 2.22}$$

näherungsweise bestimmt werden [8]. Der Wert b_{mess} ist die tatsächlich gemessene integrale Breite, die sich aus der instrumentellen Verbreiterung und der probenbedingten Verbreiterung zusammensetzt.

Die korrigierte integrale Breite stellt eine Näherungslösung für die Entfaltung des Messsignals dar (siehe Kap. 2.2.1). Für die Korrektur des Messsignals wird die instrumentelle Verbreiterung anhand von Referenzmessungen bestimmt (siehe Kap. 4.2).

Bestimmung der Kristallitgröße

Die Breite eines Röntgenreflexes kann durch seine Breite auf halber Höhe des Intensitätsmaximums charakterisiert werden. Diese Breite wird mit fwhm abgekürzt, sog. full width at half maximum.

Die Profilform des Beugungsreflexes wird dadurch jedoch nicht beschrieben.

Standardmässig wird die integrale Breite verwendet. Sie ist definiert als Fläche des Beugungsprofils dividiert durch die maximale Intensität des Reflexes (siehe Glg. 2.8). In Abbildung 2.5 werden diese beiden Möglichkeiten erklärt.

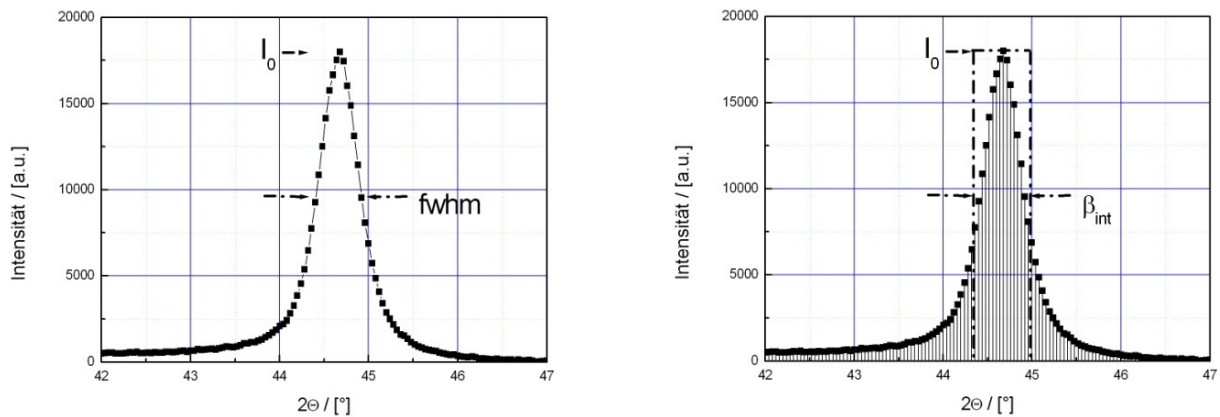


Abb. 2.5: Der Wert fwhm ist definiert als Breite des Beugungsreflexes bei halbem Intensitätsmaximum $I_0/2$. Die integrale Breite β_{int} ist definiert als die Breite eines Rechtecks mit der Höhe I_0 und mit einer dem Beugungsreflex entsprechenden Fläche (siehe Glg. 2.8).

Die Größe der verbreiterungswirksamen Kristallite kann man mit der Scherrer Beziehung abschätzen. Die mittlere Kristallitgröße L errechnet sich nach Scherrer

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\Theta)}, \quad \text{Glg. 2.23}$$

wobei K ein Faktor zwischen 0,8 und 1,2 ist, der die Form der Kristallite berücksichtigt (für kubische Kristallite ist $K = 0.89$), λ ist die verwendete Röntgenwellenlänge und β die Breite des Beugungsreflexes, der fwhm-Wert in Radiant [8]. Diese Beziehung beruht auf der Annahme Gauss'scher Linienprofile und kleiner, kubischer Kristallite mit einheitlicher Größe. Diese Abschätzung wird oft angewendet. Dabei ist zu bemerken, dass diese Methode ausschließlich Verbreiterung durch kleine Kristallite einheitlicher Größe berücksichtigt, und dass der fwhm-Wert keine Aussage über die Form des Beugungsprofils enthält.

Stokes und Wilson haben die Überlegungen von Scherrer weiter ausgearbeitet [8]. Unabhängig von der Kristallitform und der Symmetrie gilt demnach

$$L_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta_i \cos(\Theta)}. \quad \text{Glg. 2.24}$$

L_{hkl} entspricht dabei der mittleren Säulenlänge (siehe Abb. 2.7), d.h. die Größe des Kristallits senkrecht zur reflektierenden Ebene hkl . Der Parameter β_i entspricht der integralen Breite.

Die mittlere Kristallitgröße ist entsprechend der Kristallitform mit der Säulenlänge verknüpft und ein volumengewichteter Wert (siehe Glg. 2.15).

Wird ein Beugungsreflex ausschließlich durch den Beitrag kleiner Kristallite verbreitert, kann man die mittlere Größe dieser Kristallite mit dieser Beziehung abschätzen.

In vielen Fällen ist es besser, die verwendete Formel von Apparateparametern unabhängig zu machen, wie z.B. die verwendete Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Das bringt den Vorteil, Messergebnisse einfacher vergleichen zu können, unabhängig von der verwendeten Röntgenwellenlänge. Anstatt des 2Θ Winkels wird dann der Betrag des Streuvektors s verwendet

$$s = \frac{2 \sin(\Theta)}{\lambda}. \quad \text{Glg. 2.25}$$

Nebenbei sei hier noch angemerkt, daß der Betrag des Streuvektors $|s|$ bis auf einen Faktor 2π gleich dem Betrag des Wellenzahlvektors $|k_{\text{diff}}| = |k|$ ist

$$k = \frac{4\pi \sin(\Theta)}{\lambda}. \quad \text{Glg. 2.26}$$

Oft ist es hilfreich, wenn die Breite des Beugungsprofils als Funktion vom Streuvektor genommen wird und nicht als Funktion vom Beugungswinkel. Die Beziehung nach Stokes/Wilson zur Berechnung der mittleren, volumengewichteten Kristallitgröße $\langle L \rangle_V$ kann dann umgeschrieben werden in

$$\langle L \rangle_V = \frac{1}{\frac{2 \cos(\Theta)}{\lambda} \delta\Theta} = \frac{1}{\beta^{\text{size}}}, \quad \text{Glg. 2.27}$$

wobei $\delta\Theta$ die Winkelverbreiterung bezeichnet, und β^{size} die integrale Linienbreite in Abhängigkeit vom Streuvektor s ist [8].

Bestimmung der Mikroverzerrungen

Die Verbreiterung eines Beugungsreflexes erfolgt auch durch Mikroverzerrungen. Dabei wird folgender Zusammenhang für die integrale Breite β_{int} verwendet (siehe Glg. 2.21) [8]

$$\beta_{\text{int}}^{\text{strain}}(2\Theta) = 4e \tan(\Theta), \quad \text{Glg. 2.28}$$

wobei die Variable e der Maximalwert der Mikroverzerrungen ist, eine obere Grenze für die Gitterverzerrungen bzw. Mikroverzerrungen (siehe Kap. 2.2.1).

Umgerechnet auf den Streuvektor s erhält man [8]

$$\beta^{\text{strain}}(s) = \beta^{\text{strain}}(2\Theta) \cdot \delta_s(2\Theta) = 4e \cdot \frac{\sin(\Theta)}{\cos(\Theta)} \frac{1}{\lambda} \cos(\Theta) = 2es. \quad \text{Glg. 2.29}$$

In der praktischen Anwendung ist es besser, statt der maximalen Verzerrung e (siehe Glg. 2.20) die mittlere Verzerrung (siehe Glg. 2.30), d.h. die Varianz von e , zu bestimmen.

Der Zusammenhang zwischen der Varianz der Verzerrungen und e ist [8]

$$e = \frac{\sqrt{2\pi}}{2} \sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}. \quad \text{Glg. 2.30}$$

Im allgemeinen haben in einem kristallinen Material beide Beiträge einen wesentlichen Einfluß sowohl auf die Profilform, als auch auf die Verbreiterung des Beugungsreflexes. Die verbreiterungswirksamen Beiträge hängen jedoch in unterschiedlicher Weise vom Streuvektor ab. Im folgenden Absatz wird eine Möglichkeit erklärt, wie man diese beiden Beiträge trennen und somit die Kristallitgröße und die Mikroverzerrungen bestimmen kann.

Bestimmung der Kristallitgröße und der Mikroverzerrungen

Die Form der Beugungsprofile wird durch kleine Kristallitgrößen und durch Mikroverzerrungen verbreitert. Es gibt entsprechende Ansätze, diese zu trennen [1, 11, 12]. Eine Trennung der Beiträge ist durch Messung mehrerer Braggreflexe möglich, da beide Beiträge in unterschiedlicher Weise vom Streuvektor s abhängen.

Die Williamson-Hall Beziehung ergibt einen additiven Zusammenhang der verbreiterungswirksamen Beiträge [9]

$$\beta(s) = \beta^{size} + \beta^{strain}(s) = \frac{1}{\langle L \rangle_V} + \sqrt{2\pi\langle \epsilon^2 \rangle} s. \quad \text{Glg. 2.31}$$

Diese Beziehung setzt eine lorentzförmige Profilform sowohl durch Kristallitgröße als auch durch Mikroverzerrungen voraus. Bei geeigneter Darstellung kann man aus dieser Geradengleichung aus dem Achsenabschnitt und der Steigung die Kristallitgröße und die Mikroverzerrung in der Probe bestimmen (siehe Abb. 2.6).

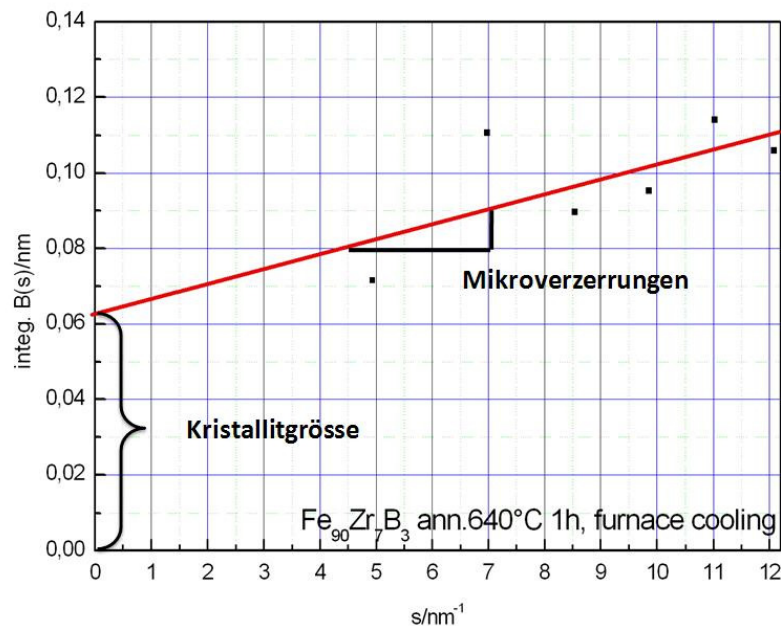


Abb. 2.6: Hall-Analyse eines Beugungsprofils von $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$. Aus der linearen Anpassung an integrale Breite der Beugungsreflexe bekommt man Information über Kristallitgröße (Achsenabschnitt) und Mikroverzerrungen (Steigung).

Es gibt auch noch andere einfache Ansätze, diese beiden Beiträge zu trennen. Zum einen ist es eine quadratische Abhängigkeit der Beiträge. Dabei werden den verbreiterungswirksamen

Komponenten gaussförmige Profile zugeschrieben. Es ist auch möglich, der Verbreiterung durch Kristallitgröße ein lorentzförmiges Profil zuzuordnen, und der Verbreiterung durch Mikroverzerrungen ein gaussförmiges, eine Mischform der beiden zuvor erwähnten Ansätze [11].

Es sei noch auf einen Widerspruch hingewiesen, der sich aus der Annahme ergibt, dass Mikroverzerrungen lorentzförmige Profile verursachen. Bei der Herleitung des verbreiterungswirksamen Beitrages der Mikroverzerrungen wird von einer gaussförmigen Verteilung der Verzerrungen in der Probe ausgegangen [13].

Dennoch ist die Williamson-Hall Analyse auf experimentelle Daten gut und einfach anwendbar und liefert zufriedenstellende Ergebnisse. Der Vergleich dieser Methode mit TEM-Messungen in dieser Arbeit bestätigt die Richtigkeit dieser Williamson/Hall Analyse.

2.2.3 Säulenlänge, Kristallitdurchmesser, Kristallitgrößenverteilung

Wie in Abb. 2.7 skizziert, bestimmt man mit der Röntgenbeugung gewichtete und gemittelte Säulenlängen [9]. Eigentlich ist man jedoch an der Korn bzw. Kristallitgröße interessiert. Als einfaches Beispiel kann man ein kubisches Gitter betrachten. Für einen Würfel und ausschließlich für die [h00] Reflexe ist die Säulenlänge gleich der Kristallitgröße.

Bei nanokristallinen Materialien handelt es sich um polykristalline Materialien, eine Ansammlung von Kristalliten unterschiedlicher Größe mit verschiedenartigen Kristallbaufehlern.

Die Korngrößenverteilung $g_{(D)}$ in einer Probe unterscheidet sich maßgeblich von der Säulenlängenverteilung $p_{(L)}$.

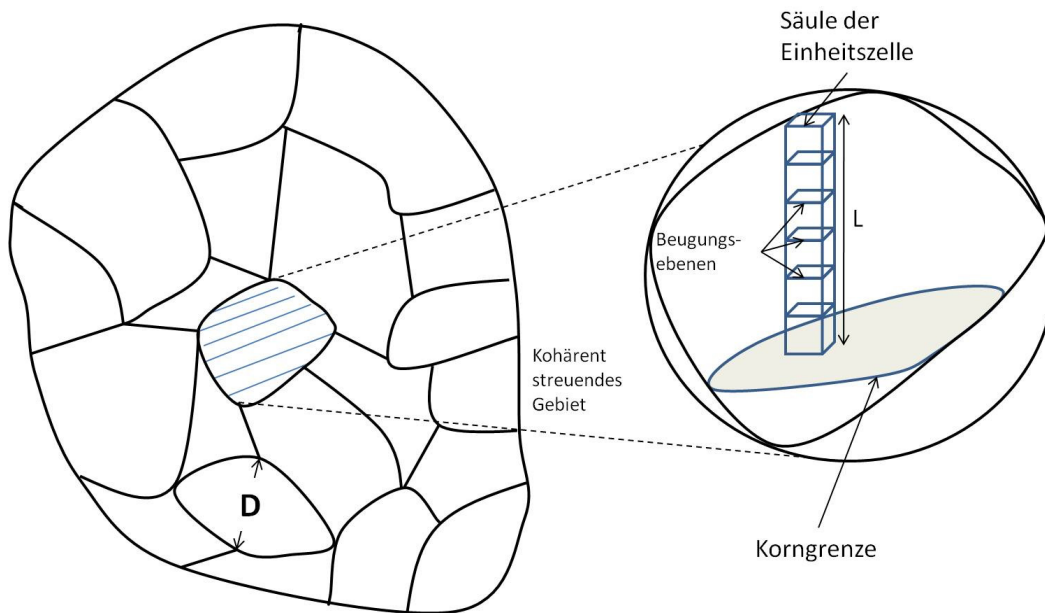


Abb. 2.7: Polykristallines Material schematisch dargestellt. Unterschied zwischen Kristallitgröße D und Säulenlänge L (nach Krill et al. [9]).

Abhängig von der Form der Kristallite kann man eine einfache Beziehung zwischen mittlerer Säulenlänge $\langle L \rangle_{Vol}$

$$\langle L \rangle_{Vol} = \frac{3}{4} \langle D \rangle_{Vol} \quad (\text{sphärisch}) \quad \text{Glg. 2.32}$$

und mittlerer Kristallitgröße $\langle D \rangle_{Vol}$ ableiten [9, 11]

$$\langle L \rangle_{Vol} = 0,7227 \cdot \langle D \rangle_{Vol} \quad (\text{kubisch}). \quad \text{Glg. 2.33}$$

Im Allgemeinen ist eine typische Kristallitgrößenverteilung polykristalliner Festkörper logarithmisch normalverteilt.

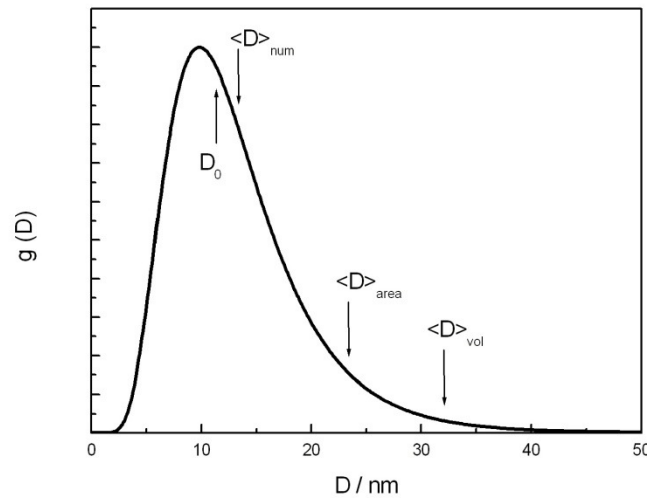


Abb. 2.8: Typische Korngrößenverteilung nanokristalliner Materialien (Daten aus [9]).

Es gibt mehrere charakteristische, mittlere Korngrößen, arithmetischer Mittelwert $\langle D \rangle_{\text{num}}$, flächengewichteten $\langle D \rangle_{\text{area}}$ und volumengewichteten $\langle D \rangle_{\text{v}}$ Mittelwert. Mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode zur Analyse der Röntgenbeugungsprofile, die Methode nach Williamson/Hall, können nur volumengewichtete Korngrößenverteilungen $\langle D \rangle_{\text{v}}$ bestimmt werden.

Die gewichteten Mittelwerte verschieben sich mit der Potenz der Wichtung hin zu größeren Werten.

Die mathematische Beziehung für die logarithmische Normalverteilung $g_{(D)}$ der Kristallite lautet [9]

$$g_{(D)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi D \ln \sigma}} \exp \left[- \left(\frac{\ln D - \ln D_0}{\ln \sigma} \right)^2 \right]. \quad \text{Glg. 2.34}$$

An dieser Stelle soll noch auf die Tatsache hingewiesen werden, dass die Anwendung verschiedener Methoden zur Bestimmung der Kristallitgröße auch unterschiedlich zu interpretierende Werte für die Kristallitgröße liefert.

Man könnte mit anderen Auswertmethoden (z.B. Fourieranalyse nach Warren-Averbach) zusätzlich den flächengewichteten Wert $\langle D \rangle_{\text{area}}$ bestimmen, um die Größen D_0 und σ bestimmen zu können [8] und somit eine Aussage über die Verteilung der Kristallitgrößen zu erhalten.

2.3 Nanokristalline Struktur von NanopermTM und FinemetTM

Die besonderen weichmagnetischen Eigenschaften der Legierungen $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (NanopermTM) und $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ (FinemetTM) wurden in der Einleitung erwähnt. Es gibt bereits einige Untersuchungen der Struktur dieser beiden kommerziellen, nanokristallinen Legierungen, die wichtig für das Verständnis ihrer speziellen weichmagnetischen Eigenschaften ist [2, 14].

2.3.1 Nanokristallines $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (NanopermTM)

Ein Vergleich von Röntgenbeugungsmessungen an grobkristallinem Fe, amorphem $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ und nanokristallinem $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ zeigt, daß NanopermTM aus einer kristallinen Phase mit α -Fe-Struktur und einer amorphen Restphase zusammengesetzt ist.

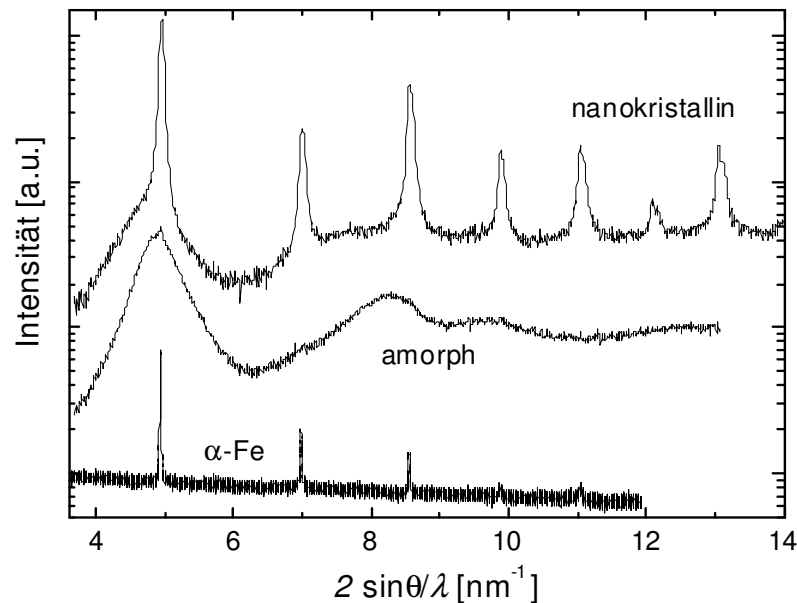


Abb. 2.9: Röntgendiffraktogramm von amorphem und nanokristallinem $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (Kristallisationstemperatur $T_K=873\text{K}$, 1h) sowie von grobkristallinem α -Fe (Quelle: Herth [2]). Die Intensität ist logarithmisch aufgetragen und die Intensitäten der Messungen wurden für eine gute Darstellung skaliert.

Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (TEM) kombiniert mit energiedispersiver Röntgenanalyse bestätigen die Annahmen über die Struktur. In den Kristalliten findet man ein starkes Fe-Signal, d.h. die kristallisierte Probe besteht aus α -Fe Nanokristallen, die amorphe Restmatrix ist B und Zr reich und Fe arm.

Weiters findet man noch eine Zr-Anreicherung an den Korngrenzen, was möglicherweise eine Stabilisierung der α -Fe Nanokristalle bewirkt (siehe Abb. 2.10).

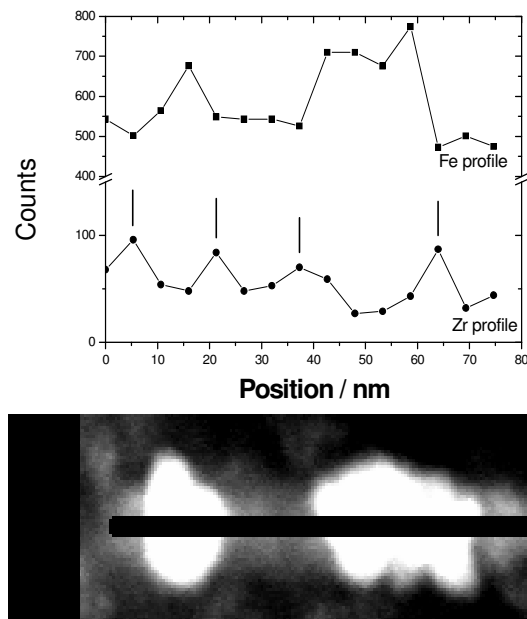


Abb. 2.10: Fe und Zr Verteilung in $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ ermittelt mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX). Man erkennt eine erhöhte Fe Konzentration in den Kristalliten und eine erhöhte Zr Konzentration an den Korngrenzen. Die Verteilung wurde aus einem linienförmigen Scan über zwei Nanokristallite bestimmt (siehe dunkle Linie in der TEM-Aufnahme) [20].

2.3.2 Nanokristallines $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ (Finemet™)

Bei der Kristallisation von $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ entstehen Fe_3Si Nanokristallite mit ca. 20at% Si und einer geordneten, raumzentrierten D0_3 -Struktur (siehe Abb. 2.11). Der Keimbildner für die Fe_3Si -Kristallite ist eine lokale Anreicherung von Cu in Kupferclustern. Das bewirkt eine hohe Keimbildungsrate bei der Kristallisation. Eine Begrenzung des Kristallitwachstums wird durch Nb in der intergranularen, amorphen Phase erreicht, sowie die Unterdrückung der Nukleation von Fe-B Phasen. Cu und Nb reichern sich somit in der intergranularen, amorphen Restphase an. Die amorphe, Fe-reiche Phase besteht somit aus den Kupferclustern, aus 10-15at% Nb und B und aus ca. 5at% Si [2].

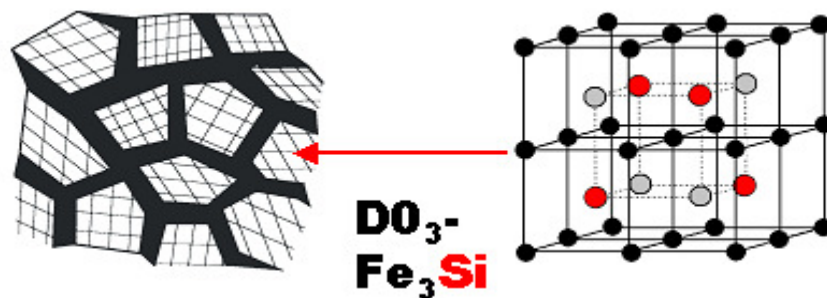


Abb. 2.11: Links: schematische Anordnung von nanokristallinen Bereichen und amorpher Restphase, rechts: schematische Darstellung des D0_3 Überstrukturgitters von Fe_3Si , regelmäßige Abfolge von Fe und Si in der Raummitte der bcc-Fe Struktur. Bei der B2-Struktur ist die Abfolge von Fe und Si in der Raummitte der Elementarzelle statistisch verteilt [1].

