

**Charakterisierung von
Korngrenzen und Phasen in
nanokristallinen Materialien mit
Transmissionselektronenmikroskopie**

Dissertation



**zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)**

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von

Dipl.-Ing. Martin Seyring
geboren am 16.05.1983 in Erfurt

Gutachter:

1. *Prof. Dr. rer. nat. habil. Markus Rettenmayr*

Otto-Schott-Institut für Materialforschung

Friedrich-Schiller-Universität Jena

2. *Prof. Dr. Gerhard Wilde (Korreferent)*

Institut für Materialphysik

Westfälische Wilhelms-Universität Münster

3. *Prof. Dr. rer. nat. habil. Falko Langenhorst*

Institut für Geowissenschaften

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tag der Disputation: 23.07.2014

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
1 Einleitung	3
2 Stand des Wissens	5
2.1 Beugungsanalyse einzelner Körner in nanokristallinen Materialien	5
2.1.1 Methoden zur Auswertung von NBED-Mustern	7
2.1.2 Algorithmen zur Indizierung und Orientierungsbestimmung von Punktbeugungsmustern anhand der gemessenen Positionen der Beugungsmaxima	9
2.1.3 Klassifizierung der Korngrenzen mittels Elektronenbeugung	13
2.2 Phasenstabilität und Phasenumwandlungen in nanokristallinen Co-Sm-Legierungen.....	14
2.2.1 Phasen und deren Kristallstruktur.....	15
2.2.2 Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlungen in SmCo_7	19
2.2.3 Phasenstabilität in nanokristallinem SmCo_7	20
2.2.4 Grenzen von XRD bei der Phasenidentifikation in nanokristallinen Co-Sm-Legierungen	21
2.3 Zielstellung der Arbeit.....	22
3 Materialien und Methoden.....	24
3.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	24
3.1.1 Bereitgestellte Proben und Probenpräparation.....	24
3.1.2 Angewandte Techniken der TEM	25
3.1.3 Bildverarbeitung und Simulation von Beugungsbildern.....	26
3.2 Phasenidentifikation in Co-reichen Co-Sm-Legierungen	27
3.3 Untersuchung der Phasenumwandlungsmechanismen in SmCo_7	28
3.4 Algorithmus zur Kontrastierung und Bestimmung der Phasenanteile über Fourier-Rekonstruktion.....	28
3.5 Korngrenzenanalyse in nanokristallinem Kupfer.....	31
4 Methode zur Indizierung und Orientierungsbestimmung von NBED-Mustern	32
4.1 Automatisches Identifizieren und Vermessen der Beugungsscheiben	32
4.2 Berechnung der Normalenrichtung.....	35
4.2.1 Berechnung der Normalenrichtung über lineare Approximation.....	36
4.2.2 Intensitätskorrigierte Auswahl der Beugungsvektoren.....	36
4.2.3 Bestimmung der Normalenrichtung bei Orientierungen nahe der Zonenachse.....	40
4.3 Bestimmung der Querrichtung und der Orientierungsmatrix.....	43

5	Phasenstabilität und Phasenumwandlungen in nanokristallinen Co-Sm-Legierungen.....	45
5.1	In Co-reichen nanokristallinen Co-Sm-Legierungen auftretende Phasen	45
5.1.1	Bestimmung der in SmCo _{8,5} vorliegenden Phasen	45
5.1.2	Überstrukturphasen in SmCo ₇	49
5.1.3	Identifikation der Phasen in SmCo ₅	52
5.1.4	Charakterisierung der Verwachsungsstrukturen in SmCo _{3,8}	57
5.2	Einfluss der Korngröße auf die Phasenstabilität in SmCo ₇	62
5.3	Untersuchung der Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlung in SmCo ₇	66
5.3.1	Phasenidentifikation an einzelnen Körnern nach Halten bei 700°C für 30 min	68
5.3.2	Phasenanteile und deren Verteilung nach Halten bei 600°C	69
5.3.3	Ordnungsgrad in den Domänen der 2:17 H- und 2:17 R-Phase.....	72
5.3.4	Ausdehnung der 2:17 R-Domänen entlang der c-Achse in Abhängigkeit von der Haltedauer bei 600°C	74
6	Korngrenzenanalyse in nanokristallinem Cu	79
6.1	Gefüge und kristallographische Textur.....	79
6.2	Charakterisierung der Korngrenzen.....	80
6.3	Verifizierung der Methode zur Bestimmung der Fehlorientierung	83
7	Diskussion	86
7.1	Zwillings- und Kleinwinkelkorngrenzen in nanokristallinem Cu	86
7.2	Genauigkeit der Orientierungsbestimmung und laterale Auflösung von NBED	87
7.3	Phasen und deren Stabilität in Co-reichen nanokristallinen Co-Sm-Legierungen.....	89
7.4	Mechanismus der Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlung in nanokristallinem SmCo ₇	94
8	Zusammenfassung.....	99
	Literaturverzeichnis	101
	Thesen zur Dissertation.....	111
	Wissenschaftliche Veröffentlichungen und wissenschaftliche Vorträge.....	112
	Ehrenwörtliche Erklärung.....	114
	Danksagung	115

1 Einleitung

Nanokristalline Materialien sind polykristalline Festkörper mit einem mittleren Korndurchmesser unterhalb von 100 nm. Aufgrund ihres außerordentlich hohen Anteils an inneren Grenzflächen (z.B. Korn- und Phasengrenzen) besitzen nanokristalline Materialien andere Eigenschaften als gröber kristalline Materialien gleicher Zusammensetzung. Zum Beispiel zeigen nanokristalline Metalle und Legierungen drastisch erhöhte Zugfestigkeiten, Bruchfestigkeiten und Abriebbeständigkeiten, wobei deren Duktilität erhalten bleiben kann. Dies ermöglicht die Entwicklung neuer Materialien, welche aufgrund ihrer neuartigen Eigenschaftsprofile vielfältige innovative Anwendungsgebiete erschließen und bestehende erweitern können.

Die neuartigen Eigenschaftsprofile sind jedoch nur technologisch nutzbar, wenn das nanokristalline Gefüge und die darin vorliegenden Phasen stabilisiert werden können. Die hohe Grenzflächendichte im nanokristallinen Zustand führt zu Veränderungen der Phasenstabilität, der Umwandlungstemperaturen und der Löslichkeit für Legierungselemente. Durch die Nanostrukturierung können metastabile Phasen stabilisiert werden. Nanokristalline Materialien können auch ein anderes Phasenumwandlungsverhalten als grobkristalline Materialien gleicher Zusammensetzung zeigen.

Um die Korrelation zwischen der Struktur, den Eigenschaften und der Phasenstabilität aufzuzeigen, muss zunächst das Gefüge der nanokristallinen Materialien detailliert charakterisiert werden. Aufgrund der hohen lateralen Auflösung ist das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) im besonderen Maße für die Charakterisierung der nanokristallinen Materialien geeignet. Ein TEM erlaubt die Abbildung der nanokristallinen Gefügebestandteile bis in den Subnanometerbereich und darüber hinaus die Bestimmung der Zusammensetzung und die Identifikation der Kristallstruktur über Elektronenbeugung. Die Nanostrahlelektronenbeugung (Nano Beam Electron Diffraction, NBED) im TEM ermöglicht die Erzeugung von Beugungsmustern aus Bereichen mit Durchmessern von wenigen Nanometern. Zum jetzigen Zeitpunkt wird das Potenzial dieser Beugungstechnik zur kristallographischen Analyse einzelner nanoskaliger Gefügebestandteile nicht voll ausgeschöpft. Eine Methode, die zuverlässig auch unregelmäßige NBED-Muster auswertet und auf der direkten Vermessung von NBED-Mustern beruht, ist bisher nicht verfügbar. In vielen Fällen

wurden daher die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wie auch das Phasenumwandlungsverhalten von nanokristallinen Materialien nicht so detailliert charakterisiert wie in grobkristallinen Materialien. Häufig bleiben die Untersuchungen qualitativ oder halbquantitativ. Beispielsweise ist eine detaillierte statistische Analyse der Korngrenzen in nanokristallinen Materialien in der Literatur nicht dokumentiert, da bisher keine geeignete Charakterisierungsmethode mit dem notwendigen Auflösungsvermögen zur Verfügung stand. Sowohl eine Korngrenzenanalyse als auch eine Identifikation der Kristallstruktur einzelner nanoskaliger Gefügebestandteile sind aber notwendig, um ein detailliertes und quantitatives Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehung und des Phasenumwandlungsverhaltens in nanokristallinen Materialien zu erlangen. Ein gesichertes Verständnis dieser Mechanismen und Zusammenhänge ermöglicht die Eigenschaften der nanokristallinen Materialien weiter zu optimieren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll eine Methode zur Auswertung von NBED-Mustern entwickelt werden, die auf der direkten Vermessung der Muster beruht und die kristallographische Orientierung auch aus unregelmäßigen NBED-Mustern von regellos orientierten Nanokörnern bestimmt. Es wird beabsichtigt, erstmals die Fehlorientierungen benachbarter Körner in einem nanokristallinen Material zu charakterisieren. Durch die kristallographische Analyse einzelner Nanokörner in nanokristallinen Co-Sm-Legierungen sollen die im nanokristallinen Zustand vorliegenden Phasen eindeutig identifiziert werden, um Rückschlüsse auf die Phasenstabilitäten zu ziehen. Des Weiteren soll der Umwandlungsmechanismus zu den Gleichgewichtsphasen detailliert charakterisiert werden. Es wird erwartet, dass durch die Erweiterung der kristallographischen Analyse zum Verständnis der Phasenstabilitäten und der Phasenumwandlungsmechanismen in nanokristallinen Co-Sm-Legierungen beigetragen werden kann.

2 Stand des Wissens

2.1 Beugungsanalyse einzelner Körner in nanokristallinen Materialien

Eine detaillierte kristallographische Charakterisierung einzelner Körner über eine Beugungsanalyse ist in nanokristallinen Materialien im Gegensatz zu gröber kristallinen Materialien nur begrenzt möglich, jedoch für ein gesichertes quantitatives Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehung in nanokristallinen Materialien notwendig [1, 2]. Die besonderen mechanischen Eigenschaften von nanokristallinen Metallen gegenüber gröber kristallinen Metallen sind auf veränderte Deformationsmechanismen zurückzuführen. Aufgrund der begrenzten Aufnahmefähigkeit der Nanokörner für Versetzungen wird die Deformation über die Korngrenzen vermittelt (Korngrenzen-gleiten und Kornrotation) [3, 4]. Für genauere Einblicke in diese Mechanismen ist eine Korngrenzencharakterisierung in nanokristallinen Metallen notwendig, jedoch existiert keine geeignete Analyseverfahren mit der notwendigen lateralen Auflösung. Mit einer solchen Methode können auch das Gefüge und die vorliegenden Phasen in nanokristallinen Materialien wesentlich detaillierter untersucht werden. Die eindeutige Identifikation nanoskaliger Phasen, die Charakterisierung der Phasenverteilung im nanokristallinen Gefüge, die Analyse von Orientierungsbeziehungen zwischen den nanoskaligen Körnern und Phasen oder die Bestimmung von Gitterkonstanten einzelner Körner würden helfen, das Verständnis über die Stabilisierung von Phasen und deren Umwandlungsverhalten im nanokristallinen Zustand zu vertiefen.

Die Beugungsanalyse einzelner Körner zur Orientierungs- und Korngrenzenanalyse oder zur Phasenidentifikation wird standardmäßig im Rasterelektronenmikroskop mit Elektronenrückstreubeugung (Electron Backscatter Diffraction, EBSD) durchgeführt [5, 6]. Bei nanoskaligen Strukturen wird jedoch die Auflösungsgrenze von EBSD erreicht, da diese Methode unter optimalen Bedingungen eine materialabhängige laterale Auflösung zwischen 30 und 50 nm besitzt [7, 8]. Häufig wird die laterale Auflösung von EBSD zusätzlich durch Probendrift, Oberflächenkontaminationen, innere Spannungen oder eine hohe Defektdichte reduziert [9, 10].

Demgegenüber ermöglicht Nanostrahlelektronenbeugung (Nano Beam Electron Diffraction, NBED) im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) die Erzeugung von

Beugungsmustern aus Bereichen mit Durchmessern bis hinunter zu 1 nm [11-13]. Somit erlaubt NBED eine kristallographische Analyse einzelner Nanokörner. Neben der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Bezeichnung Nanostrahlelektronenbeugung, findet sich in der Literatur gleichberechtigt der Begriff Elektronennanobeugung (Electron Nano Diffraction, END) [11] und in einigen wenigen Fällen die Bezeichnung Kleinwinkel Konvergente Beugung (Small-angle Convergent Beam Electron Diffraction, SCBED) [9]. NBED zählt wie die konvergente Elektronenbeugung (Convergent Beam Electron Diffraction, CBED) zur Fein- oder Mikrostrahlelektronenbeugung, bei welcher die Beugungsmuster durch einen fokussierten konvergenten Elektronenstrahl erzeugt werden [11, 14]. Durch die Konvergenz des Strahls werden die resultierenden Beugungsmaxima von Punkten zu Scheiben aufgeweitet. Gegenüber CBED ist bei NBED der Konvergenzwinkel des Strahls 2α wesentlich kleiner als die resultierenden Braggwinkel θ des beugenden Kristalls [9]. Folglich besteht das NBED-Muster aus diskreten Beugungsscheiben, die im Vergleich zu CBED-Scheiben im Allgemeinen keine charakteristischen Linien aufweisen [15]. Das NBED-Muster ist jedoch mit einem Punktbeugungsmuster vergleichbar [13].

Bei der kristallographischen Orientierungsbestimmung einzelner Nanokörner ergeben sich bei der Verwendung von NBED im Vergleich zu CBED folgende Vorteile [16]:

- i. Neben der höheren lateralen Auflösung durch einen kleineren Konvergenzwinkel [9, 17] wird die Probe aufgrund der geringeren Intensität des Elektronenstrahls weniger kontaminiert [18].
- ii. NBED ermöglicht die Beugungsanalyse von stark deformierten Proben und Nanokristallen, da NBED-Muster – wie alle Punktbeugungsmuster – auch in Probenbereichen mit hoher Defektdichte generiert werden, während die CBED-Linienmuster verschmieren und verblassen [6, 16, 17, 19, 20].

Im Allgemeinen werden zur Auswertung von Beugungsbildern die korrespondierenden Körner bezüglich des Elektronenstrahls entlang einer kristallographischen Zonenachse orientiert [15, 21]. Die resultierenden Beugungsmuster zeigen eine hohe Symmetrie und sind daher relativ einfach auszuwerten. Prinzipiell können mit Hilfe eines Doppelkipphalters einzelne Nanokörner in Zonenachsen-Orientierungen gekippt werden. Während des Kippens werden jedoch einerseits die Körner durch das Sichtfeld bewegt, andererseits deren Kontrast und deren Konturen in der Abbildung verändert. Für

nanokristalline Materialien ist das Verhältnis der Bewegungstrecke zur Korngröße während des Kippens so groß, dass es nahezu unmöglich bzw. extrem zeitintensiv ist, nanoskalige Körner während des Kippens zu verfolgen. Folglich erfordert eine Beugungsanalyse einzelner Nanokörner die Auswertung von unregelmäßigen NBED-Mustern regellos orientierter Nanokörner. Im Gegensatz zu den symmetrischen Beugungsmustern in Zonenachsen-Orientierung benötigen die unregelmäßigen Muster jedoch eine komplexere Auswertung, welche in der Regel computergestützt erfolgt [22-24].

2.1.1 Methoden zur Auswertung von NBED-Mustern

Aufgrund des geringen Konvergenzwinkels zeigen die Beugungsscheiben des NBED-Musters unter Idealbedingungen eine über die Scheibenfläche konstante Intensität [15]. Zur Auswertung der NBED-Muster müssen daher die Positionen der Beugungsscheiben bestimmt werden. Werden NBED-Muster von Nanokörnern generiert, können aufgrund der geringen durchstrahlten Dicke der Nanokörner Geometrie und Intensitäten der resultierenden NBED-Muster wie bei Punktbeugungsmustern der Feinbereichsbeugung (Selected Area Electron Diffraction, SAED) interpretiert werden [11, 13]. Dies ermöglicht Methoden zur Auswertung von SAED-Mustern [22] auf NBED-Muster zu übertragen und so NBED-Muster von regellos orientierten Nanokörner zu indizieren.

In der Literatur werden zwei verschiedene Methoden zur Auswertung von Punktbeugungsmustern beschrieben [9]: Mit der ersten Methode werden die Positionen der Beugungsmaxima präzise bestimmt und den Maxima so lange passende reziproke Gittervektoren zugeordnet, bis eine konsistente Indizierung gefunden ist [16, 22, 24, 25]. Die andere Methode beruht nicht auf dem Vermessen der Beugungsmuster, sondern auf einem iterativen Vergleichsprozess mit einem Satz von mehreren zehntausend simulierten Beugungsmustern [23, 26]. Diese Vergleichs-Methode erlaubt das Trennen von sich überlagernden Beugungsmustern [27]. Dazu müssen jedoch realistische Beugungsmuster im Voraus simuliert werden. Da das experimentelle Beugungsmuster nicht vermessen, sondern nur verglichen wird, sind die real im Korn vorliegenden Netzebenenabstände nicht zugänglich. Dahingehend bietet diese Methode weniger Entwicklungspotential, um etwa lokal die Gitterkonstanten oder Gitterverzerrungen zu bestimmen. Im Folgenden wird die Literaturübersicht daher auf

Auswertemethoden beschränkt, die auf der Vermessung von Punktbeugungsmustern beruhen.

Die in der Literatur angegebenen Programme zur automatischen Auswertung von Punktbeugungsmustern bestimmen die exakten Positionen der Beugungsmaxima anhand der Intensitätsverteilung des jeweiligen Maximums. Dabei wird entweder an die Intensitätsverteilung ein Gaußprofil angepasst [22, 24] oder deren geometrischer Schwerpunkt berechnet [28, 29]. Diese Methoden stoßen bei der Positionsbestimmung von Beugungsscheiben an ihre Grenzen. Bei den für NBED typischen Konvergenzwinkeln $2\alpha > 1 \text{ mrad}$ wird die Intensitätsverteilung der Beugungsmaxima nicht mehr durch eine Gauß-Verteilung beschrieben [30]. Bei NBED-Mustern entspricht die Position des Beugungsmaximums dem geometrischen Zentrum der Beugungsscheibe. Ferner können in Abhängigkeit vom untersuchten Material und der Probendicke Kikuchi-Linien generiert werden [14, 15], welche die Beugungsscheiben überlagern [30, 31]. Diese verändern die Intensitätsverteilung der Beugungsscheibe und erschweren eine automatische Bestimmung der Scheibenposition. Die verfügbaren Algorithmen können daher nur NBED-Muster von hochdeformierten Materialien analysieren [32], da diese keine Kikuchi-Linien aufzeigen. In der Literatur werden nur einzelne symmetrische NBED-Muster in Zonenachsenorientierung aus-gewertet [20, 33-35].

Es wird auch der Ansatz beschrieben, die Strahlkonvergenz bei der NBED so weit zu reduzieren, dass die resultierenden Beugungsmaxima ein Gaußprofil besitzen [30, 36]. Durch die Beleuchtung mit Parallelstrahlen werden jedoch deutlich weniger Beugungsmaxima angeregt und der Einfluss dynamischer Beugungseffekte wird verstärkt [9]. Dies erfordert zum einen eine komplexere Auswertung der Beugungsmuster, zum anderen führt es zu einer deutlich geringeren Präzision bei der Orientierungsbestimmung [9].

Die in der Literatur angegebenen Algorithmen für die Auswertung von Punktbeugungsmustern können auf NBED-Scheibenmuster übertragen werden, jedoch bedarf es einer modifizierten Bildverarbeitung, die zuverlässig das Zentrum jeder Beugungsscheibe identifiziert.

2.1.2 Algorithmen zur Indizierung und Orientierungsbestimmung von Punktbeugungsmustern anhand der gemessenen Positionen der Beugungsmaxima

Die Grundlagen zur Indizierung von Punktbeugungsmustern willkürlich orientierter Kristalle sind bereits in den Textbüchern von *Edington* und *Williams* erläutert [15, 21]. Das Konzept zur Orientierungsbestimmung beruht auf einer vereinfachten geometrischen Interpretation des Beugungsmusters anhand der Ewald-Konstruktion [37]. Die in der Literatur vorgestellten vollautomatischen Algorithmen adaptieren und erweitern diese Prinzipien [22, 24, 28, 29]. Um höhere Genauigkeiten bei der Orientierungsbestimmung zu erreichen, werden zusätzlich die Intensitäten der Beugungsmaxima ausgewertet [22] oder nicht-lineare Approximationsverfahren angewendet [29].

Die Indizierung und Orientierungsbestimmung von Beugungsbildern erfordert im Allgemeinen drei Schritte [9]: Zuerst werden die Positionen der Beugungsmaxima bestimmt und damit die entsprechenden Beugungsvektoren \mathbf{g} zugeordnet. Die Beugungsvektoren \mathbf{g} sind Vektoren im reziproken Raum und beschreiben die Differenz zwischen den Wellenzahlvektoren des transmittierten Strahls \mathbf{k}_0 und des gebeugten Strahls \mathbf{k} (Abb. 1). Im zweiten Schritt werden die Beugungsvektoren indiziert. Jedem Beugungsvektor \mathbf{g} wird der korrespondierende reziproke Gittervektor $\mathbf{h} = (h, k, l)$ zugeordnet, unter Berücksichtigung der Länge $|\mathbf{g}|$ und der Winkelbeziehungen $\sphericalangle(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2)$ des zugehörigen gemessenen Beugungsvektors \mathbf{g} . So wird jeder beugenden Netzebenenschar das resultierende Beugungsmaximum konsistent zugeordnet. Im dritten Schritt wird die Orientierung bestimmt. Die Normalenrichtung \mathbf{r} ist antiparallel zum Wellenzahlvektor des transmittierten Strahls \mathbf{k}_0 (Abb. 1) und wird aus den indizierten reziproken Gittervektoren \mathbf{h} berechnet. Aus der Normalenrichtung \mathbf{r} und den reziproken Gittervektoren \mathbf{h} wird dann die Orientierungsmatrix \mathbf{M} abgeleitet. Sie beschreibt die kristallographische Orientierung des Kornes zu einem Referenzkoordinatensystem, in der Regel dem Probenkoordinatensystem.

KONSISTENTE INDIZIERUNG DES PUNKTBEUGUNGSMUSTERS

Während des iterativen Indizierungsprozesses werden die Längen und Winkel der gemessenen Beugungsvektoren $|\mathbf{g}|$ und $\sphericalangle(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2)$ mit denen von theoretisch möglichen reziproken Gittervektoren $|\mathbf{h}|$ und $\sphericalangle(\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2)$ verglichen [16]. Liegen Längen und Winkel für den reziproken Gittervektor innerhalb der Fehlergrenzen, wird das

Beugungsmaximum anhand dieser Lösung indiziert. Um Beugungsbilder aller Kristallsysteme zu indizieren, werden Gleichungen für reziproke Gittervektoren \mathbf{h} mit schiefwinkligen Kristallgitter nach [38, 39] verwendet. Die Länge eines reziproken Vektors \mathbf{h} entspricht dem Kehrwert des Abstandes der zugehörigen Netzebenen d und ergibt sich aus deren Skalarprodukt (Gl. 1).

$$|\mathbf{h}| = \frac{1}{d} = \sqrt{\mathbf{h}' \underline{\mathbf{G}}^{-1} \mathbf{h}} \quad (\text{Gl. 1})$$

Die Matrix $\underline{\mathbf{G}}$ beschreibt die Metrik für das trikline Kristallsystem mit den Gitterkonstanten a, b, c und α, β, γ [39] (Gl. 2).

$$\underline{\mathbf{G}} = \begin{pmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ab \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 2})$$

Der von zwei reziproken Gittervektoren \mathbf{h}_1 und \mathbf{h}_2 bzw. von den zugehörigen Netzebenen eingeschlossene Winkel $\sphericalangle(\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2)$ wird nach der Formel (Gl. 3) berechnet.

$$\sphericalangle(\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2) = \arccos\left(\frac{\mathbf{h}_1' \underline{\mathbf{G}}^{-1} \mathbf{h}_2}{|\mathbf{h}_1| \cdot |\mathbf{h}_2|}\right) \quad (\text{Gl. 3})$$

BERECHNUNG DER NORMALENRICHTUNG

Die Normalenrichtung \mathbf{r} ist antiparallel zum einfallenden Wellenzahlvektor \mathbf{k}_0 und wird über die Winkelbeziehungen zu den indizierten Gittervektoren \mathbf{h} berechnet [38] (Gl. 4).

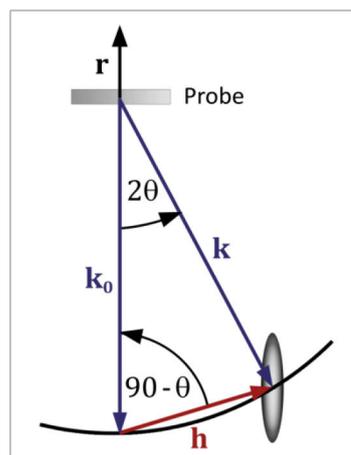


Abb. 1: Geometrische Beziehung der Normalenrichtung \mathbf{r} zum einfallenden Wellenzahlvektor \mathbf{k}_0 und zum reziproken Gittervektor \mathbf{h} der Ewald-Konstruktion.

Der von \mathbf{r} und \mathbf{h} eingeschlossene Winkel ergibt sich aus dem Beugungswinkel θ (Abb. 1) [38] zu:

$$\cos(\angle(\mathbf{h}, \mathbf{r})) = \frac{\mathbf{h}'\mathbf{r}}{\sqrt{\mathbf{h}'\mathbf{G}^{-1}\mathbf{h}}\sqrt{\mathbf{r}'\mathbf{G}\mathbf{r}}} = \frac{\mathbf{h}'\mathbf{r}}{|\mathbf{h}|\ |\mathbf{r}|} \quad (\text{Gl. 4})$$

$$\mathbf{h}'\mathbf{r} = |\mathbf{h}| \cos(90 - \theta) \quad \text{mit } |\mathbf{r}| = 1$$

Unter der Bedingung $|\mathbf{r}| = 1$ wird aus zwei reziproken Gittervektoren \mathbf{h} anhand der Gleichung (Gl. 4) die Normalenrichtung \mathbf{r} berechnet [16]. Die Normalenrichtung wird aus Paaren aller indizierten Beugungsvektoren bestimmt, indem der Mittelwert aller Lösungen gebildet wird.