2.3.3 Kristallisation von $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$, $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ und $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$

Für die Kristallisationstemperaturen der Legierungen $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$, $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ und $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ in der vorliegenden Arbeit werden Literaturdaten von DTA-Messungen (Differenzielle Thermische Analyse) herangezogen.

Die Kristallisation der $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ -Legierung wurde von Xiong [14] mit DTA (siehe Abb. 2.12) untersucht. Es wurden 2 unterschiedliche Kristallisationsbereiche beobachtet. Im Temperaturbereich um 780K werden α -Fe Nanokristalle umgeben von einer amorphen Restmatrix gebildet. Bei etwa 1000K werden aus dieser amorphen Restmatrix zusätzlich zu den α -Fe auch Fe_3Zr Nanokristalle gebildet.

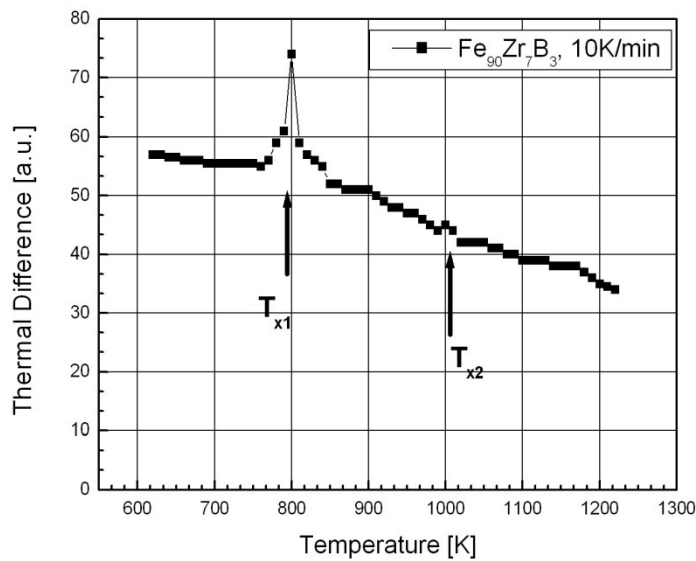


Abb. 2.12: DTA (differential thermal analysis) für $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$, das Kristallisationstemperaturintervall für $\alpha\text{-Fe}$ in $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ liegt zw. 800K und 1000K, T_{x1} ist die Temperaturschwelle für die Kristallisation von $\alpha\text{-Fe}$, T_{x2} ist die Temperaturschwelle für die Kristallisation der amorphen Restphase zu Fe_3Zr [14].

Zwischen 780K und 930K entstehen hauptsächlich $\alpha\text{-Fe}$ Nanokristalle, daher wird die Kristallisationstemperatur für $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ für die folgenden Untersuchungen aus diesem Temperaturintervall gewählt. Bei der Kristallisation steigt die Borkonzentration in der amorphen Restphase und verbessert die thermische Stabilität der amorphen Phase und bremst somit ein Kristallitwachstum [14].

Die Kristallisation von $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ist bereits umfassend untersucht worden. Die Anlasstemperatur für die Kristallisation dieser Legierung wurde auch anhand von Literaturdaten gewählt [2]. Die erste Kristallisationstemperatur ist bei $\sim 780\text{K}$.

Die Kristallisationstemperatur von $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ wurde auch aus Literaturdaten entnommen [15]. Bei dieser Legierung entstehen im Temperaturintervall von 770K bis 920K bcc- $\alpha\text{-Fe}$ und Fe_3Zr Kristallite. Die Anlasszeiten werden im Vergleich zu $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ oder $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ länger gewählt. Die zweite Kristallisationstemperatur ist bei 920 K. Dabei entstehen zusätzlich auch noch Fe_2Zr Kristallite.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Einleitung

Der Hauptteil der Arbeit liegt in der Charakterisierung von $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ und $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ mittels Röntgenbeugung. Gemäß Scherrer (Glg. 2.23) und Stokes (Glg. 2.24) erhält man eine Abschätzung für die untere Grenze der Kristallitgröße. Bei diesen Auswertemethoden wird der verbreiterungswirksame Beitrag der Mikroverzerrungen vernachlässigt. Es wird jeder Reflex eines Diffraktogramms einer Probe einzeln ausgewertet und über die Ergebnisse gemittelt.

Zur Trennung der beiden verbreiterungswirksamen Beiträge der Beugungsreflexe, Kristallitgröße und Mikroverzerrungen, wird die Hall-Analyse verwendet (siehe Kap. 2.2.2.). Die Ergebnisse der Hall-Analyse der Röntgenspektren werden mit Ergebnissen der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Literaturdaten verglichen.

Die Röntgenbeugung gibt weiters Aufschluss über amorphe, intergranulare Restphasen und Ordnungseinstellungen bei Fe_3Si -Nanokristallen, die wiederum Rückschlüsse auf das Diffusionsverhalten zulassen. Diese Ergebnisse werden mit Mößbauerspektroskopie-Messungen verglichen.

Die Struktur von nanokristallinem $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ wird mit unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen und Anlasszeiten hergestellt und mittels Röntgenbeugung untersucht.

Zum Vergleich wird auch kommerziell erhältliches, nanokristallines Platin auf Kristallitgröße und Mikroverzerrungen untersucht.

3.2 Herstellung der Proben

Die Legierungen $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$, $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ und $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ stehen als $20\mu\text{m}$ dicke, 1cm breite, schmelzgesponnene, amorphe Bänder zur Verfügung. Von den Bändern werden ca. 2cm lange Proben herunter geschnitten. Die Kristallisation dieser 3 Legierungen ist stark temperaturabhängig und erfolgt über eine spezielle Temperaturbehandlung im Hochvakuum. Der erzielte Kristallisationsgrad und die Korngröße werden durch die Wahl der Anlasstemperatur und Anlassdauer bestimmt.

Dafür steht ein Ofen zur Verfügung mit einer maximalen Heizleistung $P_{\text{max}} = 2\text{kW}$ und einer Maximaltemperatur $T_{\text{max}} = 1200^\circ\text{C}$.



Abb. 3.1: Der Rohrfen ist auf Rollen und Schienen montiert, um ihn einfach über das evakuierte Glasrohr zu schieben, worin sich die Probe befindet.

Da die Strukturstabilität nanokristalliner Festkörper und ihre physikalischen Eigenschaften durch leichte Verunreinigungen maßgeblich mitbestimmt werden, ist man an einer hohen Probenreinheit interessiert, besonders bei Temperaturbehandlungen oxidationsempfindlicher Proben (z.B. Zr-haltige Proben). Die Proben werden erst unter Hochvakuum der Kristallisationstemperatur ausgesetzt. Als Hochvakuumrezipient dient ein Glasrohr. Der Rezipient wird mit einer Vakuumanlage auf einen Druck von 10^{-6} - 10^{-7} mbar gebracht. Die Anlage besteht aus einer Vorpumpe und einer Turbomolekularpumpe (siehe Abb. 3.1). Um beim Anlassen eine Verwölbung der Proben infolge herstellungsbedingter innerer Spannungen zu verhindern, werden die Proben auf einem ebenem Halter mit einer Maske (beides aus Tantal-Blech) fixiert (siehe Abb. 3.2). Diese Maske hat eine Ausfräsung, der Bereich dieser Ausfräsung wird bei den Proben mit Röntgendiffraktometrie untersucht.

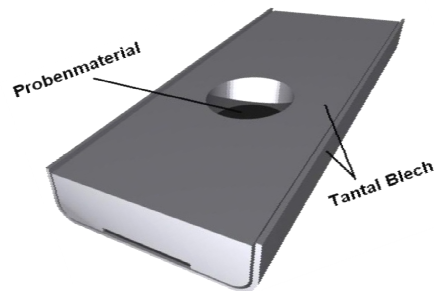


Abb. 3.2: Die schmelzgesponnene Probe wird in einem Tantal-Schiffchen gegen Verbiegung während der Temperaturbehandlung im Ofen fixiert. Die Probe wird dann im Bereich der Ausfräsung des Schiffchens im Diffraktometer untersucht.

Der Ofen wird zunächst auf Solltemperatur gebracht, um eine stabile Kristallisationstemperatur zu erreichen. Insbesondere bei kurzen Anlasszeiten spielt das eine große Rolle, weil die Heizrate des Ofens beschränkt ist. Nach dem 2-stündigen Vorheizen wird der Ofen über den Rezipienten geschoben. Dabei sinkt die Qualität des Vakuums kurzfristig auf 10^{-3} mbar. Zur Überwachung der Kristallisationstemperatur ist noch ein Thermoelement in den Rezipienten eingearbeitet worden. Entsprechend den Anlasszeiten der Materialien werden die Proben im Ofen temperaturbehandelt. Anschließend kühlen die Proben im Ofen langsam ab bei anfänglich ca. 5K/min, um die Bildung von inneren Spannungen zu vermeiden.

An $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ werden Messungen nach einer Kristallisation bei 793K, 803K, 873K und 913K durchgeführt. Die Kristallisationszeit beträgt jeweils eine Stunde.

Aus der amorphen Legierung $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ werden 2 Proben für eine Stunde mit der Temperatur 804K und 814K kristallisiert. In weiterer Folge werden 4 Proben bei 824K mit unterschiedlichen Kristallisationszeiten (16, 32, 64, 512 min) hergestellt. Diese Proben werden mit XRD-Messung auf die Ordnungseinstellung überprüft. In weiterer Folge werden diese Proben für Mößbauerspektroskopie-Untersuchungen verwendet.

In $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ ist die Kristallisation von nanokristallinem α -Fe über einen breiten Temperaturbereich stabil [15]. Zwei unterschiedliche kristalline Proben werden aus dem

amorphen Ausgangsmaterial hergestellt mit einer Temperaturbehandlung von 773K über 12h und 873K über 48h. Diese Proben werden anschließend mit Röntgenbeugung untersucht.

Nanokristalline Pt-Pellets werden aus kommerziellen Pt-Pulver „Platinum black (20-40 m²/g)“ bei 1,5 GPa zu Pellets gepresst. Die Presslinge sind metallisch glänzend und haben eine hohe Massendichte.

3.3 Röntgendiffraktometer D8 Advance Bruker

Das Goniometer mit Röntgenröhre und Detektor ist in einem Vollschutzgehäuse montiert (siehe Abb. 3.3). Es wird vollständig über den Messrechner gesteuert. Der Strahlengang des Diffraktometers ist in Abb. 3.3 dargestellt. Der Messkreisdurchmesser beträgt 435mm. Als Besonderheiten sind die elektronisch steuerbaren Blenden, Divergenzblende und Antistreuablende zu erwähnen. Weiters ist das Diffraktometer mit einem sekundärseitig eingebauten Nickel-Filter versehen zur Filterung der K_{β} -Strahlung. Durch den Sekundärmonochromator (Graphit) wird die Röntgenfluoreszenz gefiltert bzw. geschwächt. Zur Detektion der gebeugten Strahlung dient ein Szintillationszähler.

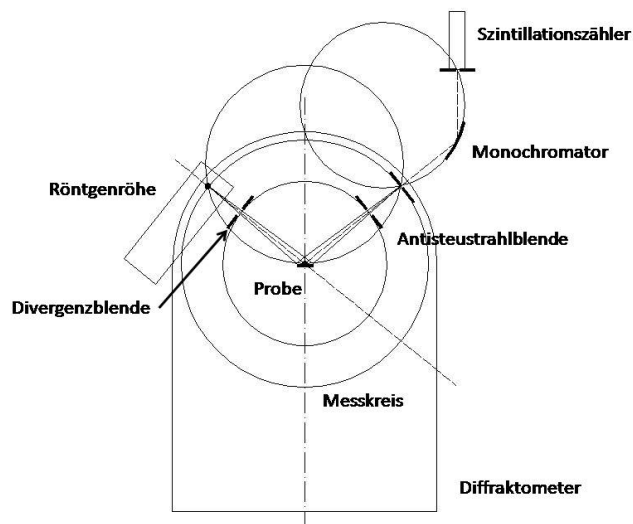


Abb. 3.3: Der Strahlengang des Diffraktometers und ein Bild vom D8 Advance der Fa. Bruker im Vollschutzgehäuse (www.bruker-axs.de).

Mit der Software EDITDQL kann man ein Parameterfile erstellen, in dem man die gewünschten Messparameter wie Messbereich, Messzeit, Anzahl der Messschritte, Größe der Messschritte, Blenden, Röhrenstrom und Spannung etc. wählen kann. Im Messmodus $\Theta/2\Theta$ ist die Probe fixiert, Goniometer und Detektor werden synchron um den Winkel Θ um die Probe bewegt. Andere Parameter wie z.B. Blendengröße wurden den Messungen entsprechend angepasst.

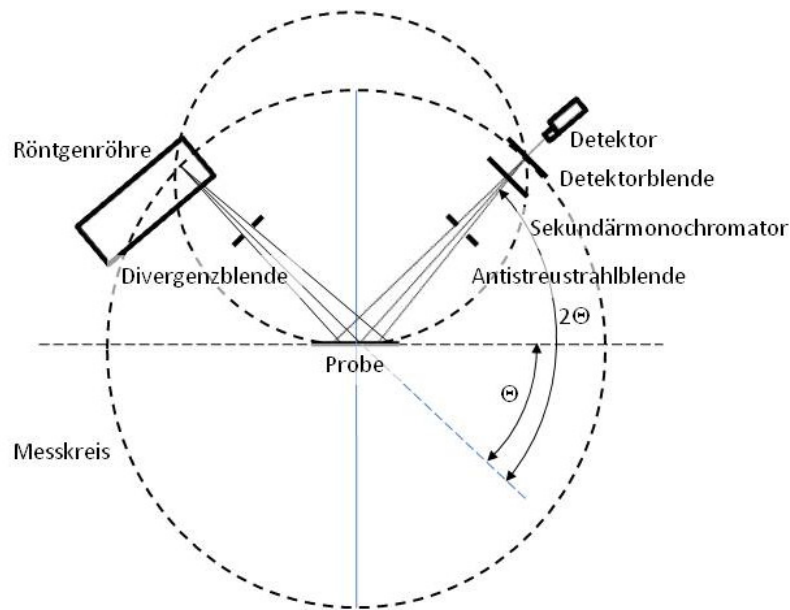


Abb. 3.4: Bragg-Brentano Fokussierung des Diffraktometers.

Im Programm JOBMEASUREMENT wird ein Parameterfile ausgewählt, und die Messung gestartet. Mit dem Programm STATUSDISPLAY kann man die aktuelle Messung überwachen.

3.4 Behandlung von Messstörungen

Nach jeder längeren Stillstandzeit (>120 Stunden) muss die Röntgenröhre eingefahren d.h. auf Betriebstemperatur gebracht werden. Hochspannung und Röhrenstrom sollen langsam auf die Maximalwerte gebracht werden. Die Hochspannungsversorgung hat dafür ein eigenes Programm, das diesen Vorgang automatisiert.

Trotzdem kann es zu Überschlägen der Hochspannung in der Röhre kommen, sogenanntes Röhrenstoßen. Das bewirkt eine kurzzeitige Abschaltung der Röntgenröhre. Anschließend wird die Hochspannung automatisch wieder hochgefahren, leider wird dabei auch der Messdatenpuffer im Gerät gelöscht. Um Messdatenverluste in der Datenaufzeichnung zu vermeiden, wurde die Steuerung des Diffraktometers umgestellt, dass jeder Messwert sofort auf den externen Messrechner übertragen wird. Auf diese Weise geht maximal ein Datenpunkt verloren. Mit Hilfe der Funktion „aberrant point“ des Auswertprogramms können diese Datenpunkte korrigiert werden.

Die Spannungsüberschläge sind vermutlich eine Folge der Leitfähigkeit des Kühlwassers. Dieser Wert sollte regelmäßig kontrolliert werden, um Schäden an der Röntgenröhre zu vermeiden.

3.5 Probenhalter und Probenbefestigung

Für die Messungen wurden zwei unterschiedliche Probenhalter verwendet, der original mitgelieferte Probenhalter aus Hartplastik und ein selbst angefertigter aus Plexiglas (siehe Abb. 3.5). Die Probenhalter sind quadratisch mit einer Kantenlänge von 5cm. Beim originalen Probenhalter befindet sich mittig eine kreisrunde Ausfräsung mit ca. 2cm Durchmesser. Beim selbst angefertigten Probenhalter wird ein Steg von ca. 2cm Breite über die gesamte Halterung herausgefräst. Die Tiefe dieser Ausfräsungen beträgt ca. 2-3mm.

Pulverproben werden in die runde Ausfräsung geschüttet und mit einer Glaskante eben zur Oberfläche des Probenhalters als Referenzebene gestrichen.

Die Metallproben werden mit Knetmasse im Steg der selbst angefertigten Probenhalter befestigt. Dabei ist einerseits darauf zu achten, dass keine Knetmasse dem Röntgenstrahl ausgesetzt wird. Bei der verwendeten Knetmasse wurde ein starkes Beugungssignal von CaCO_3 gefunden. Das kann die Messung stören bzw. die Messung unbrauchbar machen.

Andererseits sollte die Probe wirklich gut und eben in der Mitte des Messkreises (siehe Abb. 3.4), dem Nullpunkt der Bragg-Brentano Fokussierung, befestigt sein.

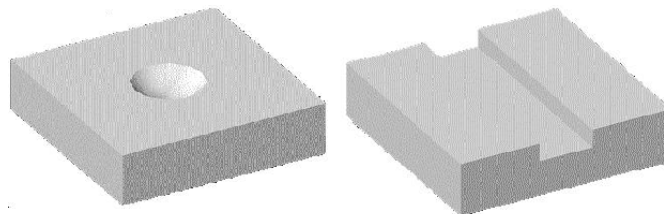


Abb. 3.5: Skizze des Originalprobenhalters von der Fa. Bruker links für Pulverproben, rechts: Skizze des selbst angefertigten Probenhalters aus Plexiglas für streifenförmige Metallproben.

Probleme bei den Metallproben sind dabei vor allem die entstehenden Verbiegungen der Metallbänder und eine leichte Verwölbung der Oberfläche, die trotz der verwendeten Maske bei Anlassprozessen auftreten. Mit der oben beschriebenen Methode können die Proben mit ca. 0,1mm Genauigkeit auf den Probenhaltern in der Höhe justiert werden.

3.6 Korrektur der Höhenfehljustage

Die Genauigkeit des Röntgendiffraktometers ist bestimmt durch die Justage des Goniometers und die Probenpositionierung. Das Gerät wurde unmittelbar vor den Messungen in Betrieb genommen und von der Fa. Bruker justiert. Da keine anderen Messungen zwischen Justage und Messung und auch keine Umbauten durchgeführt wurden, nimmt man an, dass die werksseitige Justage unverändert stimmt. Eine Referenzmessung mit der mitgelieferten Quarzprobe liefert ein nahezu ideales Spektrum mit einem sehr guten Signal/Untergrund Verhältnis, dessen Linienpositionen sehr gut mit den Referenzwerten (pdf# 85-0930) [16] übereinstimmen und somit eine exakte Justage des Gerätes bestätigen (siehe Abb. 3.6).

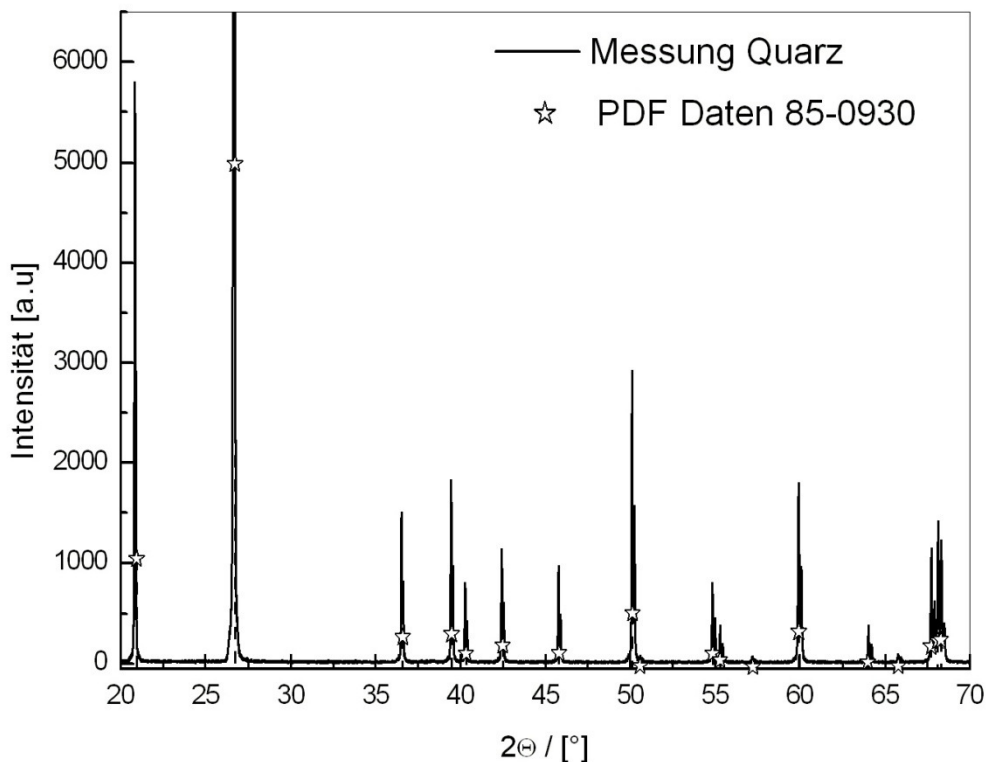


Abb. 3.6: Referenzmessung der grobkristallinen Quarzprobe im Vergleich mit der Datenbank ICDD [16] (pdf# 85-0930) zur Überprüfung der Justage des Goniometers.

Die Höhenfehljustage der plättchenförmigen Legierungen kann man bei dem verwendeten Probenhalter nicht vernachlässigen. Einerseits ist die Probe bedingt durch die Herstellung nicht exakt eben. Darüberhinaus ist eine exakte Position bzw. Korrektur bei der Befestigung der Proben auf den Probenhaltern in der Höhe nicht möglich (siehe Kap. 3.5). Eine Höhenfehljustage der Probenoberfläche bewirkt eine Verschiebung der Position der

Beugungsreflexe. Mit Hilfe der Nelson-Riley Korrektur kann man diesen Fehler berücksichtigen [2]. Die Abweichung des Streuvektors s von der Referenz s_0 ($=\Delta s_{\text{Fehl}}$) unter Vernachlässigung planarer Defekte bezogen auf den Streuvektor s ist

$$\frac{\Delta s_{\text{Fehl}}}{s} \approx z \frac{1}{R} \cos(\Theta) \cot(\Theta) - \Delta 2\Theta_0 \cot(\Theta), \quad \text{Glg. 3.1}$$

wobei R der Messkreisradius des Diffraktometers, z der Höhenfehler der Probenjustage und $\Delta 2\Theta_0$ der Winkelfehler der Winkelmess-Sensoren des Goniometers ist. Der Referenzwert des Streuvektors für α -Fe, s_0 wurde aus der Datenbank entnommen (pdf# 060696) [16].

In Abb. 3.7 wird der funktionelle Zusammenhang von Glg. 3.1 für eine $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ Probe dargestellt, wobei der gerätebedingte Winkelfehler $\Delta 2\Theta_0$ sehr klein ist und vernachlässigt wird.

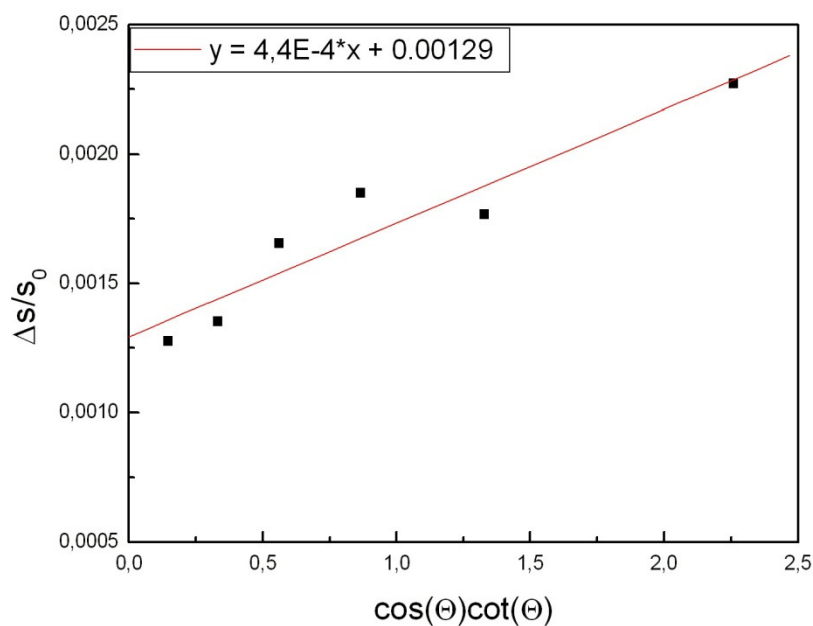


Abb. 3.7: Nelson-Riley Abgleich (siehe Glg. 3.1) zur Bestimmung des Höhenfehlers bestimmt aus einer Messung von $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ kristallisiert mit $T=803\text{K}$ über eine Zeit $t_A=1\text{h}$

Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden $k = 0,00044$ wird mit dem bekannten Messkreisradius $R = 217,5\text{mm}$ der Höhenfehler $z = 0,0957\text{mm}$ berechnet (siehe Glg. 3.1). Für Proben bekannter Zusammensetzung und Struktur kann der Höhenfehler z mit dem Programm EVA in Bezug auf Referenzdaten visuell angepasst werden, die Position des Maximalwertes der Beugungsreflexe wird mit den Referenzdaten der Datenbank verglichen. Der Höhenfehler z ist über eine manuelle Nenneingabe variierbar, das Röntgendiffraktogramm wird entsprechend den geometrischen Beziehungen bezüglich des Höhenfehlers verschoben, damit

die Positionen der Beugungsreflexe mit der Referenz aus der Datenbank [16] gut zusammen passen.