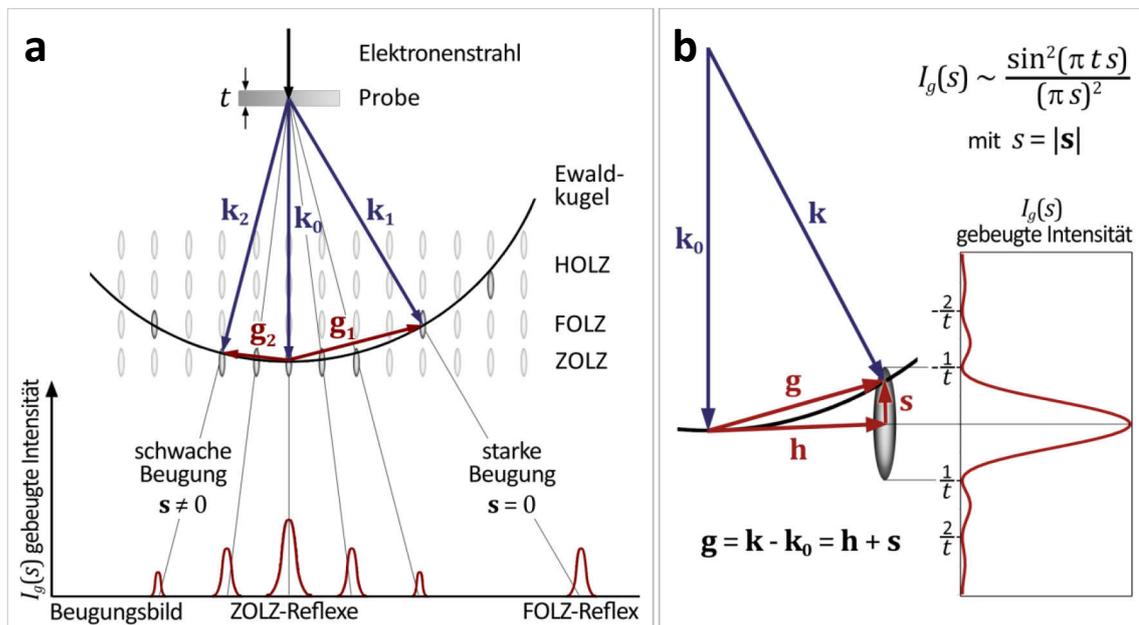


Abb. 2: Ewald-Konstruktion und resultierende Intensitäten der gebeugten Strahlen nach [9]: (a) Schematische Darstellung der Ewald-Kugel im reziproken Raum und deren Relation zum Beugungsbild im realen Raum; (b) Abhängigkeit der Intensität des gebeugten Strahls $I_g(s)$ vom Anregungsfehler s , der die Abweichung von der Bragg-Bedingung quantifiziert.

Infolge der geringen durchstrahlten Dicke t entarten die reziproken Gitterpunkte zu Stäben in Richtung der Probennormalen (Abb. 2) [15, 21]. Daraus resultieren Abweichungen von den exakten Bragg-Bedingungen, sodass ein Beugungsvektor \mathbf{g} und dessen zugehöriger reziproker Gittervektor \mathbf{h} nicht identisch sind (Abb. 2 b). Daher sind Punktbeugungsmuster im Vergleich zu CBED-Mustern wesentlich unempfindlicher gegen eine Verkipfung der Probe [40]. Die Winkelauflösung beschreibt die Genauigkeit der Orientierungsbestimmung und ist demzufolge bei Punktbeugungsmustern geringer als bei CBED-Mustern [9]. Die Abweichung von der Bragg-Bedingung wird durch den Anregungsfehler s wiedergegeben und bestimmt die Intensität des gebeugten Strahls I_g [Abb. 2 und (Gl. 5)] [22, 41].

Bei der intensitätskorrigierten Orientierungsbestimmung [9, 16, 22] werden zur Berechnung der Normalenrichtung \mathbf{r} nur reziproke Gittervektoren \mathbf{h} verwendet, deren zugehörige Beugungsvektoren \mathbf{g} aufgrund der Intensität des zugehörigen Beugungsmaximums einen sehr geringen Anregungsfehler \mathbf{s} besitzen. Dadurch wird eine Winkelauflösung von etwa 1° erreicht, die mit der Winkelauflösung von EBSD vergleichbar ist [7, 9].

Nach der kinematischen Beugungstheorie wird die Intensität eines gebeugten Strahls I_g aus der Wellenlänge des einfallenden Elektronenstrahls λ , dem Strukturfaktor des beugenden Kristallgitters F_{hkl} , dem Einheitszellenvolumen V_c , dem Beugungswinkel θ sowie einem Abweichungsfaktor, der sich aus der Probendicke t und dem Betrag des Anregungsfehlers s ergibt, berechnet [41, 42] (Gl. 5).

$$I_g = \left[\frac{\lambda \cdot |F_{hkl}|}{V_c \cdot \cos \theta} \right]^2 \cdot \frac{\sin^2(\pi \cdot t \cdot s)}{(\pi \cdot s)^2} \quad (\text{Gl. 5})$$

Der erste quadratische Term bewirkt eine stetige Abnahme der Intensität mit steigendem Beugungswinkel θ des gebeugten Strahls. Unter der Annahme, dass die Streuamplitude f_{el} für alle Atompositionen in der Einheitszelle gleich ist, was streng genommen nur in reinen Elementen und ungeordneten Verbindungen zutrifft, kann der Strukturfaktor in einen geometrischen Strukturfaktor F_{hkl}' und die atomare Streuamplitude für Elektronen f_{el} zerlegt werden [9, 16] (Gl. 6).

$$F_{hkl} = f_{el}(\theta) \cdot F_{hkl}' \quad (\text{Gl. 6})$$

Durch Zusammenführen der Gleichungen (Gl. 5) und (Gl. 6) erhält man die normierte Intensität I_n , die unabhängig vom Beugungswinkel θ ist und nur noch vom geometrischen Strukturfaktor F_{hkl}' und dem Abweichungsfaktor bestimmt wird [9, 16] (Gl. 7).

$$I_n = \frac{I_g}{\left[\frac{\lambda \cdot f_{el}(\theta)}{V_c \cdot \cos \theta} \right]^2} = F_{hkl}'^2 \cdot \frac{\sin^2(\pi \cdot t \cdot s)}{(\pi \cdot s)^2} \quad (\text{Gl. 7})$$

Durch diese Normierung werden die Intensitäten unterschiedlicher Beugungswinkel θ vergleichbar. Setzt man weiterhin voraus, dass nur einfache Kristallstrukturen vorliegen, wie primitive, kubisch flächenzentrierte, kubisch raumzentrierte oder hexagonal dichtest gepackte Gitter, so ist der geometrische Strukturfaktor F_{hkl}' entweder 0 oder 1. Damit ist die normierte Intensität des gebeugten Strahls I_n ein

direktes Maß für die Abweichung des jeweiligen Beugungsvektors \mathbf{g} vom zugehörigen reziproken Gittervektor \mathbf{h} . Schließlich werden für die Berechnung von \mathbf{r} die reziproken Gittervektoren \mathbf{h} verwendet, deren Reflexe die höchste normierte Intensität besitzen [16, 22].

Bei Konvergenzwinkeln von wenigen mrad kann die intensitätskorrigierte Orientierungsbestimmung ebenfalls auf NBED-Muster angewendet werden [16]. Zudem reduziert der konvergente Elektronenstrahl dynamische Beugungseffekte und begünstigt eine monoton fallende Intensität des gebeugten Strahls I_g mit zunehmendem Anregungsfehler s .

2.1.3 Klassifizierung der Korngrenzen mittels Elektronenbeugung

Ein Modell zur mathematischen Beschreibung der Korngrenzen [43] wird in den Lehrbüchern von *Randle* und *Forwood* vorgestellt [44-46].

Der Unterschied der kristallographischen Orientierung (Fehlorientierung) benachbarter Körner zueinander definiert die Art der vorliegenden Korngrenze. Die Fehlorientierung der benachbarten Körner wird durch eine Drehachse und einen Drehwinkel beschrieben [43]. Zur vollständigen Beschreibung der Korngrenze ist zusätzlich die Orientierung der Korngrenzfläche nötig, jedoch sind diese Parameter experimentell nur sehr schwer zugänglich [47, 48]. Im Allgemeinen erfolgt die Charakterisierung und Klassifizierung der Korngrenzen lediglich anhand der Fehlorientierung der angrenzenden Körner [44].

Zur Bestimmung der Fehlorientierung wird zuerst die Orientierungsmatrix jedes Kornes anhand des zugehörigen Beugungsbildes ermittelt. Die Orientierungsmatrix beschreibt die Orientierung der Kristallachsen des Kornes zum Referenzkoordinatensystem, welches sich in der Regel auf die Probenachsen bezieht [44]. Die Fehlorientierungsmatrix \mathbf{M}_{12} ergibt sich aus den Orientierungsmatrizen \mathbf{M}_1 und \mathbf{M}_2 der beiden angrenzenden Körner [43].

Die existierenden Methoden zur Bestimmung der Orientierungsmatrix mittels Elektronenbeugung [19, 26, 49, 50] sind auf Scheibenmuster übertragbar. Bisher wurden diese nur vereinzelt auf NBED-Muster angewendet [32], jedoch noch nicht zur Charakterisierung von Korngrenzen in nanokristallinen Materialien.

2.2 Phasenstabilität und Phasenumwandlungen in nanokristallinen Co-Sm-Legierungen

Die intermetallischen Phasen $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ und SmCo_5 wie auch die metastabile Phase SmCo_7 besitzen die höchsten Koerzitivfeldstärken in Kombination einer sehr hohen Remanenz [51, 52]. Diese außergewöhnlichen hartmagnetischen Eigenschaften werden lediglich von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ übertroffen [53]. Im Gegensatz zu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ weisen die Co-Sm-Phasen eine wesentlich höhere Curie-Temperatur und einen geringen Temperaturkoeffizienten der Koerzitivfeldstärke auf [51, 54]. Permanentmagnete auf der Basis von Co-reichen Co-Sm-Legierungen werden wegen ihrer thermischen Stabilität und ihrer Korrosionsresistenz bei Temperaturen bis zu 400°C eingesetzt [55, 56].

Durch die Nanostrukturierung der Co-Sm-Legierungen ist es möglich deren Koerzitivfeldstärke und die Remanenz zu verstärken [57]. Die hohe Dichte an Korngrenzen in nanokristallinem Co-Sm erhöht dessen Koerzitivfeldstärke, da diese die Bewegung der magnetischen Domänenwände behindern [58, 59]. Andererseits erhöhen Austauschwechselwirkungen zwischen benachbarten Nanokörnern die Remanenz [60, 61].

Der große Anteil an inneren Grenzflächen (Korngrenzen) in nanokristallinen Materialien beeinflusst die thermodynamische Stabilität der auftretenden Phasen entscheidend [2, 62-66]. Nanokristalline Co-Sm-Legierungen zeigen daher ein anderes Phasenumwandlungsverhalten als grobkristalline Legierungen gleicher Zusammensetzung [67, 68]. Durch Nanostrukturierung ist es beispielsweise gelungen, einphasiges SmCo_7 ohne stabilisierende Zusätze zu erzeugen [59]. SmCo_7 ist eine metastabile Hochtemperaturphase, die bei extremen Abkühlraten entsteht [69, 70] oder durch Zusätze wie Zr, Ti, Cu, Ga, Mn oder Hf [54, 71-75] stabilisiert wird. Die metastabile Phase SmCo_7 besitzt im Vergleich zu den Gleichgewichtsphasen $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ und SmCo_5 die höchste Curie-Temperatur [54] und gleichzeitig den geringsten Temperaturkoeffizienten der Koerzitivfeldstärke [56, 72]. Legierungen auf der Basis von SmCo_7 besitzen daher großes Potenzial für den Einsatz bei Temperaturen oberhalb 400°C [70, 75].

Für die Entwicklung von nanokristallinen Co-Sm-Permanentmagneten zur Hochtemperaturanwendung ist es notwendig die thermodynamische Stabilität und die Phasenumwandlungsmechanismen in diesem System zu charakterisieren. Dies ermöglicht einerseits die hartmagnetischen Eigenschaften durch gezieltes Einstellen des Gefüges zu optimieren, andererseits die maximale Einsatztemperatur der

Materialien bzw. deren Lebensdauer bei erhöhten Temperaturen abzuschätzen [76]. Bisher sind in der Literatur nur wenige Studien zur thermodynamischen Stabilität und der Phasenumwandlung in nanokristallinen Co-Sm-Legierungen dokumentiert [77]. In diesem Kapitel werden zunächst die kristallographischen Zusammenhänge zwischen den Co-reichen Co-Sm-Phasen aufgezeigt, die charakteristischen Phasenumwandlungsmechanismen beschrieben und der Erkenntnisstand bezüglich des nanokristallinen SmCo_7 dargestellt.

2.2.1 Phasen und deren Kristallstruktur

Die Kristallstrukturen der Co-reichen Co-Sm-Phasen werden alle von der Kristallstruktur der intermetallischen Phase SmCo_5 abgeleitet [53, 78-81] und besitzen daher untereinander eine große Ähnlichkeit [80]. Im Folgenden werden die einzelnen Kristallstrukturen einander gegenübergestellt und kristallographische Orientierungen gezeigt, in denen sich die Kristallstrukturen und damit die Phasen eindeutig unterscheiden lassen. Bei der Betrachtung werden Phasen mit einem höheren Co-Anteil und einem geringeren Co-Anteil als SmCo_5 auseinandergelassen [81].

Nach dem Co-Sm-Gleichgewichtsphasendiagramm besitzt lediglich die intermetallische Phase $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ einen höheren Co-Anteil als SmCo_5 [82-85]. In der Literatur sind zusätzlich die metastabilen Phasen SmCo_7 und SmCo_{12} dokumentiert [79]. In der Tieftemperaturmodifikation bildet $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ eine rhomboedrische Kristallstruktur vom $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Typ (2:17R) [78, 86, 87]. Oberhalb von 1280°C existiert die hexagonale Hochtemperaturmodifikation von $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ mit einer $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -Struktur (2:17H) [83, 86-88]. Die metastabile SmCo_7 -Phase hat eine hexagonale Kristallstruktur nach dem TbCu_7 -Strukturtyp (1:7) [70, 79, 89]. SmCo_{12} bildet eine tetragonale ThMn_{12} -Kristallstruktur (1:12) aus [79, 90]. Da die Strukturtypen für die jeweilige Phase charakteristisch sind, werden im Weiteren ausschließlich die hier eingeführten und in der Literatur gebräuchlichen Kurzbezeichnungen verwendet, um die Phasen zu referenzieren. Die Kristallstrukturen von 2:17R und 2:17H sowie 1:7 und 1:12 werden alle auf die hexagonale CaCu_5 -Struktur von SmCo_5 (1:5) [83, 91] zurückgeführt (Abb. 3): Im Gegensatz zur 1:5-Basisstruktur werden bei 1:7 22%, bei 2:17H und 2:17R 33% bzw. bei 1:12 50% der Sm-Atome innerhalb der basalen Ebenen durch Co-Paare substituiert [79, 92]. Die resultierenden Strukturen unterscheiden sich lediglich in der sequenziellen Anordnung der Co-Paare entlang der *c*-Achse des Kristallgitters. In der oberen Zeile

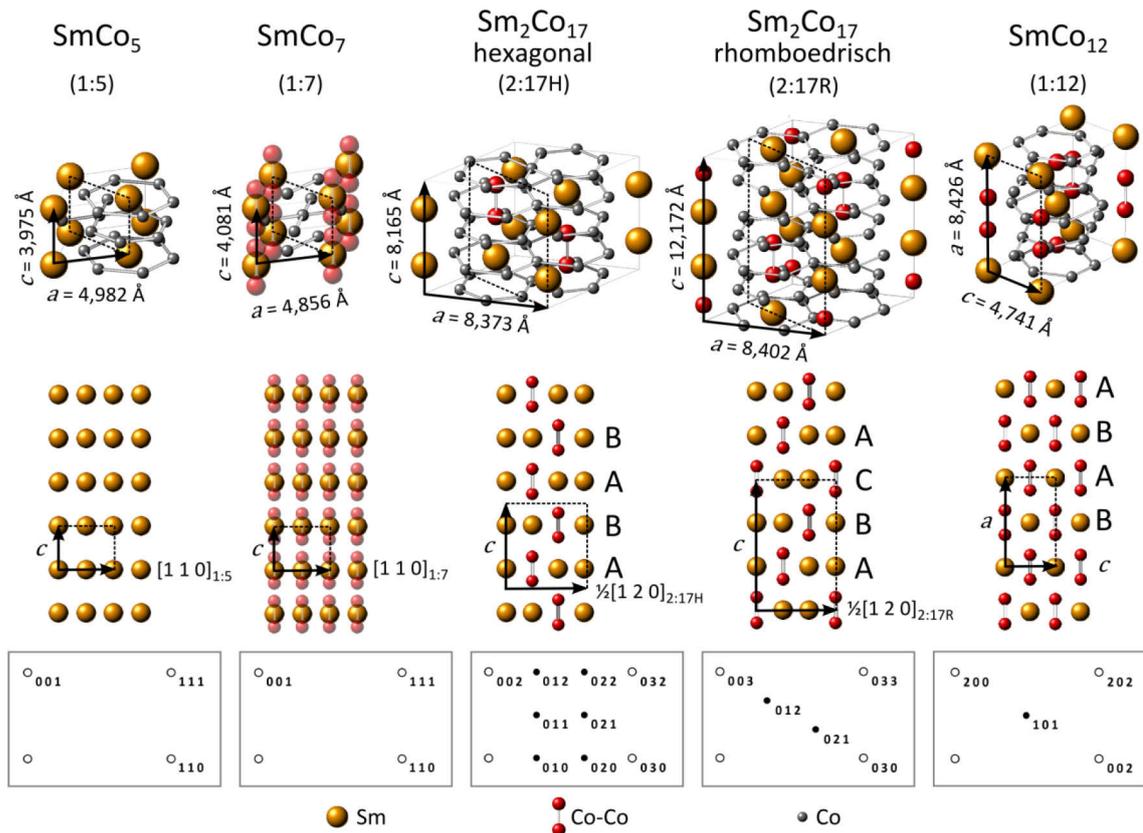


Abb. 3: Kristallstrukturen von SmCo_5 (1:5), SmCo_7 (1:7), hexagonaler und rhomboedrischer Modifikation von $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (2:17H und 2:17R) und SmCo_{12} (1:12) nach [78, 79, 92]: Oben Einheitszellen; mitte Projektion der Kristallstrukturen in $[1\ -1\ 0]_{1:5}$, $[1\ -1\ 0]_{1:7}$ und $[1\ 0\ 0]_{2:17}$ bzw. $[0\ 1\ 0]_{1:12}$ -Orientierung (nur Sm-Atome und Co-Paare); unten korrespondierende Punktbeugungsmuster mit Überstrukturmaxima in schwarz.

von Abb. 3 sind die Einheitszellen der beschriebenen Kristallstrukturen mit von links nach rechts steigendem Co-Anteil dargestellt. Die mit unterbrochenen Linien beschriebenen Rechtecke bezeichnen kristallographisch äquivalente Projektions-ebenen. Die mittlere Zeile zeigt die entsprechenden Projektionen der Kristallstrukturen in $[1\ -1\ 0]_{1:5}$, $[1\ -1\ 0]_{1:7}$ und $[1\ 0\ 0]_{2:17}$ bzw. $[0\ 1\ 0]_{1:12}$ -Orientierung, wobei nur die Säulen der Sm-Atome und der Co-Paare abgebildet sind. In der 2:17H-Struktur sind die Co-Paare in einer AB-Sequenz angeordnet [78]. Substituieren die Co-Paare die Sm-Atome in einer ABC-Sequenz, so liegt die 2:17R-Struktur vor [78]. Im Gegensatz dazu sind in der 1:7-Struktur die Co-Paare regellos auf die Positionen der Sm-Atome verteilt [79], angedeutet durch die Überlagerung von Sm-Atomen und Co-Paaren in Abb. 3. Daher besitzt die 1:7-Struktur auch die gleiche Einheitszellengeometrie und wird über die gleiche Raumgruppe beschrieben wie die 1:5-Struktur. Lediglich die Länge der Kristallachsen ist im Vergleich zur 1:5-Struktur durch Co-Paare leicht verändert. In der unteren Zeile von Abb. 3 sind die den Orientierungen zugehörigen Punktbeugungsmuster schematisch abgebildet. Durch die periodisch angeordneten Co-Paare in den Kristall-

strukturen von 2:17H, 2:17R und 1:12 werden charakteristische Überstrukturmaxima in den Beugungsmustern erzeugt [79] (schwarz in Abb. 3 unten). Aufgrund der statistisch homogenen Verteilung der Co-Paare in der 1:7-Struktur zeigt das korrespondierende Beugungsmuster keine Überstrukturmaxima und entspricht dem der 1:5-Basisstruktur (weiß in Abb. 3 unten). Wegen der großen Ähnlichkeit der Kristallstrukturen ist zum einen eine eindeutige Unterscheidung der Phasen nur in spezifischen Orientierungen möglich, die Überstrukturmaxima aufzeigen. Zum anderen bilden sich bei einer Koexistenz zwischen den Phasen spezifische Orientierungsbeziehungen aus [79, 93]. Die für die 1:5-Struktur angegebenen Orientierungsbeziehungen gelten ebenfalls für die 1:7-Struktur [79].

$$\langle 001 \rangle_{2:17R} \parallel \langle 003 \rangle_{1:5} \text{ mit } \{030\}_{2:17R} \parallel \{110\}_{1:5}$$

$$\langle 002 \rangle_{2:17R} \parallel \langle 003 \rangle_{2:17H} \text{ mit } \{030\}_{2:17R} \parallel \{030\}_{2:17H}$$

$$\langle 100 \rangle_{1:12} \parallel \langle 001 \rangle_{2:17R} \text{ mit } \{002\}_{1:12} \parallel \{030\}_{2:17R}$$

Die Betrachtung der Phasen mit einem geringeren Co-Anteil als SmCo_5 beschränkt sich in der vorliegenden Arbeit auf die intermetallischen Phasen Sm_2Co_7 und $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$. Beide Phasen sind Gleichgewichtsphasen, wobei $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ nur oberhalb 850°C stabil ist [80, 84]. Während Sm_2Co_7 eine hexagonale Hochtemperatur- (2:7H) und eine rhomboedrische Tieftemperaturmodifikation (2:7R) besitzt [94], ist für $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ die rhomboedrische Struktur (5:19R) durch Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction, XRD) bestätigt [85]. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde lokal auch eine hexagonale Modifikation (5:19H) nachgewiesen [95]. In Abb. 4 sind die Kristallstrukturen der hexagonalen und rhomboedrischen Modifikationen von $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ und Sm_2Co_7 in [100]-Orientierung dargestellt. Generell wird die Stöchiometrie der intermetallischen Phasen zwischen SmCo_5 und SmCo_2 durch die Formel $\text{Sm}_{n+2}\text{Co}_{5n+4}$ beschrieben [80]. Die Kristallstrukturen dieser Phasen sind lineare Verwerfungsüberstrukturen der 1:5-Struktur [81]. Diese setzen sich aus kristallographischen Blöcken von jeweils n 1:5-Einheitszellen und einem Strukturelement des kubischen SmCo_2 (1:2) zusammen [96, 97] (Abb. 4). Die Blöcke sind entlang der [001]-Richtung gestapelt und gegeneinander verschoben. Die 1:5-Struktur ist in der linken Spalte von Abb. 4 dargestellt. Deren Einheitszelle ist durch ein weißes Rechteck hervorgehoben. In der rechten Spalte ist die Einheitszelle von 1:2 (Laves-Struktur) in [1 10]-Orientierung abgebildet (Abb. 4). Das zur Konstruktion der Verwerfungsüberstrukturen verwendete

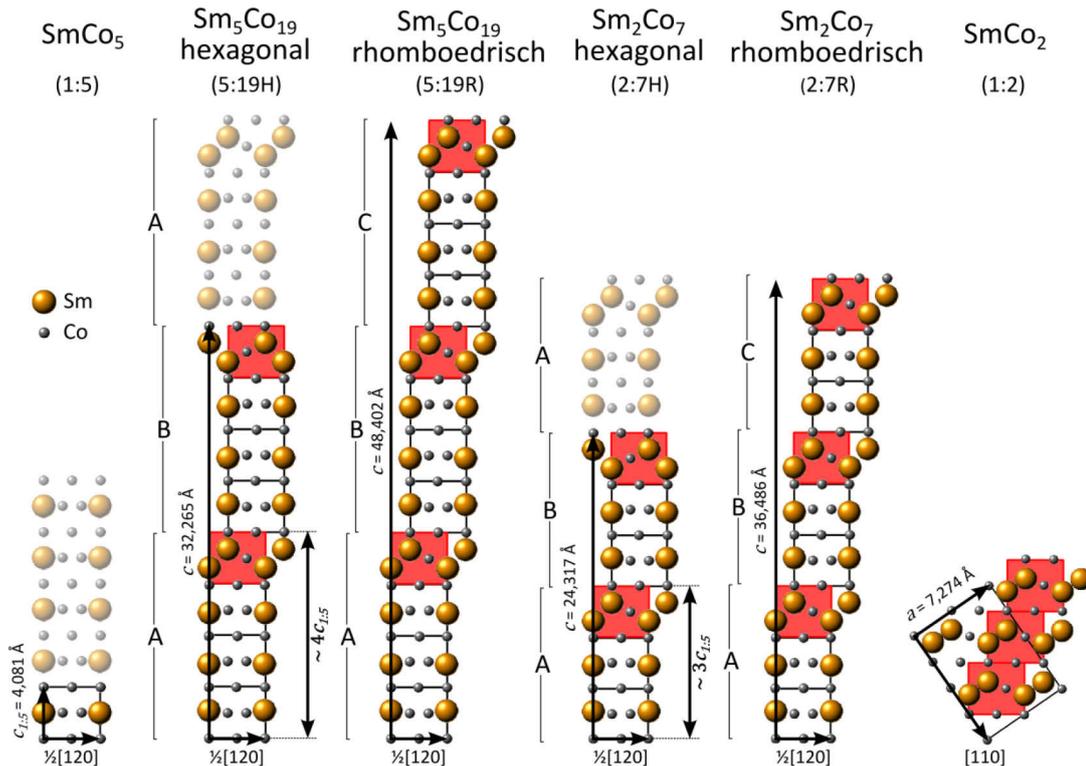


Abb. 4: Konstruktion der Kristallstrukturen von Sm_5Co_{19} und Sm_2Co_7 aus den Gittern der 1:5- und 1:2-Strukturen nach [81, 96, 97]: Projektion der Kristallstrukturen in $[1\ 0\ 0]$ -Orientierung und der 1:2-Struktur in $[1\ -1\ 0]$ -Orientierung. Die Modifikationen von Sm_5Co_{19} und Sm_2Co_7 bestehen aus kristallographischen Blöcken, die sich aus Einheitszellen von 1:5 (weiße Rechtecke) und einem Strukturelement von 1:2 (rote Rechtecke) zusammensetzen. Die Buchstaben A B C verdeutlichen die Stapelsequenz der Blöcke.

Strukturelement von 1:2 ist durch rote Rechtecke gekennzeichnet. Dieses Strukturelement bewirkt eine Verschiebung (Verwerfung) der einzelnen Blöcke um $\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{2}{3}[-110]_{1:5}$. In der in Abb. 4 dargestellten Projektion ist dies durch eine Verschiebung um $\frac{1}{6}$ bzw. $\frac{1}{3}$ entlang $[120]$ sichtbar. Für die 2:7-Phasen bestehen die Blöcke aus einem 1:2-Strukturelement und zwei 1:5-Einheitszellen. Die Ausdehnung der 2:7-Blöcke beträgt damit das Dreifache der c -Achse von 1:5 ($3c_{1:5}$) (Abb. 4). Die Blöcke der 5:19-Phasen setzen sich aus einem 1:2-Strukturelement und drei 1:5-Einheitszellen zusammen und haben somit eine Ausdehnung von $4c_{1:5}$ (Abb. 4). Die Stapelsequenz der Blöcke entlang $[001]$ bestimmt die Symmetrie des Kristallgitters: Bei einer AB-Sequenz liegt ein hexagonales Gitter vor, ein rhomboedrisches Gitter wird durch eine ABC-Sequenz beschrieben. In den Kristallstrukturen der Phasen 2:7H und 5:19H folgen demnach die Blöcke in einer AB-Sequenz aufeinander, während eine ABC-Sequenz bei 2:7R und 5:19R vorliegt [81, 96] (Abb. 4). Die Kristallstrukturen der intermetallischen Phasen 5:19 und 2:7 unterscheiden sich lediglich in der Ausdehnung und der Stapelsequenz der kristallographischen Blöcke [95]. Durch die große Ähnlichkeit der

Kristallstrukturen können die Phasen entlang $[0\ 0\ 1]$ vollständig kohärente Verwachsungsstrukturen ausbilden, in denen die Ausdehnung der Blöcke willkürlich variiert [95, 97]. Ferner sind die Phasen mit XRD kaum auseinanderzuhalten [80]. Aufgrund der komplexen Kristallstrukturen erfolgen die Bildung und die Umwandlungen dieser Phasen sehr langsam [85]: Es wurde z.B. beobachtet, dass 2:7H und 2:7R in einem weiten Temperaturbereich koexistieren [80]. Im Gusszustand besitzen die Legierungen eine hohe Stapelfehlerdichte und auch Verwachsungsstrukturen zwischen den Phasen 5:19 und 2:7 [95, 97].

2.2.2 Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlungen in SmCo_7

Nach dem Co-Sm-Gleichgewichtsphasendiagramm liegen bei der Zusammensetzung der 1:7-Phase die intermetallischen Phasen 2:17R und 1:5 vor [82, 83]. Der Phasenübergang von der metastabilen ungeordneten 1:7-Struktur in die geordnete 2:17R-Struktur ist eine Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung [69, 88, 98, 99]. Die Begriffe Unordnung und Ordnung beziehen sich auf die Positionen der Co-Paare in der 1:5-Basisstruktur, da bei dieser Phasenumwandlung die statistisch verteilten Co-Paare periodisch angeordnet werden.

Bei den Untersuchungen zur Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlung in SmCo_7 wurde bisher die metastabile 1:7-Phase durch Schmelzschleudern hergestellt [69, 76, 88, 100, 101]. Die sich in Glühexperimenten zwischen 800 und 1100°C vollziehende Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung wurde mittels XRD [69, 100], *in-situ* Synchrotron-XRD [76, 88] oder TEM [100, 101] charakterisiert. Durch eine Wärmebehandlung oberhalb 800°C zerfällt 1:7 in die intermetallischen Phasen 1:5 und 2:17R [83, 93, 100-102]. Mittels *in-situ* XRD wurde ein scharfer Sprung im Verlauf der Gitterkonstanten über der Temperatur bei 820°C nachgewiesen. Dieser deutet auf eine diskontinuierliche Umwandlung 1. Ordnung mit einem Keimbildungs-Wachstums-Mechanismus hin [76, 88]. Die Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlung zur 2:17R-Struktur führt zur Ausbildung von Antiphasendomänen [98, 99, 103, 104]. Diese Antiphasendomänen wurden mittels TEM nachgewiesen [93, 100]. Die *In-situ* XRD Untersuchungen zeigen auch, dass während der Wärmebehandlung die 2:17H- und die 2:17R-Struktur gleichzeitig gebildet werden und koexistieren [76, 88]. Erste Überstruktureflexe der Ordnungsphasen werden um 860°C beobachtet. Bei 1100°C ist die 1:7-Struktur komplett in die 2:17H- und 2:17R-Strukturen umgewandelt.

2.2.3 Phasenstabilität in nanokristallinem SmCo₇

Durch Hochenergie-Kugelmahlen und anschließendes Spark Plasma Sintern (SPS) wird amorphes Pulver mit der stöchiometrischen Zusammensetzung Sm:Co = 1:7 zur vollständig nanokristallinen Legierung SmCo₇ verdichtet. In dieser Legierung liegt laut XRD ausschließlich die metastabile Hochtemperaturphase 1:7 vor [59].

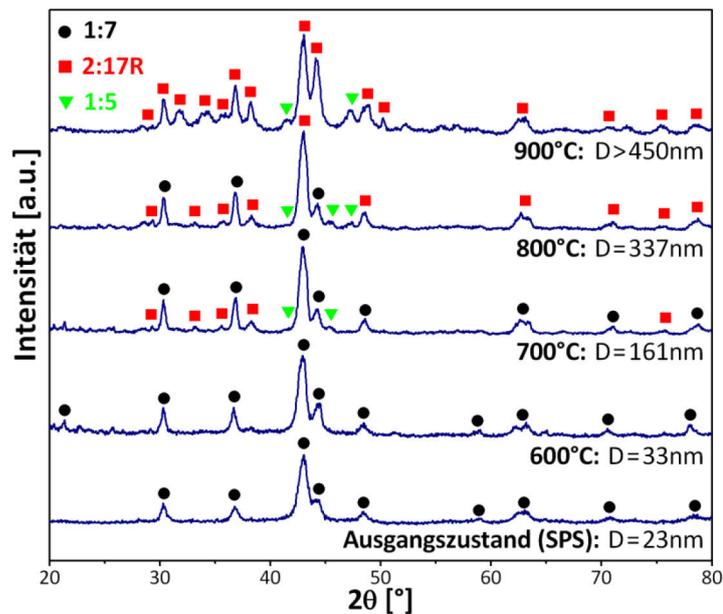


Abb. 5: Phasen in nanokristallinem SmCo₇ laut XRD [105], im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung bei verschiedenen Glüh Temperaturen: Röntgendiffraktogramme mit zugehöriger Glüh Temperatur und mittlerer Korngröße *D*.

Untersuchungen zur thermischen Stabilität sowie der magnetischen Eigenschaften der nanokristallinen Legierung SmCo₇ zeigen, dass die 1:7-Phase bis 600°C stabil ist und keine signifikante Abnahme von Koerzitivfeldstärke und Remanenz gegenüber dem Ausgangszustand zeigt [105]. Nach XRD-Untersuchungen setzt bei 700°C die Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlung ein, bei der sich die 1:7-Phase in die Gleichgewichtsphasen 2:17R und 1:5 zersetzt (Abb. 5). Deutliche Überstruktureflecke der 2:17R-Struktur im Röntgendiffraktogramm (Abb. 5) sowie TEM-Bilder der 2:17R-Antiphasendomänen und der 1:5-Ausscheidungen belegen die Phasenumwandlung eindeutig [105]. Der Rückgang der hartmagnetischen Eigenschaften ab 700°C wird auf die sich vollziehende Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlung und eine deutliche Kornvergrößerung zurückgeführt [105].

Die Veränderung der Phasenstabilitäten durch die Nanostrukturierung von SmCo₇ und die damit verbundene Stabilisierung der metastabilen 1:7-Phase wurden über thermodynamische Berechnungen abgeschätzt [66, 106, 107]. Das verwendete

thermodynamische Modell berechnet die freie Enthalpie der in den nanokristallinen Legierungen vorliegenden Phasen in Abhängigkeit von Korngröße und Temperatur [67, 108]. Die Veränderung der freien Enthalpie durch den hohen Volumenanteil der Korngrenzen wird über das Konzept des Exzess-Volumens beschrieben [62-65, 108]. Anhand der thermodynamischen Berechnungen wird für ein nanokristallines System mit einer vorgegebenen Zusammensetzung die kritische Korngröße abgeschätzt, bis zu welcher die freie Enthalpie einer bestimmten Phase niedriger ist als die der Gleichgewichtsphasen [109]. Oberhalb dieser kritischen Korngröße setzt die Umwandlung in die Gleichgewichtsphasen ein. Für ein nanokristallines Material mit der stöchiometrischen Zusammensetzung SmCo_7 liegt die kritische Korngröße für die 1:7-Phase bei Raumtemperatur bei etwa 50nm [106]. Diese Abschätzung ist im Einklang mit Analysen der vorliegenden Phasen und der Korngröße in nanokristallinem SmCo_7 nach Wärmebehandlung bei verschiedenen Glühtemperaturen (Abb. 5) [105]. Die bisherigen Untersuchungen beschränken sich auf die Korrelation der mittels XRD identifizierten Phasen und des durch TEM bestimmten mittleren Korndurchmessers [105, 106]. Eine direkte Bestimmung der in einzelnen Körnern vorliegenden Phasen in Abhängigkeit von deren Größe wurde jedoch noch nicht durchgeführt. Auch wurden die Mechanismen der Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung in nanokristallinen SmCo_7 , die zur Ausbildung von Antiphasendomänen führen, bisher nicht detailliert analysiert.

2.2.4 Grenzen von XRD bei der Phasenidentifikation in nanokristallinen Co-Sm-Legierungen

Die Phasenidentifikation in den nanokristallinen Co-Sm-Legierungen erfolgte bisher hauptsächlich über Röntgenpulverdiffraktometrie. Diese Standard-XRD-Methode bietet jedoch für die bei der Analyse von nanokristallinen Materialien auftretende Reflexverbreiterung [41] ein unzureichendes Signal-Rausch-Verhältnis [76, 110]. Daher sind Phasen mit einem Volumenanteil unterhalb von 5% nur schwer nachzuweisen [76]. Phasen, die in einem kohärenten Volumen mit einem Durchmesser unterhalb von 2nm vorliegen, sind im Allgemeinen mit XRD nicht nachweisbar [111, 112], auch wenn deren integraler Volumenanteil größer als 5% ist. Folglich können gerade die frühen Stadien von Phasenumwandlungen mit XRD nicht aufgelöst werden [76].

Da alle Co-reichen Co-Sm-Phasen von der 1:5-Struktur abgeleitet werden [79, 81], besitzen sie sehr ähnliche Kristallstrukturen, deren Hauptreflexlagen im Röntgen-

diffraktogramm nahezu identisch sind [80]. Eine eindeutige Unterscheidung ist anhand von spezifischen Überstrukturreflexen möglich, die jedoch nur geringe Intensitäten besitzen [76]. Durch das nanoskalige Gefüge und die damit verbundene Reflexverbreiterung sind die Überstrukturreflexe kaum zu detektieren. Dies erschwert eine eindeutige Phasenidentifikation über XRD zusätzlich – besonders in mehrphasigen Legierungen.

Aufgrund der unterschiedlichen atomaren Streuamplituden für Elektronen und Röntgenphotonen [113], ist bei der Elektronenbeugung die Intensität der Beugungsmaxima etwa um den Faktor 10^4 größer als bei XRD [110]. Neben dem daraus resultierenden größeren Signal-Rausch-Verhältnis haben vergleichende Untersuchungen an Nanokristallen gezeigt, dass im Gegensatz zu XRD mit SAED im TEM auch noch Beugungsmaxima von Nanokristallen mit einem Durchmesser unterhalb von 2 nm abgebildet werden [112]. Darüber hinaus ist im TEM mit NBED sogar eine kristallographische Analyse einzelner Nanokörner möglich. Durch die höhere Sensitivität und laterale Auflösung erlaubt die Elektronenbeugung im TEM eine effektivere Phasenidentifikation in Nanomaterialien als die Standard-XRD-Methoden. Gleichzeitig ermöglicht ein TEM die Abbildung des Gefüges und mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) sogar eine direkte Abbildung der Translationssymmetrie des Kristallgitters [15].

2.3 Zielstellung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, durch die kristallographische Analyse einzelner Nanokörner mittels NBED eine detailliertere Charakterisierung des Gefüges nanokristalliner Materialien zu ermöglichen, um ein tiefgreifendes Verständnis von deren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und deren Phasenumwandlungsverhalten zu erlangen.

Der erste inhaltliche Schwerpunkt ist daher die Entwicklung einer Methode zur Auswertung von NBED-Mustern. Die Methode soll auf der direkten Vermessung der Muster beruhen, um die Gitterkonstanten in den einzelnen Nanokörnern zu bestimmen. Da das Ausrichten einzelner Nanokörner in definierte kristallographische (Zonen-)Achsen einen relativ hohen zeitlichen Aufwand erfordert, ist es notwendig, dass die Methode auch unregelmäßige NBED-Muster von regellos orientierten

Nanokörnern zuverlässig ausgewertet. Es werden daher in der Literatur dokumentierte Verfahren zur Auswertung von unregelmäßigen SAED-Punktbeugungsmustern adaptiert und erweitert. Da diese Verfahren jedoch nicht in der Lage sind, die Positionen der Beugungsscheiben im NBED-Muster genau und zuverlässig zu bestimmen, muss ein Algorithmus zur automatischen Vermessung der NBED-Muster entwickelt werden. Die hohe Defektdichte und die Gegenwart von inneren Spannungen in nanokristallinen Materialien führen zu Verzerrungen der NBED-Muster. Durch die Implementierung eines linearen Approximationsverfahrens soll der Einfluss von Gitterverzerrungen auf die Orientierungsbestimmung reduziert werden, um auch NBED-Muster von verzerrten Gittern eindeutig analysieren zu können. Mit dem neuartigen Verfahren zur Auswertung von NBED-Mustern soll erstmals eine Korn-grenzencharakterisierung in einem nanokristallinen Material durchgeführt werden. Gleichzeitig sollen die Genauigkeit der Orientierungsbestimmung und die laterale Auflösung von NBED ermittelt werden.

Des Weiteren sollen in nanokristallinen Co-Sm-Legierungen anhand der kristallographischen Analyse einzelner Nanokörner durch NBED und HRTEM die vorliegenden Phasen eindeutig identifiziert werden. Aufgrund der sehr ähnlichen Kristallstrukturen der intermetallischen Phasen im Co-Sm-System resultieren Unsicherheiten bei der Interpretation vorangegangener XRD-Untersuchungen. Es soll ein Überblick über die in den nanokristallinen Co-Sm-Legierungen auftretenden Phasen gegeben werden, um ein genaueres Bild über die Phasenstabilitäten abzuleiten. Der Schwerpunkt liegt auf der Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung von der metastabilen Phase SmCo_7 (1:7) in die Gleichgewichtsphase $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (2:17R), die bisher in den nanokristallinen Co-Sm-Legierungen nicht detailliert untersucht wurde. Dabei sollen die mit XRD nicht zugänglichen frühen Stadien der Umwandlung, die zur Ausbildung von Domänen der 2:17R-Ordnungsphase führen, ausführlich charakterisiert werden. Nach thermodynamischen Berechnungen setzt die Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung erst oberhalb einer kritischen Korngröße ein. Es sollen daher die in einzelnen Nanokörnern vorliegenden Phasen und deren Anteile in Abhängigkeit von der Korngröße ermittelt werden. Zu diesem Zweck soll ein Algorithmus entwickelt werden, der die einzelnen Phasen bzw. Domänen in HRTEM-Bildern kontrastiert und quantifiziert. Durch die Untersuchungen soll der Mechanismus der Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung in den nanokristallinen Legierungen der Zusammensetzung Sm:Co = 1:7 aufgeklärt werden.

3 Materialien und Methoden

3.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

3.1.1 Bereitgestellte Proben und Probenpräparation

Die Nanostrukturierung der Cu- und Co-Sm-Proben erfolgte durch eine Kombination von Hochenergie-Kugelmahlen und anschließendem SPS bei einem Projektpartner an der *Beijing University of Technology*. Ferner waren Proben der nanokristallinen Legierung SmCo₇ bei 600°C für 30 min, 24 h und 72 h gegläht sowie bei 700°C für 30 min gehalten worden (Tabelle 1). Die in der Probenbezeichnung angeführten Zahlen geben das angestrebte atomare Co:Sm-Verhältnis in der Legierung wieder. Detaillierte Angaben zu den Herstellungsbedingungen der zur Verfügung gestellten nanokristallinen Materialien sind in [57, 59, 108, 114, 115] aufgeführt. Die nanokristallinen Proben wurden als dünne Folien oder schon als fertige TEM-Proben bereitgestellt.

Tabelle 1: Überblick der bereitgestellten nanokristallinen Co-Sm-Legierungen, die Zahlen in der Bezeichnung geben das atomare Co:Sm Verhältnis an.

Probenbezeichnung	Zusammensetzung laut EDX [at%]		Sinter-temperatur [°C]	Glüh-temperatur [°C]	Haltezeit [h]	mittl. Korn-durchmesser laut XRD	
	Co	Sm				[nm]	Quelle
SmCo _{8,5}	89,8	10,2	700	---	---	15	[115]
SmCo ₅	82,8	17,2	550	---	---	22	[108]
SmCo _{3,8}	80	20	650	---	---	16	[57]
SmCo ₇	88,2	11,8	700	---	---	23	[59]
SmCo ₇ -600-0.5	86	14	700	600	0,5	35	[105]
SmCo ₇ -600-24	87,8	12,2	700	600	24	46	[116]
SmCo ₇ -600-72	86,7	13,3	700	600	72	51	[116]
SmCo ₇ -700-0.5	86	14	700	700	0,5	161	[105]

Die dünnen Folien wurden bis auf eine Dicke von 50 µm poliert. Anschließend wurden diese mit 2-Komponenten-Epoxidharzkleber (UHU) auf einem 3 mm Ti-Trägerring (Plano) befestigt. Die verwendeten Trägerringe haben eine Dicke von 50 µm und einen Lochdurchmesser von 1 mm. Der abschließende Präparationsschritt wurde mit der Ionenstrahlätzanlage RES 101 (Leica) durchgeführt. Die Proben wurden bei rotierendem Probenhalter beidseitig bei Beschleunigungsspannungen von 4 bis 6 kV und unter einem Winkel von jeweils 4 bis 8° zur Probenoberfläche mit Ar-Ionen

beschossen. Durch die optische Durchlichtabschaltung wurde der Ätzprozess nach der Ausbildung eines kleinen Loches beendet. Am dünnen Rand des Probenlochs, der für Elektronen transparent ist, erfolgten die TEM-Untersuchungen.

3.1.2 Angewandte Techniken der TEM

Alle TEM Untersuchungen wurden an einem JEM 3010 HT TEM/STEM (JEOL) durchgeführt, das mit einer LaB₆-Kathode, einem hochauflösenden Objektiv-Polschuh und einer 1k x 1k Multi-Scan-CCD-Kamera (Gatan) ausgestattet ist. Die nanokristallinen Materialien wurden mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM), Feinbereichsbeugung (SAED) und Nanostrahlbeugung (NBED) bei einer Beschleunigungsspannung von 300kV charakterisiert. Ergänzend wurde die elementare Zusammensetzung der Materialien mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) überprüft.

HRTEM

Die HRTEM-Bilder wurden bei Vergrößerungen von 300k, 400k und 500k aufgenommen. Anschließend wurden die HRTEM-Bilder mittels Fourier-Analyse ausgewertet und durch Fourier-Filteroperationen kontrastiert. Für eine hohe Genauigkeit und hohe Selektivität der Filtermasken bedarf es einerseits einer hohen Auflösung des Fourier-transformierten Bildes (Diffraktogramms) und damit einer geringeren Vergrößerung des zugehörigen HRTEM-Bildes. Geringere Vergrößerungen erlauben ferner ein weiteres Sichtfeld und damit eine vollständige Abbildung der Nanokörner. Andererseits wird durch eine höhere Vergrößerung ein dichteres Sampling der Gitterstreifen durch die CCD-Kamera erreicht. Damit die Raumfrequenzen der Gitterstreifen korrekt wiedergegeben werden, dürfen diese die von Pixelgröße und Vergrößerung abhängige Nyquist-Frequenz nicht überschreiten [117]. Im gewählten Vergrößerungsbereich entspricht die maximal auflösbare Raumfrequenz des Mikroskops (Informationslimit = 1,7 Å) etwa der halben Nyquist-Frequenz. Diese Vergrößerungen erlauben damit bei angemessenem Sichtfeld und angemessener Auflösung des Diffraktogramms ein zuverlässiges Sampling der Gitterstreifen.

SAED

Die Feinbereichsbeugung wurde bei den nanokristallinen Proben angewendet, um ringförmige Beugungsbilder zu erzeugen, die dann eine kristallographische Phasen-

analyse erlauben. Um aus den Ringdurchmessern den korrespondierenden Netzebenenabstand bestimmen zu können, wurden die Kalibrierfaktoren für SAED-Muster nach [118] bestimmt. Als Beugungsstandard wurde polykristallines TiCl (Plano) verwendet. Die Kalibrierfaktoren wurden für die Kameralängen von 20 bis 80 cm ermittelt.

NBED

Die NBED-Muster wurden mit einer Kameralänge von 20 cm aufgenommen, um einen möglichst großen Bereich des Beugungsmusters abzubilden. Dies hat im Wesentlichen zwei Gründe:

- i. Es werden nicht nur Maxima der 0. Laue-Zone (ZOLZ), sondern häufiger auch Maxima der ersten oder höherer Laue-Zonen (FOLZ und HOLZ) abgebildet [16] (siehe auch Abb. 2a). Die Berücksichtigung der FOLZ- und ZOLZ-Maxima garantiert ein eindeutiges Indizieren des Beugungsbildes [9, 119].
- ii. Achsenferne Maxima zeigen eine deutlich höhere Orientierungsabhängigkeit als achsennahe Maxima. Durch das Einbeziehen achsenferner Maxima wird eine höhere Genauigkeit bei der Berechnung der Normalen \mathbf{r} antiparallel zum Elektronenstrahl erreicht.

Im NBED-Modus wurde mit einer Spot Size (~Strahldurchmesser) von 5 nm und 10 nm gearbeitet. Unter Verwendung der 10 μm -Kondensorblende und einem Alpha Selector von 1 wurde ein Konvergenzwinkel 2α von 1,2 bis 1,5 mrad eingestellt. Der Konvergenzwinkel wurde so angepasst, dass sich benachbarte Beugungsscheiben der untersuchten Kristallstrukturen nicht überlappen. Der Konvergenzwinkel und die Kalibrierfaktoren wurden mit einem $\langle 100 \rangle$ Si-Einkristall nach [15] und [30] bestimmt. Für die Aufnahme der Beugungsbilder wurde jeweils die Belichtungszeit angepasst, um eine Überbelichtung von Beugungsmaxima zu vermeiden. Werden die Maxima im Beugungsbild durch gesättigte Pixel wiedergegeben, wird die intensitätskorrigierte Auswahl der Beugungsmaxima für die Orientierungsbestimmung verfälscht.

3.1.3 Bildverarbeitung und Simulation von Beugungsbildern

Die Bildauswertung und die Bildaufbereitung wurden mit der Software DigitalMicrograph v 3.9.0 (Gatan) durchgeführt, deren Funktionsumfang durch Erweiterungsmodule und Skripte ergänzt wurde.

Zur Verstärkung des Signal-Rausch-Verhältnisses der Gitterstreifung in HRTEM-Bildern

wurden Wiener- oder Differenzfilter des Moduls HREM-Filters v 1.0 (HREM Research) verwendet. Um Fourier-Transformationen an Ausschnitten beliebiger Größe in HRTEM-Bildern durchzuführen, wurden die Image Processing Utilities v 1.0 (HREM Research) genutzt [120]. Die Anwendung von Skripten auf der Basis der Algorithmen de Ruijters [121] und Hýtch [122] erlaubte die Bestimmung von Netzebenenabständen und die Visualisierung der Gitterverzerrung aus HRTEM-Aufnahmen. Das Plug-In DiffTools v 3.1 [118] wurde verwendet, um Beugungsbilder zu kalibrieren und deren Zentren festzulegen. Als Zentrum eines Beugungsbildes wird die Position des transmittierten Strahls (000) bezeichnet, die den Fußpunkt aller Beugungsvektoren festlegt. Mit dem Modul PASAD-tools v 1.0 [110] wurden azimuthal integrierte Intensitätsprofile aus ringförmigen SAD-Mustern extrahiert und deren Untergrund abgezogen.

Die Auswertung dieser Intensitätsprofile zur Phasenidentifikation wurde mit den Programmen Match! v 1.3 (Crystal Impact) und PowderCell v 2.4 (W. Kraus und G. Nolze) durchgeführt. Mit dem Programm Electron Diffraction Pattern Simulation for Windows v 6.8 (J.P. Morniroli) wurden Beugungsbilder zu Vergleichszwecken simuliert.

3.2 Phasenidentifikation in Co-reichen Co-Sm-Legierungen

Die Identifikation der in den Materialien vorliegenden Phasen erfolgte durch Elektronenbeugung in Kombination mit EDX-Analysen. Die Kristallstruktur der dominanten Phase wurde über die SAED-Ringmuster bestimmt. NBED zusammen mit HRTEM wurde verwendet, um die Kristallstruktur von Zweitphasen mit geringem Volumenanteil zu identifizieren. Die Gitterkonstanten der dominanten Phasen wurden aus jeweils fünf SAED-Ringmustern (Kameralänge 80 cm) von unterschiedlichen Probenbereichen bestimmt. Dazu wurden die Gitterkonstanten über den Verfeinerungsalgorithmus des Programms PowderCell an die azimuthal integrierten SAED-Intensitätsprofile angepasst. Zeigten die Intensitätsprofile auch Maxima von Zweitphasen, wurden diese Maxima von der Verfeinerung ausgeschlossen. Die so ermittelten Gitterkonstanten haben aufgrund von Abweichungen in der Kalibrierung nach [123] einen Fehler von 2%. Um die Zweitphasen eindeutig zu identifizieren, wurden die entsprechenden Nanokörner in $[1\ 0\ 0]_{1..7}$ - bzw. $[1\ -1\ 0]_{1..7}$ -Orientierung mittels NBED und HRTEM kristallographisch analysiert.

3.3 Untersuchung der Phasenumwandlungsmechanismen in SmCo₇

Da sich die in der Probe SmCo₇ vorliegenden Phasen lediglich anhand ihrer kristallographischen Überstruktur unterscheiden, sind diese nur in spezifischen kristallographischen Orientierungen zu kontrastieren. Insgesamt 17 Nanokörner wurden jeweils in der Orientierung [1-10]_{1:7} mittels HRTEM und NBED untersucht (Abb. 3). Diese Orientierung erlaubt eine eindeutige Unterscheidung der Überstrukturmaxima der verschiedenen Phasen bzw. Domänen und somit deren Kontrastierung mittels Fourier-Rekonstruktion der HRTEM-Bilder [124-126]. Pro Korn wurden je nach Größe zehn bis zwanzig HRTEM-Bilder aufgenommen. Das Signal-Rausch-Verhältnis der HRTEM-Bilder wurde durch einen radialen Differenzfilter verstärkt [120].