Besonders bei der Bestimmung der Gitterkonstanten aus den Diffraktogrammen ist dieser Abgleich notwendig. Die Bestimmung der integralen Breite wird durch den Höhenfehler nicht maßgeblich beeinflusst.

3.7 Auswertung der Spektren und Auswertungssoftware

Zur Auswertung der Röntgenspektren wird ein zum Diffraktometer mitgeliefertes Softwarepaket verwendet. Das Programm EVA dient zur Visualisierung und qualitativen Analyse des Röntgenspektrums. Man erreicht damit eine Identifizierung und Indexierung der untersuchten Phasen. Eine Datenbank mit Röntgenspektren (PDF2-powder diffraction file 2) ist eingebunden und mit einer Suchfunktion im Programm verknüpft [16].

Als Fitprogramm steht die Software Topas 2P zur Verfügung. An die Beugungsreflexe werden in dieser Arbeit PseudoVoigt-Funktionen angepasst. Eine PseudoVoigt-Funktion ist eine Linearkombination einer Lorentzfunktion mit einer Gaußfunktion. Mit dem „mixing parameter“ η wird die PseudoVoigt-Funktion aus einer Lorentzverteilung L und einer Gaußverteilung G generiert

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G . \quad \text{Glg. 3.2}$$

Diese Anpassung ist sinnvoll, weil den beiden verbreiterungswirksamen Beiträgen der endlichen Korngröße bzw. den vorhandenen Spannungen lorentzförmige und gaußförmige Profile zugeschrieben werden (siehe Abb. 3.8) [9].

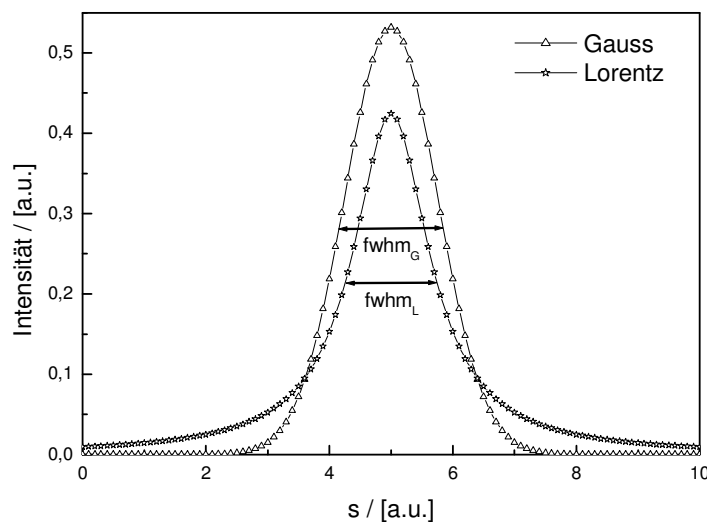


Abb. 3.8 Schematische Darstellung der lorentzförmigen und gaußförmigen Verteilungsfunktionen.

Bei der Anpassung werden Position des Beugungsreflexes, Fläche des Reflexes, fwhm-Werte und mixing parameter η verfeinert. Die Startwerte für die Verfeinerung der fwhm-Werte sind $0,1^\circ$, für den mixing parameter $\eta = 0,5$.

Aus diesen Parametern, die aus der Anpassung an die gemessenen Beugungsreflexe folgen, kann man die integrale Breite berechnen. Der analytische Zusammenhang mit der integralen Breite b ist (siehe S. 184 in[9])

$$b = \frac{w}{2} \left[\frac{\eta}{\pi} + \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (1 - \eta) \right]^{-1}, \quad \text{Glg. 3.3}$$

wobei w die fwhm-Breite (Breite des Beugungsreflexes bei halbem Intensitätsmaximum) des Beugungsreflexes ist (siehe Abb. 2.5).

Die integrale Breite b (siehe Glg. 3.3) und der Streuvektor s (siehe Glg. 2.25) werden mit einem konventionellen Plot-Programm berechnet. Mit diesen berechneten Daten wird dann eine Hall-Analyse durchgeführt (siehe Glg. 2.31).

3.8 Bestimmung des amorphen Anteils von teilkristallinen Proben

Dem intensitätsstärksten Reflex ist ein breites Maximum infolge der amorphen Restphase überlagert. Die Trennung erfolgt durch eine Anpassung von zwei PseudoVoigt-Funktionen an diesen Beugungsreflex, im Falle von $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ ist es der [110]-Reflex (siehe Abb. 3.9).

In Abb. 3.9 sieht man das Arbeitsfenster von Topas2P. Im oberen Bereich des Arbeitsfensters sieht man das gesamte, gemessene Röntgendiffraktogramm von einer $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ Probe im Bereich von $2\Theta = 28^\circ$ bis 140° . Der erste Reflex des Diffraktogramms ist der [110] Reflex kombiniert mit dem amorphen Anteil mit stärkster Intensität. Im unteren Teil des Arbeitsfensters wird der Bereich von $2\Theta = 30^\circ$ bis 55° dargestellt. Bei einem Streuwinkel $2\Theta < 30^\circ$ bzw. $> 55^\circ$ fällt die Intensität des Reflexes sichtbar auf die Intensität der Streustrahlung ab. Die PseudoVoigt-Funktion ist bestimmt durch den „mixing parameter“ η und die Halbwertsbreite w . Die Startwerte für die Anpassung des fwhm-Parameters werden dementsprechend unterschiedlich gewählt. Für den amorphen Anteil wird als Startwert für den fwhm-Wert 5° vorgegeben, für den kristallinen Anteil ein Startwert von $0,1^\circ$. Es werden

zwei unterschiedliche PV-Funktionen angepasst, der fwhm Wert für den amorphen, breiten Reflex beträgt $6,49^\circ$, für den kristallinen, schmalen Beitrag $0,49^\circ$.

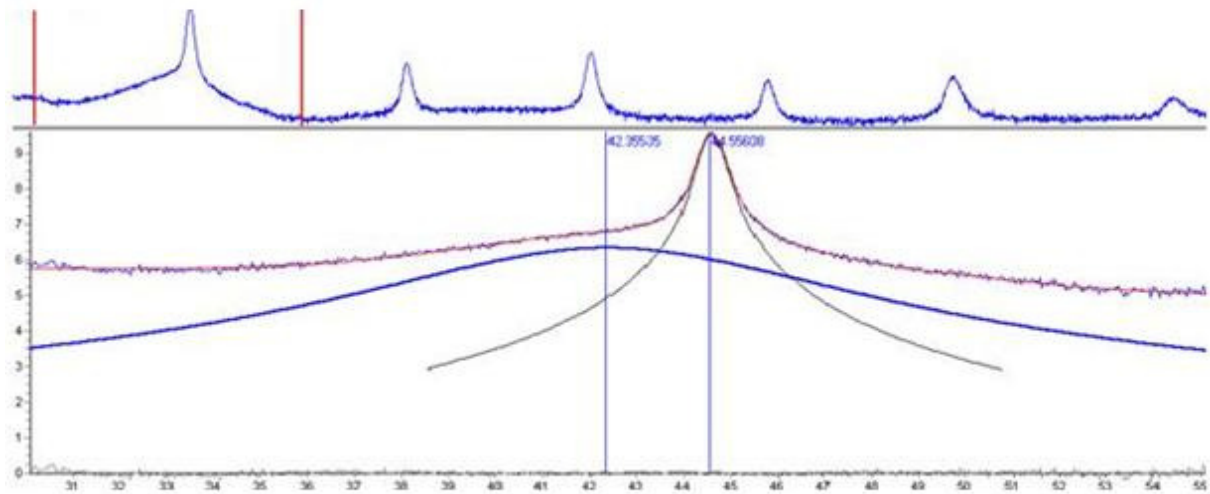


Abb. 3.9: Arbeitsfenster von Topas2P zur Auswertung einer Messung von $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$, Anpassen von zwei PV-Funktionen an den [110] Reflex von $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$. Der obere Bereich des Arbeitsfensters zeigt die gesamte Messung. Unten sieht man den herausgezoomten Arbeitsbereich des [110] Reflexes, in dem die PV-Funktionen für den amorphen (Maximum bei $42,35535^\circ$) und nanokristallinen Anteil (Maximum bei 44.55608°) des Reflexes angepasst werden. Die Intensität ist logarithmisch dargestellt.

Aus dem Flächenverhältnis der angepassten PV – Funktionen des amorphen Anteils A_{amorph} und des kristallinen Anteils $A_{\text{krist.}}$

$$x_a = \frac{A_{\text{amorph}}}{A_{\text{krist.}} + A_{\text{amorph}}} \cdot 100$$

wird der Anteil x_a der amorphen Restphase bestimmt.

3.9 Allgemeine Fehlerbetrachtung

3.9.1 Fehler beim Anpassen der PV-Funktionen

An das gemessene Spektrum, 2Θ von 28° bis 140° , wird an jeden Beugungsreflex eine Pseudo-Voigt-Funktion angepasst. Der RWP-Wert (residual weighted profile) ist ein Gütekriterium für die Anpassungsfunktion und entspricht dem prozentuellen Fehler. Bei einem Fehler unter 10% für jeden Reflex in dem gemessenen Winkelbereich stimmt die Anpassung sehr gut mit den Messwerten überein.

Wichtig für eine gute Anpassung ist, dass die Messschritte auf die Breite der Beugungsreflexe abgestimmt werden. Zumindest 5 Messpunkte über der halben Maximalintensität sind notwendig für eine vernünftige Anpassung einer PV-Funktion an die Messwerte.

Für die Anpassung einer PV-Funktion sind 3 Parameter notwendig, die Position des Beugungsreflexes, der fwhm-Wert und der Parameter η (siehe Glg. 3.2). Die Fläche unter dem Reflex wird auch berechnet.

Die Fehler dieser 4 Parameter werden in Topas2P berechnet. Der Fehler bei der Positionsbestimmung des Maximums des Reflexes bei der Anpassung ist klein. Die Parameter fwhm und η für die lorentz- und gaussförmigen Verbreiterungsanteile jedes Beugungsreflexes werden im Fitprogramm Topas2P mit relativ hohen Fehlern ermittelt. Bei der Anpassung ist die Bestimmung für die einzelnen Lorentz- und Gauss-Anteile unsicher, sie hängen voneinander ab. Eine Fehlerrechnung mit korrelierten Größen kann aber nicht berücksichtigt werden, weil uns die Implementierung im Anpassungsprogramm nicht bekannt ist.

Integrale Breiten sind im allgemeinen Messgrößen, die mit einem geringen Fehler behaftet sind. Zur Abschätzung des Fehlers der integralen Breite wurde der Flächenfehler genommen.

Für die Fehlerbestimmung ist der Fehler der linearen Anpassung am Größten, dieser Fehler wird für die Bestimmung des Fehlers der Kristallgröße und der Mikroverzerrungen angegeben.

4 Messungen und Meßergebnisse

4.1 Allgemein

Die Messungen an den Proben werden an dem in Kapitel 3 (siehe Abb. 3.3) beschriebenen Röntgendiffraktometer durchgeführt. Es wird ausschließlich eine $\text{CuK}\alpha_1$ Röntgenröhre verwendet ($\lambda = 0,15405\text{nm}$). Für die Standardmessungen zur Untersuchung der Mikrostruktur wird eine Schrittweite von max. $0,04^\circ$ und eine Zählzeit pro Schritt von 60s gewählt. Für die Messungen der Überstruktureflektive bei $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ wird die Schrittweite auf $0,02^\circ$ halbiert.

Weiters sind die Divergenzblende und die Antistreustrahlblende bei den Standardmessungen auf 1° eingestellt. Für die Messungen der Überstruktur wurden die beiden Blenden auf $0,5^\circ$ halbiert. Die Detektorblende ist bei allen Messungen $0,1^\circ$. Die Röntgenröhre wurde mit der Spannung von 40kV und einem Strom von 50mA betrieben.

4.2 Referenzmessungen

Leermessungen

Zur Bestimmung des Messuntergrundes des Röntgendiffraktometers, im speziellen der Messelektronik (Rauschen des Detektors), ist eine Leermessung erforderlich. Darunter verstehen wir eine Messung ohne Probe oder Probenhalter in Bragg-Brentano Fokussierung. Durch Luftstreuung gelangen bei sehr kleinen 2Θ -Winkeln Bruchteile des Primärstrahls noch in den sekundärseitigen Strahlengang. Zu höheren Winkeln sollte nur mehr eine geringe Restintensität zurückbleiben. Bei kleinen 2Θ -Winkeln ist mit zunehmendem Winkel ein starker Abfall der Intensität zu erwarten.

Bei dem verwendeten Diffraktometer kommt es bei einem 2Θ Wert von 15° zu einem merklichen Anstieg des Untergrundes (siehe Abb. 4.1). Über einen 2Θ Winkelbereich von ca. 15° gibt es diese erhöhte Intensität, unabhängig von der Position der Quelle oder des Detektors. Nach einigen Abschirmungsexperimenten ist es sicher, dass dieses schwache Streumaximum nicht durch Strahlung entsteht, die durch den sekundärseitigen Strahlengang gelangt.

Vermutlich kommt dieser Intensitätsanstieg durch zweifach Streuung zustande. Durch die geringe Intensität und durch einen anderen Einfluß durch den Probenhalter ist dieses Verhalten für Messungen nicht signifikant.

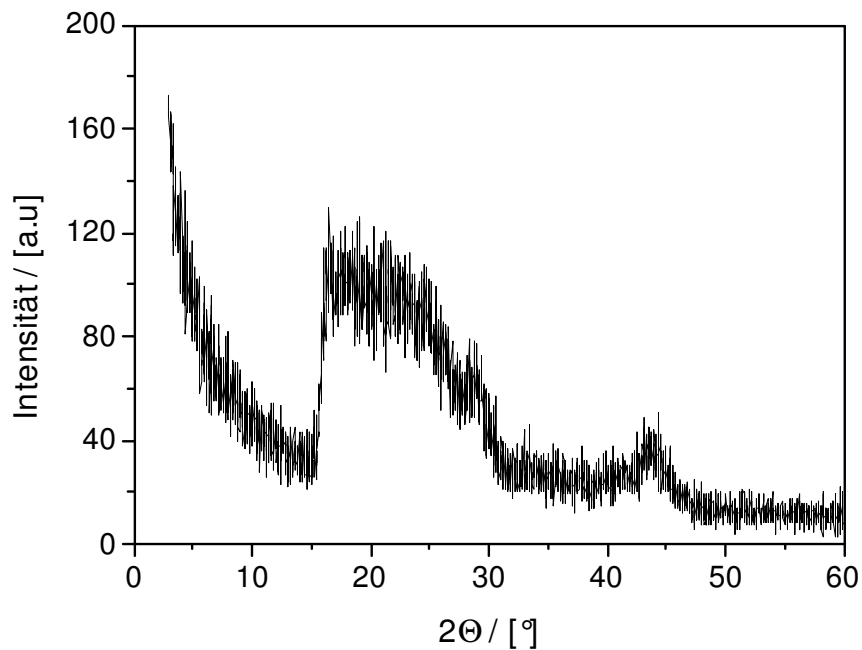


Abb. 4.1: Leermessung des Röntgendiffraktometers mit erhöhter Hintergrundstrahlung im Bereich von 15° - 30°, Einstellung: Messzeit 20s/Schritt, Schrittweite 0,02°, Spannung 40kV, Strom 50mA.

Probenhalter

Messungen des Probenhalters ohne Probe sind notwendig, um etwaige Beiträge des Materials des Probenhalters zu berücksichtigen. Die originalen, mitgelieferten Kunststoffprobenhalter der Fa. Bruker liefern ein schwaches Streumaximum bei etwa $2\Theta = 20^\circ$ (siehe Abb. 4.2). Diese Probenhalter sind jedoch für Pulverproben konzipiert (siehe Abb. 3.5). Die selbst angefertigten Probenhalter aus Plexiglas liefern auch ein schwaches Streumaximum bei etwa $2\Theta = 20^\circ$.

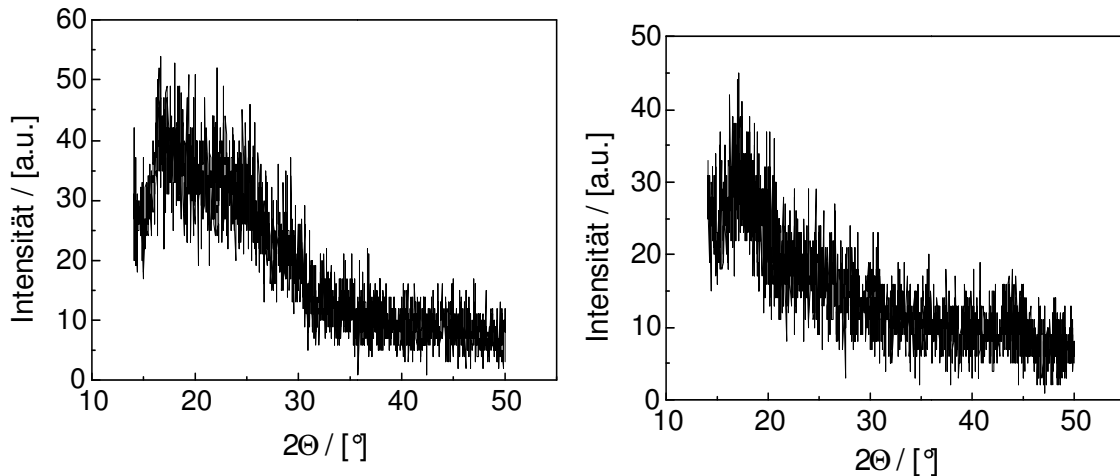


Abb. 4.2: Diffraktogramme des originalen Probenhalters (links) und des Plexiglasprobenhalters (rechts). Messzeit 6,8s/step, Blenden 0,5°.

Zusätzlich haben wir die Fokussierung des Röntgenstrahls mit Hilfe eines Fluoreszenzpapiers beobachtet (siehe Abb. 4.3). Die axiale Breite des Strahles (senkrecht zum Strahlengang) beträgt ca. 12mm. Die Breite des Linienfokus (Strahlbreite in Richtung des Strahlenganges) hängt vom 2Θ -Winkel ab. In Richtung kleinerer Winkel verbreitert sich dieser Linienfokus zunehmend bei fixierter Blendeneinstellung. Bei einem 2Θ -Winkel von 3° beträgt die Breite ca. 15mm, zu größeren Winkelwerten hin wird die Verbreiterung kleiner, bei 20° ca. 4mm, bei 60° ca. 2mm und bei 140° ca. 1-2mm. Es wurde mit fixen Blendeneinstellungen gemessen.

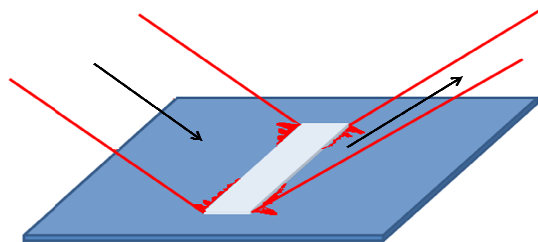


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Überprüfung des Linienfokus mit Hilfe eines Fluoreszenzpapiers mit den Ausfransungen (tube tails) am Rand des Strichfokus.

An den links- und rechtsseitigen Rändern der Röhrenabbildung können Röhrenanodentailien, sogenannte „tube tails“ beobachtet werden (siehe Abb. 4.3). Die Ursache für Röhrenanodentailien ist die endliche Ausdehnung der Quelle, die in der Streuebene zu Intensitätsschwankungen am Rande des Fokus führt.

Instrumentelle Verbreiterung

Die Messung der instrumentellen Verbreiterung wurde mit zwei unterschiedlichen Standards für unsere Messeinstellungen durchgeführt. Zum einen war es pulverförmiges LaB_6 . Der zweite Standard ist pulverförmiges SiO_2 eingebettet in Kunstharz. Als Vergleich dazu wurde noch die Referenzprobe der Fa. Bruker, eine grobkristalline Quarzprobe (SiO_2), gemessen (siehe Abb. 4.4). Bei den verwendeten Blendeneinstellungen für Divergenzblende und Antistreustrahlblende von 1° sieht man keinen merklichen Unterschied dieser Standards.

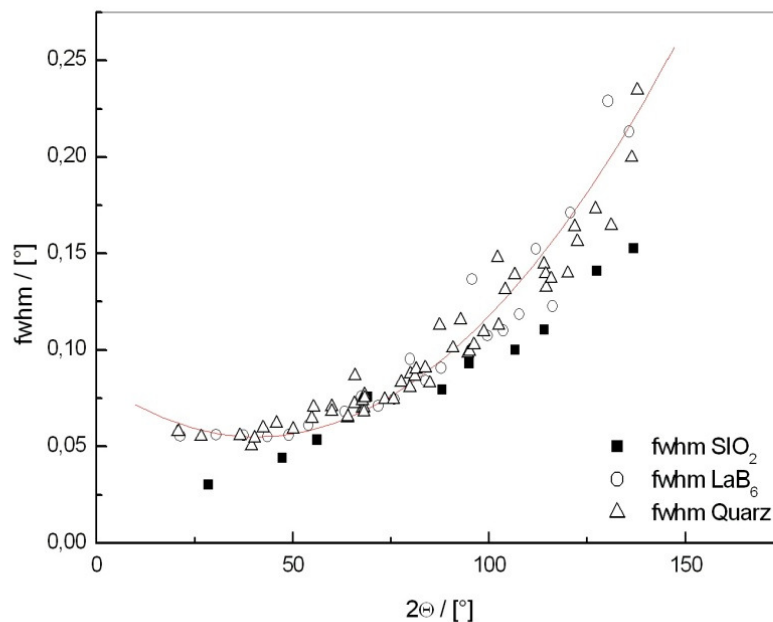


Abb. 4.4: Abhängigkeit der fwhm-Werte (Breite des Beugungsreflexes bei halbem Intensitätsmaximum) der verschiedenen Standards von dem Streuwinkel 2θ mit angepasstem Polynom 2.Ordnung an die LaB_6 Messung.

Das Instrumentenprofil wird durch den Strahlengang des Gerätes bestimmt. Einerseits hängt der Strahlengang von reinen Gerätefaktoren ab, wie z.B. Größe der Strahlenquelle, Strahlungscharakteristik, Monochromator. Weiters hängt der Strahlengang von den gewählten Messeinstellungen wie z.B. Blendengröße ab.

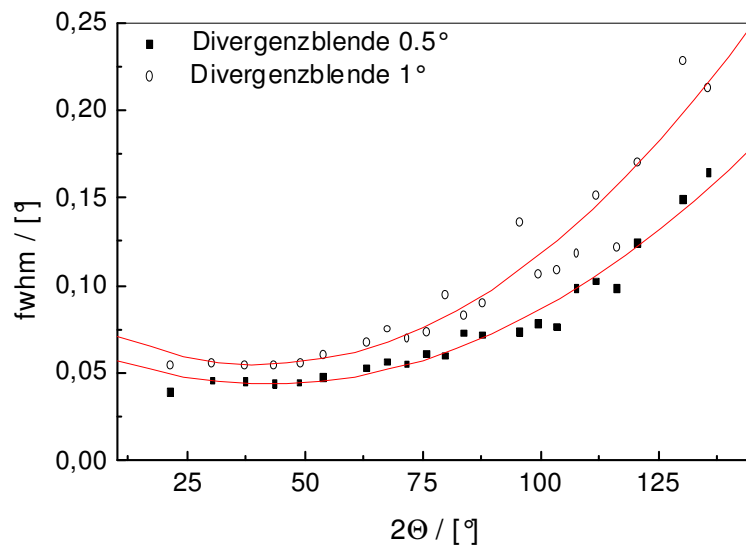


Abb. 4.5: Breite des Beugungsreflexes bei halber Maximalintensität (fwhm-Wert) von LaB_6 in Abhängigkeit vom Ablenkwinkel 2Θ bei unterschiedlicher Breite der Divergenzblende, Standardmessungen mit einer 1° -Divergenzblende.

An die integrale Breite $b(2\Theta)$ der Reflexe von LaB_6 wird ein Polynom 2. Ordnung angepasst. Im relevanten Messbereich zwischen 25° und 140° beschreibt es den funktionellen Zusammenhang der integralen Breite mit dem Beugungswinkel gut und kann somit als Eichkurve des Instruments für die verwendete Blendeneinstellung benützt werden.

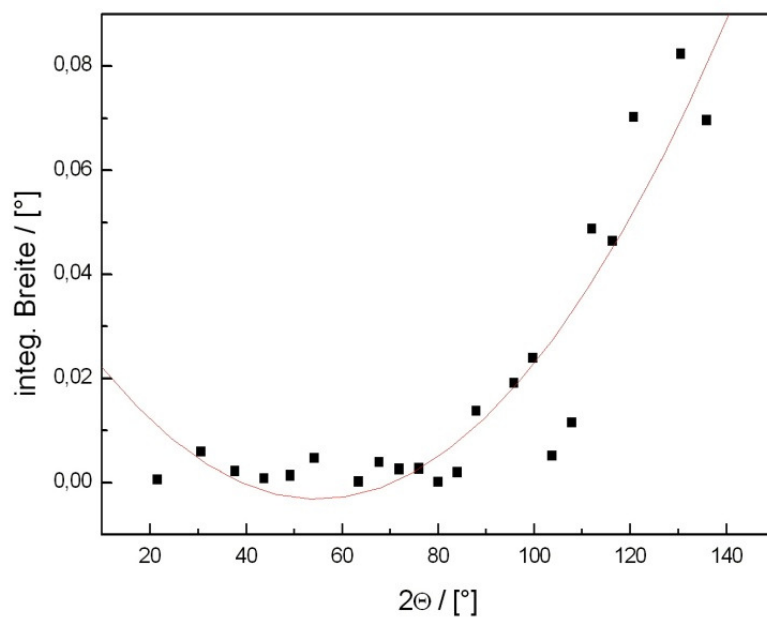


Abb. 4.6: Integrale Breiten der Beugungsreflexe von LaB_6 in Abhängigkeit vom Ablenkwinkel 2Θ mit angepasstem Polynom 2. Ordnung (siehe Glg. 4.2), Messung mit Divergenzblende 1° .