3.4 Algorithmus zur Kontrastierung und Bestimmung der Phasenanteile über Fourier-Rekonstruktion

In einem HRTEM-Bild werden kristallographisch homogene Bereiche durch einheitliche Gitterstreifen abgebildet (Abb. 7 a). Die Gitterstreifen sind sinusförmige Wellen mit einer bestimmten Amplitude $A_g(\mathbf{r})$ und einer geometrischen Phase $P_g(\mathbf{r})$. Orientierung und Wellenlänge der Gitterstreifen werden durch den reziproken Gittervektor \mathbf{g} der korrespondierenden Netzebenen festgelegt. Die Intensitätsverteilung $I(\mathbf{r})$ eines HRTEM-Bildes mit Gitterstreifen wird daher als Fourier-Summe beschrieben (Gl. 8).

$$I(\mathbf{r}) = \sum_g A_g(\mathbf{r}) \exp\{i P_g(\mathbf{r})\} \exp\{i 2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}\} \quad (\text{Gl. 8})$$

Durch Fourier-Filter werden im HRTEM-Bild ausgewählte Gitterstreifen hervorgehoben. Dazu wird die korrespondierende Fourier-Komponente \mathbf{g} im zugehörigen Diffraktogramm $I(\mathbf{k})$ maskiert [127]. Die Intensität der Gitterstreifen wird durch die Amplitude A_g der zugehörigen Fourier-Komponente \mathbf{g} wiedergegeben. [124, 128] Wird die Amplitude A_g isoliert dargestellt, gibt das Amplitudenbild $A_g(\mathbf{r})$ die Einhüllende der Intensitätsverteilung der Gitterstreifen wieder. Dadurch werden kristallographisch homogene Bereiche wie in einem Dunkelfeldbild hervorgehoben [126]. Die gezielte Isolierung und Darstellung der Amplitude $A_g(\mathbf{r})$ oder der Phase $P_g(\mathbf{r})$ einer Fourier-Komponente \mathbf{g} wird als Fourier-Rekonstruktion bezeichnet. Die im nanokristallinen SmCo₇ vorliegenden Phasen bzw. Domänen werden anhand von Fourier-

Rekonstruktionen durch das Amplitudenbild der jeweiligen spezifischen Überstrukturmaxima \mathbf{g} kontrastiert (Abb. 6). Dabei werden die Amplitudenbilder $A_{\mathbf{g}}(\mathbf{r})$ akkumuliert, die von äquivalenten \mathbf{g} der gleichen Überstruktur stammen. Für die Akkumulation werden alle im Diffraktogramm sichtbaren Überstrukturmaxima herangezogen.

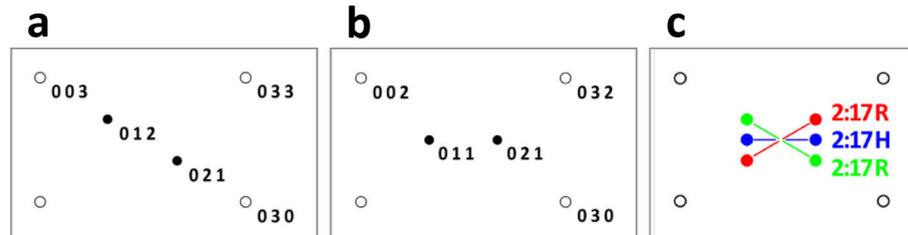


Abb. 6: Beugungsmaxima der Überstrukturen (schwarz) und der 1:5-Basisstruktur (weiß) in [100]-Orientierung: (a) 2:17R; (b) 2:17H; (c) Farbschlüssel der korrespondierenden Überstrukturmaxima \mathbf{g} für die akkumulierten Amplitudenbilder.

Nach Abb. 6 sind drei Überstrukturkonfigurationen möglich: Zwei spiegelsymmetrische Domänenausrichtungen (rot und grün) der rhomboedrischen Tieftemperaturmodifikation 2:17R und die hexagonale 2:17H-Struktur (blau) der Hochtemperaturmodifikation. Die drei resultierenden Amplitudenbilder werden nach dem Farbschlüssel in Abb. 6 c) zu einem RGB-Bild zusammengesetzt (Abb. 7 c).

Die Beugungsmaxima der Überstruktur \mathbf{g} werden im Diffraktogramm $I(\mathbf{k})$ über eine gaußförmige Maske $M(\mathbf{k})$ ausgewählt (Gl. 9).

$$M(\mathbf{k}) = e^{-\left(\frac{\mathbf{k}}{\sigma}\right)^2} \quad (\text{Gl. 9})$$

Gaußförmige Filter glätten das resultierende Amplitudenbild und unterdrücken Welleneffekte, die bei harten Filtern auftreten [128]. Der Radius der Filtermaske σ bestimmt einerseits die Selektivität im Diffraktogramm, andererseits limitiert er die Auflösung im Amplitudenbild [128]. Das damit verbundene Glätten im realen Raum reduziert das Signalrauschen im Amplitudenbild. Da benachbarte Überstrukturmaxima einen Abstand von $0,42 \text{ nm}^{-1}$ besitzen, wurde der Maskenradius σ auf $0,3 \text{ nm}^{-1}$ festgelegt. Somit wird die Intensität möglicher angrenzender Überstrukturmaxima um den Faktor $1/e^2$ reduziert, so dass keine Artefakte durch die jeweils anderen Überstrukturkonfigurationen im Amplitudenbild erzeugt werden. Durch den Maskenradius von $\sigma = 0,3 \text{ nm}^{-1}$ werden die Signale im resultierenden Amplitudenbild über einen Bereich von 3 nm geglättet. Dies entspricht, ausgehend von den niedrig indizierten Überstrukturmaxima, einer Ausdehnung von 5 bis 7 Netzebenen. Das Glätten beeinflusst

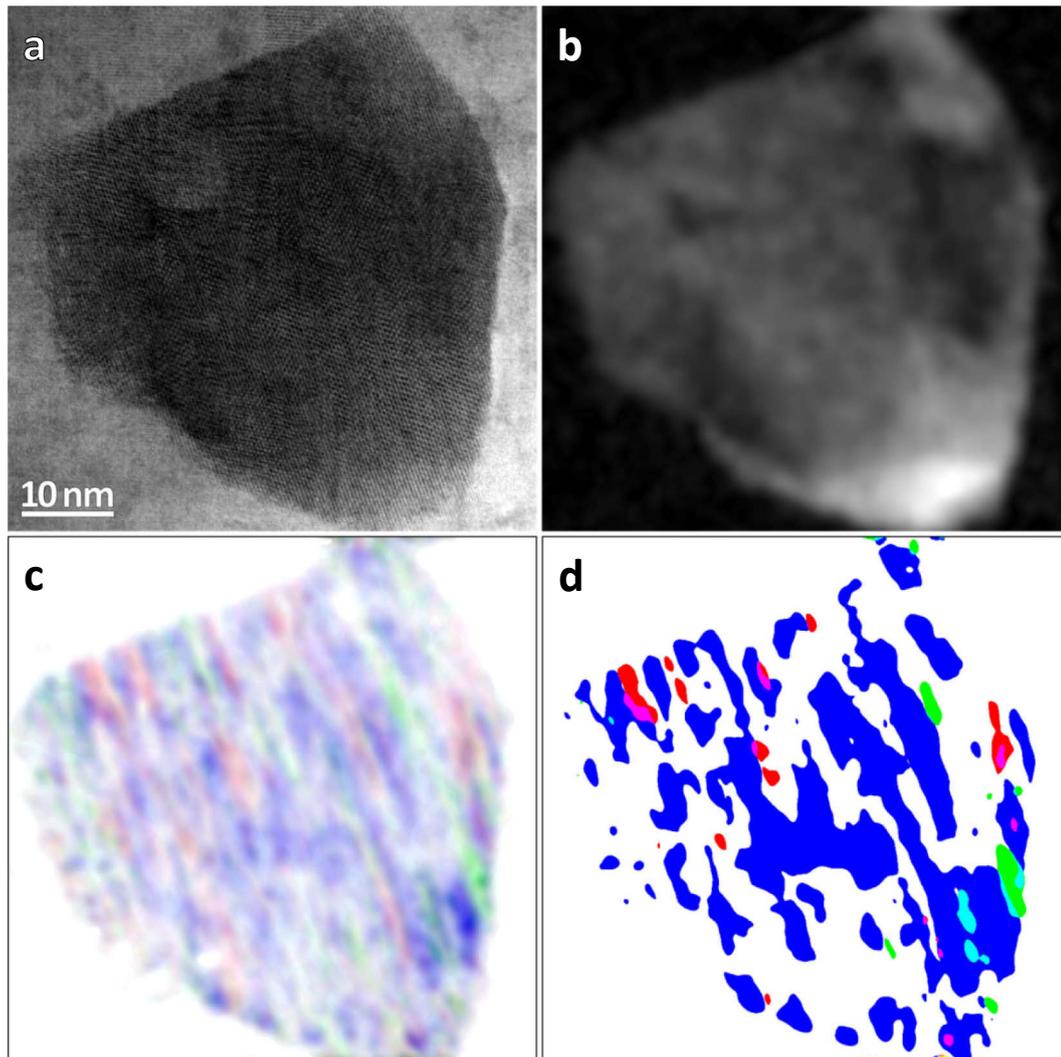


Abb. 7: Kontrastierung der Kornfläche und der Phasenanteile aus einem HRTEM-Bild: (a) HRTEM-Bild eines Nanokorns in $[100]_{2:17R}$ -Orientierung; (b) korrespondierendes Amplitudenbild der 1:5-Basisstruktur zur Kontrastierung des Korns; (c) zusammengesetztes RGB-Bild der Amplitudenbilder der Überstrukturen; (d) nach der Binarisierung erfasste Flächenanteile. Die Amplituden sowie die Phasenanteile von 2:17H sind blau und von 2:17R rot bzw. grün dargestellt.

das Kontrastieren und Quantifizieren der Phasenanteile von 2:17H und 2:17R. Für Domänen mit einer Breite unterhalb von 3 nm wird das Amplitudensignal aufgeweitet. Damit ist eine Abnahme der Signalstärke verbunden. Ein Vergleich des RGB-Amplitudenbildes und des Bildes der binarisierten Phasenanteile in Abb. 7 (c und d) belegt, dass Domänen mit einer starken Amplitude dennoch zuverlässig erfasst werden, auch wenn deren Breite unterhalb von 3 nm liegt.

Um den Korndurchmesser und die Flächenanteile der Phasen zu bestimmen, wird das Korn durch das Amplitudenbild der Beugungsmaxima der 1:5-Basisstruktur (Abb. 6 weiß) kontrastiert (Abb. 7 b). Der Schwellwert zur Binarisierung der Kornfläche wird für das jeweilige Amplitudenbild im zugehörigen Histogramm bestimmt [117, 129]. Das

idealisierte Histogramm zeigt eine bimodale Verteilung, wobei die Grauwerte des 1. Maximums die Umgebung und die des 2. Maximums die Kornfläche repräsentiert. Die beiden Maxima werden im Histogramm identifiziert. Der Schwellwert entspricht dem lokalen Minimum zwischen diesen beiden Maxima [117, 129, 130]. Es besteht auch die Möglichkeit, den Schwellwert manuell anzupassen. Aus der binarisierten Kornfläche wird der projektionsflächenäquivalente Kreisdurchmesser berechnet [131]. Weiterhin werden anhand der binarisierten Kornfläche die Amplitudenbilder der Überstrukturen in Korn und Umgebung segmentiert [117, 130]. Dadurch werden Artefakte außerhalb des Korns unterdrückt. Artefakte entstehen, wenn im Diffraktogramm ein Maximum von Gitterstreifen außerhalb des betrachteten Korns zufällig mit einer Maskenposition für die Überstrukturmaxima zusammenfällt. Zur Quantifizierung der Flächenanteile der einzelnen Überstrukturen werden die Amplitudenbilder der Überstruktur binarisiert (Abb. 7 d) und deren Fläche zur Kornfläche ins Verhältnis gesetzt. Der verwendete Schwellwert entspricht der mittleren Intensität in der segmentierten Kornfläche des Amplitudenbildes der Maxima der 1:5-Basisstruktur. Durch die Korrelation zum Amplitudenbild der 1:5-Basisstruktur werden die Flächenanteile und die ihnen zugrundeliegenden Intensitäten für HRTEM-Bilder verschiedener Nanokörner vergleichbar. Aus diesem Grund werden auch die Amplitudenbilder der einzelnen Überstrukturen auf die maximale Intensität des Amplitudenbildes der Basisstruktur normiert, bevor sie zu einem RGB-Bild zusammengesetzt werden (Abb. 7 c). Das in Abb. 7 ausgewertete Korn besitzt einen projektionsflächenäquivalenten Durchmesser von 56 nm. Der Flächenanteil von 2:17H beträgt 34% und von 2:17R 3,5%.

3.5 Korngrenzenanalyse in nanokristallinem Kupfer

Die nanokristalline Kupferprobe wurde um $\pm 5^\circ$ gekippt, um anhand des sich ändernden Beugungscontrasts die Konturen der einzelnen Nanokörner und damit die Lage aller Korngrenzen eindeutig zu bestimmen. Pro Korn wurden zwei NBED-Muster an verschiedenen Positionen aufgenommen, um Artefakte durch Probendrift oder Kornüberlappung auszuschließen. Zusätzlich wurde im NBED-Modus der Elektronenstrahl von jedem Korn zu den angrenzenden Körnern verschoben, um die Beugungsbilder der benachbarten Körner eindeutig zuzuordnen. Insgesamt wurden 118 NBED-Muster von 3 verschiedenen Probenpositionen ausgewertet und 268 Fehl-orientierungsbeziehungen bestimmt.

4 Methode zur Indizierung und Orientierungsbestimmung von NBED-Mustern

In der Literatur ist kein Verfahren zur Indizierung von Punktbeugungsmustern dokumentiert, das zuverlässig die Positionen der Beugungsscheiben in NBED-Mustern bestimmt und anhand der vermessenen Positionen die Orientierung des zugehörigen Nanokorns mit einer hohen Winkelauflösung bestimmt. Die vorgestellte Methode baut auf den in Abschnitt 2.1.2 eingeführten Prozeduren zur Auswertung von SAED-Punktbeugungsmustern auf [16, 22] und erweitert diese, um auch NBED-Scheibenmuster zuverlässig auswerten zu können. Die wesentlichen Erweiterungen sind:

- i. Die zuverlässige Bestimmung der geometrischen Scheibenzentren als Position der Beugungsmaxima mittels Sobel-Operator und anschließender Kreuzkorrelation;
- ii. Die Kombination von intensitätskorrigierter Orientierungsbestimmung und Anpassung der Normalenrichtung \mathbf{r} über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate, um auch für nanoskalige Materialien eine hohe Winkelauflösung bei der Orientierungsbestimmung zu garantieren;
- iii. Die konsistente Berechnung der Querrichtung \mathbf{t} durch lineare Approximation unter Berücksichtigung von Winkelveränderungen infolge der Projektion der Ewald-Kugel auf die Ebene des Beugungsbildes.

Der Algorithmus wurde in der Bildverarbeitungssoftware DigitalMicrograph v 3.9.0 implementiert. In den folgenden Abschnitten werden die Erweiterungen näher erläutert.

4.1 Automatisches Identifizieren und Vermessen der Beugungsscheiben

Zur Identifikation der Beugungsscheiben werden im Beugungsbild die höchsten Intensitätsmaxima bestimmt. Um sicherzustellen, dass die Intensitätsmaxima die Beugungsscheiben repräsentieren, wird durch einen 7x7 Pixel-Gauß-Filter und ein anschließendes Binning des Beugungsbildes dessen Signal-Rausch-Verhältnis verstärkt [117, 132]. Der Binning-Faktor wird jeweils so angepasst, dass der Scheibendurchmesser im zusammengefassten Bild etwa 4 Pixel beträgt. Durch die geringere Auflösung des zusammengefassten Bildes wird zusätzlich der Identifikationsprozess beschleunigt. Um den transmittierten Strahl von der Identifikation auszuschließen,

wird die Fläche um das Zentrum des Beugungsbildes automatisch ausgeschnitten. Maxima, die weniger als einen Scheibendurchmesser vom Rand des Bildes entfernt liegen, werden ebenfalls von der Identifikation ausgeschlossen, da diese eine korrekte Bestimmung der Position des Beugungsmaximums nicht in allen Fällen zulassen. Ferner besteht die Möglichkeit, nach der automatischen Detektion Beugungsscheiben auszuschließen oder andere Scheiben auszuwählen.

Der geometrische Mittelpunkt jeder identifizierten Scheibe als jeweilige Position des Beugungsmaximums wird am Beugungsbild mit der vollständigen Auflösung ermittelt (Abb. 8 a). Die in Abb. 8 b) dargestellte Beugungsscheibe besitzt durch die Überlagerung mit einer Kikuchi-Linie eine stark inhomogene Intensitätsverteilung $I(x,y)$ über die Scheibenfläche (Abb. 8 c). Unter diesen Bedingungen versagen Verfahren, welche die Position des Beugungsmaximums durch Anpassen eines Gaußprofils [22, 24] oder durch Berechnung des geometrischen Schwerpunkts [28, 29] bestimmen. Der geometrische Mittelpunkt der Beugungsscheiben wird daher im vorgestellten Algorithmus über die Kante der Beugungsscheibe ermittelt.

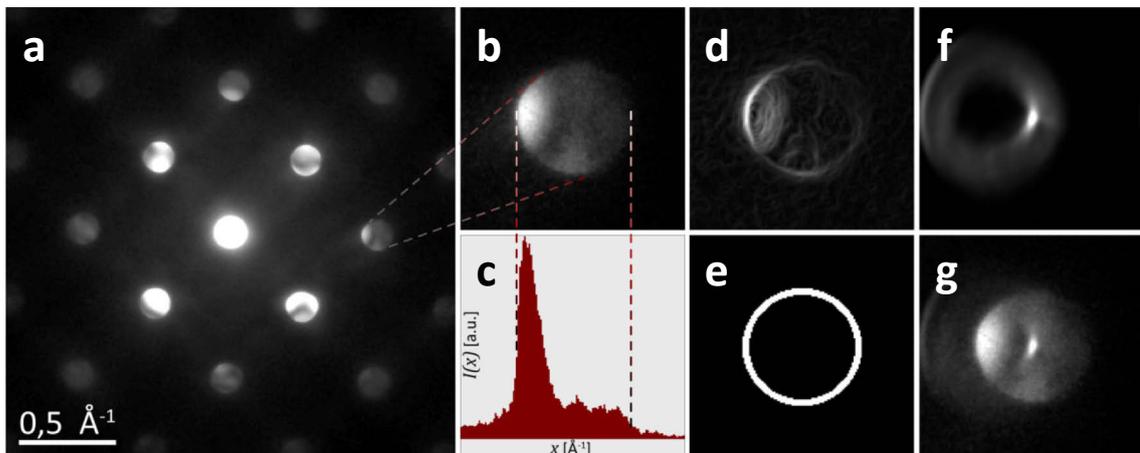


Abb. 8: Bestimmung des geometrischen Zentrums der Beugungsscheibe als Position des Beugungsmaximums: (a) NBED-Muster von $\langle 100 \rangle$ Si bei einer Strahlkonvergenz von $2\alpha = 3,1\text{mrad}$; (b) Detailbild einer Beugungsscheibe, überlagert mit einer Kikuchi-Linie; (c) zugehöriges horizontales Intensitätsprofil durch das Zentrum der Scheibe; (d) Kantendetektion in b) mittels Sobel-Filter; (e) Objektbild eines zentrischen Kreises; (f) Koeffizientenbild der Kreuzkorrelation von e) und d), die Position des Scheibenzentrums entspricht dem globalen Maximum; (g) Überlagerung von b) und f).

Die Kantendetektion erfolgt mittels Sobel-Filter [117, 130]. Das Ergebnis dieser Operation wird im Folgenden Kantenbild genannt (Abb. 8 d). Da dieser gradientenbasierte Filter auch das Rauschen verstärkt, wird das Beugungsbild vorher mit einem 5x5 Medianfilter gefaltet [117, 130]. Medianfilter haben den Vorteil, das Rauschen zu

reduzieren, ohne dadurch eine Kantenglättung zu bewirken [117, 130]. Durch den Sobel-Filter wird im Kantenbild nicht unbedingt eine geschlossene scharfe Kante entlang des Umfangs der Scheibe abgebildet (Abb. 8 d). Um dennoch den geometrischen Mittelpunkt jeder Beugungsscheibe zuverlässig zu bestimmen, wird ein Objektregistrierungsverfahren (Template-Matching) angewendet [117]. Die Objektregistrierung einer Beugungsscheibe erfolgt über die Kreuzkorrelation [117, 130] des Kantenbildes (Abb. 8 d) mit einem Objektbild (Template) eines zentrischen Kreises (Abb. 8 e), das einem idealen Kantenbild entspricht. Das globale Maximum im resultierenden Koeffizientenbild (Abb. 8 f) entspricht der Position der besten Übereinstimmung von Kantenbild und Objektbild [117] und wird als geometrischer Mittelpunkt der Scheibe zurückgegeben. Die Überlagerung vom Bild der Beugungsscheibe mit dem Koeffizientenbild zeigt, dass das Maximum im resultierenden Koeffizientenbild sehr gut mit dem geometrischen Scheibenzentrum zusammenfällt (Abb. 8 g).

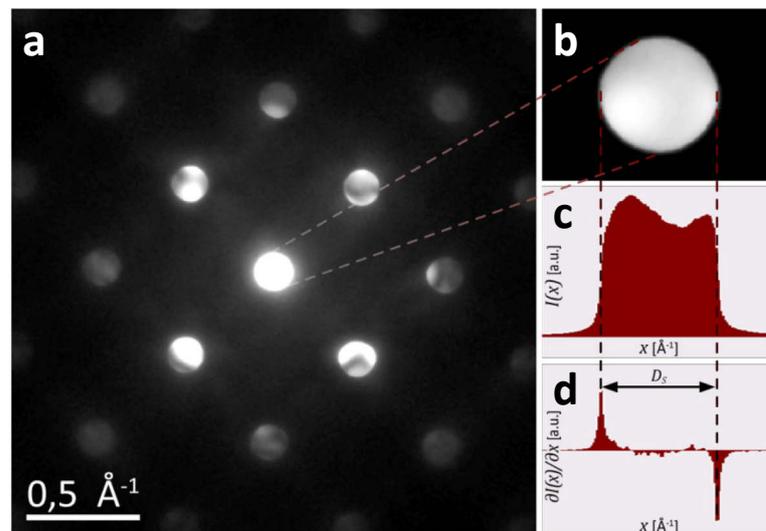


Abb. 9: Bestimmung des Scheibendurchmessers: (a) NBED-Muster von $\langle 100 \rangle$ Si bei $2\alpha = 3,1\text{mrad}$; (b) Detailbild der Scheibe des transmittierten Strahls; (c) zugehöriges horizontales Linienprofil durch das Zentrum der Scheibe; (d) horizontale Richtungsableitung des Linienprofils, der Abstand der Extrema wird als Scheibendurchmesser D_S zurückgegeben.

Eine zuverlässige Positionsbestimmung über Objektregistrierung setzt jedoch voraus, dass der Durchmesser der Beugungsscheiben D_S bzw. der Konvergenzwinkel 2α bekannt ist. Eine Methode zur Bestimmung des Scheibendurchmessers ist ebenfalls im Algorithmus implementiert (Abb. 9). Der Durchmesser wird durch den Abstand zwischen den gegenüberliegenden Kanten der Kreisscheibe bestimmt. Die Kanten werden durch die Extrema der horizontalen und vertikalen Richtungsableitungen der

Bildintensität $\partial I(x,y)/\partial x$ und $\partial I(x,y)/\partial y$ identifiziert [117] (Abb. 9 d). Als Scheibendurchmesser wird der Mittelwert aus der maximalen Ausdehnung in x- und y-Richtung zurückgegeben. Für die zuverlässige Bestimmung des Scheibendurchmessers muss eine Scheibe mit scharfer Kante und möglichst homogener Intensitätsverteilung ausgewählt werden (Abb. 9 b und c). Die Scheibe des transmittierten Strahls erfüllt diese Anforderungen. Zusätzlich wird über den Scheibendurchmesser der Konvergenzwinkel des Elektronenstrahls 2α bestimmt. In guter Näherung ergibt sich der Konvergenzwinkel aus dem Scheibendurchmesser D_S und der Wellenlänge des einfallenden Elektronenstrahls λ [15, 41] (Gl. 10), wobei der Scheibendurchmesser D_S eine reziproke Größe ist und der Konvergenzwinkel 2α im Bogenmaß angegeben wird .

$$2\alpha = D_S \cdot \lambda \quad (\text{Gl. 10})$$

Die Anwendung auf eine Vielzahl verschiedener NBED-Muster hat gezeigt, dass selbst ein im Verhältnis zum wahren Scheibendurchmesser im Beugungsbild um 10% - in einigen Fällen sogar bis 25% - größerer Durchmesser im Objektbild eine zuverlässige Positionsbestimmung der Beugungsscheiben garantiert. Für eine Serie von Beugungsbildern, die unter konstanten Abbildungsbedingungen aufgenommen wurden, genügt es daher, den Scheibendurchmesser nur einmal an einer einzelnen Scheibe zu bestimmen.

4.2 Berechnung der Normalenrichtung

Die Normalenrichtung \mathbf{r} wird durch lineare Approximation über die mit der intensitätskorrigierten Orientierungsbestimmung [9, 16, 22] ausgewählten reziproken Gittervektoren \mathbf{h}_i ermittelt. Dabei wird \mathbf{r} nicht wie in früheren Arbeiten aus Paaren von reziproken Gittervektoren \mathbf{h}_i berechnet [16, 22], sondern über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate, welche alle ausgewählten \mathbf{h}_i gleichermaßen einbezieht.

Nanoskalige Materialien besitzen aufgrund der hohen Grenzflächendichte einen höheren Volumenanteil an Defekten sowie innere Spannungen [2]. Die Gegenwart von Defekten und Gitterverzerrungen beeinflussen die Positionen und Intensitäten der Maxima im korrespondierenden Beugungsbild und damit die Orientierungsbestimmung. Durch die lineare Approximation wird der Einfluss von Abweichungen einzelner Maxima bei der Berechnung der Normalenrichtung reduziert.