Die instrumentelle Verbreiterung der Halbwertsbreite $fwhm_{instr}$ des Diffraktometers für Messungen mit der 1° breiten Blenden wurde mit der LaB_6 Probe zu

$$fwhm_{LaB_6, instr}(2\Theta) = 0,08419 - 0,00144(2\Theta) + 1,7778 \cdot 10^{-5}(2\Theta)^2 \quad \text{Glg. 4.1}$$

bestimmt (siehe Abb. 4.5).

Die instrumentelle Verbreiterung b_{instr} der integralen Breite des Diffraktometers für Messungen mit der 1° breiten Blenden wurde mit der LaB_6 Probe zu

$$b_{LaB_6, instr}(2\Theta) = 0,135184 - 0,002497(2\Theta) + 2,94219 \cdot 10^{-5}(2\Theta)^2 \quad \text{Glg. 4.2}$$

bestimmt (siehe Abb. 4.6).

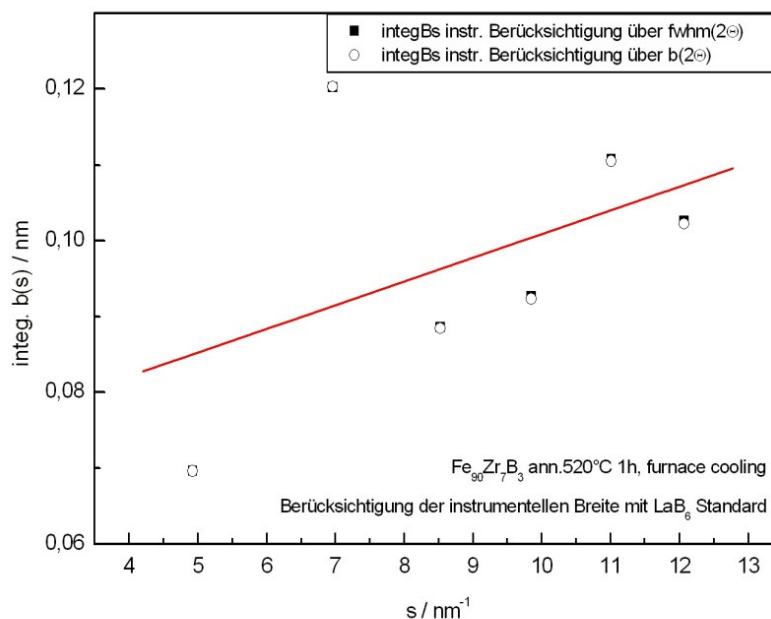


Abb. 4.7: Auswertung nach Williamson/Hall mit Berücksichtigung der instrumentellen Verbreiterung berechnet über die Halbwertsbreite $fwhm$ (Glg. 4.1) bzw. über die integrale Breite b (Glg. 4.2).

Für die an die Beugungsreflexe angepassten PseudoVoigt-Funktionen besteht ein analytischer Zusammenhang (siehe Glg. 3.3) zwischen integraler Breite b und Halbwertsbreite $fwhm$. Abhängig von der weiteren Auswertung der Messdaten wird entweder Gleichung 4.1 oder Gleichung 4.2 verwendet. Für die Korrektur der Messdaten zur Durchführung der Hall-Analyse wird mit Gleichung 4.2 die instrumentelle Verbreiterung bestimmt und mit Gleichung 2.22 in weiterer Folge die probenbedingte Verbreiterung korrigiert.

4.3 Nanokristallines Fe₉₀Zr₇B₃ (Nanoperm™)

Die Röntgendiffraktogramme einiger Fe₉₀Zr₇B₃-Proben sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Die Intensität ist aus dem Grund der besseren Übersicht bzw. zur Trennung der Messdaten in willkürlichen Einheiten dargestellt und auf der Intensitätsachse aus Darstellungsgründen verschoben. Alle Kurven wurden unter gleichen Diffraktometereinstellungen aufgenommen. Die Position der Beugungsreflexe stimmt sehr gut mit den Positionen von kubischen α -Fe überein.

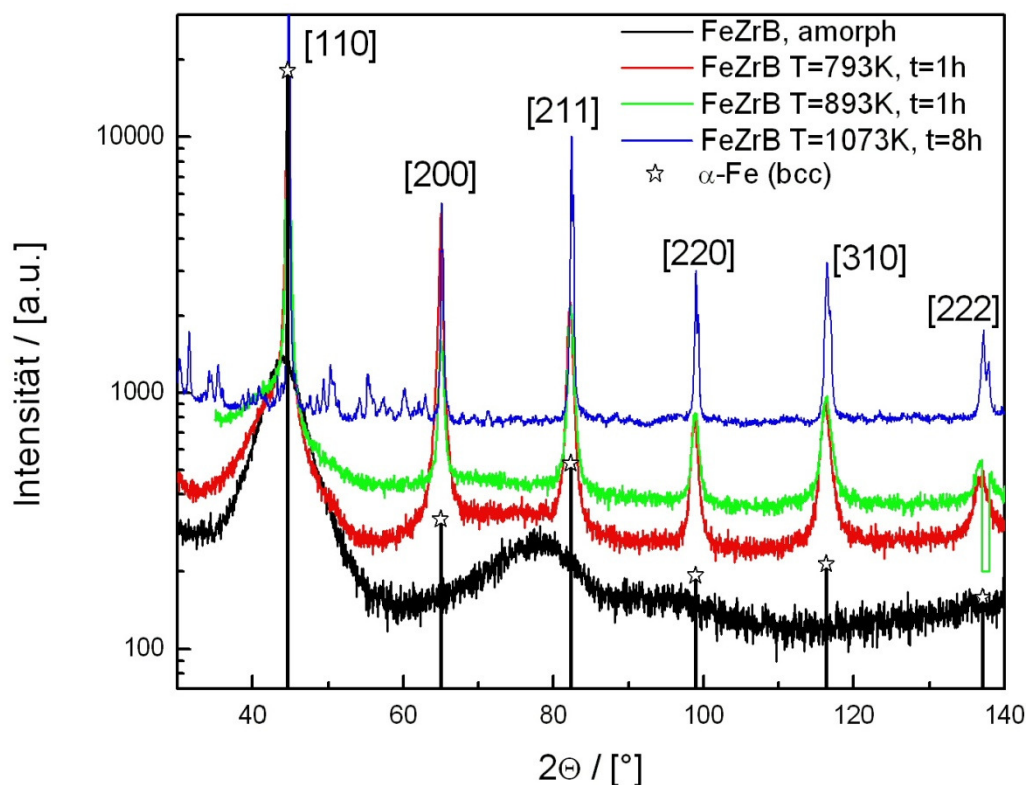


Abb. 4.8: Röntgendiffraktogramme von Fe₉₀Zr₇B₃ amorph und kristallisiert bei 793K ($\langle d \rangle_{V,Hall} = 19,1\text{nm}$) und 893K ($\langle d \rangle_{V,Hall} = 21,4\text{nm}$) für 1h und mit 1073K für 8h ($\langle d \rangle_{V,Hall} > 100\text{nm}$) mit den Positionen und der Indizierung der Netzebenen von α -Fe aus der ICDD Datenbank (pdf# 060696) [16]. Bei der Probe $T_K = 1073\text{K}$ sind Fe₃Zr-Reflexe deutlich erkennbar (vgl. Abb. 4.17). Die Intensität ist logarithmisch dargestellt.

In Abb. 4.8 stellt die unterste Kurve die amorphe Fe₉₀Zr₇B₃ Legierung dar. Die drei anderen Kurven sind Diffraktogramme von nanokristallinem Fe₉₀Zr₇B₃. Mit steigender Kristallisationstemperatur bzw. Kristallisationszeit werden die Beugungsreflexe schmaler und höher. Das Röntgendiffraktogramm der bei 1073K kristallisierten Probe (oberste Kurve) zeigt schmale Beugungsprofile (Hinweis auf Kristallwachstum, vgl. Tab. 2) und zusätzlich

Fe₃Zr-Beugungsreflexe. Der breite Anteil des Reflexes bei 42°, die amorphe Phase, verschwindet zunehmend (vgl. siehe Abb. 3.9).

Mit der Beziehung nach Williamson/Hall kann eine Zunahme der Kristallitgröße mit höher werdender Kristallisationstemperatur abgeschätzt werden (siehe Tab. 2).

4.3.1 Kristallitgröße und Mikroverzerrungen

Die Kristallitgröße wird nach Berücksichtigung der instrumentellen Verbreiterung (Glg. 2.22) nach Scherrer (Glg. 2.23) und Stokes/Wilson (Glg. 2.24) bestimmt. Hierzu werden an jeden Beugungsreflex PV-Funktionen angepasst und die charakteristischen Größen Halbwertsbreite fwhm und PV-Parameter η ermittelt. Aus den Größen Halbwertsbreite und PV-Parameter wird für jeden Beugungsreflex die integrale Breite (Glg. 3.3) berechnet und daraus die verbreiterungswirksame Kristallitgröße bestimmt. Über diese Ergebnisse jedes Reflexes der Probe wird gemittelt.

Die Trennung der verbreiterungswirksamen Beiträge Kristallitgröße und Mikroverzerrungen, korrigiert bezüglich des verbreiterungswirksamen Beitrags des Diffraktometers, wurde gemäß Williamson-Hall (Glg. 2.31) durchgeführt. In Abb. 4.9, 4.10 und 4.11 ist die Hall-Analyse für Anlasstemperaturen von 803K, 873K und 913K dargestellt.

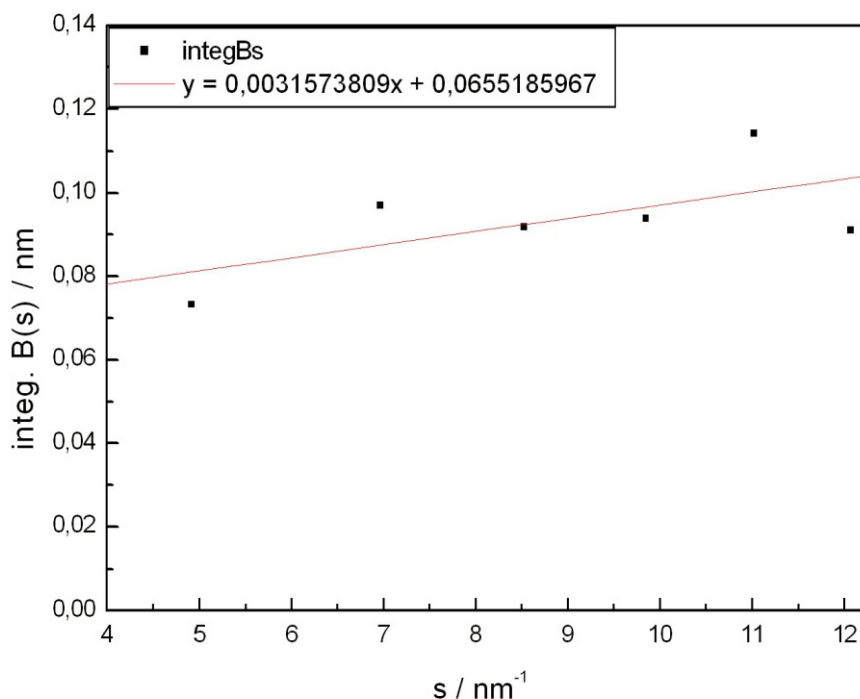


Abb. 4.9: Analyse nach Williamson-Hall von Fe₉₀Zr₇B₃, kristallisiert bei 803K für 1h.

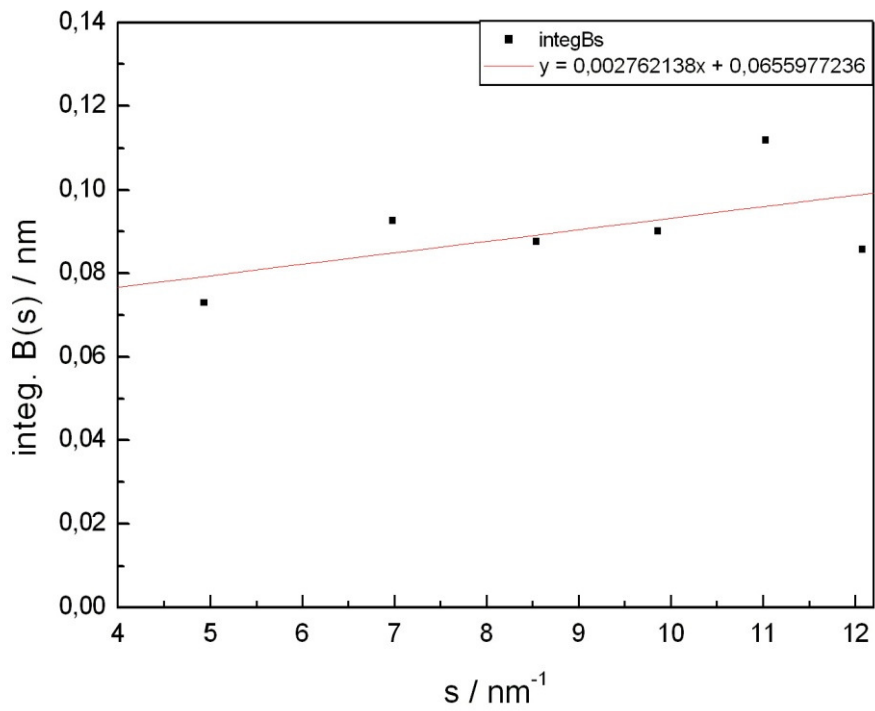


Abb. 4.10: Analyse nach Williamson-Hall von Fe₉₀Zr₇B₃, kristallisiert bei 873K für 1h.

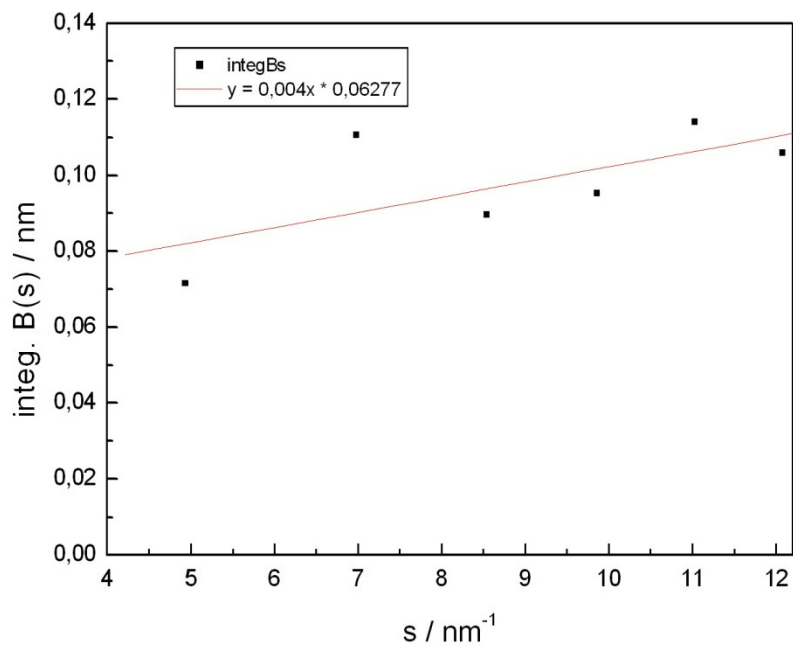


Abb. 4.11: Analyse nach Williamson-Hall von Fe₉₀Zr₇B₃, kristallisiert bei 913K für 1h.

Die Abhängigkeit der Kristallitgröße und der Mikroverzerrungen von der Anlasstemperatur sind in Abb. 4.12 dargestellt.

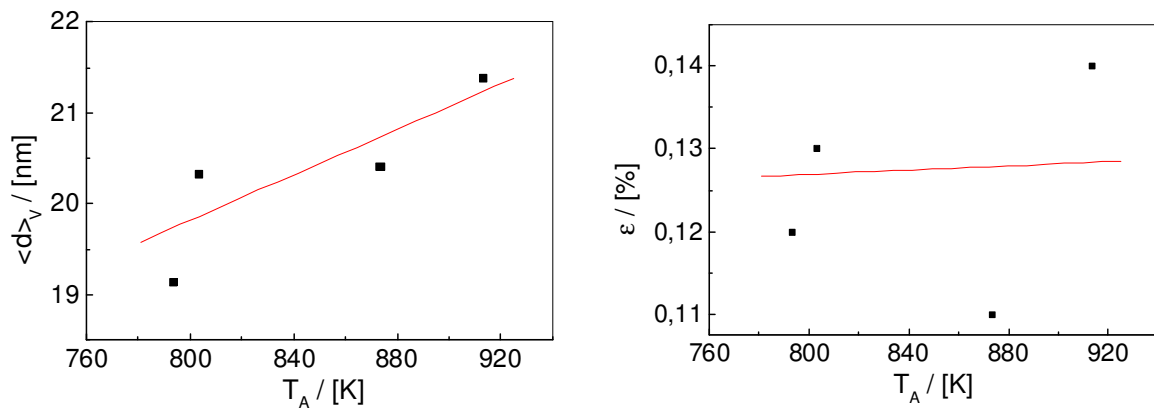


Abb. 4.12: Abhängigkeit der Kristallitgröße $\langle D \rangle_V$, berechnet aus der Säulenlänge $\langle l \rangle_V$ (siehe Glg.2.32), und der Mikroverzerrungen ϵ von der Kristallisationstemperatur bei $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$. Die Kristallisationstemperaturen waren $T = 793\text{K}$, 803K , 873K und 913K . Die Kristallisationszeit war bei allen Proben eine Stunde.

Die Abweichung der Verbreiterung der Beugungsprofile vom linearen Zusammenhang nach Williamson-Hall (siehe Abb. 4.13) ist ein Hinweis auf anisotrope innere Verzerrungen [1, 12]. Bezieht man die integralen Breiten der Röntgenreflexe auf den Streuvektor, der mit dem anisotropen E-Modul normiert wurde, ist die Streuung der einzelnen Messwerte viel geringer (siehe Abb. 4.13).

Daraus kann man schließen, daß diese anisotrope Verbreiterung der Beugungsreflexe großteils verursacht ist durch die Anisotropie des E-Moduls in den verschiedenen Raumrichtungen. Diese Normierung setzt die einfache Beziehung

$$\sqrt{\langle \sigma^2 \rangle} = E_{hkl} \sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle} \quad \text{Glg. 4.3}$$

zwischen den mittleren Spannungen σ und Verzerrungen ϵ voraus. Für ein kubisches System kann man das richtungsabhängige E-Modul relativ einfach berechnen ([17] bzw. Berechnung im Anhang Kap. 7.1).

Tab. 1: E-Modul von kristallinem Eisen für verschiedene kristallographische Richtungen [17]

| E_{110} [GPa] | E_{200} [GPa] | E_{211} [GPa] | E_{220} [GPa] | E_{310} [GPa] | E_{222} [GPa] |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 210,45 | 125 | 210,5 | 210,49 | 146,41 | 272,7 |

Aus der Steigung der modifizierten Hall-Auftragung ergeben sich richtungsunabhängige, d.h. isotrope innere Spannungen.

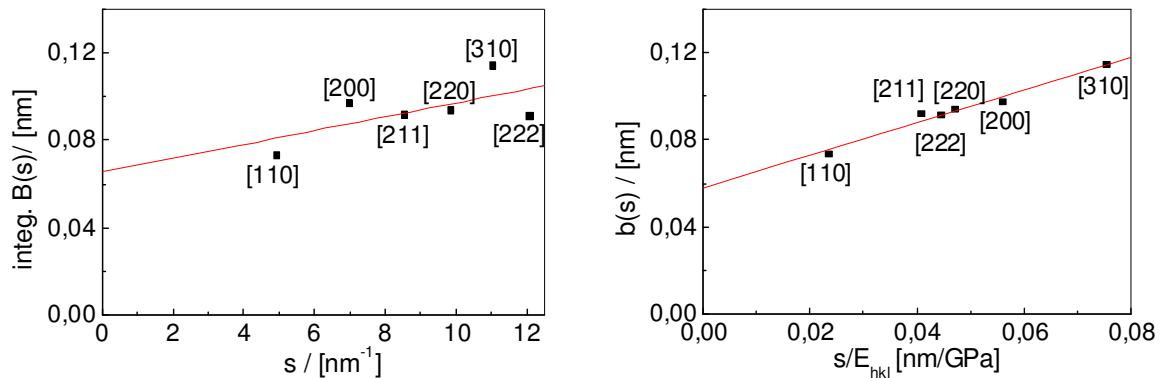


Abb. 4.13: Integrale Breiten der Beugungsreflexe von n-Fe₉₀Zr₇B₃ angelassen bei 803K, 1h. Links in Abhängigkeit vom Streuvektor, rechts ist der Streuvektor auf das E-Modul normiert. Bestimmung des E-Moduls der entsprechenden Raumrichtung siehe Kap.7.1.

Im Vergleich zur Auswertung gemäß Scherrer liefert die Hall-Analyse größere Werte für die Kristallitgröße. Der Beitrag der Mikroverzerrungen zur Reflexverbreiterung sollte daher immer mit berücksichtigt werden.

Tab. 2: Ergebnisse der Bestimmung der Kristallitgröße und Mikroverzerrungen der Fe₉₀Zr₇B₃ Proben, T_A...Kristallisationstemperatur, <d>_{SCH}...Kristallitgröße nach Scherrer, <L>_S...Säulenlänge nach Stokes, <L>_{V,Hall} und <ε>_{Hall}...Säulenlänge und Mikroverzerrungen nach Hall (siehe Abb. 4.13, links), <L>_{V,mHall} und <σ>_{mHall}...Säulenlänge und Mikrospannungen nach Hall (siehe Abb. 4.13, rechts).

| T _A [K] | <d> _{SCH} [nm] | <L> _S [nm] | <L> _{V,Hall} [nm] | <ε> _{Hall} [%] | <L> _{V,mHall} [nm] | <σ> _{mHall} [GPa] |
|--------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 793 | 15,8±2,9 | 10,5±0,2 | 14,3±3,5 | 0,13±0,05 | 17,3±1,1 | 0,3±0,026 |
| 803 | 14,9±2,5 | 10,9±0,2 | 15,4±4,2 | 0,13±0,04 | | |
| 873 | 15,3±2,1 | 11,3±0,2 | 15,3±4,2 | 0,11±0,05 | 18,0±1,1 | 0,29±0,026 |
| 913 | 15,1±2,6 | 10,6±0,2 | 16,1±4,5 | 0,14±0,07 | | |
| 1073 | 75 | 50 | 470 | 0,12 | | |

Bei den untersuchten Proben kann man keine signifikante Abhängigkeit der Mikroverzerrungen von der Kristallisationstemperatur feststellen (siehe Abb. 4.12). Allerdings ändert sich auch die Kristallitgröße nur wenig mit der Kristallisationstemperatur. Weiters konnte gezeigt werden, dass sich die Mikroverzerrungen nicht durch eine zusätzliche Temperaturbehandlung reduzieren lassen. Die bereits untersuchten Proben, die mit einer Kristallisationstemperatur von T_K = 873K und T_K = 913K hergestellt wurden, sind für 2h noch einmal mit einer Temperatur von 750K behandelt worden, das ist knapp unterhalb der

ersten Kristallisationstemperatur von ca. 780K. Durch diese Temperaturbehandlung kommt es weder zu Kristallitwachstum, noch ändert sich der Wert für die Mikroverzerrungen, daher kann man diffusionsgesteuerte Ausheilprozesse ausschließen.

4.3.2 Gitterkonstante

Messungen der Gitterkonstanten liefern zusätzliche Informationen über die Kristalle. Unterschiedliche Beiträge tragen zur Verschiebung der Lage der Beugungsmaxima bei. Ein Höhenfehler bei der Messung, Makroverzerrungen der Kristalle und die Legierungszusammensetzung bei Mischkristallen haben einen Einfluß auf die Gitterkonstante. Die Lage der Beugungsmaxima wird auf die Höhenfehler der Befestigung der Probe mittels Nelson-Riley Abgleich korrigiert (siehe Glg. 3.1).