4.2.1 Berechnung der Normalenrichtung über lineare Approximation

Die Berechnung der Normalenrichtung \mathbf{r} erfolgt mit mindestens drei reziproken Gittervektoren \mathbf{h}_i und den von den zugehörigen Beugungsvektoren \mathbf{g}_i und der Normalenrichtung \mathbf{r} eingeschlossenen Winkeln ρ_i [vgl. Abb. 1 und (Gl. 4)]. Der Winkel ρ zwischen \mathbf{r} und \mathbf{g} wird aus der gemessenen Länge des Beugungsvektors im Beugungsbild $|\mathbf{g}|$ über die Bragg-Beziehung berechnet:

$$\rho = 90^\circ - \theta = 90^\circ - \arcsin\left(\lambda \frac{|\mathbf{g}|}{2}\right) \quad (\text{Gl. 11})$$

Die Normalenrichtung \mathbf{r} wird mittels linearer Approximation nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst, so dass die Abweichung der von den reziproken Gittervektoren $\mathbf{h}_i = (h_i, k_i, l_i)$ und $\mathbf{r} = (u, v, w)$ eingeschlossenen Winkel zu den korrespondierenden ρ_i minimal wird. Unter Verwendung von (Gl. 4) ergibt sich die folgende Fehlerquadratsumme:

$$\Phi = \sum_i (h_i \cdot u + k_i \cdot v + l_i \cdot w - |\mathbf{h}_i| \cos \rho_i)^2 \quad (\text{Gl. 12})$$

Aus den partiellen Ableitungen von (Gl. 12) $\partial\Phi/\partial u = 0$, $\partial\Phi/\partial v = 0$ und $\partial\Phi/\partial w = 0$ geht ein lineares Gleichungssystem hervor. Dies ist in (Gl. 13) in Vektorschreibweise dargestellt:

$$\begin{bmatrix} \sum_i h_i^2 & \sum_i h_i k_i & \sum_i h_i l_i \\ \sum_i h_i k_i & \sum_i k_i^2 & \sum_i k_i l_i \\ \sum_i h_i l_i & \sum_i k_i l_i & \sum_i l_i^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_i h_i |\mathbf{h}_i| \cos \rho_i \\ \sum_i k_i |\mathbf{h}_i| \cos \rho_i \\ \sum_i l_i |\mathbf{h}_i| \cos \rho_i \end{bmatrix} \quad (\text{Gl. 13})$$

$$\underline{\Sigma(\mathbf{hkl})} \cdot \mathbf{r} = \underline{\Sigma\rho}$$

Durch die Matrizeninversion wird die Vektorgleichung (Gl. 13) nach der Normalenrichtung \mathbf{r} umgestellt:

$$\mathbf{r} = \underline{\Sigma(\mathbf{hkl})}^{-1} \cdot \underline{\Sigma\rho} \quad (\text{Gl. 14})$$

Über (Gl. 14) wird im Algorithmus die Normalenrichtung \mathbf{r} linear approximiert.

4.2.2 Intensitätskorrigierte Auswahl der Beugungsvektoren

Die Auswahl der reziproken Gittervektoren erfolgt anhand der Intensität der zugehörigen Beugungsmaxima I_g . Die Intensität im Beugungsbild wird in Abhängigkeit vom Beugungswinkel θ nach (Gl. 7) normiert. Die Beugungsscheiben, die nach dieser

Normierung die höchsten Intensitäten besitzen, werden für die Berechnung von \mathbf{r} herangezogen.

Aufgrund der Beurteilung der relativen Intensitäten kann bei der Normierung auf die Faktoren V_C und λ verzichtet werden [vgl. (Gl. 7)]. Lediglich der vom Beugungswinkel θ abhängige Term $[\cos\theta/f_{el}(\theta)]^2$ wird mit dem Beugungsbild multipliziert. Die Abhängigkeit der atomaren Streuamplitude für Elektronen f_{el} vom Beugungswinkel θ war über quantenmechanische Berechnungen bestimmt worden [113]. Für das jeweilige chemische Element sind diskrete Werte in [133] tabelliert. In Abb. 10 b) ist f_{el} für die Elemente Ne, Cu und Ba über $\sin\theta/\lambda = g/2$ aufgetragen. Die Streuamplituden von Ne und Ba repräsentieren Extremfälle: So führt eine Normierung mit einer Streuamplitude eines leichten Elements wie Ne $f_{el}(Ne)$ zu einer starken Überhöhung achsenferner Beugungsmaxima. Im Gegensatz dazu verstärkt eine Normierung auf Ba $f_{el}(Ba)$ die Intensität achsenferner Maxima nur geringfügig (Abb. 10 c). Für eine Normierung der Beugungsbilder ist es notwendig, eine stetige Funktion zu approximieren, die den Kehrwert der Streuamplitude $1/f_{el}(\theta)$ über dem Beugungswinkel θ wiedergibt. Zur Beschreibung der Streuamplituden für Röntgenquanten existiert eine analytische Näherungsformel [134]. Die zur Approximation von $1/f_{el}(\theta)$ verwendete Exponentialfunktion (Gl. 15) ist in vereinfachter Form von dieser Formel adaptiert.

$$1/f_{el}(\sin\theta/\lambda) = A \cdot \exp(B \cdot \sin\theta/\lambda) + C \quad (\text{Gl. 15})$$

Abb. 10 c) zeigt, dass der Verlauf von $1/f_{el}(\theta)$ durch die angepasste Exponentialfunktion hinreichend genau wiedergegeben wird. In den Abb. 10 d)-e) ist das NBED-Muster eines Cu Nanokorns (vgl. Abb. 10 a) auf unterschiedliche Streuamplituden f_{el} normiert und die daraus resultierende Auswahl der Beugungsmaxima dargestellt (rote und grüne Kreise). Die Unterschiede in der Auswahl der Maxima zu $f_{el}(Cu)$ (Abb. 10 e) sind durch eine grüne Färbung hervorgehoben. Die Normierung auf $f_{el}(Ne)$ (Abb. 10 d) führt lediglich zu einer Veränderung der Reihenfolge der identifizierten Maxima 5 und 6, ansonsten werden die gleichen zehn Beugungsmaxima erkannt. Die Veränderung der Reihenfolge hat keinen Einfluss auf die Berechnung der Normalenrichtung \mathbf{r} (vgl. Tabelle 2), da alle ausgewählten reziproken Gittervektoren gleichwertig in die Berechnung von \mathbf{r} eingehen. Bei der Normierung auf $f_{el}(Ba)$ (Abb. 10 f) wird für den 10. Beugungsvektor ein anderes Maximum ausgewählt. Die resultierende Abweichung

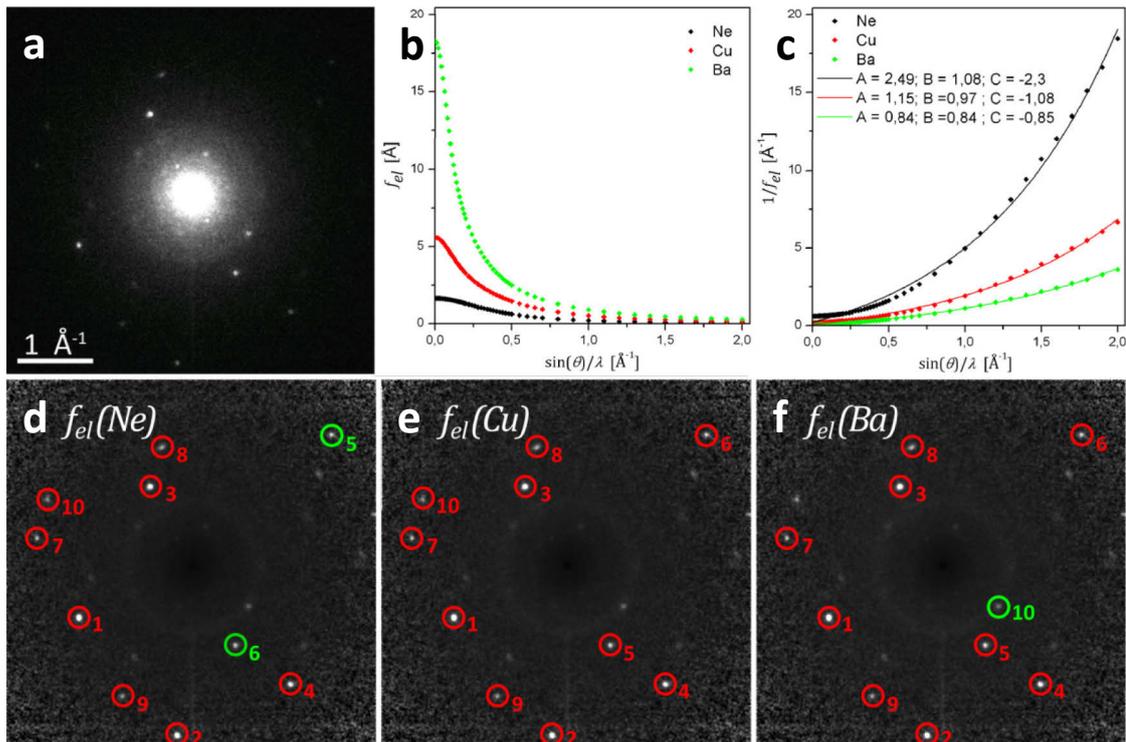


Abb. 10: Gegenüberstellung der Intensitätskorrektur mit verschiedenen atomaren Streuamplituden f_{el} : (a) NBED-Muster eines Cu Nanokorns; (b) diskrete Werte von f_{el} über θ nach [133]; (c) Approximation von $1/f_{el}$ durch eine Exponentialfunktion (Gl. 15); (d-e) Intensitätskorrektur von a) mit f_{el} von Ne, Cu bzw. Ba. Die 10 Maxima mit der höchsten Intensität werden identifiziert (rote und grüne Kreise). Die Unterschiede in der Identifikation von d) und f) zu e) sind durch die grüne Färbung hervorgehoben.

der berechneten Normalenrichtung \mathbf{r} beträgt jedoch nur 0,22° (Tabelle 2) und liegt damit unterhalb der Winkelauflösung der verwendeten Methode von 1° [22]. In den meisten Fällen hat die Normierung auf $f_{el}(Ne)$ oder $f_{el}(Ba)$ keine Konsequenzen auf die Auswahl der Beugungsmaxima gegenüber der Normierung auf $f_{el}(Cu)$. In wenigen Fällen wird die Reihenfolge der ausgewählten Maxima getauscht, was allerdings keine Auswirkung auf die Berechnung der Normalenrichtung \mathbf{r} hat. In seltenen Fällen wird ein anderes Beugungsmaximum ausgewählt (Abb. 10), jedoch ist die resultierende Veränderung der berechneten Normalenrichtung \mathbf{r} geringer als die Winkelauflösung der Orientierungsbestimmung und kann damit vernachlässigt werden. Unter den in dieser Arbeit angewendeten Abbildungsbedingungen (Kameralänge 20 cm, Gatan 1k x 1k-MSK-Kamera) ist daher eine material- bzw. atomspezifische Normierung der Beugungsbilder nicht notwendig. Für die Normierung aller NBED-Muster wird generell die atomare Streuamplitude von Cu $f_{el}(Cu)$ verwendet. Eine Normierung auf $f_{el}(Ne)$ hätte den Vorteil, dass häufiger achsenferne Beugungsmaxima ausgewählt werden, jedoch würde damit auch das Risiko steigen, dass achsenferne Rauschsignale als Beugungsmaxima fehlinterpretiert werden.

Tabelle 2: Einfluss der verwendeten atomaren Streuamplitude für Elektronen f_{el} auf die berechnete Normalenrichtung \mathbf{r} für das NBED-Muster von nanokristallinem Cu aus Abb. 10.

herangezogene atomare Streuamplitude f_{el}	berechnete Normalenrichtung \mathbf{r}	Winkel zu $\mathbf{r}(\text{Cu})$ [$^\circ$]
Ne	[1,0378 0,1818 2,5578]	0
Cu	[1,0378 0,1818 2,5578]	0
Ba	[1,0276 0,1833 2,5618]	0,22

In Abb. 11 werden NBED-Muster von nanokristallinem Cu und $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ mit simulierten Beugungsmustern verglichen. Die simulierten Beugungsmuster (rote Kreise) besitzen die vom Algorithmus berechnete Orientierung und sind über die invertierten Beugungsbilder gelegt (Abb. 11 b und d).

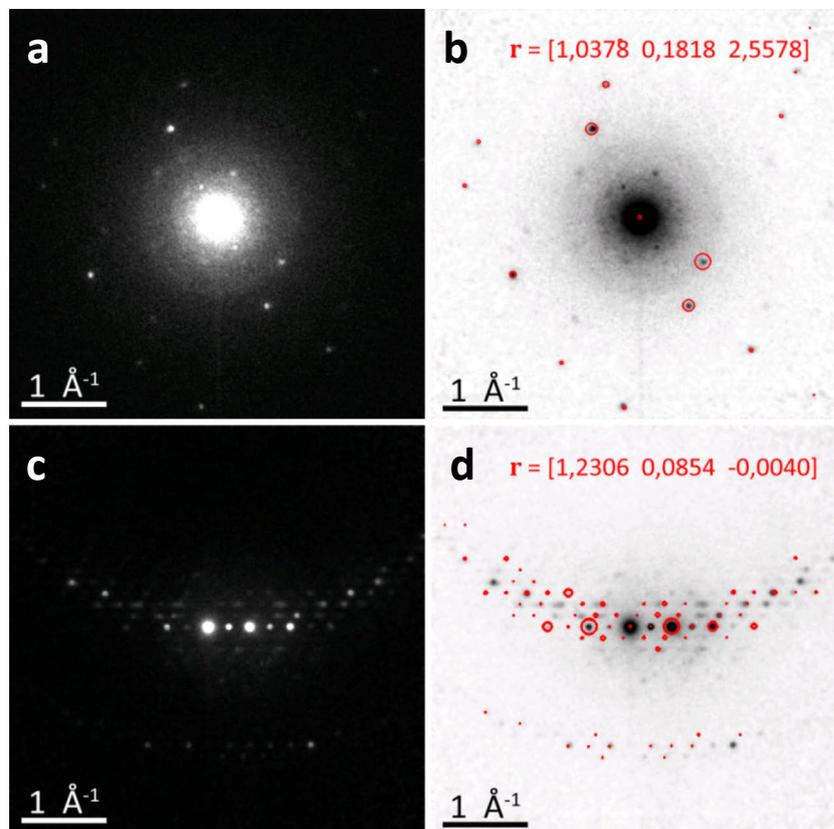


Abb. 11: Gegenüberstellung von Beugungsbildern beliebig orientierter Körner mit simulierten Beugungsmustern in der vom Algorithmus berechneten Orientierung: (a) NBED-Muster eines Korns in nanokristallinem Cu (aus Abb. 10 a); (b) Überlagerung des invertierten Beugungsbildes mit dem zugehörigen simulierten Muster in rot und der vom Algorithmus zurückgegebenen Normalenrichtung \mathbf{r} ; (c) NBED-Muster eines Nanokorns mit der Kristallstruktur von rhomboedrischen $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$; (d) analog b).

Die gute Übereinstimmung von Beugungsbild und simuliertem Muster bestätigt die Zuverlässigkeit der Orientierungsbestimmung aus NBED-Mustern. Auch für komplexe Kristallstrukturen wie das rhomboedrische $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (Abb. 11 c und d) wird über die

Intensitätskorrektur mit $f_{el}(Cu)$ die Kornorientierung konsistent berechnet. Im Algorithmus ist die Intensitätskorrektur direkt in den Scheibenidentifikationsprozess eingebunden. Bevor die Scheiben im Beugungsbild identifiziert werden, wird das Bild, ausgehend vom transmittierten Strahl, radial mit dem Term $[\cos\theta/f_{el}(\theta)]^2$ multipliziert. Da durch die Normierung das Rauschen in den Randbereichen des Beugungsbildes extrem verstärkt wird, wird das Beugungsbild vor der Normierung mit einem Tiefpass-Filter geglättet. Die Größe der verwendeten Filtermaske entspricht dem zuvor ermittelten Scheibendurchmesser.

4.2.3 Bestimmung der Normalenrichtung bei Orientierungen nahe der Zonenachse

Bei Kornorientierungen entlang oder nahe einer Zonenachse werden im zugehörigen Beugungsbild nur Maxima der 0. Laue-Zone (ZOLZ) abgebildet. Wird die Matrix $\underline{\Sigma}(\mathbf{hkl})$ nur aus koplanaren reziproken Gittervektoren \mathbf{h}_i einer kristallographischen Zone generiert, ist diese nicht invertierbar ($\det \underline{\Sigma}(\mathbf{hkl}) = 0$) [135]. In diesen besonderen Fällen ist (Gl. 14) zur Approximation der Normalenrichtung \mathbf{r} nicht anwendbar. Zur Approximation der Normalenrichtung \mathbf{r} wird daher die Winkelbeziehung zum Wellenzahlvektor des gebeugten Strahls \mathbf{k} herangezogen (Abb. 12 a). Analog zu (Gl. 4) gilt folgende Gleichung:

$$\mathbf{k}'(-\mathbf{r}) = |\mathbf{k}| \cos(2\theta) \quad \text{mit } |\mathbf{r}| = 1 \quad (\text{Gl. 16})$$

Der Wellenzahlvektor des jeweiligen gebeugten Strahls \mathbf{k}_i wird über den zugehörigen reziproken Gittervektor \mathbf{h}_i und den Vektor der Zonenachse $\tilde{\mathbf{r}}$ in guter Näherung berechnet. Zunächst wird die Zonenachse $\tilde{\mathbf{r}}$ über das Kreuzprodukt zweier reziproker Gittervektoren \mathbf{h}_i bestimmt (Abb. 12 a). Prinzipiell existieren für die Zonenachse $\tilde{\mathbf{r}}$ zwei antiparallele Orientierungen, jedoch erfordert die Berechnung der Normalenrichtung eine eindeutige Orientierung der Zonenachse. Bilden die beiden reziproken Gittervektoren \mathbf{h}_i ein Rechtssystem, ist die über das Kreuzprodukt berechnete Zonenachse $\tilde{\mathbf{r}}$ immer dem Wellenzahlvektor des transmittierten Strahls \mathbf{k}_0 entgegengerichtet [136]. Um dies zu gewährleisten, werden zur Bestimmung der Zonenachse durch den Algorithmus zwei reziproke Gittervektoren \mathbf{h}_i ausgewählt, deren Beugungsvektoren \mathbf{g}_i im Beugungsbild im mathematisch positiven Drehsinn aufeinanderfolgen.

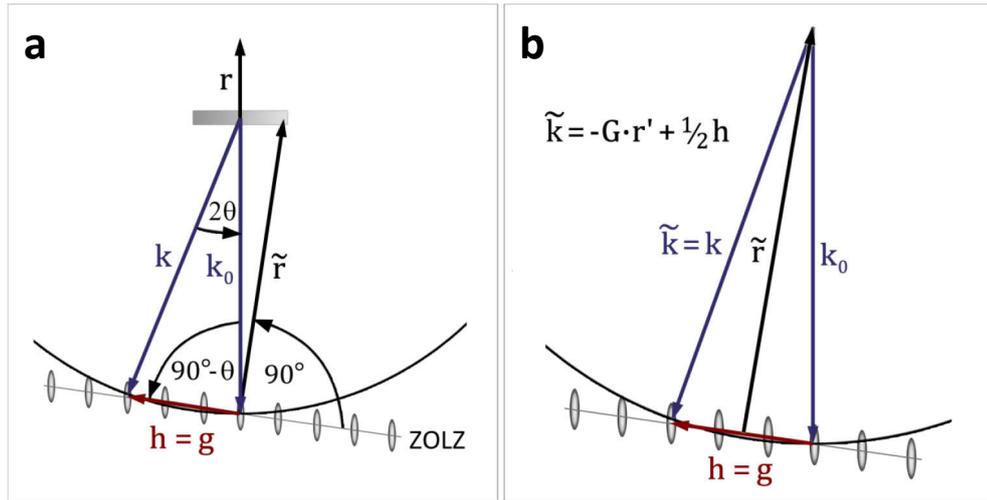


Abb. 12: Berechnung der Normalenrichtung \mathbf{r} bei Orientierungen nahe der Zonenachse: (a) Winkelbeziehungen zwischen Zonenachse $\tilde{\mathbf{r}}$, transmittiertem und gebeugtem Wellenzahlvektor \mathbf{k}_0 und \mathbf{k} ; (b) Bestimmung von $\tilde{\mathbf{k}}$ durch Linearkombination von \mathbf{h} und $\tilde{\mathbf{r}}$. Ist die Bragg-Bedingung exakt erfüllt ($\mathbf{h} = \mathbf{g}$), dann ist die Abschätzung $\tilde{\mathbf{k}}$ identisch mit dem Wellenzahlvektor des gebeugten Strahls \mathbf{k} .

Die Richtung des jeweiligen gebeugten Wellenzahlvektors \mathbf{k}_i wird durch die Linearkombination der Zonenachse $\tilde{\mathbf{r}}$ und des zugehörigen reziproken Gittervektors \mathbf{h}_i in guter Näherung wiedergegeben:

$$\tilde{\mathbf{k}}_i = -\frac{1}{\lambda} \mathbf{G} \cdot \frac{\tilde{\mathbf{r}}}{|\tilde{\mathbf{r}}|} + \frac{1}{2} \mathbf{h}_i \quad (\text{Gl. 17})$$

Da die Zonenachse $\tilde{\mathbf{r}}$ ein Vektor des Kristallgitters ist, wird dieser in (Gl. 17) über die Metrikmatrix \mathbf{G} in das Koordinatensystem des reziproken Gitters überführt. Gleichzeitig wird $\tilde{\mathbf{r}}$ normiert und mit dem Radius der Ewald-Kugel $1/\lambda$ multipliziert. Der resultierende Vektor $\tilde{\mathbf{k}}_i$ ist identisch mit dem gebeugten Wellenzahlvektor \mathbf{k}_i , wenn die Bragg-Bedingung exakt erfüllt wird ($\mathbf{h} = \mathbf{g}$). Durch die intensitätskorrigierte Auswahl der Beugungsvektoren haben die zur Berechnung der $\tilde{\mathbf{k}}_i$ herangezogenen reziproken Gittervektoren \mathbf{h}_i die geringsten Anregungsfehler. Daher sind die eintretenden Abweichungen von $\tilde{\mathbf{k}}_i$ zu \mathbf{k}_i nur minimal und erlauben eine lineare Approximation der Normalenrichtung \mathbf{r} anhand der Winkelbeziehung nach (Gl. 16). Es ergibt sich folgende Fehlerquadratsumme:

$$\Phi = \sum_i (\tilde{k}_{i,x} \cdot (-u) + \tilde{k}_{i,y} \cdot (-v) + \tilde{k}_{i,z} \cdot (-w) - |\tilde{\mathbf{k}}_i| \cos 2\theta_i)^2 \quad (\text{Gl. 18})$$

Aus den partiellen Ableitungen von (Gl. 18) resultiert das lineare Gleichungssystem:

$$\begin{bmatrix} \sum_i \tilde{k}_{i,x}^2 & \sum_i \tilde{k}_{i,x}\tilde{k}_{i,y} & \sum_i \tilde{k}_{i,x}\tilde{k}_{i,z} \\ \sum_i \tilde{k}_{i,x}\tilde{k}_{i,y} & \sum_i \tilde{k}_{i,y}^2 & \sum_i \tilde{k}_{i,y}\tilde{k}_{i,z} \\ \sum_i \tilde{k}_{i,x}\tilde{k}_{i,z} & \sum_i \tilde{k}_{i,y}\tilde{k}_{i,z} & \sum_i \tilde{k}_{i,z}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \sum_i \tilde{k}_{i,x} |\tilde{\mathbf{k}}_i| \cos 2\theta_i \\ \sum_i \tilde{k}_{i,y} |\tilde{\mathbf{k}}_i| \cos 2\theta_i \\ \sum_i \tilde{k}_{i,z} |\tilde{\mathbf{k}}_i| \cos 2\theta_i \end{bmatrix} \quad (\text{Gl. 19})$$

$$\underline{\Sigma(\tilde{\mathbf{k}}_x \tilde{\mathbf{k}}_y \tilde{\mathbf{k}}_z)} \cdot \mathbf{r} = -\Sigma 2\theta$$

Die Approximationsgleichung zur Bestimmung der Normalenrichtung \mathbf{r} nahe der Zonenachsenorientierung wird durch Umstellen der Vektorgleichung (Gl. 19) erhalten:

$$\mathbf{r} = -\underline{\Sigma(\tilde{\mathbf{k}}_x \tilde{\mathbf{k}}_y \tilde{\mathbf{k}}_z)}^{-1} \cdot \Sigma 2\theta \quad (\text{Gl. 20})$$

Abb. 13 zeigt Beugungsbilder, deren Orientierung nur geringfügig von einer Zonenachse abweicht. Das Beugungsbild in Abb. 13 a) stammt von einem Korn in nanokristallinem Cu. In Abb. 13 c) wird ein Beugungsbild eines Nanokorns aus hexagonalem $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (2:17H) gezeigt.

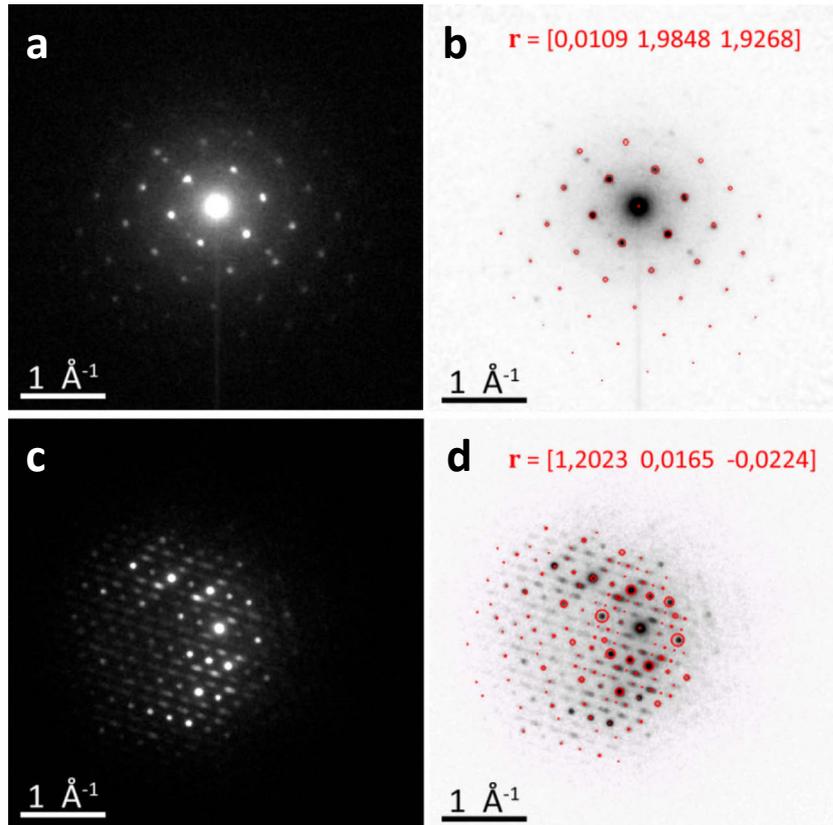


Abb. 13: Vergleich von Beugungsbildern nahe der Zonenachsenorientierung mit simulierten Beugungsmustern in der vom Algorithmus zurückgegebenen Orientierung: (a) NBED-Muster eines Korns in nanokristallinem Cu; (b) Überlagerung des invertierten Beugungsbildes mit dem zugehörigen simulierten Muster in rot und der vom Algorithmus zurückgegebenen Normalenrichtung \mathbf{r} ; (c) NBED-Muster eines Korns in nanokristallinem $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ mit hexagonaler Kristallstruktur; (d) analog b).