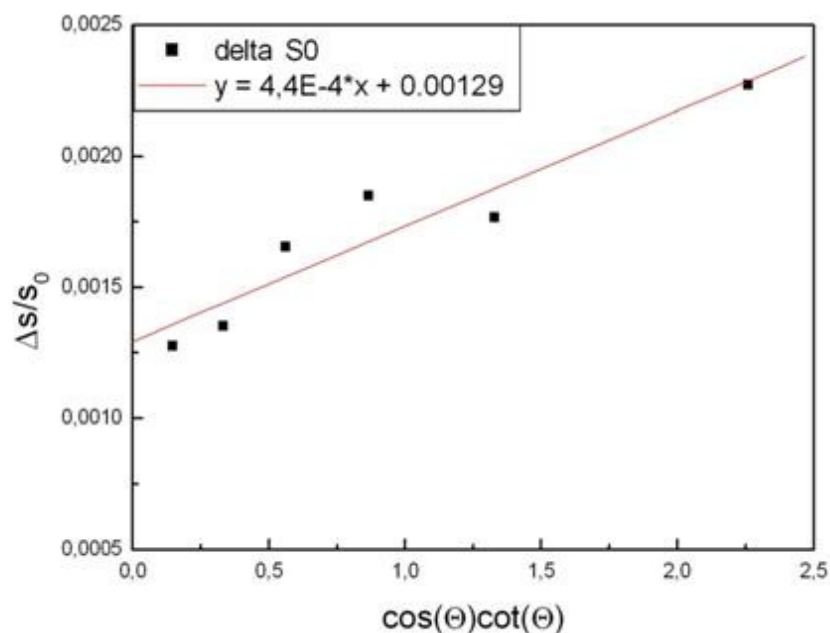


Abb. 4.14: Bestimmung des Höhenfehlers der Probenbefestigung nach Nelson-Riley (Glg. 3.1) von $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ ($T_K = 803\text{K}$, $t = 1\text{h}$), Δs ...Abweichung des Streuvektors s von der Referenz s_0 , Θ ...Streuwinkel.

Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden berechnet man einen Höhenfehler der Probenposition nach Glg. 3.1 von $\sim 0,1\text{mm}$. Dieser Fehler wird mit der Auswertsoftware EVA

berücksichtigt, die das Beugungsspektrum nach Eingabe des Höhenfehlers entsprechend verschiebt.

Die aus der Lage der Beugungsmaxima unter Berücksichtigung der Höhenfehlerjustage erhaltenen Gitterkonstanten sind in Abb. 4.15 dargestellt. Nach Glg. 2.3 wird der Gitterparameter für jeden Beugungswinkel nach entsprechender Höhenkorrektur und der entsprechenden Netzebene berechnet und über die Werte aller Reflexe eines Diffraktogramms gemittelt. Für $n\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ erhält man gegenüber grobkristallinem $\alpha\text{-Fe}$ einen geringfügig erhöhten Wert, der auf einen geringen Anteil von gelöstem Zr hindeuten könnte. Aus EDX-Untersuchungen wurde bereits eine Anreicherung von Zr an den Grenzflächen festgestellt. Mit zunehmender Anlasstemperatur nimmt der Gitterparameter a leicht ab.

Zunehmende Relaxation und Segregation führt zu einer Abnahme des Gitterparameters in Richtung von reinem $\alpha\text{-Fe}$ (siehe Abb. 4.15).

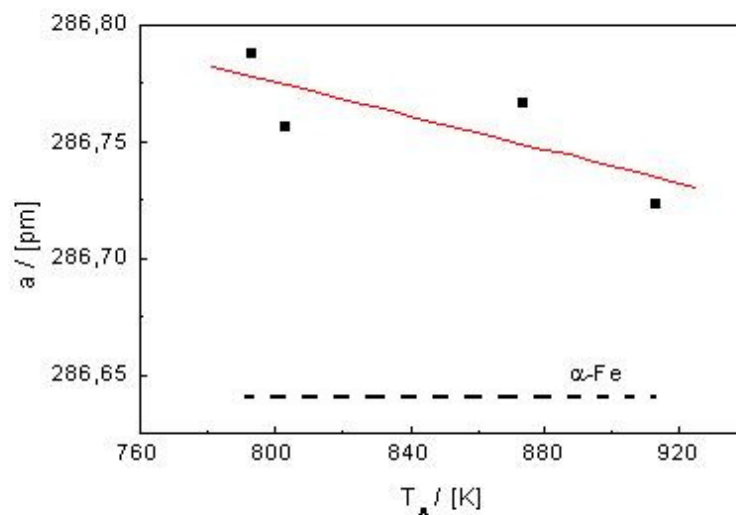


Abb. 4.15: Der Gitterparameter a der nanokristallinen $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ Proben in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperaturen ($T_K = 793\text{K}, 803\text{K}, 873\text{K}, 913\text{K}$) bei einer Kristallisationszeit von 1h im Vergleich zu kristallinem $\alpha\text{-Fe}$ ($a = 286,64\text{pm}$) [15].

4.3.3 Amorphe Restphase

Der Volumenanteil der intergranularen Restphase kann aus der Analyse des ersten Beugungsmaximas abgeschätzt werden. An das erste Maximum werden zwei Funktionen angepasst, eine an den kristallinen Anteil des Reflexes und eine zweite mit einer größeren Halbwertsbreite an den breiteren, intensitätsschwächeren Beitrag zum Beugungsreflex (siehe Abb. 3.9 bzw. Kap. 3.8).

Aus dem Flächenverhältnis der beiden angepassten Kurven kann man den Phasenanteil der amorphen Restphase abschätzen. Mit steigender Anlasstemperatur nimmt der amorphe Restanteil ab. Die Abnahme des amorphen Restanteils (siehe Abb. 4.16) ist mit Kornwachstum (siehe Abb. 4.12) und einer Zunahme des Zr-Gehalts in der amorphen Restphase bzw. an den Korngrenzen verbunden (siehe Abb. 2.10). Die Bildung von Fe_3Zr wurde nach der Kristallisation bei 1073K beobachtet (siehe Abb. 4.8), aber im Rahmen dieser Arbeit nicht im Detail untersucht. In der Literatur [13] wird darüber für höhere Kristallisationstemperaturen berichtet (siehe Abb. 2.12).

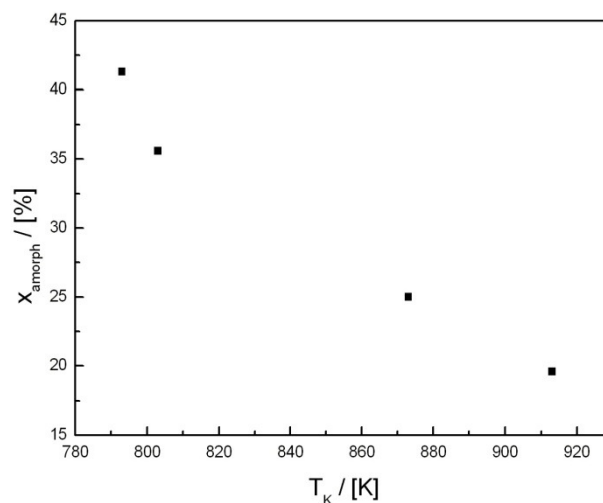


Abb. 4.16: Anteil der amorphen, intergranularen Restphase in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur T_K für $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ bei einer Kristallisationszeit $t_K = 1\text{h}$.

4.4 Nanokristallines $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$

Bei der Kristallisation von amorphem $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ bilden sich zunächst nur α -Fe Kristallite, ähnlich wie bei der Kristallisation von $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (siehe Kap. 4.3). Nach dem Anlassen der amorphen Struktur von $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ bei 773K über 12h bildet sich ein teilkristalliner Zustand mit großteils α -Fe Nanokristallen und einer amorphen Restphase (siehe Abb. 4.18). Bei einer längeren Wärmebehandlung über 48h mit einer höheren Temperatur von 873K entstehen zusätzlich zu α -Fe Fe_2Zr und Fe_3Zr Phasen (siehe Abb. 4.17).

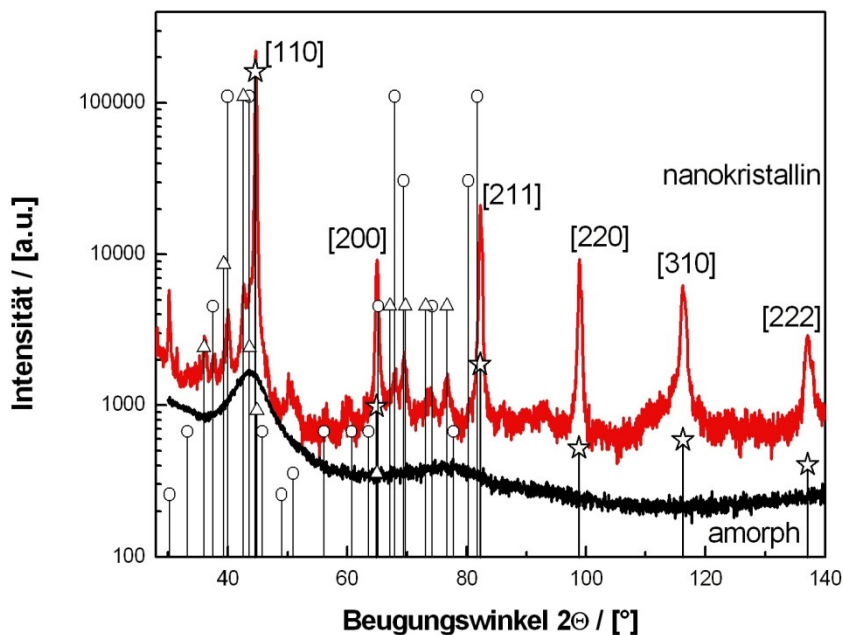


Abb. 4.17: Röntgendiffraktogramme von amorphem und bei $T_K = 873\text{K}$ für 48h kristallisiertem $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$. Die markierten Positionen und die Indizierung der Netzebenen entsprechen α -Fe, Fe_2Zr und Fe_3Zr Reflexe sind auch sichtbar [16].

☆..... α -Fe (pdf# 060696)

○..... Fe_3Zr (pdf# 170360)

△..... Fe_2Zr (pdf# 260809)

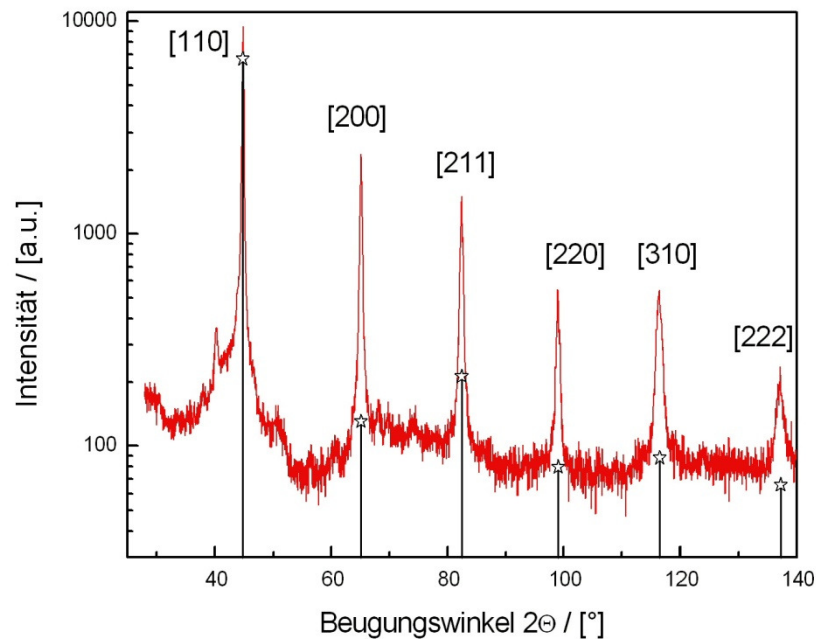


Abb. 4.18: Röntgendiffraktogramm von $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ kristallisiert bei $T_K = 773\text{K}$, 12h. Die markierten Positionen und die Indizierung der Netzebenen entsprechen $\alpha\text{-Fe}$ [16]. Die schwach sichtbaren Beugungsreflexe bei ca. 40° , 50° und 56° geben einen Hinweis auf die Fe_3Zr Phase.

Zunächst wird die Kristallitgröße mit der Beziehung von Scherrer (Glg. 2.23) und Stokes (Glg. 2.24) abgeschätzt. Die charakteristischen Größen Halbwertsbreite (Reflexbreite bei halbem Intensitätsmaximum, engl. fwhm) und der Voigt-Parameter η werden für jeden Reflex bestimmt. Über die Beziehungen Glg. 2.27 wird die Kristallitgröße für jeden Reflex und daraus der Mittelwert berechnet.

Für die Bestimmung der Kristallitgröße der bei $T_K = 773\text{K}$ teilkristallisierten Probe liefert die Hall-Analyse $\langle L \rangle_V = 38,1\text{nm}$ und für die mittlere Verzerrung $0,11\%$. Der Anteil der amorphen Restphase, der in Abb. 4.18 bei ca. 42° noch deutlich zu erkennen ist, wird über die Beugungsreflex-Flächenanteile bestimmt (siehe Kap. 3.8) und beträgt $x_A = 30\%$. Mit zunehmender Kristallisationsdauer erkennt man eine deutliche Abnahme der amorphen Restphase x_A (vgl. Abb. 4.17, Abb. 4.18, siehe Tab. 6).

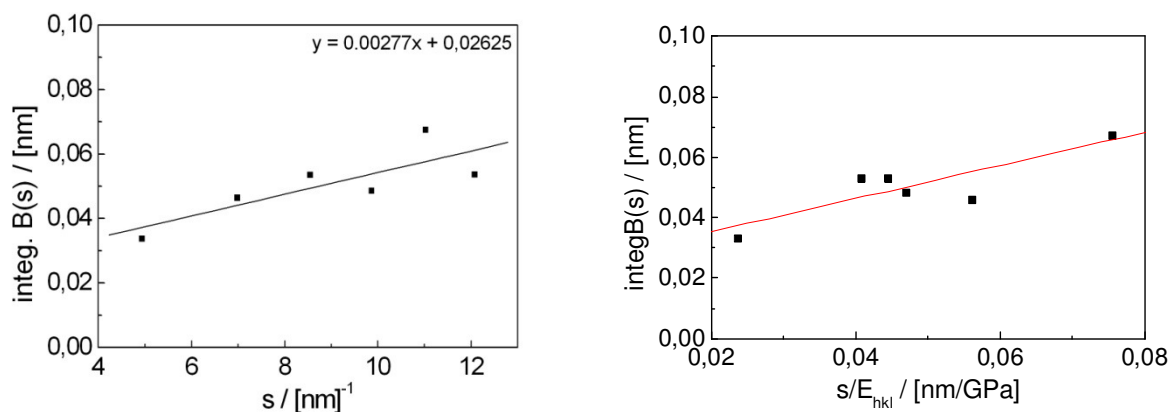


Abb. 4.19: Integrale Breiten der Beugungsreflexe von n-Fe₉₁Zr₉ angelassen bei 773K, 12h. Links in Abhängigkeit vom Streuvektor (Hall-Analyse), rechts ist der Streuvektor auf das E-Modul normiert (Modifizierte Hall-Analyse).

Die Streuung der einzelnen Messwerte in der Hall-Auftragung (Abb. 4.19) wird bei einer Normierung des Streuvektors auf das anisotrope E-Modul geringer, was wieder einen Hinweis auf anisotrope innere Verzerrungen liefert. Aus der Steigung der modifizierten Hall Analyse kann man die Mikrospannungen bestimmen, $\sqrt{\langle \sigma^2 \rangle} = 0,22\text{GPa}$.

Bei längeren Anlasszeiten (48h) und höheren Temperaturen (873K) entstehen zusätzlich Fe₂Zr und Fe₃Zr Phasen, die eine Auswertung der Diffraktogramme erschweren (siehe Abb. 4.17). Ein ausgeprägter Beitrag der amorphen Phase ist nicht mehr erkennbar. Der Anteil $x_A = 8\%$ ist sehr gering. Dafür sind die zusätzlichen Beugungsreflexe der Fe₃Zr und Fe₂Zr Phasen dem Spektrum überlagert. Eine Hall-Analyse für diese FeZr-Probe ($T_K = 873\text{K}$) liefert eine Säulenlänge von $\langle L \rangle_V = 76,1\text{nm}$ und mittlere Verzerrungen von 0,08%. Bei der Hall-Analyse dieses Diffraktogramms werden nur die beiden durch die anderen Phasen recht störungsfreien Beugungsreflexe [110] und [220] verwendet, die von den anderen Phasen nicht überlagert werden [14].

Tab. 3: Ergebnisse der Bestimmung der Kristallitgröße und Mikroverzerrungen der Fe₉₁Zr₉ Proben, T_A...Kristallisationstemperatur, t...Kristallisationszeit, $\langle d \rangle_{\text{Sch}}$...Kristallitgröße nach Scherrer, $\langle L \rangle_S$...Säulenlänge nach Stokes, $\langle L \rangle_{V,\text{Hall}}$ und $\langle \epsilon \rangle_{\text{Hall}}$...Säulenlänge und Mikroverzerrungen nach Hall (siehe Abb. 4.19, links), $\langle L \rangle_{V,m\text{Hall}}$ und $\langle \sigma \rangle_{m\text{Hall}}$...Säulenlänge und Mikrospannungen nach Hall (siehe Abb. 4.19, rechts).

| T _A [K] | t [h] | $\langle d \rangle_{\text{Sch}}$ [nm] | $\langle L \rangle_S$ [nm] | $\langle L \rangle_{V,\text{Hall}}$ [nm] | $\langle \epsilon \rangle_{\text{Hall}}$ [%] | $\langle L \rangle_{V,m\text{Hall}}$ [nm] | $\langle \sigma \rangle_{m\text{Hall}}$ [GPa] |
|--------------------|-------|---------------------------------------|----------------------------|--|--|---|---|
| 773 | 12 | 27,1±6,1 | 21,8±2,1 | 38,1±8,5 | 0,11±0,03 | 41,1±5,5 | 0,22±0,06 |
| 873 | 48 | 67,8±11 | 42,5±7 | 76,1 | 0,08 | | |

4.5 Nanokristallines $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ (Finemet™)

Ein weiterer Schwerpunkt in dieser Arbeit an $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ liegt bei der Untersuchung der Ordnungseinstellung in Abhängigkeit von der Kristallisationszeit mittels Röntgenbeugung. Mittels Mößbauerspektroskopie kann die Ordnungseinstellung auch bestimmt werden. Es werden die Ergebnisse aus Röntgendiffraktometrie und Mößbauerspektroskopie verglichen, wobei idente Proben untersucht worden sind.

Für $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ liegen bereits umfangreiche Strukturdaten vor (siehe Kap. 2.3.2). Kristallitgröße und Mikroverzerrungen werden aus den Beugungsmessungen nach den bereits etablierten Methoden bestimmt.

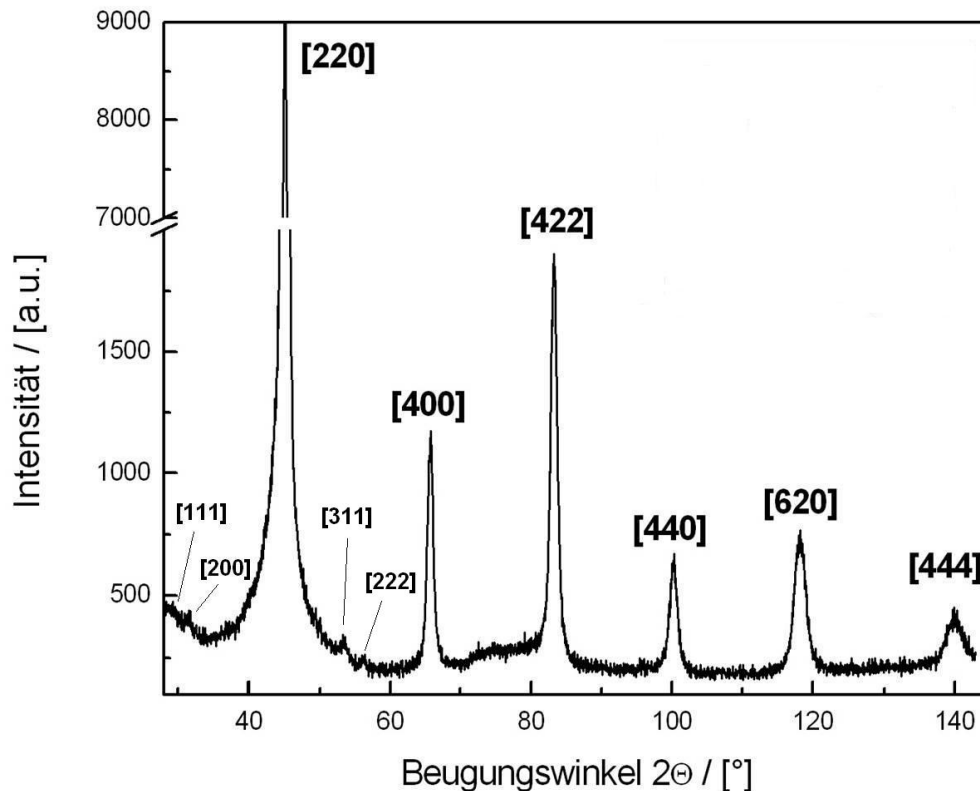


Abb. 4.20: Röntgendiffraktogramm von $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ (Kristallisationstemperatur $T_K = 804\text{K}$, 1h) und schwach sichtbar die Überstrukturreflexe der [111] und [200] Reflexe der $\text{Fe}_3\text{Si D0}_3$ Phase. Die [311] und [222] Beugungsreflexe bei ca. 53° und 56° sind auch deutlich sichtbar.

4.5.1 Kristallitgröße und Mikroverzerrungen

Die Kristallitgröße wird zunächst bestimmt nach der Methode von Scherrer (2.23) und Stokes (2.24). Diese Methoden werden auf jeden Beugungsreflex angewendet, und über die Werte eines gesamten Diffraktogramms einer Probe wird gemittelt.

In weiterer Folge werden die integralen Breiten der Beugungsreflexe gemäß Williamson-Hall analysiert, um eine Trennung der verbreiterungswirksamen Beiträge wie Kristallitgröße und Mikroverzerrungen zu ermöglichen. Für die Mikroverzerrung erhält man einen ähnlichen Wert wie für $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$. Das ist auch nicht weiter erstaunlich, da beide Materialien in gleicher Weise hergestellt werden. Aus der Hall-Analyse erhält man eine mittlere Säulenlänge $\langle L \rangle_V$ von 12nm und Mikroverzerrungen $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$ von 0,12%.

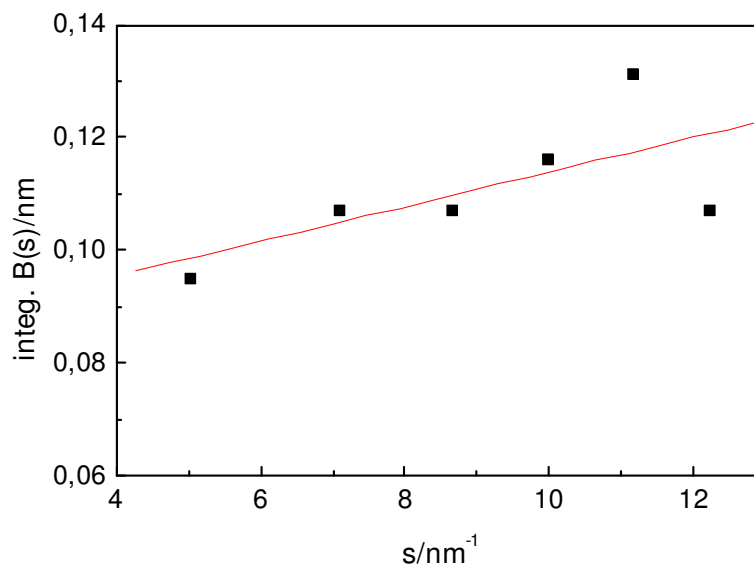


Abb. 4.21: Integrale Breiten der Beugungsreflexe von $n\text{-Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ angelassen bei 814K für 12h (Hall-Analyse).

4.5.2 Gitterkonstante

Aus der Position des Beugungsreflexes lässt sich die Gitterkonstante der D0_3 -Struktur ermitteln (Einheitszelle siehe Abb. 2.11). Dabei wird vorausgesetzt, dass die Kristallite ausschließlich aus Fe und Si bestehen. Es besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Si-Gehalt eines Fe-Si Kristalls und der Gitterkonstanten. Nach der Bragg-Bedingung für kubische Strukturen (siehe Glg. 2.3) lässt sich aus jeder Linienposition die Gitterkonstante a direkt berechnen. Voraussetzung dafür sind eine perfekte Justierung des Diffraktometers in Bragg-Brentano Fokussierung und eine optimale Höhenjustage der Probe (siehe Kap. 3.6).

Der Winkel $\Delta\Theta_{\text{Konz}}$ bezeichnet die konzentrationsbedingte Abweichung des Maximums des Beugungsreflexes des Mischkristalls vom Beugungswinkel Θ_{ref} , den Referenzwinkel der vollständig geordneten $D0_3$ -Phase von $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$. $\Delta\Theta_{\text{Konz}}$ ist daher eine Folge der Abweichung des Si-Gehaltes bezüglich der geordneten $D0_3$ -Phase des Fe_3Si .

Dann wird aus der Bragg-Bedingung für kubische Strukturen (Glg 2.3) [18]

$$\sin(\Theta_{\text{Mess}}) = \frac{\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a}, \quad \text{Glg. 4.4}$$

wobei $\Theta_{\text{ref}} + \Delta\Theta_{\text{Konz}} = \Theta_{\text{Mess}}$ der tatsächlich gemessene Beugungswinkel und die Gitterkonstante a eine Funktion des Si-Gehaltes ($a=a(C_{\text{Si}})$) ist. Unter Anwendung des Additionstheorems für Winkelfunktionen und den Näherungen für cos- und sin-Funktionen wird folgende Abhängigkeit für die Gitterkonstante bestimmt

$$a = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{s} + \Delta\Theta_{\text{Konz}} \cot(\Theta_{\text{Mess}}). \quad \text{Glg. 4.5}$$

Dabei bezeichnet Θ_{Mess} den gemessenen Beugungswinkel. Die Gitterkonstante wird also durch eine Auftragung wie in Abb. 4.22 dargestellt berechnet.

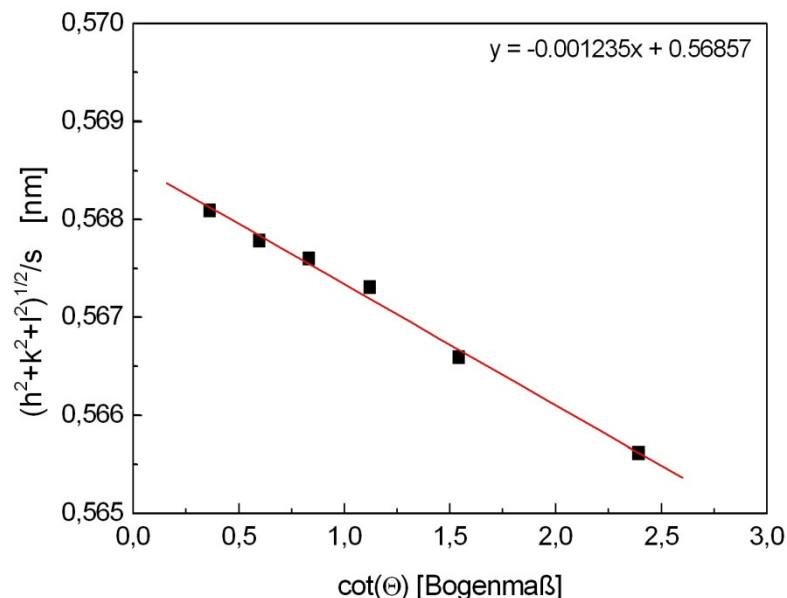


Abb. 4.22: Lineare Abhängigkeit gemäß Glg. 4.5 zur Bestimmung des Gitterparameters des Überstrukturgitters der $D0_3$ -Phase $n\text{-Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($T_K=814\text{K}$, 1h).

Aus der gemessenen Gitterkonstante können Rückschlüsse auf den Si-Gehalt der Nanokristallite gezogen werden. Die Gitterkonstante in Einkristallen hängt für

Konzentrationen zwischen 12 und 28 at% in erster Näherung linear von der Si-Konzentration in den Kristalliten ab [18]

$$a_{c_{Si}} = a_0 - 7,5 \cdot 10^{-4} \frac{c_{Si}}{\text{at}\%} \cdot 286,64 \text{pm} . \quad \text{Glg. 4.6}$$

Bei geordneten Fe₃Si- Kristallen (25at% Si) beträgt die Gitterkonstante $a_0 = 287,8 \text{pm}$ [2]. Eine Auswertung anhand Glg. 4.6 ergibt eine Abschätzung für den Si-Gehalt der Kristalle der Fe_{73,5}Si_{13,5}B₉Nb₃Cu₁ Probe. Für die Anlaßzeit von einer Stunde bei 814K wird ein Gitterparameter $a_{c_{Si}} = 284,29 \text{nm}$ gemessen. Daraus resultiert eine Si-Konzentration von 18 at%.

4.5.3 Amorphe Restphase

Das XRD-Spektrum zeigt bei $2\Theta \sim 45^\circ$ eine Überlagerung der Beugungsreflexe von D0₃ Fe₃Si [220] und dem mittlerem Atomabstand in der amorphen Matrix (siehe Abb. 4.23). Durch eine Anpassung von zwei PV-Funktionen können die Beiträge getrennt und der Anteil der amorphen Restphase abgeschätzt werden (siehe Kap. 3.8).

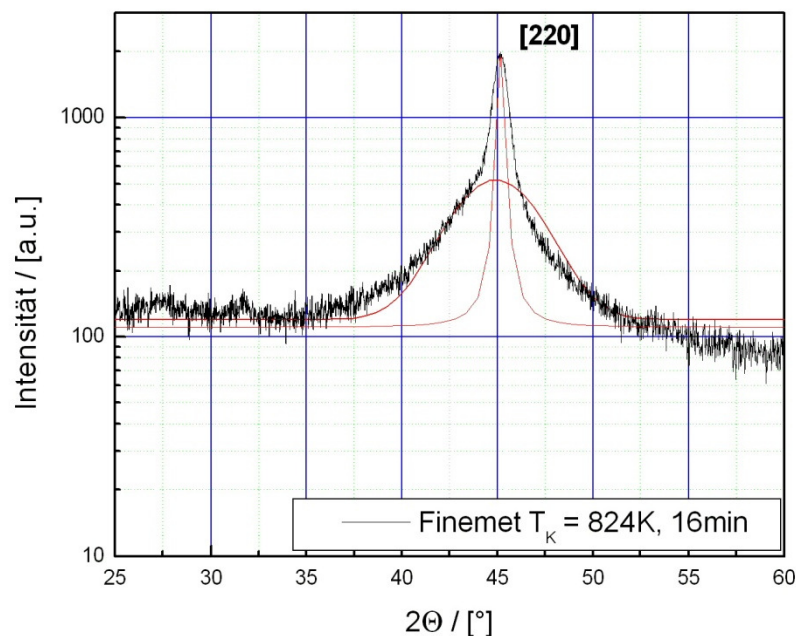


Abb. 4.23: Beugungsreflex [220] der D0₃-Phase von n-Fe_{73,5}Si_{13,5}B₉Nb₃Cu₁, kristallisiert mit $T_k = 824 \text{K}$ über 16min, mit zwei angepassten PV-Funktionen zur Bestimmung der Fläche vom amorphen (breite Funktion) und kristallinen Anteil (schmale Funktion) des Reflexes.

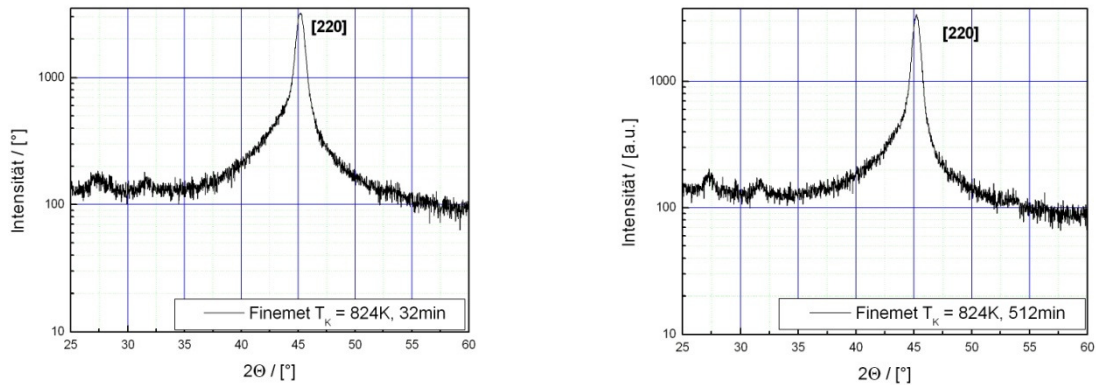


Abb. 4.24: Beugungsreflex [220] der $D0_3$ -Phase von $n\text{-Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, kristallisiert mit $T_k = 824\text{K}$ über 32min links und 512min rechts, gut sichtbar sind die Überstrukturreflexe bei ca. 27° und 32° .

Für die amorphe Restphase, der mit unterschiedlichen Kristallisationszeiten hergestellten Proben, ergibt sich folgender Verlauf (siehe Abb. 4.25 und Kap. 4.7, Tab.9).

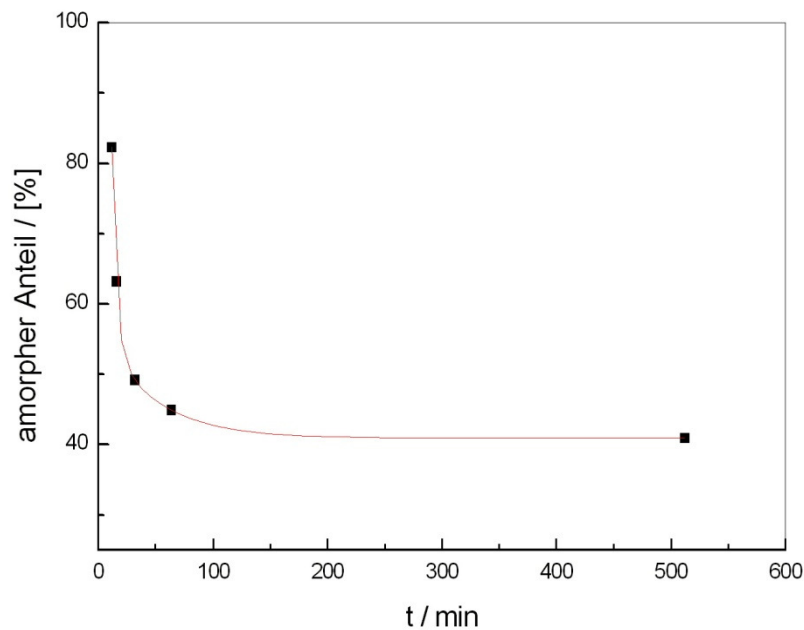


Abb. 4.25: Amorpher Anteil der $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ Proben, kristallisiert mit 824K und unterschiedlichen Anlasszeiten ($T_A = 12, 16, 32, 64, 512\text{ min}$), wird aus dem amorphen Anteil des kristallinen [220] Reflexes der $D0_3$ -Phase bestimmt.

Man erkennt eine starke Abnahme des amorphen Anteils der kristallisierten Legierung bis zu einer Kristallisationszeit von ca. 1h. Anschließend geht der kristalline Anteil in einen Sättigungsbereich über.

Mit der Si-Konzentration der kristallinen Phase und unter Berücksichtigung der mittleren Zusammensetzung sowie der Anteile von amorpher und kristalliner Phase läßt sich der Si-Gehalt der amorphen Restphase berechnen.

Für die Probe mit einer Kristallisationszeit von 64min ergibt sich ein amorpher Anteil $x_A = 44,9\%$. Die Si-Konzentration der kristallinen Phase in dieser Probe beträgt $19,17\%$. Bestimmt wurde die Konzentration wie in Kap. 4.5.2 beschrieben für eine ähnlich kristallisierte Probe ($C_{Si} = 18\%$ für $T_K = 814K$, 1h). Aus dieser Si-Konzentration und dem kristallinen Volumenanteil von 55% kann für die amorphe Restphase ein Si-Gehalt von $6,6at\%$ abgeschätzt werden [2].

4.5.4 Ordnungseinstellung und Übergang B2-D0₃ Struktur

Bei der Kristallisation von $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ bildet sich zunächst eine B2-Struktur. Darunter versteht man ein bcc Fe-Gitter, bei dem auf den innenzentrierten Platz der bcc-Einheitszelle die Fe und Si Atome statistisch verteilt sind.

Die D0₃-Struktur, die Ordnung der Fe₃Si-Nanokristallite, wo sich in Raummitte der bcc-Einheitszelle Fe und Si Atome systematisch abwechseln, stellt sich erst nach gewisser Anladdauer ein (siehe Abb. 2.11).

Die Überstrukturreflexe dieser beiden Strukturen sind mit dem Röntgendiffraktometer messbar. Bestimmbar sind diese Ordnungsparameter durch die [111] und [200] Überstrukturreflexe (siehe Abb. 4.26).

Die Ordnungsparameter S_{B2} und S_{D03} werden linear abhängig von den Gitterbesetzungen gewählt, d.h. der maximale Ordnungsgrad von $S_{D03} = 1$ und $S_{B2} = 0,5$.

Bestimmen kann man diese Ordnungsparameter durch das Intensitätsverhältnis der Überstrukturreflexe mit dem fundamentalen [220]-Bragg Reflex. Der [111]-Reflex wird ausschließlich durch die D0₃ Struktur verursacht [5]

$$S_{D0_3}^2 = \frac{I_{[111]}}{I_{ref}}, \quad \text{Glg. 4.7}$$

wo hingegen der [200]-Reflex zu beiden Strukturen gehört

$$(S_{D0_3} + S_{B_2})^2 = \frac{I_{[200]}}{I_{ref}}. \quad \text{Glg. 4.8}$$

Die Ausbildung der $D0_3$ -Struktur der Fe_3Si -Kristallite mit zunehmender Kristallisationszeit ist deutlich erkennbar an der Bildung und Intensitätszunahme des $[111]$ -Reflexes (siehe Abb. 4.26), der ausschließlich von der $D0_3$ -Struktur stammt (siehe Glg. 4.7). Zur Bestimmung der Ordnungseinstellung betrachtet man beide Überstrukturreflexe und löst die integrale Intensität nach den Gleichungen 4.7 und 4.8 auf.

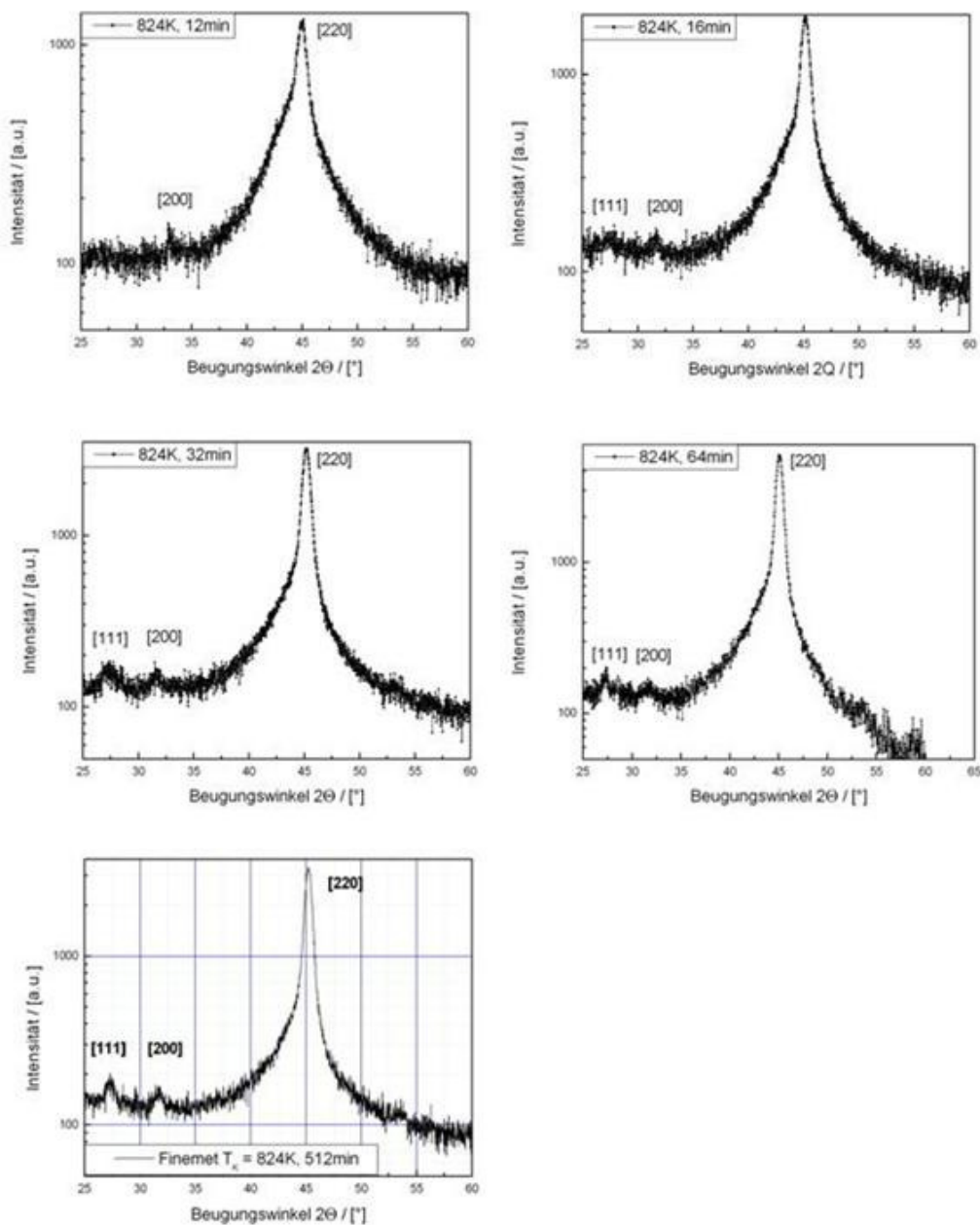


Abb. 4.26: Röntgendiffraktogramme von $n-Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ mit einer Kristallisationstemperatur $T_K = 824K$ für 12, 16, 32, 64, 512min. Deutlich erkennbar ist die Intensitätssteigerung des $[111]$ Überstrukturreflexes, der ausschließlich durch die $D0_3$ Struktur hervorgerufen wird. Bei einer kurzen Kristallisationszeit von 12min sieht man nur leicht den $[200]$ Reflex, der bei Fehlen eines $[111]$ Reflexes ausschließlich die B2 Struktur charakterisiert (siehe Glg. 4.7 und Glg. 4.8).

Mit den Programmen Topas2P oder EVA ist die Bestimmung der Intensitäten der intensitätsschwachen Überstrukturreflexe mit einer Kurvenanpassung nicht möglich (siehe Abb. 4.27), weil das Signal/Untergrund-Verhältnis zu klein ist. Aus diesem Grund wird der Untergrund linear abgezogen, und in die Beugungsreflexe der Überstruktur werden Parabeln gelegt, um die Fläche abzuschätzen.

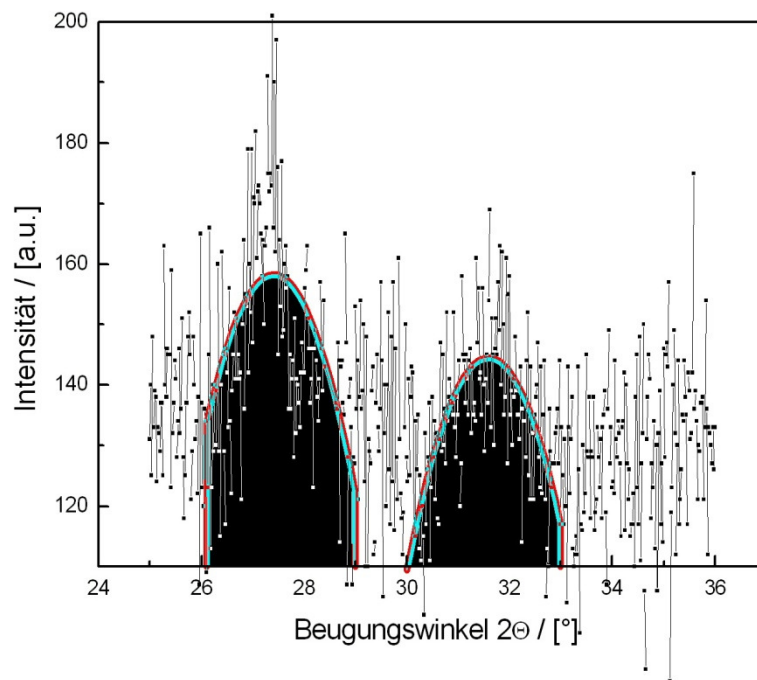


Abb. 4.27: Anpassung der Fläche an die Überstrukturreflexe von $n\text{-Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($T_K = 824\text{K}$, $t_K = 64\text{min}$) zur Bestimmung der Flächenintensität.

Die Referenzintensität wird aus den Messdaten für Fe_3Si der ICDD-Datenbank für Pulverdiffraktometrie mit der Eintragsnummer pdf#451207 entnommen [16]. Die Linienintensitäten werden noch durch den Lorentzfaktor geteilt, um eine Vergleichbarkeit mit den Flächenintensitäten der Anpassung der Beugungsprofile zu erreichen

$$I_{ref} = \frac{I_{\#451207}}{L} = I_{\#451207} \cdot \sin(2\Theta). \quad \text{Glg. 4.9}$$

Dabei bezeichnet $I_{\#451207}$ die Referenzintensität aus der Datenbank für den entsprechenden Reflex von Fe_3Si , und L den Lorentzfaktor, $L = \sin(2\Theta)^{-1}$ (siehe Kap. 2).

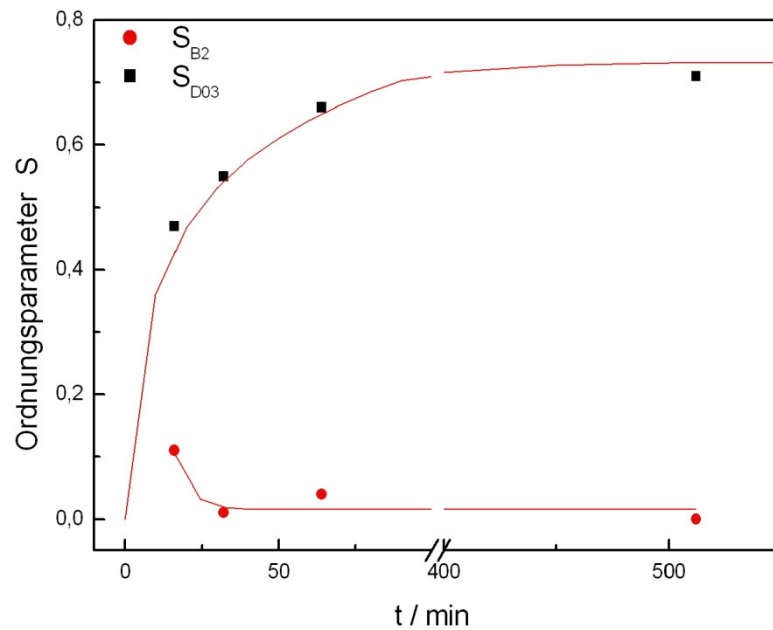


Abb. 4.28: Ordnungsparameter von $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($T_K = 824\text{K}$) in Abhängigkeit von der Kristallisationszeit $t_K = 16, 32, 64, 512\text{min}$, Fernordnungsparameter: ■.... S_{D03} , ●.... S_{B2} .

Mittels der Röntgenbeugung findet man bei einer Kristallisationszeit von 16min noch einen merklichen Anteil an B2 Struktur. Bei längeren Kristallisationszeiten wird dieser Beitrag verschwindend klein (siehe Abb. 4.28).

Tab. 4: Ergebnisse der Ermittlung der Ordnungsparameter S_{B2} und S_{D03} aus den nanokristallinen $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ – Proben ($T_K = 824\text{K}$, $t_K = 16, 32, 64, 512\text{min}$) mit Hilfe von Röntgenbeugung.

| t/min | S_{D03} | S_{B2} |
|-------|-----------|----------|
| 16 | 0,47 | 0,11 |
| 32 | 0,55 | 0,01 |
| 64 | 0,66 | 0,04 |
| 512 | 0,71 | 0 |

4.6 Nanokristallines Platin

Kommerzielles Pt-Pulver (Platinum black, Herstellerangabe der spezifischen Oberfläche 20-40 m²/g) wird untersucht, als Pulverprobe (im Zustand wie geliefert) und zu dichten Metallproben gepresst („Pellets“) mit einem Druck von 1,5GPa. Aus den Herstellerangaben der spezifischen Oberfläche wird die Kristallitgröße abgeschätzt und mit den mit der Bestimmung aus den Röntgendiffraktometrie-messungen des Pulvers und der Pellets verglichen.

Nimmt man kugelförmige Kristallite an, beträgt das Verhältnis Volumen zu Oberfläche $\frac{V}{A_{OF}} = \frac{r}{3}$. Aus der Dichte für Platin $\rho_{PT} = 21,45\text{g/cm}^3$ kann man das Volumen für 1g Platin berechnen $V = \frac{1}{21,45} = 0,0466\text{ cm}^3 = 4,6 \cdot 10^{-8}\text{ m}^3$. Nimmt man eine mittlere spezifische Oberfläche von 30 m²/g kann man einen Radius der Kristallite über die Beziehung $\frac{V}{A_{OF}} = \frac{4,6 \cdot 10^{-8}}{30} = \frac{r}{3}$ von ca. $r = 4,6\text{nm}$ abschätzen.

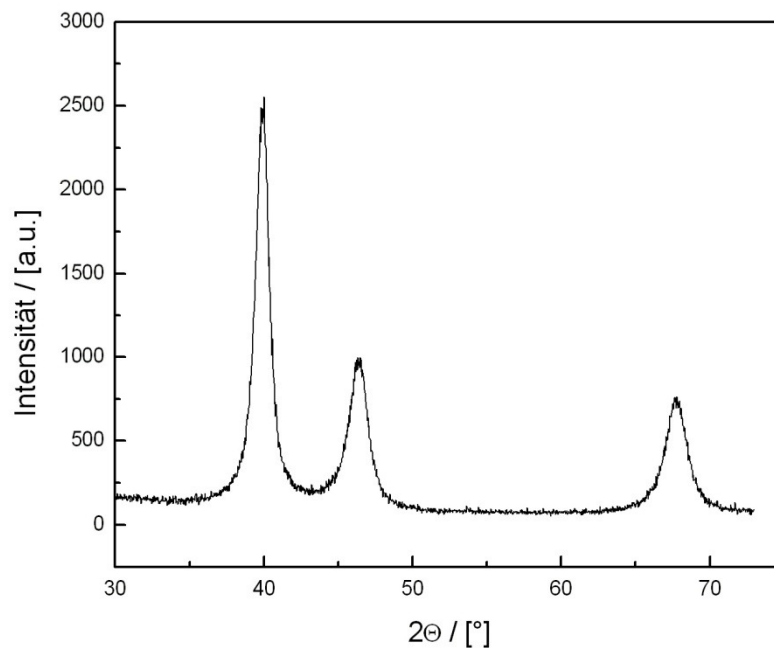


Abb. 4.29: Röntgendiffraktogramm von nanokristallinem Pt- Pellets, erzeugt aus dem kommerziellen n-Pt-Pulver gepresst bei 1,5 GPa.