Die gute Übereinstimmung mit simulierten Beugungsmustern belegt die zuverlässige Orientierungsbestimmung von Beugungsbildern, die ausschließlich Maxima der ZOLZ besitzen (Abb. 13 b und d). Anhand der vom Algorithmus zurückgegebenen Normalenrichtung \mathbf{r} lässt sich die Orientierungsabweichung zur Zonenachse berechnen. Für das Cu-Nanokorn (Abb. 13 a) beträgt der Winkel zur [0 2 2]-Zonenachse $0,9^\circ$. Das hexagonale Korn in $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$ (Abb. 13 c) ist um einen Winkel von $1,4^\circ$ gegen die [1 0 0]-Zonenachse gekippt. Auch für Orientierungen nahe den Zonenachsen kann eine Winkelauflösung von 1° garantiert werden.

4.3 Bestimmung der Querrichtung und der Orientierungsmatrix

Die Orientierungsmatrix eines Kornes $\underline{\mathbf{M}}$ beschreibt die Orientierung der Kristallachsen eines Kornes $[\mathbf{x}_c, \mathbf{y}_c, \mathbf{z}_c]$ zu einem Referenzkoordinatensystem $[\mathbf{x}_R, \mathbf{y}_R, \mathbf{z}_R]$, welches sich in der Regel auf die Probenachsen bezieht [44] (Abb. 14 a). Die Orientierungsmatrix $\underline{\mathbf{M}}$ wird durch die Normalenrichtung $\mathbf{r} \parallel \mathbf{z}_R$ und die Querrichtung $\mathbf{t} \parallel \mathbf{x}_R$ aufgestellt [45]:

$$\underline{\mathbf{M}} = \begin{pmatrix} \mathbf{t}_E \\ \mathbf{r}_E \times \mathbf{t}_E \\ \mathbf{r}_E \end{pmatrix}^T \quad (\text{Gl. 21})$$

Da die Orientierungsmatrix $\underline{\mathbf{M}}$ eine Rotationmatrix ist [137], müssen in (Gl. 21) Normalen- und Querrichtung \mathbf{r} und \mathbf{t} als Vektoren der Kristallachsen $[\mathbf{x}_c, \mathbf{y}_c, \mathbf{z}_c]$ zu Vektoren bezüglich der Einheitsbasis \mathbf{r}_E und \mathbf{t}_E überführt werden [38, 45].

In der vorliegenden Arbeit wird als Querrichtung \mathbf{t} die Horizontale im Beugungsbild festgelegt. In der Literatur [22] wird \mathbf{t} über die von der Horizontalen und den reziproken Gittervektoren \mathbf{h}_i eingeschlossenen Winkeln φ_i analog zu (Gl. 4) berechnet (Abb. 14 b).

$$\mathbf{h}_i' \mathbf{t} = |\mathbf{h}_i| \cos(\varphi_i) \quad \text{mit } |\mathbf{t}| = 1 \quad (\text{Gl. 22})$$

Eine lineare Approximation von \mathbf{t} nur über (Gl. 22) ist jedoch bei Kornorientierungen entlang oder nahe einer Zonenachse aufgrund der koplanaren reziproken Gittervektoren \mathbf{h}_i nicht möglich (vgl. Abschnitt 4.2.3). Ferner sind die im Beugungsbild gemessenen φ_i nicht die Winkel zwischen \mathbf{t} und den reziproken Gittervektoren \mathbf{h}_i , sondern die Winkel zwischen \mathbf{t} und den projizierten reziproken Gittervektoren. Da das Beugungsbild die Projektion der Ewald-Kugel auf eine Ebene darstellt, sind die gemessenen Winkel φ_i größer als die tatsächlich von den reziproken Gittervektoren

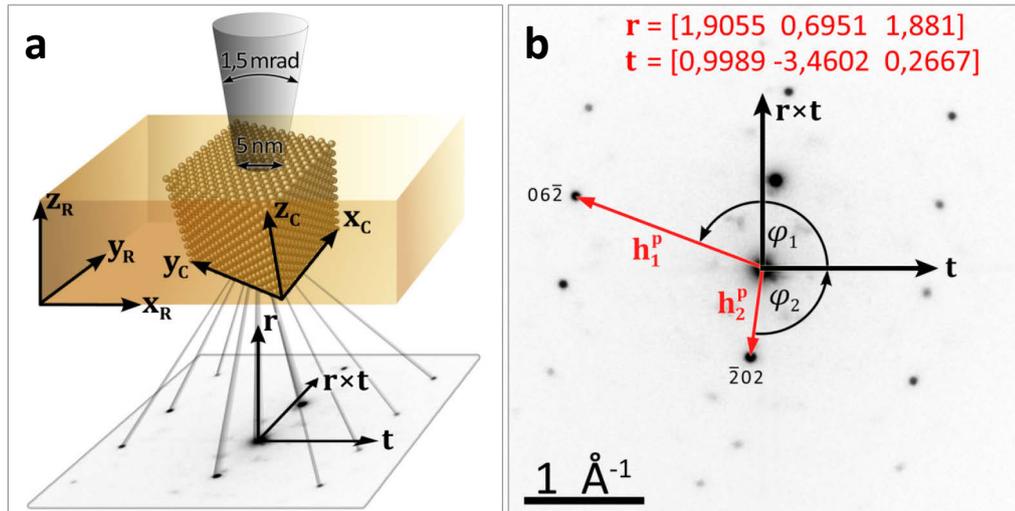


Abb. 14: Prinzip der Bestimmung von Querrichtung und Orientierungsmatrix: (a) Orientierungsbeziehung zwischen den Kristallachsen eines Kornes $[x_C, y_C, z_C]$ zum Referenzkoordinatensystem $[x_R, y_R, z_R]$ sowie zur Normalen- und Querrichtung \mathbf{r} und \mathbf{t} ; (b) Bestimmung der Querrichtung \mathbf{t} anhand der Winkel φ_i zwischen den projizierten Gittervektoren \mathbf{h}_i^p und der Horizontalen.

eingeschlossenen Winkel. Bei der verwendeten Kameralänge von 20 cm führt dies zu Messabweichungen für φ_i bis zu 2° . Diese können bei der Anpassung von \mathbf{t} zu Abweichungen von mehr als 4° führen. Dadurch wäre keine präzise Bestimmung der Orientierungsmatrix \mathbf{M} gewährleistet und damit auch keine exakte Klassifizierung der Korngrenzen möglich. Aus diesen Gründen wird bei der Approximation der Querrichtung \mathbf{t} die Normalenrichtung \mathbf{r} einbezogen. Die Einbeziehung erfolgt direkt als zusätzlicher reziproker Gittervektor $\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}$, der mit \mathbf{t} einen Winkel von $\varphi = 90^\circ$ einschließt. Dadurch ist garantiert, dass sich die resultierende Matrix auch in Zonenachsenorientierung aus linear unabhängigen reziproken Gittervektoren zusammensetzt. Weiterhin werden die reziproken Gittervektoren \mathbf{h}_i durch ein zweifaches Kreuzprodukt mit der Normalenrichtung \mathbf{r} auf die Ebene des Beugungsbildes projiziert [19, 49].

$$\mathbf{h}_i^p = (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} \times \mathbf{h}_i) \times \mathbf{r} \quad (\text{Gl. 23})$$

Die resultierenden reziproken Vektoren \mathbf{h}_i^p liegen in der Ebene des Beugungsbildes und die von ihnen zu \mathbf{t} eingeschlossenen Winkel entsprechen den gemessenen φ_i (Abb. 14b). Die erhaltenen \mathbf{h}_i^p werden anstelle der \mathbf{h}_i für die Approximation von \mathbf{t} verwendet.

Durch die beschriebenen Erweiterungen wird auch für die Querrichtung \mathbf{t} eine Winkelauflösung von 1° gewährleistet.

5 Phasenstabilität und Phasenumwandlungen in nanokristallinen Co-Sm-Legierungen

5.1 In Co-reichen nanokristallinen Co-Sm-Legierungen auftretende Phasen

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die in nanokristallinen Co-Sm-Legierungen auftretenden Phasen bei einer Zusammensetzung zwischen 61 und 78 gew% Co. Die untersuchten nanokristallinen Legierungen SmCo_{8,5}, SmCo₇, SmCo₅ und SmCo_{3,8} besitzen die Zusammensetzung der jeweiligen intermetallischen Phasen Sm₂Co₁₇, SmCo₅ bzw. Sm₅Co₁₉ sowie der metastabilen Phase SmCo₇. Die in der Probenbezeichnung angeführten Zahlen entsprechen dem atomaren Co:Sm-Verhältnis in der Legierung (vgl. Tabelle 1 in Abschnitt 3.1.1). Im Folgenden werden die im Abschnitt 2.2.1 eingeführten und in der Literatur gebräuchlichen Kurzbezeichnungen verwendet, um die Phasen zu referenzieren.

Durch Elektronenbeugung und HRTEM werden die in den nanokristallinen Co-Sm-Legierungen vorliegenden Phasen eindeutig identifiziert. Ferner werden die Legierungen auf Anwesenheit von Zweitphasen und Überstrukturdomänen untersucht. Die Charakterisierung der vorliegenden Phasen und deren Verteilung im Gefüge erlaubt Rückschlüsse auf die Stabilitäten der Phasen im gesamten Legierungssystem und damit eine experimentelle Überprüfung von thermodynamischen Modellrechnungen des Projektpartners an der *Beijing University of Technology*.

5.1.1 Bestimmung der in SmCo_{8,5} vorliegenden Phasen

Ein Übersicht über das komplett nanokristalline Gefüge der Probe SmCo_{8,5} ist in Abb. 15 a) gezeigt. Die mittlere Korngröße liegt zwischen 20 und 30 nm. Im HRTEM-Bild sind die Korngrenzen sichtbar (Abb. 15 b). Diese sind frei von Ausscheidungen. Amorphe Phasenanteile wurden nicht beobachtet.

Das aus dem SAED-Ringmuster azimuthal integrierte Intensitätsprofil (rot in Abb. 16 a und b) besitzt eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Reflexlagen der Phase 1:7 (schwarze Linien in Abb. 16 b) nach [138]. Darüber hinaus zeigt das Intensitätsprofil schwache Überstrukturmaxima (schwarze Pfeile in Abb. 16 b), welche aufgrund ihrer Lage der Überstruktur 2:17H zugeordnet werden.

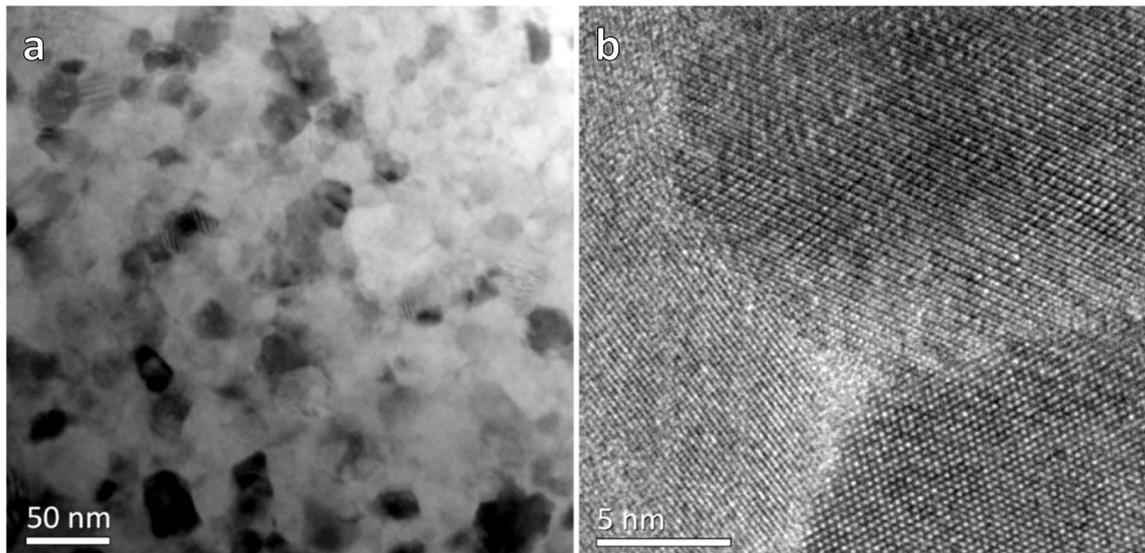


Abb. 15: Nanokristallines Gefüge der Legierung $\text{SmCo}_{8,5}$: (a) Hellfeld- und (b) HRTEM-Bild.

In der invertierten azimuthalen Projektion des SAED-Ringmusters (Abb. 16 c) sind die schwachen Maxima von 2:17H ebenfalls sichtbar. Ihre radiale Lage ist durch die weißen Pfeilspitzen angedeutet. Die sehr geringen Intensitäten der Überstrukturmaxima belegen, dass 2:17H lediglich als Zweitphase neben 1:7 im Material vorliegt.

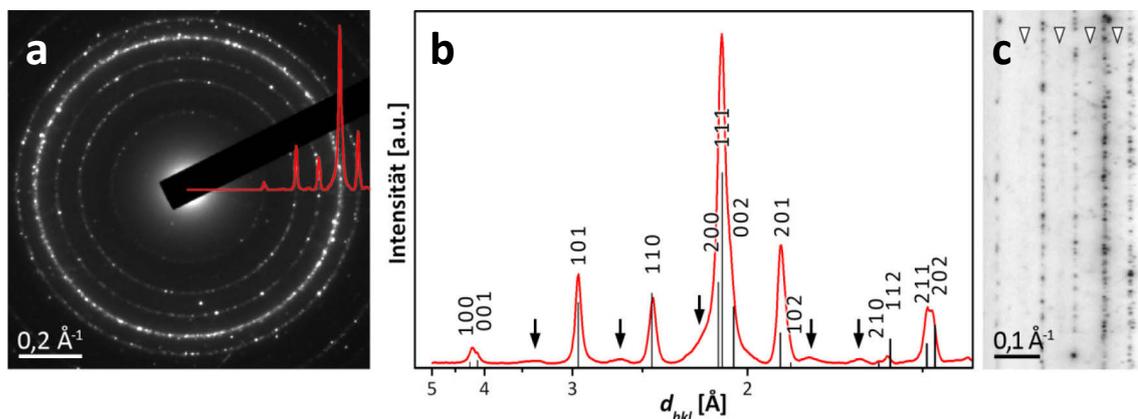


Abb. 16: SAED-Analyse der nanokristallinen Legierung $\text{SmCo}_{8,5}$: (a) Ringmuster; (b) azimuthal integriertes Intensitätsprofil des SAED-Musters (rot) überlagert mit theoretischen Positionen der Beugungsmaxima von 1:7 nach [138] (schwarze Linien); (c) invertierte azimuthale Projektion des SAED-Ringmusters mit schwachen Überstrukturmaxima von 2:17H. Die schwarzen Pfeile und die weißen Pfeilspitzen zeigen die Position der Überstrukturmaxima.

Das HRTEM-Bild in Abb. 17 a) zeigt ein Nanokorn in $[1\ -1\ 0]_{1:7}$ -Orientierung. Die entsprechenden Gittervektoren sind durch weiße Pfeile wiedergegeben. Das Korn ist mit einem projektionsflächenäquivalenten Durchmesser [131] von 29 nm repräsentativ für die vorliegende Probe. In diesem Material besitzen die Körner in $[1\ -1\ 0]_{1:7}$ -Orientierung eine lokal unterschiedliche Gitterstreifung. Das zugehörige, über Fourier-

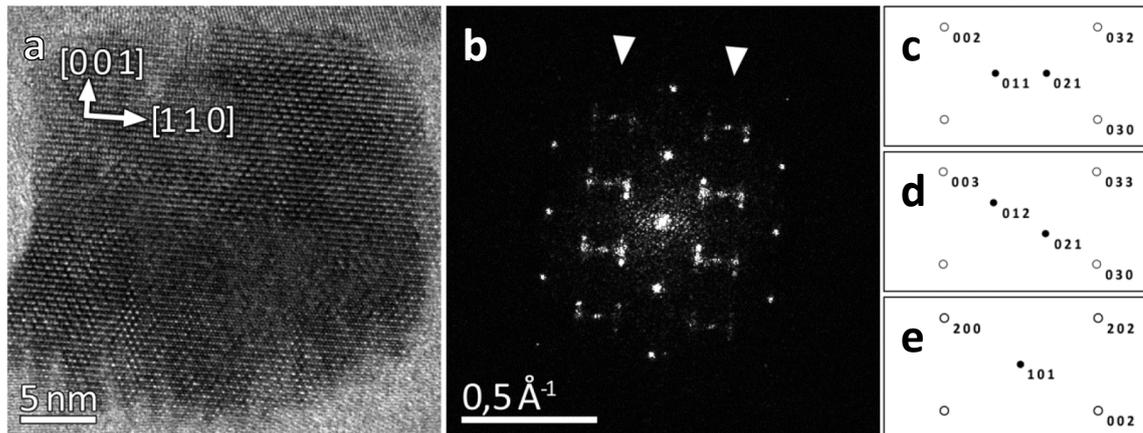


Abb. 17: Fourier-Analyse eines einzelnen Nanokorns in $[1\ -1\ 0]_{1:7}$ -Orientierung in der Legierung $\text{SmCo}_{8,5}$: (a) HRTEM-Bild mit eingezeichneten Gittervektoren; (b) Zugehöriges Diffraktogramm mit Überstrukturmaxima, gekennzeichnet durch weiße Pfeilspitzen; (c-e) schematische Darstellung der Positionen der Überstrukturmaxima (schwarz) von 2:17H, 2:17R und 1:12 in der entsprechenden Orientierungsbeziehung zu 1:7 nach [79].

Transformation erhaltene Diffraktogramm (Abb. 17b) weist Überstrukturmaxima auf (Pfeilspitzen), die drei Phasen mit unterschiedlichen Kristallstrukturen zuzuordnen sind. Die entsprechenden Punktbeugungsmuster sind in Abb. 17 c)-e) schematisch dargestellt und nach der jeweils zugehörigen Kristallstruktur indiziert. Die dargestellten Punktbeugungsmuster von 2:17H (Abb. 17 c), von 2:17R (d) und von 1:12 (e) unterscheiden sich nur in der Anordnung der Überstrukturmaxima, die schwarz abgebildet sind (vgl. Abb. 3).

In Abb. 18 a) ist die laterale Verteilung der drei Phasen im Nanokorn aus Abb. 17 a) dargestellt. Mit dem im Abschnitt 3.4 beschriebenen Algorithmus wurden durch Fourier-Rekonstruktion die Amplitudenbilder der für die jeweilige Phase spezifischen Überstrukturmaxima generiert. Im zusammengesetzten RGB-Amplitudenbild sind die Domänen der Phasen 2:17R in rot, 1:12 in grün und 2:17H in blau hervorgehoben (Abb. 18 a). Die Domänen selbst besitzen nur eine Ausdehnung von wenigen nm. Die Werte im RGB-Amplitudenbild sind auf das Maximum des Amplitudenbilds der 1:5-Basisstruktur bezogen (vgl. Abschnitt 3.4). Dies wird durch die Skalen mit dem relativen Wertebereich am rechten Bildrand veranschaulicht. Die geringen relativen Amplituden belegen, dass der Volumenanteil der Phasen 2:17H, 2:17R und 1:12 im untersuchten Nanokorn sehr gering ist. Der durch Binarisierung der Amplitudenbilder ermittelte Flächenanteil der 2:17H Phase beträgt ca. 5%. Für die anderen zwei Phasen liegt der Anteil unterhalb von 1%. Das HRTEM-Bild in Abb. 18 b) zeigt den in Abb. 18 a) markierten Bereich des Nanokorns. Der Kontrast der Gitterstreifung im HRTEM-Bild

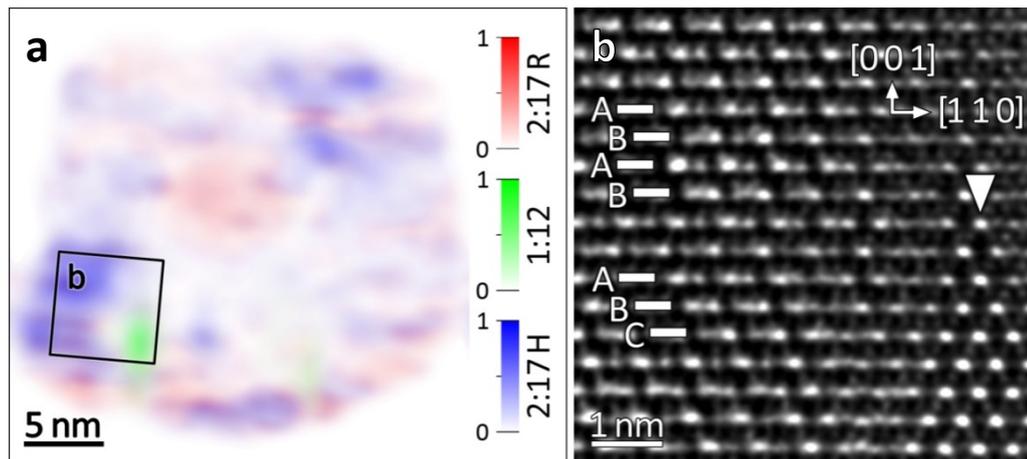


Abb. 18: Kontrastierung und HRTEM-Analyse der Überstrukturen in $\text{SmCo}_{8,5}$ am Nanokorn aus Abb. 17 a: (a) RGB-Amplitudenbild von Abb. 17 a), generiert anhand der Überstrukturmaxima mittels Fourier-Rekonstruktion (rot 2:17R, grün 1:12, blau 2:17H); (b) HRTEM-Bild des in a) gekennzeichneten Bereichs mit eingezeichneten Gittervektoren, lokaler Überstruktur in AB-Stapelfolge (2:17H) und ABC-Stapelfolge (2:17R) sowie lokalem 1:12-Gitter (Pfeilspitze). Die Skalen zeigen die relativen Amplitudenwerte, bezogen auf das Maximum des Amplitudenbilds der 1:5-Basisstruktur.

wurde durch nachträgliches Fourier-Filtern verstärkt. Zusätzlich wurde das Bild um 5° gedreht, damit die c -Achse des Kristallgitters exakt vertikal ausgerichtet ist (Gittervektoren in Abb. 18 b). Die im HRTEM-Bild sichtbare Translationssymmetrie des Gitters gibt die Stapelfolge der Atomlagen wieder und erlaubt somit eine Korrelation mit den Kristallgittern der einzelnen Phasen (vgl. Abschnitt 2.2.1). Der Ausschnitt des Kornes weist in der oberen Bildhälfte eine Überstruktur mit einer AB-Stapelfolge auf (Hilfslinien in Abb. 18 b). Diese ist nach dem RGB-Amplitudenbild der Phase 2:17H zuzuordnen (blau in Abb. 18 a). In der unteren Bildhälfte von Abb. 18 b tritt links eine Überstruktur mit der Stapelfolge ABC auf, die der Phase 2:17R angehört (rot in Abb. 18 a). Am rechten Bildrand ist durch eine weiße Pfeilspitze eine dritte Überstruktur gekennzeichnet, deren Kristallstruktur der 1:12-Phase entspricht (grün in Abb. 18 a). Die Anteile der Phasen und deren Verteilung wurden auch an einem Nanokorn mit einem projektionsflächenäquivalenten Durchmesser von 55 nm bestimmt (Abb. 19). In Abb. 19 a) ist ein Hellfeldbild dieses Nanokorns in $[1 \ -1 \ 0]_{1:7}$ -Orientierung zu sehen. Die kristallographischen Richtungen des 1:7-Gitters sind als weiße Pfeile dargestellt. Das mit einem Strahldurchmesser von 10 nm generierte NBED-Muster (Abb. 19 b) besitzt eine Vielzahl von Überstrukturmaxima (weiße Pfeilspitze), die die Existenz der Phasen 2:17H, 1:12 und 2:17R belegen (vgl. Abb. 17 c-e). Im RGB-Amplitudenbild der linken Hälfte des Kornes (Abb. 19 c) ist die Verteilung und Ausrichtung der einzelnen Phasen verdeutlicht. Durch die überhöht dargestellten Amplituden von 2:17R (rot) und 1:12

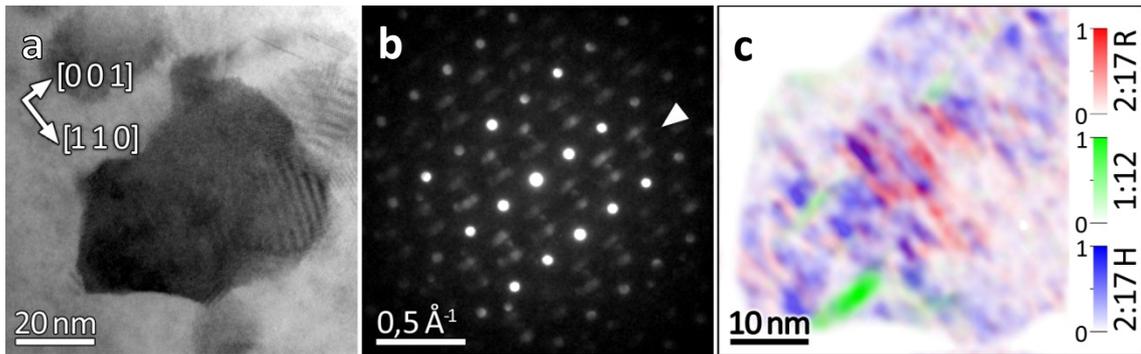


Abb. 19: Bestimmung der Phasenanteile in einem Nanokorn in $[1\ -1\ 0]_{1:7}$ -Orientierung mit einem Durchmesser von 55 nm in $\text{SmCo}_{8,5}$: (a) Hellfeldbild mit eingezeichneten Gittervektoren; (b) zugehöriges NBED-Muster, Überstrukturmaxima durch weiße Pfeilspitze gekennzeichnet; (c) RGB-Amplitudenbild mit Skalen der relativen Amplituden (rot 2:17R, grün 1:12, blau 2:17H). Die Amplitudenbilder von 2:17R (rot) und 1:12 (grün) sind überhöht dargestellt, um die Ausrichtung der zugehörigen Domänen zu verdeutlichen.