Es wird vom Pt-Pulver und in weiterer Folge von den zu einer massiven Probe (hohe Massendichte mit metallischem Glanz) gepressten Pellets ein Röntgendiffraktogramm

aufgenommen. Es werden nur die ersten drei Reflexe von Pt gemessen, sowohl beim Pulver, wie auch bei den gepressten Pt-Pellets (siehe Abb. 4.29).

Zuerst wird die Kristallitgröße für das Pt-Pulver gemäß Scherrer (Glg. 2.23) und Stokes (Glg. 2.24) untersucht und über die Ergebnisse der drei Beugungsreflexe gemittelt. Anschließend werden die Beugungsreflexe nach Williamson/Hall (siehe Abb. 4.30) untersucht, woraus die Kristallitgröße und die Mikroverzerrungen bestimmt werden.

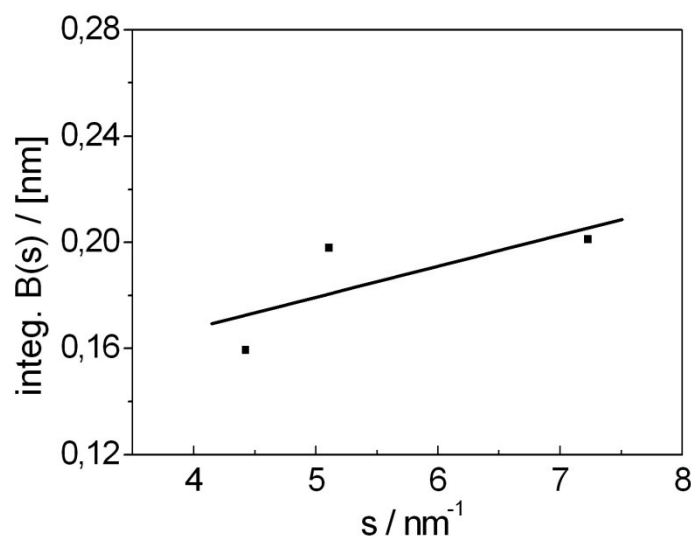


Abb. 4.30: Integrale Breiten der Beugungsreflexe von losem, ungepresstem Pt-Pulver, Hall - Analyse.

Vergleichend dazu werden die Presslinge untersucht. Zuerst wird das Diffraktogramm wieder gemäß Scherrer (Glg. 2.23) und Stokes (Glg. 2.24) analysiert. Anschließend erfolgt die Williamson/Hall-Analyse zur Trennung der verbreiterungswirksamen Beiträge.

Die Säulenlänge ist bei der Pulverprobe ein wenig größer mit $\langle L \rangle_v = 8,2\text{nm}$. Im gepressten Pellet beträgt die volumengewichtete Säulenlänge $\langle L \rangle_v = 6,6\text{nm}$, bestimmt aus der normierten Darstellung (siehe Abb. 4.31). Die Mikroverzerrungen unterscheiden sich nicht, in beiden Fällen betragen sie $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle} = 0,4\%$.

Auch bei Pt kommt es in Folge der Kristallanisotropie zur anisotropen Verbreiterung der Beugungsreflexe. Bei der modifizierten Hall-Analyse durch die Normierung des Streuvektors

auf das E-Modul zeigen die Messwerte nur eine geringe Streuung um die Anpassungsgerade vom linearen Zusammenhang (siehe Abb. 4.31).

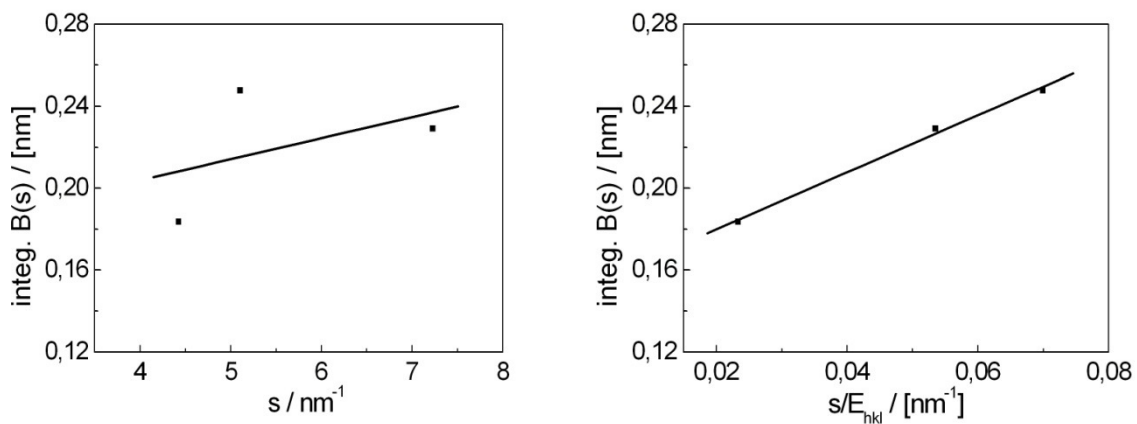


Abb. 4.31: Integrale Breiten der Beugungsreflexe vom zu Pellets gepresstem Pt-Pulver. Links die integrale Breite in Abhängigkeit vom Streuvektor, rechts ist der Streuvektor auf das E-Modul normiert.

Die Mikroverzerrungen betragen $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle} = 0,4\%$.

Die Mikrospannungen betragen $\sqrt{\langle \sigma^2 \rangle} = 0,55\text{GPa}$.

Tab. 5: Ergebnisse der Auswertung der XRD-Spektren, $\langle d \rangle_{\text{Sch}}$... Kristallitgröße gemäß Scherrer (Glg. 2.34), $\langle L \rangle_{\text{s}}$... Säulenlänge gemäß Stokes (Glg. 2.38), $\langle L \rangle_{\text{v,Hall}}$ und $\langle \epsilon \rangle_{\text{Hall}}$... Kristallitgröße und Mikroverzerrungen gemäß Williamson/Hall, $\langle L \rangle_{\text{v,mHall}}$ und $\langle \sigma \rangle_{\text{mHall}}$... Kristallitgröße und Mikrospannungen gemäß modifizierter Williamson/Hall (Normierung des Streuvektors auf das E-Modul).

| | $\langle d \rangle_{\text{Sch}}$ [nm] | $\langle L \rangle_{\text{s}}$ [nm] | $\langle L \rangle_{\text{v,Hall}}$ [nm] | $\langle \epsilon \rangle_{\text{Hall}}$ [%] | $\langle L \rangle_{\text{v,mHall}}$ [nm] | $\langle \sigma \rangle_{\text{mHall}}$ [GPa] |
|-----------|--|-------------------------------------|---|--|--|--|
| Pt-Pulver | 8,4 | 5,4 | 8,2 | 0,4 | | |
| Pt-Pellet | 6,8 | 4,6 | 6,1 | 0,4 | 6,6 | 0,55 |

4.7 Zusammenfassung der Messergebnisse

Die Ergebnisse der Proben der metallischen Legierungen sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Tab. 6: Ergebnisse der Auswertung der XRD-Spektren gemäß Williamson-Hall. T_A ist die Kristallisationstemperatur, x_A ist der Anteil der amorphen Restphase, d_{sch} bezeichnet die Kristallitgröße ermittelt mit der Scherrer-Abschätzung gemäß Glg. 2.34, d_s ist die modifizierte Abschätzung der Kristallitgröße gemäß Stokes (Glg. 2.38). $\langle d \rangle_v$...volumengewichtete Kristallitgröße und $\langle \epsilon \rangle$...Mikroverzerrungen nach Hall (Glg. 2.42). Die Kristallisationszeit t_k beträgt im allgemeinen 1h, * Kristallisationszeit 12h; ** Kristallisationszeit 48h, *** nachträgliches Anlassen der 873K Probe bei 750K.

| Material | T_A [K] | x_a [%] | d_{sch} [nm] | d_s [nm] | $\langle d \rangle_v$ [nm] | $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}$ [%] | a [pm] |
|--|-----------|-----------|----------------|------------|----------------------------|---|-------------|
| Fe ₉₀ Zr ₇ B ₃ | 793 | 40,3±2,6 | 15,8±0,5 | 14,0±0,3 | 19,1±5,2 | 0,13±0,05 | 286,79±0,06 |
| | 803 | 35,6±2,7 | 14,7±0,5 | 14,5±0,3 | 20,5±6,9 | 0,13±0,04 | 286,76±0,06 |
| | 873 | 25,1±6,1 | 15,0±0,4 | 15,1±0,3 | 20,4±7,2 | 0,11±0,05 | 286,77±0,06 |
| | 913 | 19,6±6,2 | 14,6±0,3 | 14,1±0,3 | 21,4±7,7 | 0,14±0,07 | 286,72±0,06 |
| Fe ₉₀ Zr ₇ B ₃ *** | 873 | 23,8±5,3 | 20,15 | | 20,4 | 0,11 | |
| Fe _{73,5} Si _{13,5} B ₉ Nb ₃ Cu ₁ | 814 | 38,8±2,7 | 12,1±1,7 | 9,0±0,2 | 16,1±2,9 | 0,12±0,05 | 284,29±0,06 |
| Fe ₉₁ Zr ₉ * | 773 | 30,0±5,0 | 27,1±6,1 | 29,1±2,8 | 50,8±11 | 0,11±0,03 | 286,05±0,3 |
| Fe ₉₁ Zr ₉ ** | 873 | 8±6 | 67,8±11 | 56,7±10 | 101 | 0,08 | 286,1±0,3 |

Die Kristallitgröße nach Scherrer und Stokes wird über die integralen Breiten eines jeden Beugungsreflexes berechnet. Über die Abweichung des Mittelwerts von den Ergebnissen der einzelnen Beugungsreflexe wird der Fehler bestimmt. Die Fehler der Kristallitgröße und der Mikroverzerrungen bzw. Mikroverspannungen, die mit Williamson/Hall ermittelt worden sind, ergeben sich aus dem Fehler der Steigung und des Achsenabschnitts der linearen Regression.

Bei den Fe₉₁Zr₉** Proben mit einer Kristallisationszeit von 48 Stunden wird auf eine Fehlerabschätzung der Hall-Analyse verzichtet. Die Beugungsreflexe sind durch die Größe der Kristallite schon sehr schmal, der Anteil der apparativ bedingten Verbreiterung überwiegt. Die Bestimmung der integralen Verbreiterung durch die Kristallite ist daher schon stark fehlerbehaftet.

Die Ergebnisse aus dem kommerziellen Platinpulver und den daraus hergestellten Presslingen sind in nachstehender Tabelle 7 zusammengefasst. Aus der Abschätzungsrechnung der Kristallitgröße aus der spezifischen Oberfläche errechnet sich ein Wert von 5nm.

Tab. 7: Ergebnisse der Auswertung der XRD-Spektren des Pt – Pulvers gemäß Williamson-Hall. Es wurden 3 Reflexe gemessen, d_{sch} , d_s , $\langle d \rangle_v$ sind die ermittelten Kristallitgrößen gemäss Scherrer, Stokes und Hall, ϵ die Mikroverzerrungen.

| Material | d_{sch} [nm] | d_s [nm] | $\langle d \rangle_v$ [nm] | $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}$ [%] |
|--------------------|----------------|---------------|----------------------------|---|
| Pt-Pulver | $8,4 \pm 1,1$ | $7,2 \pm 1,2$ | $10,9 \pm 3,2$ | $0,4 \pm 0,1$ |
| Pt-Pellet gepresst | $6,8 \pm 1,4$ | $4,6 \pm 0,9$ | $8,2 \pm 2,6$ | $0,4 \pm 0,12$ |

Die anisotrope Verbreiterung wurde durch die Normierung des Streuvektors auf das E-Modul ausgeglichen. Die Ergebnisse von den Fe-Zr Legierungen und von Pt sind in nachstehender Tabelle 8 zusammengefasst.

Tab. 8: Auswertung der XRD-Spektren analog Williamson-Hall, wobei der Streuvektor auf das E-Modul normiert wurde (vgl. Tab. 6). * Kristallisationszeit 12h; ** Kristallisationszeit 48h.

| Material | T_A [K] | $\langle d \rangle_v$ [nm] | $\sqrt{\langle \sigma^2 \rangle}$ [GPa] |
|---|-----------|----------------------------|---|
| Fe ₉₀ Zr ₇ B ₃ | 793 | $23,0 \pm 1,4$ | $0,3 \pm 0,026$ |
| | 873 | $23,9 \pm 1,4$ | $0,29 \pm 0,026$ |
| Fe ₉₁ Zr ₉ * | 773 | $54,8 \pm 7,4$ | $0,22 \pm 0,066$ |
| Fe ₉₁ Zr ₉ ** | 873 | 190 | |
| Pt-Pellet gepresst | | $9 \pm 0,5$ | $0,55 \pm 0,04$ |

Bei den Messungen zu der Ordnungseinstellung in $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ werden die identen Proben verwendet, an denen die Ordnungseinstellung mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie bestimmt werden. Erst ab einer Kristallisationszeit von 16min. sind Überstruktureflecke messbar. Die Ergebnisse der Messungen sind in nachstehender Tabelle angeführt.

Tab. 9: Ergebnisse der Auswertung der Überstruktureflecke bei $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$. Für Kristallisationszeiten $t_A = 10\text{min.}$ und 14min. wurden keine Röntgenmessungen durchgeführt, bei der Kristallisationszeit von $t_A = 12\text{min.}$ wird aus dem verrauschten Diffraktogramm nur ein amorpher Anteil von $>80\%$ abgeschätzt. Zusätzlich sind die Werte aus Mößbauerspektroskopie [25] aufgetragen [vgl. Kap. 5].

| [min] | X_A [%] | S_{B2} | S_{D03} | S_{D03+B2} (Mößbauer) |
|-------|-----------|----------|-----------|----------------------------|
| 10 | - | - | - | 0,32 |
| 12 | >80 | - | - | 0,35 |
| 14 | - | - | - | 0,54 |
| 16 | 63,2 | 0,11 | 0,47 | 0,67 |
| 32 | 49,1 | 0,01 | 0,55 | 0,65 |
| 64 | 44,9 | 0,04 | 0,66 | 0,7 |
| 512 | 40,9 | 0 | 0,71 | 0,59 |

5 Diskussion

Den Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von schmelzgesponnenen Bändern der Legierungen $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$, $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ und $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ mit der Methode der Röntgendiffraktometrie. Die Herstellung von nanokristallinen α -Fe bzw. Fe_3Si Kristallen erfolgt durch eine entsprechende Temperaturbehandlung dieser schmelzgesponnenen, amorphen Bänder. Die Ergebnisse bestätigen die in der Literatur [19] berichtete Bildung von α -Fe bzw. Fe_3Si Kristallen in einer amorphen Restmatrix und werden in weiterer Folge für die einzelnen Materialien ausführlich besprochen.

Zunächst wird aus den Röntgendiffraktogrammen die Kristallitgröße der Kristalle der Legierungen mit unterschiedlichen Methoden bestimmt. Die Methode nach Scherrer und Stokes liefert geringere Kristallitgrößen als die Analyse nach Williamson/Hall, da innere Verzerrungen in den Proben nicht berücksichtigt werden [8, 13].

Für die kristallisierte $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ – Legierung wird mit Hilfe der Methode nach Scherrer und Stokes eine Kristallitgröße von $d_{\text{Sch}} \sim d_s \sim 15\text{nm}$ bestimmt, unabhängig von der Kristallisationstemperatur. Mit Williamson/Hall ändert sich durch die steigende Kristallisationstemperatur die Kristallitgröße geringfügig von $\langle D \rangle_v = 19,1\text{nm}$ auf $\langle D \rangle_v = 21,5\text{nm}$.

Aus kombinierten Messungen mit HRTEM (high resolution transmission electron microscopy) und Röntgenbeugung an ähnlich behandelten $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ - Proben wird eine Kristallitgröße der α -Fe Nanokristallite von 20nm bestimmt [20]. Das stimmt gut mit den XRD- Messungen dieser Arbeit überein (siehe Tab. 6). Zudem geht aus diesen HRTEM-Messungen hervor, daß es im amorphen Ausgangsmaterial bereits bcc-Fe Cluster mit einer Kristallitgröße von 1nm gibt [20].

Bei den Röntgendiffraktogrammen von $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ sieht man ausschließlich α -Fe Nanokristallite und den amorphen Anteil der Restphase. Es gibt keine messbaren Reflexe von Zr in den Röntgenspektren. Eine signifikante Zr-Anreicherung findet man in der amorphen Phase nahe an den Grenzflächen zu den α -Fe Nanokristallen mit Hilfe von EDX-Aufnahmen (siehe Abb. 2.10). Das deutet darauf hin, dass Zr eine wichtige Rolle für die Bildung der nanoskaligen α -Fe bcc Struktur spielt [21]. Ein Hinweis auf gelöstes Zr aus den Röntgenuntersuchungen ergibt sich nur aus dem gegenüber grobkristallinem Fe

aufgeweitetem Gitterparameter. Die Löslichkeit von Zr in Fe ist sehr gering. Ein steigender Bor-Gehalt führt zu einem Anstieg der ersten Kristallisationstemperatur [14]. Das bedeutet, dass der Bor-Gehalt bei diesen Legierungen für die thermische Stabilität der amorphen Phase sorgt.

Bei den $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ Proben entsteht durch eine entsprechende Temperaturbehandlung nanokristallines α -Fe in einer amorphen Restmatrix. Ein Vergleich zu $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ zeigt, daß Bor die kleine Kristallitgröße stabilisiert und Zr durch Bildung neuer Kristallisationskeime das Wachstum der Kristallite einschränkt [2]. Bei einer Kristallisationszeit von 12h und einer Temperatur von 773K der $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ Proben liefert die Analyse sowohl nach Scherrer als auch nach Stokes eine Kristallitgröße des α -Fe von $d_{\text{Sch}} \sim d_s \sim 28\text{nm}$. Eine Auswertung nach Williamson/Hall liefert eine Kristallitgröße von $\langle D \rangle_v = 50\text{nm}$.

Bei einer Kristallisationszeit von $t_K = 48\text{h}$ und einer Temperatur $T_K = 873\text{K}$ entstehen aber zusätzlich Mischkristallphasen von Fe_2Zr und Fe_3Zr , die die Anpassung der PV-Funktionen an die Beugungsreflexe erschweren. Die Auswertung von Scherrer und auch Stokes ergibt eine Kristallitgröße des α -Fe von $d_{\text{Sch}} \sim d_s \sim 60\text{nm}$, und Williamson/Hall liefert einen Wert der Kristallitgröße von $\langle D \rangle_v \sim 100\text{nm}$, wobei man beachten sollte, dass dieser Wert schon an der Grenze dieser Auswertemethode liegt.

Im Vergleich zur Diplomarbeit von Tanja Michel [15] ist die Kristallitgröße von der vergleichbaren $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ -Probe in dieser Arbeit deutlich größer, allerdings werden in [15] zur Analyse nach Hall nur 2 Reflexe verwendet.

Die Kristallitgröße in nanokristallinem $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, kristallisiert bei $T_K = 814\text{K}$ für 1h, ist vergleichbar mit den α -Fe Kristalliten im nanokristallinen $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$. Die Auswertung nach Scherrer bzw. auch nach Stokes liefert eine Kristallitgröße von $\sim 10\text{nm}$. Mit der Hall-Analyse wird eine Kristallitgröße von 16nm bestimmt.

Das kommerzielle Pt-Pulver (platinum black) nicht spezifizierter Herstellung wird in den eigens von der Fa. Bruker mitgelieferten Pulverprobenhaltern vermessen. Weiters werden mit diesem Pulver bei Raumtemperatur an Luft Pellets gepresst [1 GPa] und auch gemessen. Für die Williamson/Hall Analyse werden nur die stärksten drei Reflexe gemessen. Durch die Verwendung von nur 3 Reflexen ist der Fehler der linearen Anpassung recht groß. Die Analyse des Pulvers liefert nach Scherrer und nach Stokes eine Kristallitgröße von $d_{\text{Sch}} \sim d_s \sim 8\text{nm}$, die Analyse des gepressten Pulvers von $d_{\text{Sch}} \sim d_s \sim 6\text{nm}$. Mit der Williamson/Hall

Methode wird für das Pulver eine Kristallitgröße von $\langle D \rangle_v = 11\text{nm}$, für den Pressling von $\langle D \rangle_v = 8\text{nm}$ bestimmt. Die ermittelte Kristallitgröße passt gut zu der Abschätzung der Kristallitgröße aus der Herstellerangabe für die spezifische Oberfläche (siehe Kap. 4.6). Damit wird ein Radius der Kristallite von $4,6\text{nm}$ abgeschätzt.

Mit Hilfe der Williamson/Hall Analyse werde auch die Mikroverzerrungen der untersuchten Materialien bestimmt. Für die untersuchten, schmelzgesponnenen Materialien ergibt sich ein Wert von $0,13\%$.

Ein Vergleich mit Literaturdaten von Mikroverzerrungen zeigt, dass die bestimmten Werte größenordnungsmäßig gut zu anderen nanokristallinen Materialien passen, und dass es geringe Unterschiede durch unterschiedliche Herstellungsverfahren gibt (siehe Tab. 10). Kristallisation durch eine Temperaturbehandlung schmelzgesponnener Bänder verursacht geringere innere Verzerrungen als mechanische Verfahren wie „ball milling“.

Tab. 10: Literaturdaten für die Mikroverzerrungen in n-Pd und n-Fe bei verschiedenen Herstellungsverfahren im Vergleich mit den eigenen Messungen.

| material | synthesis route | $\langle \epsilon^2 \rangle$ | |
|----------|-------------------|------------------------------|------------------|
| n-FeZrB | crystallisation | 1.3×10^{-3} | (eigene Messung) |
| n-Pd | cluster synthesis | $(1-3) \times 10^{-3}$ | [10] |
| n-Pd | electrochemical | 6×10^{-3} | [22] |
| n-Fe | ball milling | $(5-7) \times 10^{-3}$ | [23] |

Bei dem kommerziell erworbenen Pt-Pulver sind die Mikroverzerrungen deutlich höher als bei den schmelzgesponnenen, kristallisierten Legierungen und betragen um die $0,4\%$. Die XRD Daten für das lose Pulver und den Pressling liefern das gleiche Ergebnis, die Mikroverzerrungen werden durch den Pressvorgang nicht beeinflusst.

Einige $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ -Proben wurden nach einstündiger Kristallisation einer weiteren Temperaturbehandlung unterzogen, zwei Stunden knapp unter der ersten Kristallisationstemperatur bei 770K . Untersuchungen mit Röntgenbeugung zeigten keine Veränderung der untersuchten Parameter Kristallitgröße und Mikroverzerrung. Das lässt die Vermutung zu, dass die Mikroverzerrungen material- und herstellungsbedingt in den Proben vorhanden sind.

Weiters wurde bei $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ -Proben untersucht, ob ein langsamerer Abkühlprozeß Einfluss auf die Größe der Mikroverzerrungen hat. Der langsamere Abkühlvorgang beeinflusst nur das Wachstum der Kristallite durch eine Veränderung der Kristallisationszeit.

In $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ sind Mikroverzerrungen nicht durch eine Temperaturbehandlung ausheilbar, d.h. die Fe-Selbstdiffusion in den α -Fe Kristalliten ist bei $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ sehr gering. Bei niedrigen Temperaturen kann man die Fe-Diffusion in den Kristalliten vernachlässigen. Die Eindringtiefe von Fe in den Kristalliten bei einer Temperatur von 770K in einem Zeitraum von 2 Stunden entspricht in etwa dem Gitterparameter von 0,286nm [2].

Bei den untersuchten nanokristallinen Legierungen $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$, $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ und beim nanokristallinem Pt-Pulver sieht man einen anisotropen Anstieg der Linienverbreiterung b der Röntgenbeugungsreflexe mit dem Streuvektor s (siehe Abb. 4.13, Abb. 4.19, Abb. 4.31). Der Kristall ist anisotrop verzerrt, die „weichen“ kristallographischen sind bei gleicher Spannung stärker verzerrt. Diese Anisotropie der inneren Verzerrungen ist an kaltverformten Metallen schon länger bekannt [1].

Werden die Beiträge der Streuvektoren auf die Elastizitätsmoduln E_{hkl} der entsprechenden kristallographischen Richtungen normiert, ist der Fehler der linearen Anpassung viel geringer (siehe Abb. 4.13, Abb. 4.19, Abb. 4.31). Aus dieser modifizierten Hall Darstellung werden die mittleren Spannungen $\sqrt{\langle \sigma^2 \rangle}$ bestimmt (siehe Glg. 4.3).

Die mittleren Spannungen für die untersuchten kristallisierten, schmelzgesponnenen Legierungen betragen um die 0,3GPa. Für die Pt-Presslinge ergibt sich ein höherer Wert von 0,55GPa.

Der amorphe Restanteil wird aus dem ersten Beugungsreflex bestimmt, aus dem Verhältnis des kristallinen und amorphen Anteils des Reflexes.

Bei $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ nimmt der Anteil der amorphen Restphase von $x_A = 40\%$ bei einer Kristallisationstemperatur von ca. 800K auf $x_A = 20\%$ bei 920K ab (siehe Abb. 5.1).