(grün) sind die Domänen dieser Phasen klar zu erkennen. Die Domänen der Phase 2:17R (rot) sind senkrecht zur c -Achse des Gitters orientiert. Die 1:12-Phase ist parallel zur c -Achse ausgerichtet. Der ermittelte Flächenanteil der 2:17H Phase beträgt ca. 15 %. Für die Phase 2:17R liegt der Anteil bei ca. 2 % und für 1:12 um 1 %.

5.1.2 Überstrukturphasen in SmCo_7

Das nanokristalline Gefüge und die Korngrößenverteilung der Probe SmCo_7 sind in Abb. 20 a) und b) abgebildet. Der mittlere Korndurchmesser beträgt 21 nm. Das HRTEM-Bild (Abb. 20 c) belegt, dass die Korngrenzen frei von Ausscheidungen sind.

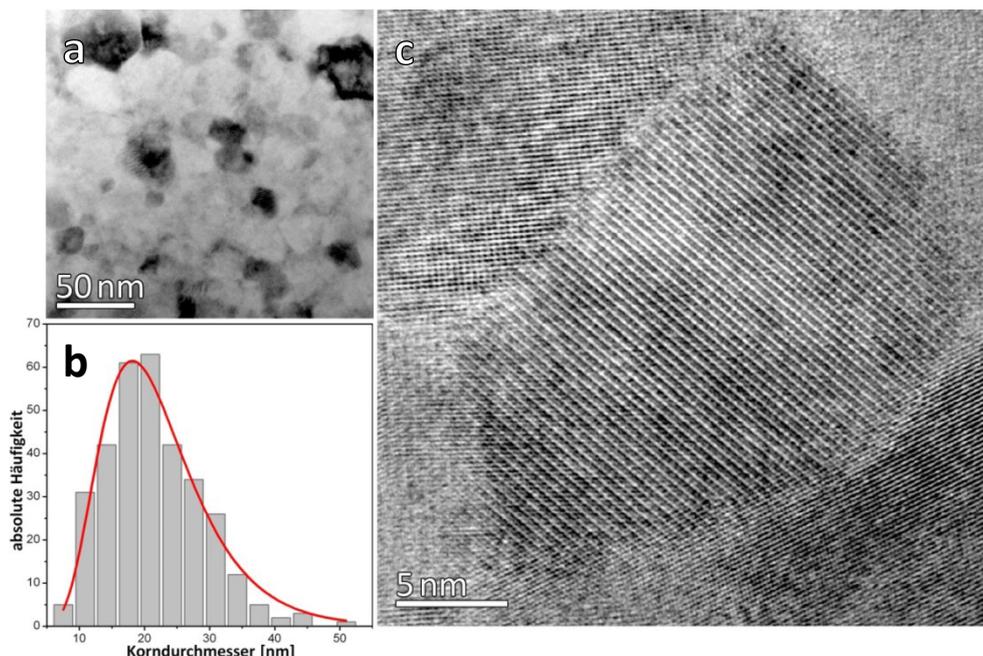


Abb. 20: Nanokristallines Gefüge und Korngrößenverteilung der Legierung SmCo_7 : (a) Hellfeld-Bild; (b) Korngrößenverteilung; (c) HRTEM-Bild.

Das aus dem SAED-Ringmuster azimuthal integrierte Intensitätsprofil (rot in Abb. 21 a und b) gibt sehr gut die theoretischen Reflexlagen der Phase 1:7 (schwarze Linien) nach [59] wieder. Die invertierte azimuthale Projektion des SAED-Ringmusters in Abb. 21 c) zeigt keine Beugungsmaxima von Überstrukturen oder Zweitphasen. Nach der SAED-Analyse ist die nanokristalline Probe einphasig.

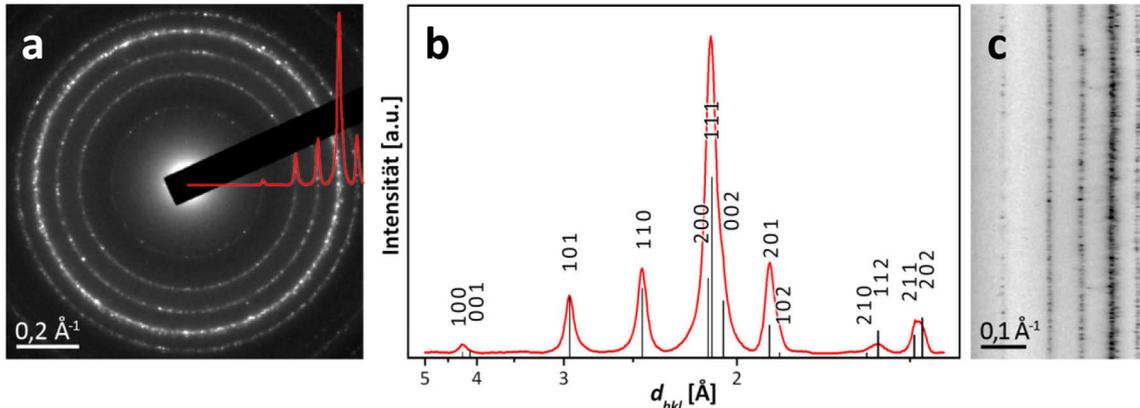


Abb. 21: SAED-Analyse von $SmCo_7$: (a) Ringmuster; (b) azimuthal integriertes Intensitätsprofil des SAED-Musters (rot) überlagert mit theoretischen Positionen der Beugungsmaxima von 1:7 nach [59] (schwarze Linien); (c) invertierte azimuthale Projektion des SAED-Ringmusters ohne Maxima von Zweitphasen.

Dennoch werden in Körnern mit einem projektionsflächenäquivalenten Kreisdurchmesser oberhalb von 30 nm Überstrukturen von 2:17H beobachtet, jedoch ist deren Phasenanteil zu gering für einen Nachweis über SAED.

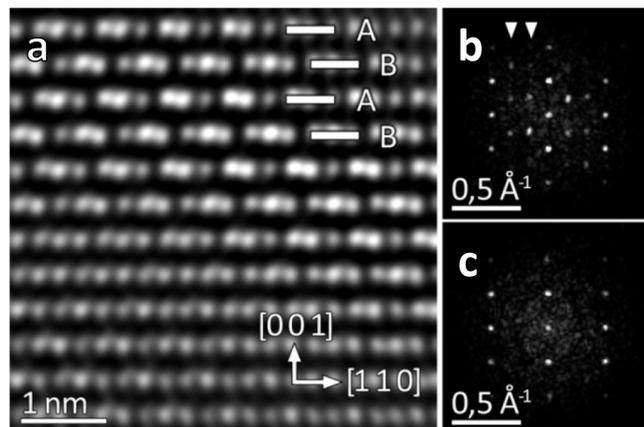


Abb. 22: HRTEM-Analyse eines Nanokorns in $SmCo_7$: (a) HRTEM-Bild mit lokaler Überstruktur in AB-Stapelfolge und eingezeichneten Gittervektoren; (b) Diffraktogramm eines Bereiches mit AB-Stapelfolge, Überstrukturmaxima von 2:17H sind durch Pfeilspitzen gekennzeichnet; (c) Diffraktogramm eines Bereiches ohne Überstruktur

Abb. 22 a) zeigt ein HRTEM-Bild des Nanokorns mit einem Durchmesser von 44 nm. Der Kontrast der Gitterstreifung im HRTEM-Bild wurde durch Fourier-Filtern verstärkt. Zusätzlich wurde das Bild um 70° gedreht damit die c -Achse des Kristallgitters exakt

vertikal ausgerichtet ist (weiße Gittervektoren). Der Ausschnitt des Kornes weist in der oberen Bildhälfte die für 2:17H typische Überstruktur mit einer AB-Stapelfolge auf (Hilfslinien in Abb. 22 a). Das über Fourier-Transformation erhaltene Diffraktogramm dieses Bereiches (Abb. 22 b) zeigt deutliche Überstrukturmaxima von 2:17H (Pfeilspitzen). Im Gitter der 1:7-Phase in der unteren Bildhälfte von Abb. 22 a) tritt diese Überstruktur nicht auf, was die Abwesenheit von Überstrukturmaxima im zugehörigen Diffraktogramm (Abb. 22 c) bestätigt. Um die Verteilung der Bereiche mit Überstruktur darzustellen, wurden diese mit dem im Abschnitt 3.4 beschriebenen Algorithmus über die Amplitudenbilder der jeweiligen Überstrukturmaxima kontrastiert (Abb. 23).

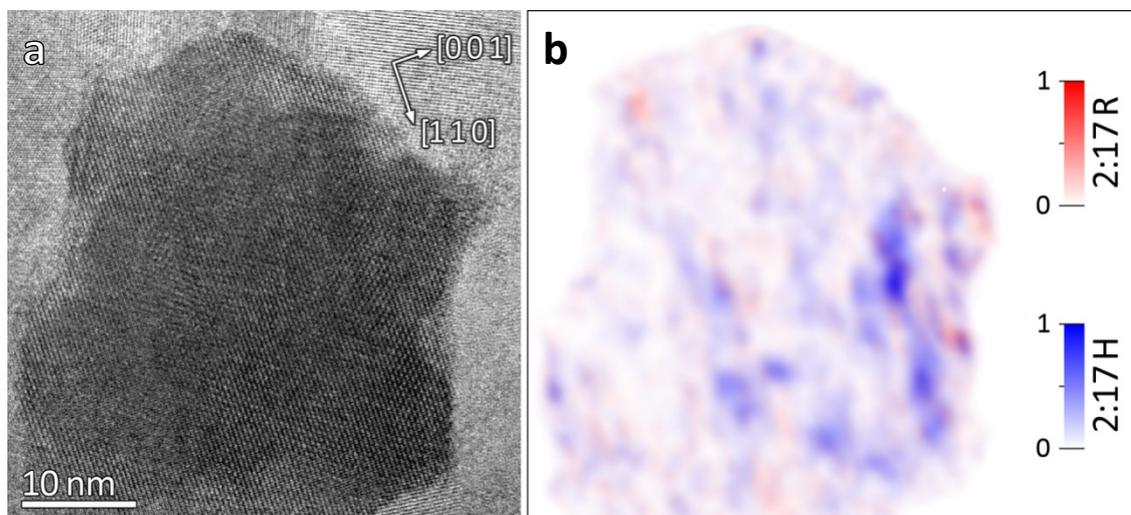


Abb. 23: Kontrastierung der Bereiche mit Überstruktur eines Nanokorns in SmCo7 mit einem Durchmesser von 44 nm: (a) HRTEM-Bild mit eingezeichneten Gittervektoren; (b) RB-Amplitudenbild von a) generiert aus den Überstrukturmaxima von 2:17R (rot) und 2:17H (blau); Die Skalen zeigen die relativen Amplituden bezogen auf das Maximum des Amplitudenbilds der Basisstruktur.

Abb. 23 a) zeigt ein HRTEM-Bild eines Nanokorns mit projektionsflächenäquivalentem Kreisdurchmesser von 44 nm und der Orientierung der Gittervektoren (weiße Pfeile). Im korrespondierenden RB-Amplitudenbild sind die Domänen der Phasen 2:17R in rot und 2:17H in blau hervorgehoben (Abb. 23 b). Wie in der Probe SmCo8,5 besitzen die Domänen nur eine Ausdehnung von wenigen nm. Die Werte der Amplitudenbilder sind auf das Maximum des Amplitudenbilds der 1:7-Basisstruktur normiert. Die Skalen am rechten Bildrand stellen den relativen Wertebereich dar. Der durch Binarisierung der Amplitudenbilder ermittelte Flächenanteil der 2:17H-Phase beträgt ca. 5 %. Für 2:17R liegt der Anteil unterhalb von 1 %. Domänen der 1:12-Phase wurden in keinem der in diesem Material analysierten Nanokörner nachgewiesen.

5.1.3 Identifikation der Phasen in SmCo₅

Abb. 24 zeigt das komplett nanokristalline Gefüge der Probe SmCo₅. Der mittlere Korndurchmesser beträgt etwa 20 nm. Im HRTEM-Bild sind die Korngrenzen sichtbar (Abb. 24 b). Diese sind frei von Ausscheidungen.

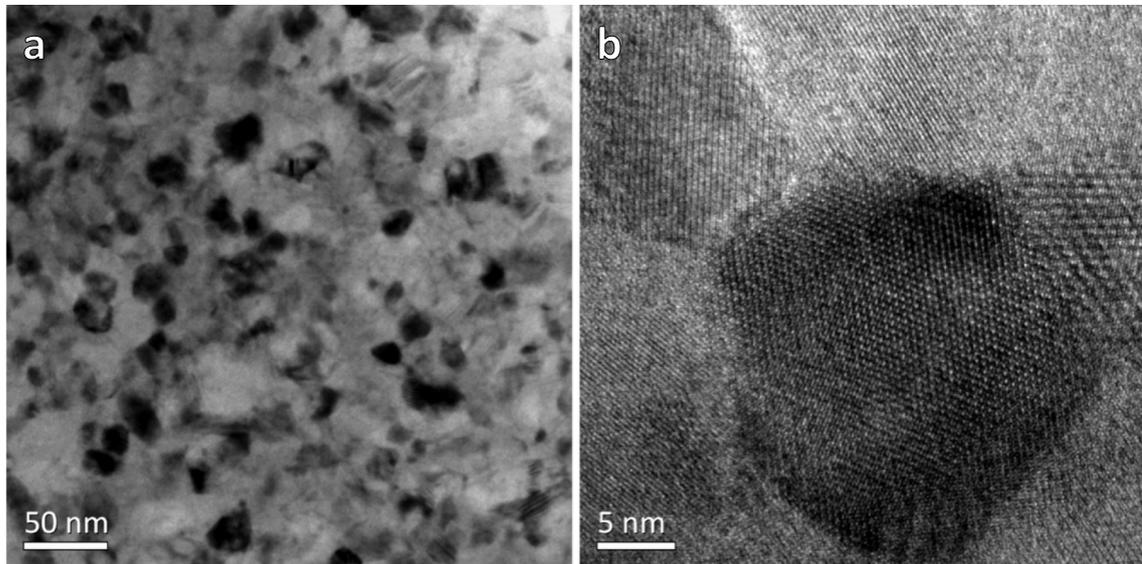


Abb. 24: Nanokristallines Gefüge der Legierung SmCo₅: (a) Hellfeld- und (b) HRTEM-Bild.

Nach der Analyse mehrerer SAED-Ringmuster wird die Sequenz der Beugungsmaxima durch ein primitives hexagonales Gitter der Raumgruppe $P6/mmm$ (191) mit den Gitterkonstanten $a = 4,931 \text{ \AA}$ und $c = 4,048 \text{ \AA}$ beschrieben (Abb. 25).

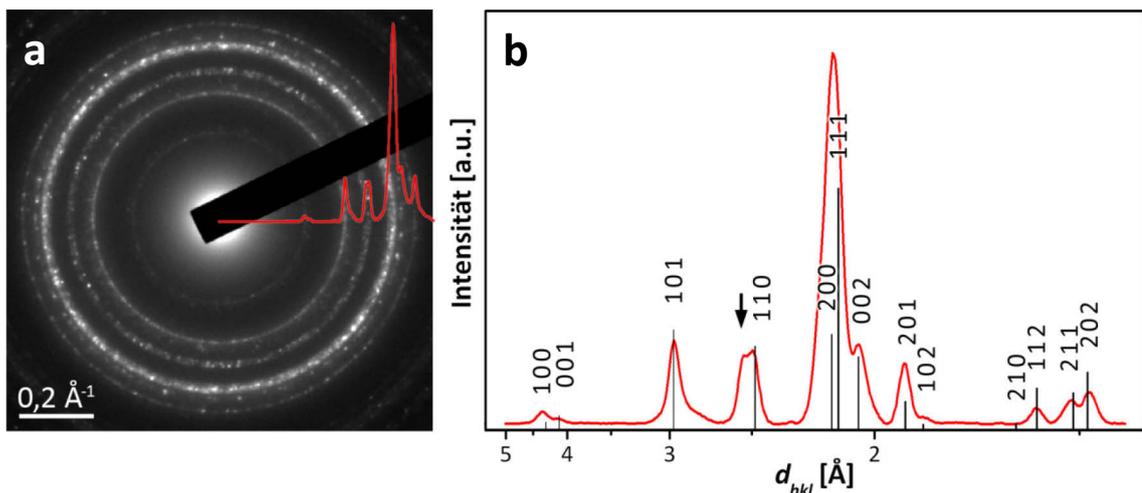


Abb. 25: SAED-Analyse von SmCo₅: (a) Ringmuster; (b) azimuthal integriertes Intensitätsprofil des SAED-Musters (rot), überlagert mit angepassten theoretischen Positionen der Beugungsmaxima eines hexagonal primitiven Gitters (schwarze Linien). Das nicht indizierte Maximum (Pfeil) wird durch zusätzliche Phasen im Material hervorgerufen.

In Abb. 25 b) ist das azimuthal integrierte Intensitätsprofil (rot) mit den Positionen der Beugungsmaxima des angepassten Kristallgitters (schwarze Linien) überlagert. Diese zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Intensitätsprofil. Ein einzelnes Maximum (Pfeil) wird nicht durch das angepasste Kristallgitter wiedergegeben, es belegt die Existenz von Zweitphasen im Material.

Tabelle 3: Gegenüberstellung der angepassten Gitterkonstanten mit Literaturwerten für die Phasen SmCo_5 (1:5) und SmCo_7 (1:7).

Phase	Gitterkonstanten			Quelle
	a [Å]	c [Å]	c/a	
Probe	$4,931 \pm 0,074$	$4,048 \pm 0,061$	$0,821 \pm 0,001$	
1:5	5,002	3,964	0,792	[139]
1:7	4,888	4,107	0,84	[59]

Dem angepassten Kristallgitter kann nicht eindeutig eine Phase zugeordnet werden. Die Phasen SmCo_5 (1:5) und SmCo_7 (1:7) besitzen ein Kristallgitter gleicher Raumgruppe, jedoch liegt das Verhältnis der angepassten Gitterkonstanten c/a zwischen den in der Literatur angegebenen Werten der Phasen 1:5 und 1:7 (Tabelle 3). Da die Gitterkonstanten weder dem 1:7- noch 1:5-Gitter eindeutig zugeordnet werden kann, wird die in der Probe SmCo_5 vorliegende Phase im Folgenden als 1:7-x bezeichnet. Zur Identifikation der Zweitphasen wurden einzelne Sektoren der azimuthalen Projektion des SAED-Ringmusters analysiert (Abb. 26). Dies hat den Vorteil, dass auch Beugungsmaxima von Phasen mit geringerem Volumenanteil sichtbar sind. In Abb. 26 sind exemplarisch vier Sektoren der azimuthalen Projektion ausgewählt (Rechtecke, links). In den zugehörigen Intensitätsprofilen (rechts) werden charakteristische Beugungsmaxima der Phasen 5:19R, 2:7R und 2:7H identifiziert. Diese sind ebenfalls in der azimuthalen Projektion durch weiße Pfeilspitzen gekennzeichnet. Zur besseren Kontrastierung der Überstrukturmaxima wurde die azimuthale Projektion invertiert. Das im integralen Intensitätsprofil sichtbare Maximum der Zweitphasen (Abb. 25 b, Pfeil) resultiert folglich aus der Überlagerung der 1 1 0-Beugungsmaxima aller vorliegenden Zweitphasen.

Die Anwesenheit von Zweitphasen im Material geht einher mit einem Streifenkontrast, den zahlreiche Körner im nanokristallinen Gefüge aufweisen (Abb. 27). Diese Art des Beugungskontrasts wird im vorliegenden Material durch Phasengrenzflächen oder Stapelfehler verursacht [41].

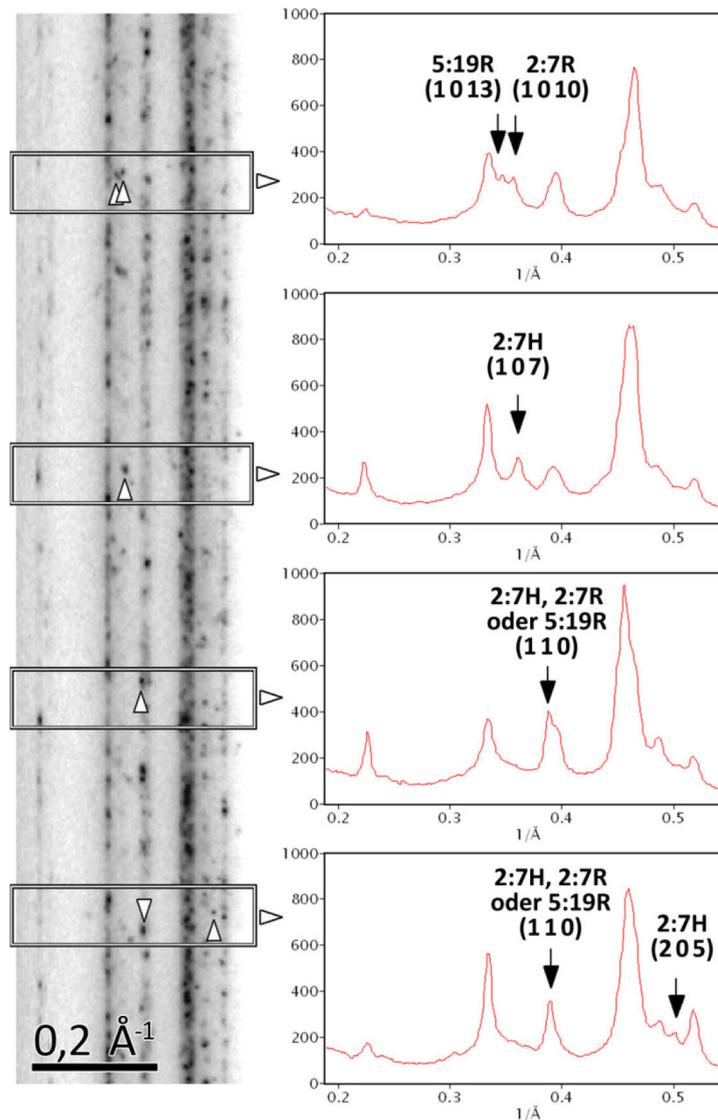


Abb. 26: Invertierte azimutale Projektion des SAED-Ringmusters von SmCo₅ aus Abb. 25 (links) mit analysierten Sektoren (Rechtecke) und zugehörigen Intensitätsverteilungen (rechts). Die schwarzen Pfeile und die weißen Pfeilspitzen markieren die Position der Beugungsmaxima der Phasen 5:19R, 2:7R und 2:7H. Die Indizierung der Maxima ist in Klammern angegeben.

Die HRTEM-Bilder in Abb. 28 zeigen Nanokörner in $[1 \bar{1} 0]$ - und $[0 1 0]$ -Orientierung (a und b). In diesen Orientierungen stehen diese Flächendefekte senkrecht zur Bildebene, da sie senkrecht zur c -Achse ausgerichtet sind (weiße Gittervektoren). Beide Nanokörner in Abb. 28 zeigen in der jeweils rechten Bildhälfte eine homogene Gitterstreifung, die der dominanten Phase 1:7-x zugeordnet wird. In den jeweils linken Bildhälften besitzen beide Körner einen Bereich mit einer veränderten und unregelmäßigen Stapelsequenz. Die im HRTEM-Bild in Abb. 28 b) abgebildete Translationssymmetrie des Kristallgitters zeigt deutlich eine Verwerfungsüberstruktur, die für die Phasen 5:19R, 2:7R und 2:7H typisch ist. Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, bestehen die Kristallgitter dieser Phasen aus Blöcken, die gegeneinander

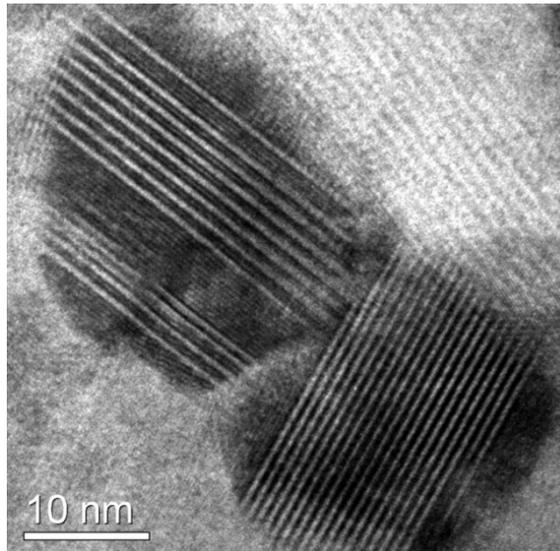


Abb. 27: Nanokörner in SmCo_5 mit durch Flächendefekte erzeugtem Streifenkontrast.

verschoben sind. Durch die Hilfslinien in Abb. 28 b) sind die einzelnen Blöcke und deren Verschiebung zueinander gekennzeichnet. Die Ausdehnung der Blöcke ist in Vielfachen der c -Achse des 1:5-Gitters angegeben. Die Blöcke A und B haben eine Ausdehnung von $3c$ entlang $[001]$ und sind damit ein kristallstrukturelles Merkmal der 2:7-Phasen. Der Block B' ist mit einer Ausdehnung von $4c$ 5:19R zuzuordnen. Die vorliegende Stapelsequenz besitzt kristallstrukturelle Merkmale sowohl von 2:7R und 2:7H als auch von 5:19R. Durch die hohe Dichte von Stapelfehlern kann diese Struktur jedoch keiner dieser Phasen eindeutig zugeordnet werden. Es liegt eine Verwachsungsstruktur vor (vgl. Abschnitt 2.2.1).

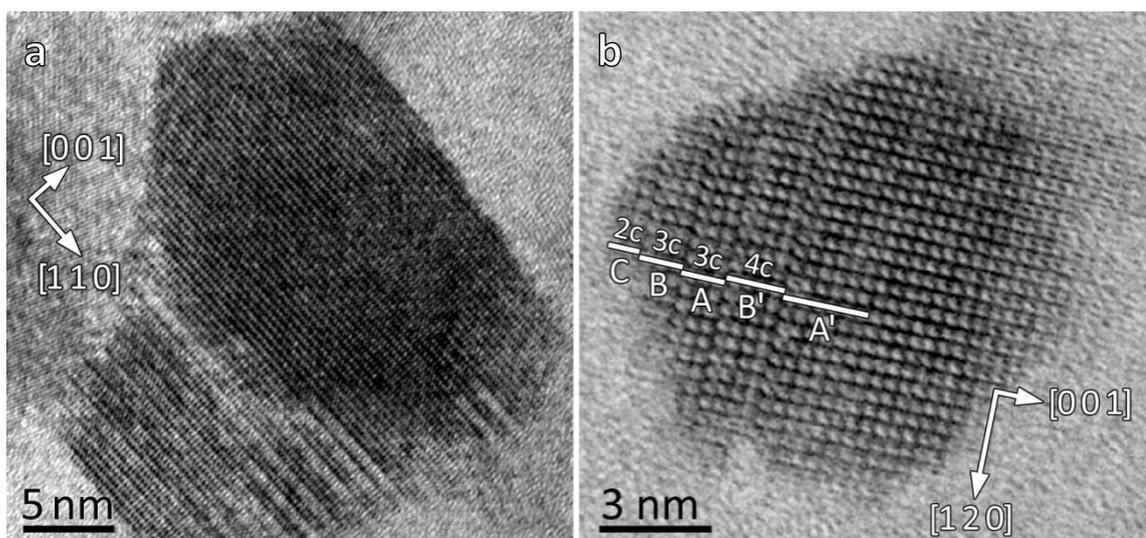


Abb. 28: HRTEM-Bilder von Körnern mit Flächendefekten in SmCo_5 : (a) $[1 -1 0]$ -Orientierung; (b) $[1 0 0]$ -Orientierung. Die Hilfslinien und die Buchstaben A B C veranschaulichen die Stapelsequenz. Die Dicke der einzelnen kristallographischen Blöcke ist in Vielfachen der c -Achse des 1:5-Gitters wiedergegeben. Die Pfeile repräsentieren die kristallographischen Richtungen.