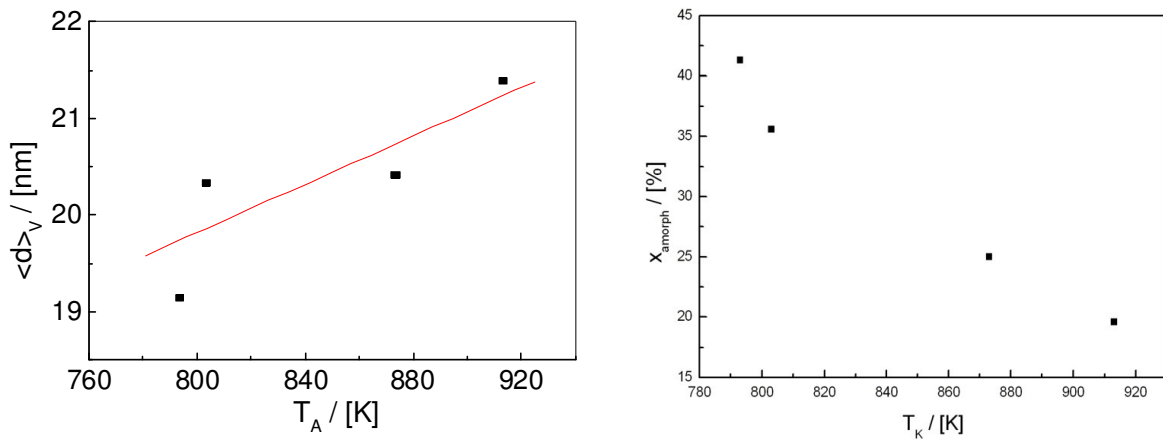


Abb. 5.1: Vergleich der Änderung der Kristallitgröße $\langle d \rangle_V$ (linkes Bild) und die Änderung des amorphen Anteils (rechtes Bild) mit der Kristallisationstemperatur T_A bzw. T_K (rechtes Bild).

Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit Mößbauerspektroskopie Messungen überein [25]. Mit dieser Methode [25] wird bei $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ -Proben ($T_K = 893\text{K}$, $t = 1\text{h}$) die Verteilung der Fe-Anteils bestimmt, der zu 54% in den α -Fe Nanokristallen, zu 33% in der amorphen Restphase und zu 13% an den Korngrenzflächen liegt.

Für die kristallisierten $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ Proben ergibt sich für eine Kristallisationszeit von 12h bei 773K eine amorphe Restphase von $x_A = 30\%$. Für die Probe mit einer Kristallisationszeit von 48h bei 873K erkennt man nahezu keinen amorphen Anteil mehr in den Röntgendiffraktogrammen.

Bei $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ beträgt der Phasenanteil der amorphen Phase $x_A = 38\%$ bei einer Kristallisationstemperatur $T_K = 820\text{K}$ und einer Kristallisationszeit $t_K = 60\text{min}$ und ist geringfügig höher als bei $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$.

Dieser Wert stimmt auch gut mit den Ergebnissen der Mößbauerspektroskopie- Messungen, die an der Universität Wien durchgeführt worden sind, überein [26]. Aus diesen Messungen erhält man für die $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ Probe ($T_K = 820\text{K}$, $t_K = 64\text{min}$) einen Phasenanteil der amorphen Phase von $x_A = 44\%$. Bei $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ist die intergranulare Restphase von besonderer Bedeutung für das Diffusionsverhalten [27].

Bei den Pt-Proben gibt es keine amorphe Restphase. Das sieht man gut bei den Röntgendiffraktogrammen (siehe Abb. 4.29).

Das Kristallitwachstum kann man in einem vereinfachten Modell aus der Veränderung des amorphen Anteils abschätzen.

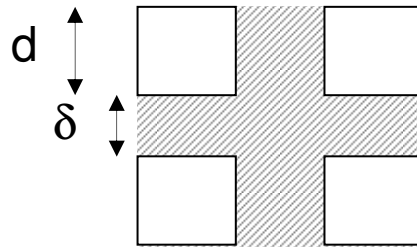


Abb. 5.2: Einfaches Modell kubischer Kristallite mit Kantenlänge d in einer amorphen Matrix. Der Abstand zwischen den Kristalliten ist δ .

Der Anteil der amorphen Phase f errechnet sich aus dem Durchmesser d der Kristallite und dem Abstand δ zwischen den Kristalliten nach folgender Beziehung (bei Annahme kubischer Kristallite).

$$f = \frac{6 \cdot d^2 \cdot \frac{\delta}{2}}{\left(d + \frac{\delta}{2}\right)^3} \approx \frac{3\delta \cdot d^2}{d^3} = \frac{3\delta}{d} \quad \text{Glg. 5.1}$$

Für die $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ -Proben wird diese Näherungsrechnung für das Kristallitwachstum durchgeführt. Größenordnungsmäßig liegt der Abstand zwischen den Kristalliten zwischen 1nm und 3nm. Aus den Röntgenbeugungsmessungen wird über Kurvenanpassung berechnet, dass sich der Anteil der amorphen Restphase von 40% auf 20% reduziert durch die höhere Kristallisationstemperatur (siehe Tab. 6). Aus den aus Röntgenbeugungsuntersuchungen bestimmten Kristallitgrößen und dem Anteil der amorphen Restphase kann man die Breite d der amorphen Kanäle des einfachen Modells berechnen, $\delta_1 = 2,6\text{nm}$, $\delta_2 = 1,43\text{nm}$.

Bei der Abschätzung mit diesem einfachen Modell ändert sich der Kristallitdurchmesser $\langle D \rangle_v$ von 19,5nm auf 21,5nm. Die Ergebnisse aus der Hall-Analyse der Messwerte passen mit den Ergebnissen dieser Abschätzung sehr gut zusammen (siehe Tab. 6).

Weiters stimmen diese Werte für die Kristallitgröße sehr gut mit Literaturdaten überein [2]. Mit ähnlichen Kristallisationsbedingungen wird eine Kristallitgröße $\langle D \rangle_v$ von 20nm mit

Hilfe von Röntgenbeugung bestimmt, und auch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) liefert das gleiche Ergebnis.

Die Bestimmung der Gitterkonstante von den α -Fe Kristalliten in $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ liefert geringfügig höhere Werte (siehe Abb. 4.16) von 286,75pm als von herkömmlichen α -Fe ($a = 286,64 \text{ pm}$).

Bei dem α -Fe Kristalliten in den $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ Proben wird eine geringfügig niedrigere Gitterkonstante von 286,1pm ermittelt.

Die Bestimmung der Gitterkonstante von Fe_3Si Kristalliten in nanokristallinem $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ und damit verbunden der Si-Gehalt erfolgte an der mit der Temperatur $T_K = 814\text{K}$ für 1h hergestellten Probe. Die Gitterkonstante dieser Fe_3Si -Kristallite beträgt 284,3pm. Beim Vergleich mit den Untersuchungen an den Proben, die auch mit Mößbauerspektroskopie untersucht worden sind, ist eine geringe Abweichung der Ergebnisse auch damit zu begründen, dass die zuerst hergestellten und untersuchten Proben mit einer um 10K geringeren Anlass temperatur behandelt worden sind, und dass die Anlasszeit auch um 5min geringer war. Bei der Bestimmung des Gitterparameters und den damit verbundenen Si-Gehalts der $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ Probe ($T_K = 814\text{K}$, 1h) beträgt der Si-Gehalt 17% bestimmt aus den Röntgendiffraktogrammen, bei der vergleichbaren Probe ($T_K = 64\text{min}$), die mit Mößbauerspektroskopie untersucht wurde, ca. 19%.

Bei den Röntgendiffraktogrammen von $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ (siehe Abb. 4.20, Abb. 4.27) sieht man Reflexe von Fe_3Si -Kristalliten, einen amorphen Anteil der Restphase und bei kleineren 2Θ -Winkeln zwischen 25° und 30° zwei Überstruktureflexe der B2- bzw. D_{03} - Fe_3Si -Struktur.

Bei den $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ Proben wurde die Ordnungseinstellung der Fe_3Si Kristallite bei unterschiedlichen Kristallisationszeiten untersucht.

Die Ordnungseinstellung S_{B2} bzw. S_{D03} wird an denselben $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ Proben mit Röntgendiffraktometrie und mit Mößbauerspektroskopie bestimmt. Die Proben werden hergestellt und zunächst mit Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Jede Probe wird anschließend zur Arbeitsgruppe nach Wien verschickt, um sie mit der Methode der Mößbauerspektroskopie auf Ordnungseinstellungen zu untersuchen [26]. Bei den Mößbauerspektroskopie-Messungen war bei Anlasszeiten $T_A > 12\text{min}$ eine Trennung der

Ordnungsanteile S_{B2} und S_{D03} nicht möglich. Qualitativ stimmen die Daten aus den unterschiedlichen Messungen sehr gut überein, d.h. Untersuchungen der Nahordnung (Mößbauerspektroskopie) und der Fernordnung (XRD) führen zum gleichen Ergebnis (siehe Abb. 5.3).

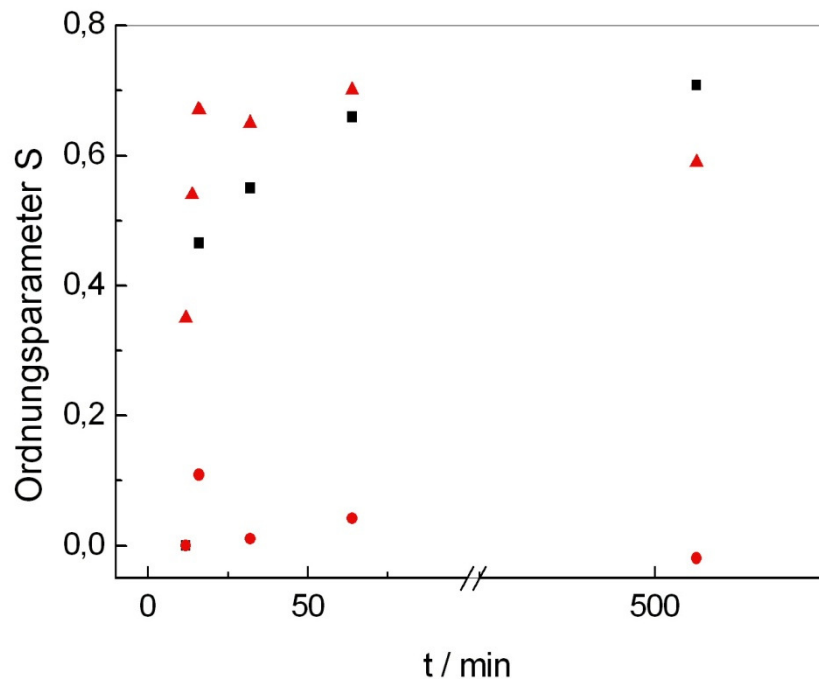


Abb. 5.3: Ordnungsparameter von $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ ($T_K = 824K$) in Abhängigkeit von der Kristallisationszeit $t_K = 12, 16, 32, 64, 512$ min, bestimmt mit XRD: ■.... S_{D03} , ●.... S_{B2} , mit Mößbauerspektroskopie: ▲.... $S_{B2+S_{D03}}$ (dabei wird auch eine Probe mit einer Kristallisationszeit $t_K = 14$ min gemessen). Für eine Kristallisationszeit von 12min sind die Röntgendiffraktogramme nicht auswertbar, die Ordnungsparameter sind mit 0 festgelegt (siehe Abb. 4.26).

Die Ordnungseinstellung ist durch die langsame Si-Diffusion in den Fe_3Si -Nanokristalliten bestimmt. Aus der Abhängigkeit der Ordnungseinstellung von der Kristallisationstemperatur kann man die Diffusionszeit τ abschätzen.

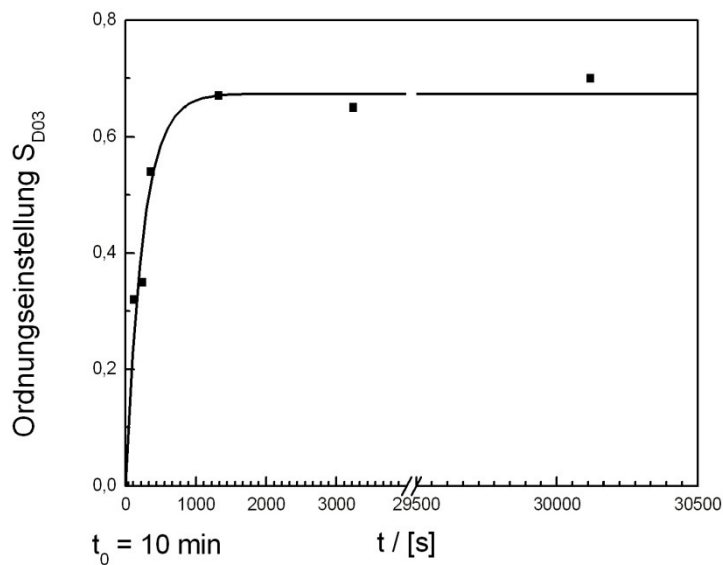


Abb. 5.4: Ordnungsparameter S_{D03} von $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ ($T_K = 824K$) ermittelt mit Röntgenbeugung in Abhängigkeit von der Kristallisationszeit. Aus der angepassten Funktion (Glg. 5.2) kann man die Diffusionszeit abschätzen. Der Zeitpunkt $t=0$ entspricht einer Anlasszeit von 10 min [24].

$$y = A \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad \text{Glg. 5.2}$$

τDiffusionszeit

Aus der Anpassung der Funktion Glg. 5.2 in Abb. 5.4 erhält man eine Zeitkonstante von $\tau = 790s$.

Mit dem bekannten Diffusionskoeffizienten für Si kann man noch die Diffusionslänge L berechnen (siehe Glg. 5.3). Als Abschätzung für den Si-Diffusionskoeffizient in $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ muß man als Ersatz ^{71}Ge verwenden, da das einzig verwendbare Si-Isotop ^{39}Si eine zu kurze Halbwertszeit besitzt. $D_{Ge\text{-Isotop}}(823K) = 2,38 \times 10^{-20} m^2/s$ [27].

$$L = \sqrt{D_{Ge} \tau} \quad \text{Glg. 5.3}$$

Aus der röntgenographisch bestimmten Zeitkonstante $\tau = 790s$ und dem Diffusionskoeffizienten von $2,38 \times 10^{-20} m^2/s$ kann aus Glg. 5.3 eine mittlere Diffusionslänge $L \sim 4,3nm$ für die Ordnungseinstellung abgeleitet werden, was bezogen auf die Kristallitgröße von 13nm plausibel erscheint. Die langsame Si-Diffusion kann daher als der bestimmende Prozess für die Ordnungseinstellung identifiziert werden.

6 Zusammenfassung

Das Kristallisationsverhalten von amorphen Fe basierten Legierungen konnte mit Röntgenbeugung untersucht werden. Auch das kommerziell erworbene Pt-Pulver und die daraus erzeugten Pellets wurden mit Hilfe der Röntgenbeugung charakterisiert. Die Kristallitgröße und die Mikroverzerrungen konnten für die kristallisierten Proben $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$, $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$, $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ und für n-Pt bestimmt werden. Für die Legierungen $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ wird eine Kristallitgröße von ~20nm bestimmt, bei $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ ~50nm, bei $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ~16nm. Die Ergebnisse passen auch sehr gut mit Literaturdaten zusammen, wo auch andere Messmethoden (TEM, Mößbauerspektroskopie) verwendet wurden. Die Mikroverzerrungen der Legierungen sind herstellungsbedingt vorhanden und betragen ca. 0,12%.

Beim n-Pt wird eine Kristallgröße <10nm bestimmt, das passt auch sehr gut zur Abschätzung der Kristallitgröße aus der spezifischen Oberfläche. Für die Mikroverzerrungen von n-Pt wird ein Wert von 0,4% ermittelt.

In dieser Arbeit wurde mit Röntgendiffraktometrie (XRD) die Abnahme des Anteils der amorphen Restphase bei höheren Kristallisationstemperaturen T_K und längeren Kristallisationszeiten t_K bestimmt. Aus dieser Änderung der Volumenanteile in $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ wurde mit einem Modell kubischer Kristallite, die in gleichmäßigem Abstand in einer amorphen Restmatrix eingebettet sind, die Größenänderung der α -Fe Kristallite abgeschätzt. Die Ergebnisse dieser Abschätzung stimmen gut mit den ermittelten Kristallitgrößen aus den Analysen der Röntgenspektren überein.

Für $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ konnte weiters festgestellt werden, dass Mikroverzerrungen nicht durch eine Temperaturbehandlung ausheilbar sind.

Für die $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$, $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ und Pt Proben wird eine anisotrope Verbreiterung der Beugungsreflexe beobachtet. Eine modifizierte Williamson/Hall-Analyse mit der Normierung des Streuvektors s auf das richtungsabhängige E-Modul E_{hkl} liefert eine gute lineare Anpassung.

Die Ergebnisse der Analyse der Röntgendiffraktogramme bezüglich der amorphen Restphase und der Überstruktur in $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ stimmen sehr gut mit den Ergebnissen aus den Mößbauerspektroskopiemessungen überein. Dabei ist der Zusammenhang zwischen Fernordnung (Röntgenbeugungsmessung) und Nahordnung (Mößbauerspektroskopie) erkennbar. Die Ausbildung der $D0_3$ Überstruktur erfolgt nach der Kristallisation in ca. 30 min.

Die Zeitkonstante für die Ordnungseinstellung ist mit der Selbstdiffusion der langsameren Komponente Si verträglich.

7 Anhang

7.1 Berechnung von E_{hkl}

Mit Hilfe des verallgemeinerten Hookschen Gesetzes kann man das E-Modul der entsprechenden Raumrichtung berechnen. In dem Fall von kubischen Kristallsystemen reduziert sich der Proportionalitätstensor zwischen Spannung und Dehnung von 81 möglichen Komponenten aus Symmetriegründen auf 3 unterschiedliche Einträge. Für einfache kubische Systeme findet man die elastischen Konstanten in folgender Tabelle [28].

Tab. 11: Elastische Konstanten von kubischem Fe [27].

| Element | s_{11} | s_{44} | s_{12} | c_{11} | c_{44} | c_{12} |
|----------|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | (TPa) ⁻¹ | | | GPa | | |
| Iron, Fe | 8,0 | 8,6 | -2,8 | 237 | 116 | 141 |

Das E-Modul der entsprechenden Raumrichtung E_{hkl} errechnet sich aus den drei unabhängigen Konstanten s_{11} , s_{12} , s_{44} mit dem Richtungskosinus l_1 , l_2 , l_3 mit folgender Formel [27]

$$\frac{1}{E_{hkl}} = s_{11} - 2 \left[(s_{11} - s_{12}) - \frac{1}{2} s_{44} \right] (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2). \quad \text{Glg. 7.1}$$

Für die Hauptrichtungen im kubischen System ist der Richtungskosinus leicht zu bestimmen.

Tab. 12: Richtungskosinus der Hauptrichtungen im kubischen Gitter.

| Raumrichtung | l_1 | l_2 | l_3 |
|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <100> | 1 | 0 | 0 |
| <110> | $1/\sqrt{2}$ | $1/\sqrt{2}$ | 0 |
| <111> | $1/\sqrt{3}$ | $1/\sqrt{3}$ | $1/\sqrt{3}$ |

Literaturverzeichnis

- [1] „Struktur und Diffusionseigenschaften nanokristalliner Metalle und Legierungen“, R. Würschum, Habilitationsschrift 1997, Fakultät Physik, Universität Stuttgart
- [2] „Diffusion in nanokristallinen Magnetwerkstoffen“, S. Herth, Dissertation Fakultät Physik, Universität Stuttgart, 2003
- [3] „Nanocrystalline Soft Magnetic Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb) Alloys Produced by Crystallization of Amorphous Phase“, A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto Materials Transactions. JIM, Vol. **36** (1995), 924 - 938
- [4] „Creep Induced Magnetic Anisotropie in Nanocrystalline Fe-Cu-Nb-Si-B Alloys“, G. Herzer IEEE Trans. Magn. **30** (1994), 4800 - 4802
- [5] „Direct evidence for structural origin of stress – induced magnetic anisotropy in Fe-Si-B-Nb-Cu nanocrystalline alloys“, M. Ohnuma, K. Hono, T. Yanai, H. Fukunaga, Y. Yoshizawa Applied Phys. Letters Vol. **83** (2003), 2859 - 2862
- [6] „Grundlagen der Festkörperphysik“, C. Weißmantel, C. Hamann, 4. Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg 1995
- [7] „Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode“, H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, 5. Auflage, Vieweg Verlag Braunschweig, 1994
- [8] „X-Ray Diffraction Procedures-For Polycrystalline and Amorphous Materials“, H.P. Klug, L.E. Alexander, second edition, J. Wiley, New York, 1974, S. 566 ff.
- [9] „Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnologie“ (Vol. **2**: Spectroscopy and Theory, Chapter 3), C. E. Krill, R. Haberkorn, R. Birringer Edited by Hari Sing Nalwa Academic Press, San Diego, 2000, S. 155 - 211
- [10] „Distribution of internal strains in nanocrystalline Pd studied by x-ray diffraction“, K. Reimann, R. Würschum J. Appl. Phys. **81** (11), 1997
- [11] „Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis“, C.E. Krill, R. Birringer Phil. Mag. A, Vol. **77**, No. 3 (1998), 621 -640

-
- [12] „Comparison of X-ray analysis methods used to determine the grain size and strain in nanocrystalline materials“, H. H. Tian, M. Atzmon
Phil. Mag. A, Vol. **79** (1999), 1769 - 1786
- [13] „Diffusionsuntersuchungen in nanokristallinen Festkörpern“, K. Reimann,
Diplomarbeit 1995, Institut für Theoretische und Angewandte Physik,
Universität Stuttgart
- [14] „The Effect of Boron Content on the Crystallization Behaviour and
Microstructure for Nanocrystalline Fe_{93-x}Zr₇B_x Alloys“, X.Y. Xiong, T.R.
Finlayson, B.C. Muddle
Mater. Phys. Mech. **4** (2001), 34-38
- [15] „Atomare Diffusion in stabilisierten nanokristallinen Metallen“, T. Michel,
Diplomarbeit 1998, Institut für Theoretische und Angewandte Physik,
Universität Stuttgart
- [16] Powder Diffraction File 2, International Center for diffraction data, powder
diffraction data file, 2002
- [17] „Mechanical Behaviour of Materials: Engineering Methods for Deformation,
Fracture, and Fatigue“ (Chapter 1), Norman E. Dowling second edition,
Prentice Hall, New Jersey 1999, S. 3 ff.
- [18] Y. P. Yelsukov, P Barinov, G. N. Konygin
Phys. Met. Metall **62** (1986), 85, zitiert in [2], S. 43
- [19] „The kinetics of nanocrystallisation and microstructural observations in
FINEMET, NANOPERM and HITPEM nanocomposite magnetic materials“,
M.E. McHenry, F. Johnson, H. Okumura, T. Ohkubo, V.R.V. Ramanan, D.E.
Laughlin
Scripta Materialia **48** (2003), 881 - 887
- [20] „Positrons as chemically sensitive probes in interfaces of multicomponent
complex materials: Nanocrystalline Fe₉₀Zr₇B₃“, S. Herth, H. Rösner, A. A.
Rempel, H.-E. Schaefer, R. Würschum
Zeitschrift für Metallkunde **94** (2003), Vol. 10, 1073 - 1078
- [21] „Improvement of Soft Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe-M-B (M = Zr,
Nb) Alloys and Their Applications“, A. Inoue, A. Makino
Nanostructured Materials, Vol. **9** (1997), 403 - 412
- [22] „Free volumes and thermal stability of electro deposited nanocrystalline Pd“,
R. Würschum, S. Größ, B. Gissibl, H. Natter, R. Hempelmann, H. E. Schaefer
Nanostructured Materials Vol. 9, 615-618
- [23] „Nanocrystalline Fe-1 wt. % compacts obtained by high pressure torsion of
mechanically alloyed powder“, Y. Ivanisenko, N. Krasilnikov, F. Banhart, D.
Kolesnikov, R. Valiev, W. Lojkowsky, H. J. Fecht
Annales de Chimie Sciences des Matériaux, **27** (2002), S. 45-53
-

-
- [24] „Structure and diffusion properties of softmagnetic alloys“,
R. Würschum, D. Scherjau
MDN – Tagung (materials dynamics network), Valtice, 10-11 october 2003
- [25] „High temperature Mößbauer effect study of $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ nanocrystalline alloy“,
S. Stankov, B. Sepiol, T. Kanuch, D. Scherjau, R. Würschum, M. Miglierini
J. Phys.: Condens. Matter **17** (2005) 3183-3196
- [26] „Long range order in nanocrystalline $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ studied by
Mößbauer spectroscopy and x-ray diffraction“, E. Kerimov, D. Scherjau, U.
Brossmann, B. Sepiol, R. Würschum
54. Jahrestagung der Österreichischen Physikalischen Gesellschaft, 2004,
Posterpräsentation
- [27] „Diffusion and induced magnetic anisotropy in nanocrystalline
 $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ “, S. Herth, M. Eggersmann, G. Herzer, R. Würschum
Philosophical Magazine Letters, Vol. **84**, Issue 8 (2004), 531 - 537
- [28] „Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology“,
Landolt-Börnstein, New Series 3, Vol. **18**
edited by K.-H. Hellwege and A. M. Hellwege, Springer

Mein Dank gilt

meinen Eltern.

Prof. Dr. R. Würschum für seine hilfreiche und geduldige Betreuung.

Ass. Prof. Dr. U. Brossmann für die Einführung und seine Hilfe im Labor.

Prof. Dr. B. Sepiol (Institut für Materialphysik, Universität Wien) für die Mössbauerspektroskopiemessungen.

Dr. S. Herth für hilfreiche und aufmunternde Unterstützung bezüglich dieser Arbeit.

allen meinen FreundInnen, die mir in allen Lebenslagen zur Seite gestanden sind.

In Erinnerung an meine beiden Freunde Chrischn und Bernd, die mein Leben während meiner Studienzeit begleitet und sehr bereichert haben.