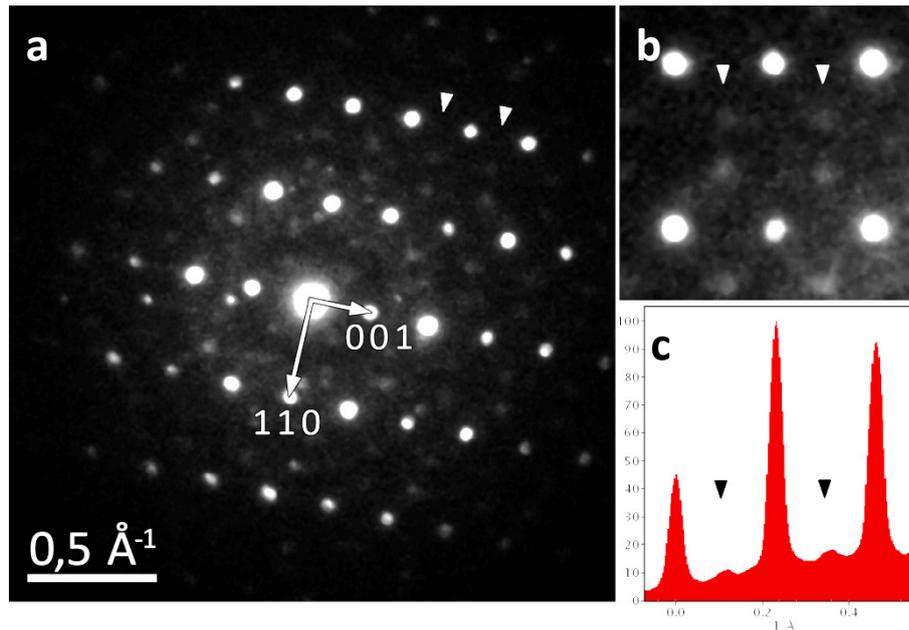


Abb. 29: NBED-Analyse des Bereiches mit homogener Gitterstreifung des Nanokorns in SmCo₅ aus Abb. 28 a) in $[1\ -1\ 0]$ -Orientierung: (a) NBED-Muster überlagert mit reziproken Gittervektoren des hexagonal primitiven Gitters; (b) vergrößerter Bildausschnitt mit schwachen Überstrukturmaxima; (c) vertikal entlang (110) über 10 Überstrukturmaxima integriertes Intensitätsprofil. Die Pfeilspitzen markieren für alle Teilbilder korrespondierende Überstrukturmaxima.

Das NBED-Muster in Abb. 29 wurde aus dem Bereich mit homogener Gitterstreifung des Nanokorns in Abb. 28 a) generiert. Dieses Muster ist nur durch die Kristallgitter der Phasen 1:7 oder 1:5 in $\langle 1\ -1\ 0 \rangle$ -Orientierungen beschreibbar. Anhand der Position von jeweils 4 Beugungsmaxima entlang (1 1 0) und (0 0 1) wurden die Gitterkonstanten bestimmt. Das aus diesem NBED-Muster bestimmte Verhältnis der Gitterkonstanten beträgt $c/a = 0,831 \pm 0,016$ und liegt damit sehr nahe am c/a -Verhältnis der 1:7-Phase (Tabelle 3). Des Weiteren zeigt das NBED-Muster schwache Überstrukturmaxima, gekennzeichnet durch Pfeile im vergrößerten Bildausschnitt und im vertikal entlang (110) über 10 Überstrukturmaxima integrierten Intensitätsprofil (Abb. 29 b und c). Diese Überstrukturmaxima stammen von der Phase 2:17H. Zusätzlich wurden an den Nanokörnern aus Abb. 28 EDX-Punktanalysen mit einem Strahldurchmesser von 3 nm durchgeführt. Um Probendrift und -degradation durch die hohen Strahlintensitäten gering zu halten, wurden kurze Messzeiten verwendet. Die erhaltenen EDX-Spektren sind daher nicht vollständig statistisch abgesichert, zeigen aber eine klare Tendenz auf. Die Bereiche homogener Gitterstreifung (1:7-x) in den jeweils rechten Bildhälften von Abb. 28 besitzen einen höheren Co-Anteil als die nominelle Zusammensetzung von 83 at% Co und 17 at% Sm. In den Bereichen mit der Verwachsungsstruktur liegt ein erhöhter Sm-Anteil vor.

5.1.4 Charakterisierung der Verwachsungsstrukturen in SmCo_{3,8}

Das nanokristalline Gefüge der Probe SmCo_{3,8} ist in Abb. 30 a) zu sehen. Die mittlere Korngröße liegt zwischen 20 und 30 nm. Das HRTEM-Bild zeigt Korngrenzen, die frei von Ausscheidungen sind (Abb. 30 b).

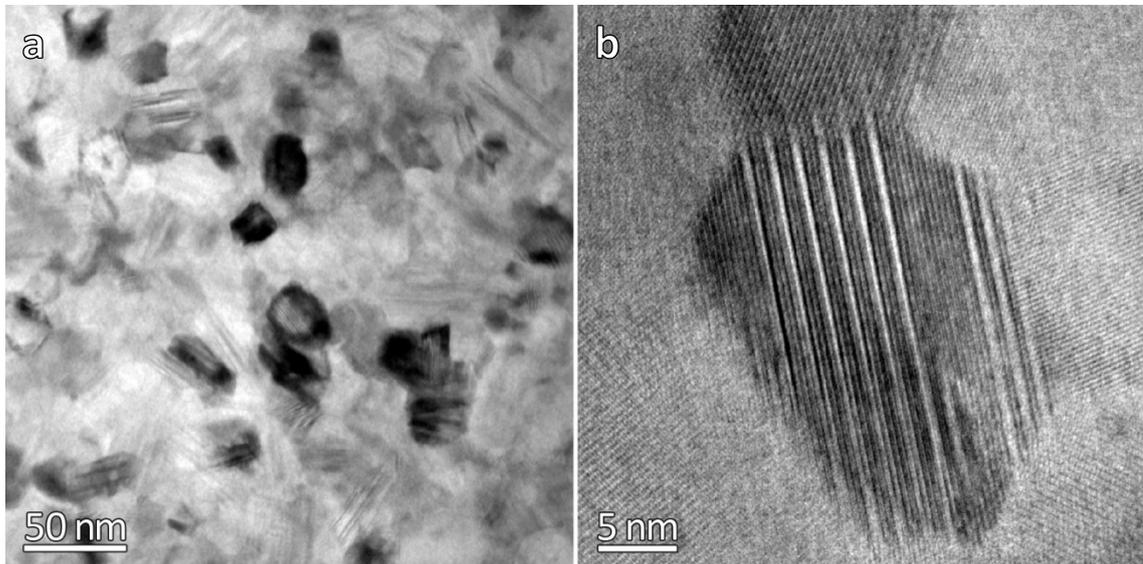


Abb. 30: Nanokristallines Gefüge der Legierung SmCo_{3,8}: (a) Hellfeld- und (b) HRTEM-Bild.

Das SAED-Ringmuster und das daraus azimutal integrierte Intensitätsprofil (rot in Abb. 31 a und b) werden nicht vollständig durch die theoretischen Reflexlagen der Phase 5:19R wiedergegeben (schwarze Linien in Abb. 31 b). Die von 5:19R abweichenden Intensitätsmaxima sind durch schwarze Pfeile gekennzeichnet (Abb. 31 b).

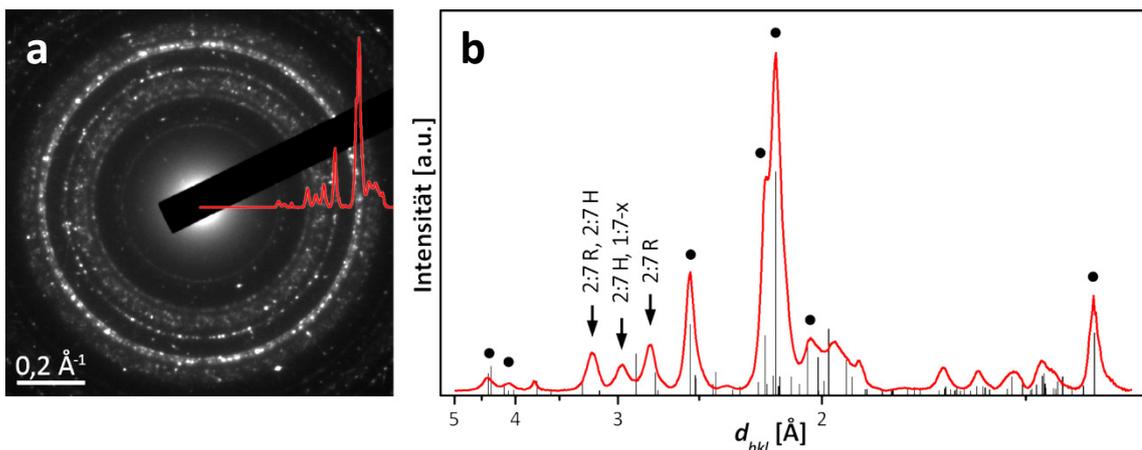


Abb. 31: SAED-Analyse von SmCo_{3,8}: (a) Ringmuster; (b) azimutal integriertes Intensitätsprofil des SAED-Musters (rot) überlagert mit angepassten theoretischen Positionen der Beugungsmaxima von 5:19R nach [57] (schwarze Linien). Die Pfeile zeigen Maxima, die nicht 5:19R zugeordnet werden können, sondern 2:7R, 2:7H bzw. 1:7-x. Die schwarzen Punkte markieren Maxima, welche ebenfalls für 2:7R und 2:7H charakteristisch sind.

Die von 5:19R abweichenden Intensitätsmaxima werden durch die Phasen 2:7R und 2:7H hervorgerufen. Eines dieser Maxima weist auf die Existenz der 1:7-x-Phase hin, die in der Probe SmCo₅ dominant ist. Generell sind die meisten Maxima des Intensitätsprofils sowohl durch 5:19R oder 2:7R als auch durch 2:7H beschreibbar (schwarze Punkte in Abb. 31b), jedoch kann keine dieser Phasen das vorliegende Intensitätsprofil allein hervorrufen.

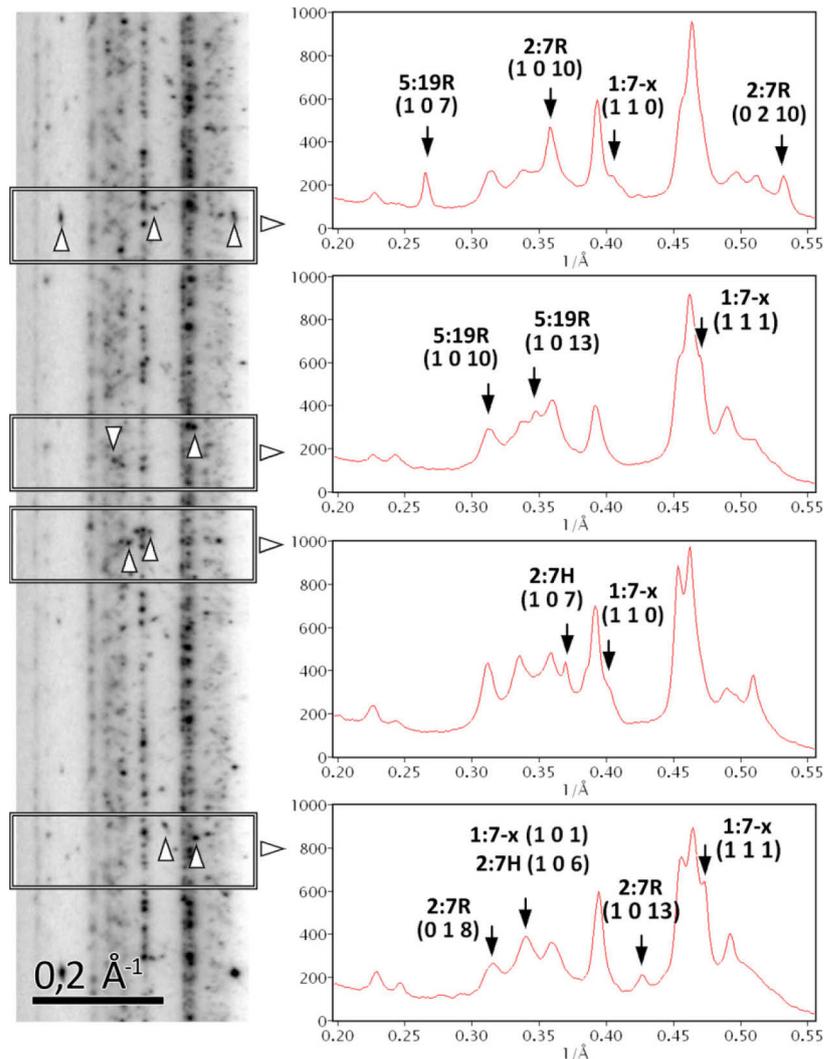


Abb. 32: Invertierte azimutale Projektion des SAED-Ringmusters von SmCo_{3,8} aus Abb. 31 (links) mit analysierten Sektoren (Rechtecke) und zugehörigen Intensitätsverteilungen (rechts). Die schwarzen Pfeile und die weißen Pfeilspitzen markieren die Position der Beugungsmaxima der Phasen 5:19R, 2:7R, 2:7H und 1:7-x.

Durch die Sektorenanalyse der azimutalen Projektion des SAED-Ringmusters werden sich radial überlappende Maxima verschiedener Phasen isoliert und somit eindeutig identifiziert (Abb. 32). Die Analyse einzelner Sektoren der azimutalen Projektion zeigt (Rechtecke links mit zugehörigen Intensitätsprofilen rechts in Abb. 32), dass für jede

der Phasen 5:19R, 2:7R, 2:7H und 1:7-x mehrfach charakteristische Beugungsmaxima existieren. Demnach besteht die Probe SmCo_{3,8} aus den gleichen Phasen wie die Probe SmCo₅, jedoch mit einem höheren Volumenanteil der Sm-reichen Phasen. Im Vergleich zur Probe SmCo₅ weisen deutlich mehr Nanokörner einen Streifenkontrast auf (Abb. 33 a und b), was auf einen höheren Anteil von Verwachsungsstrukturen im Material deutet.

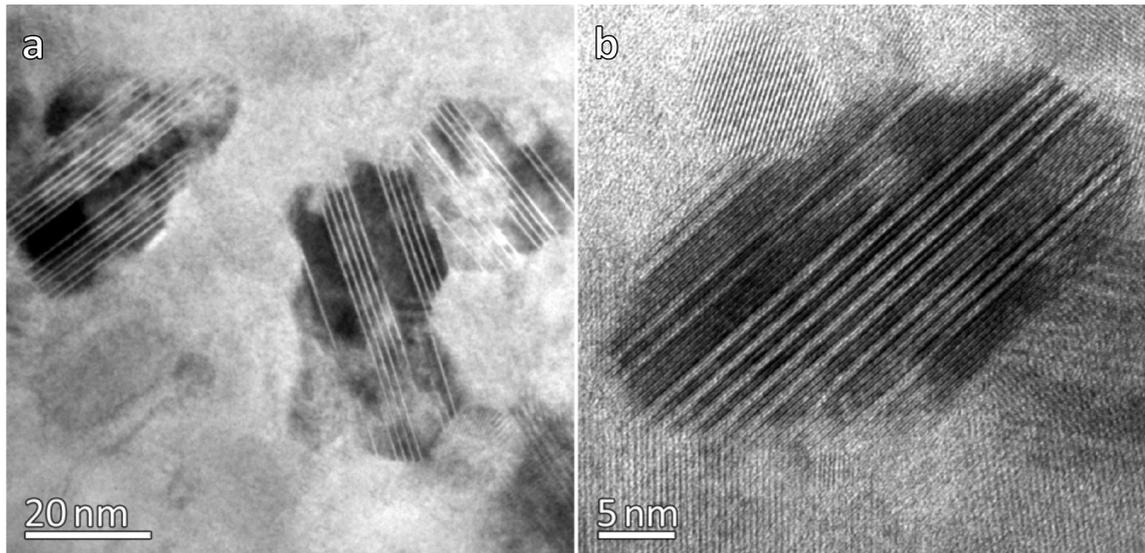


Abb. 33: Nanokörner in SmCo_{3,8} mit durch Flächendefekte erzeugten Streifenkontrast.

Analog zur Probe SmCo₅ wurde die Stapelsequenz einzelner Körner in [1 0 0]-Orientierung untersucht (Abb. 34 und Abb. 35). Abb. 34 a) zeigt ein HRTEM-Bild eines Nanokorns in [1 0 0]-Orientierung mit einem projektionsflächenäquivalenten Durchmesser von 38 nm. Die kristallographischen Richtungen sind als weiße Pfeile dargestellt. Die Kreise bzw. das Rechteck markieren die Bereiche, an denen die Kristallstruktur des Kornes mittels NBED bzw. HRTEM untersucht wurde. Die angegebenen kleinen Buchstaben korrespondieren mit dem Index des zugehörigen Teilbilds. Das aus dem unteren Bereich des Kornes generierte NBED-Muster (Abb. 34 b) ist der 1:7-x-Phase zuzuordnen. Das anhand von acht Beugungsmaxima bestimmte Verhältnis der Gitterkonstanten beträgt $c/a = 0,813 \pm 0,016$ und liegt damit zwischen den in der Literatur angegebenen Werten der Phasen 1:5 und 1:7 (vgl. Tabelle 3). Das in Abb. 34 c) dargestellte NBED-Muster aus dem linken Bereich des Nanokorns zeigt streifenartige Verbreiterungen der Beugungsmaxima. Diese resultieren aus den Wechseln der Stapelsequenz im Gitter und sind senkrecht zu diesen ausgerichtet. Das NBED-Muster kann mit keiner der Kristallstrukturen von 5:19R, 2:7H oder 2:7R

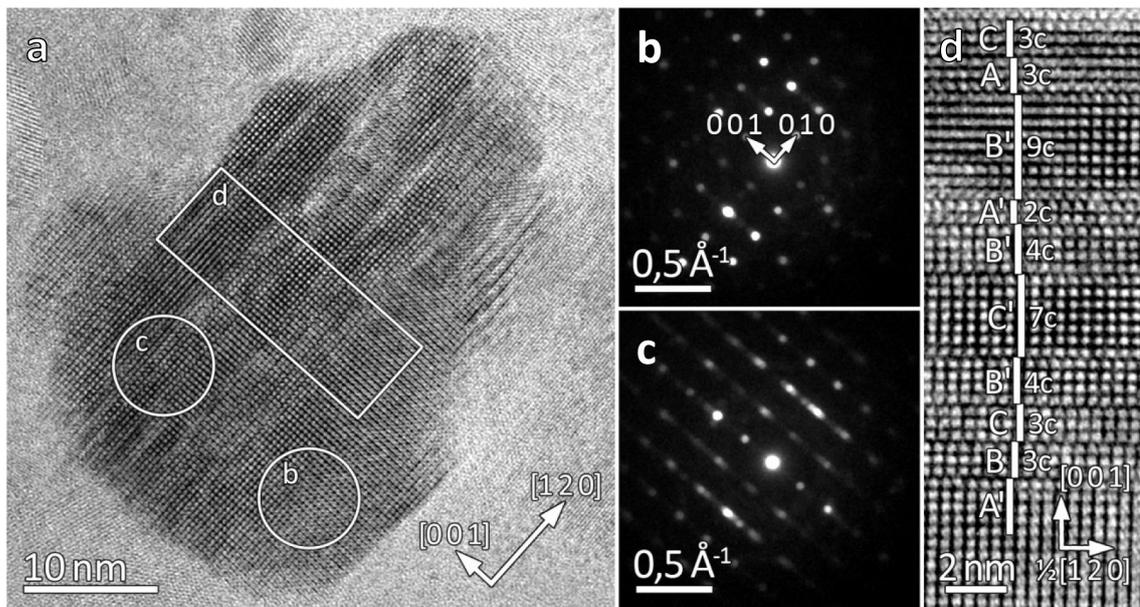


Abb. 34: HRTEM- und NBED-Analyse eines Kornes in $[1\ 0\ 0]$ -Orientierung mit einem Durchmesser von 38 nm in $\text{SmCo}_{3,8}$: (a) Übersichtsbild; (b) NBED-Muster generiert aus dem in (a) markierten Bereich ohne Wechsel in der Stapelsequenz; (c) NBED-Muster des in (a) markierten Bereichs mit Wechseln in der Stapelsequenz; (d) HRTEM-Bild des in (a) gekennzeichneten Abschnitts. Die Hilfslinien und die Buchstaben A B C veranschaulichen die Stapelsequenz. Die Dicke der einzelnen kristallographischen Blöcke ist in Vielfachen der c -Achse des 1:5-Gitters wiedergegeben. Die Pfeile repräsentieren die kristallographischen Richtungen.

indiziert werden. Das HRTEM-Bild in Abb. 34 d) gibt die Stapelsequenz der kristallographischen Blöcke wieder. Das Bild wurde um 49° gedreht, damit die c -Achse des Kristallgitters exakt vertikal ausgerichtet ist (weiße Gittervektoren). Durch die Hilfslinien sind die einzelnen kristallographischen Blöcke und deren Verschiebung zueinander hervorgehoben. Zusätzlich ist die Stapelsequenz durch die Buchstaben A B C verdeutlicht. Die Dicke der einzelnen kristallographischen Blöcke ist in Vielfachen der c -Achse des 1:5-Gitters wiedergegeben. Die kristallographischen Blöcke besitzen untereinander weder eine konstante Dicke von $3c$ oder $4c$ noch eine regelmäßige Stapelsequenz. Der von Wechseln der Stapelsequenz durchsetzte Bereich des Nanokorns zeigt Merkmale von 5:19R, 2:7H und 2:7R, ist jedoch keiner der Phasen zuzuordnen. Es liegt analog zu SmCo_5 eine Verwachsungsstruktur vor.

In Abb. 35 sind die Ergebnisse der HRTEM- und NBED-Analyse eines Kornes in $[1\ 0\ 0]$ -Orientierung mit einem projektionsflächenäquivalenten Durchmesser von 61 nm zusammengefasst. Im Hellfeldbild (Abb. 35 a) sind die mit NBED bzw. HRTEM charakterisierten Bereiche gekennzeichnet und mit dem Index des zugehörigen Teilbildes referenziert. Die kristallographische Ausrichtung ist durch weiße Pfeile dargestellt. Ein Vergleich des NBED-Musters aus Abb. 35 b) mit simulierten Punkt-

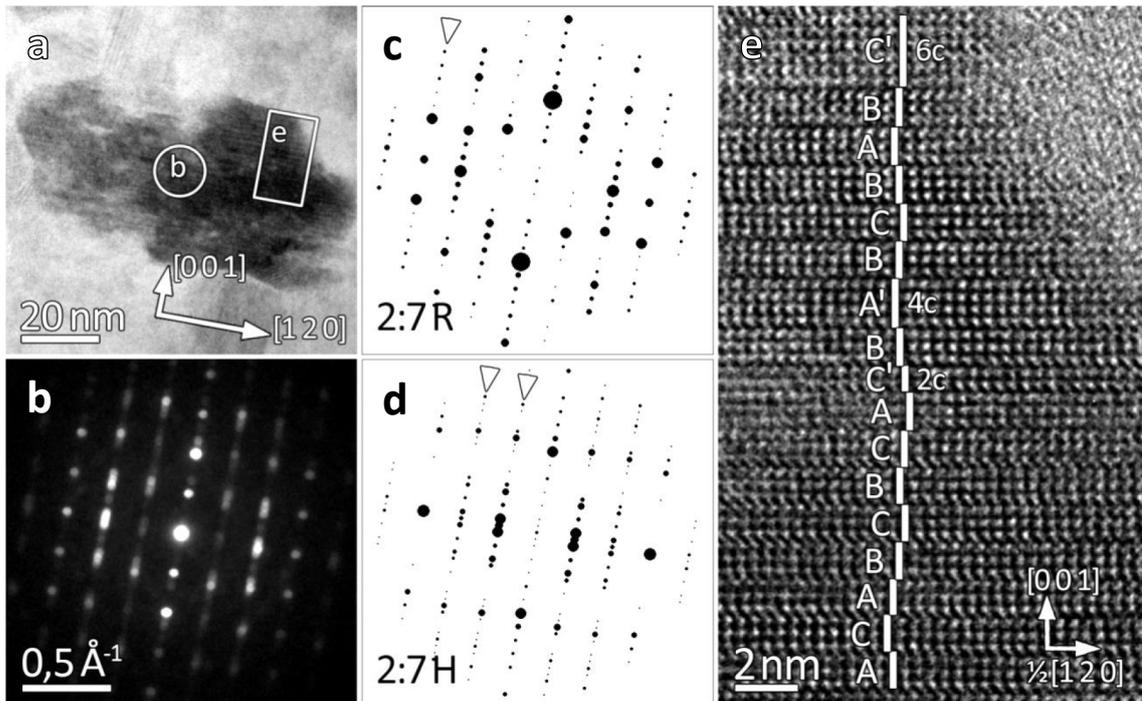


Abb. 35: HRTEM- und NBED-Analyse eines Korns in $[1\ 0\ 0]$ -Orientierung mit einem Durchmesser von 61 nm in $\text{SmCo}_{3,8}$: (a) Übersichtsbild; (b) NBED-Muster, generiert aus dem in a) markierten Bereich; (c und d) simulierte Beugungsmuster in $[0\ 1\ 0]$ -Orientierung von 2:7R und 2:7H; (e) HRTEM-Bild des in a) gekennzeichneten Abschnitts. Die weißen Pfeilspitzen in c) und d) zeigen auf deutliche Übereinstimmungen mit NBED-Muster in b). Die Hilfslinien und die Buchstaben A B C in e) veranschaulichen die Stapelsequenz. Weicht die Dicke der kristallographischen Blöcke von der 3-fachen Länge der c -Achse des 1:5-Gitters ab, ist deren Dicke in Vielfachen von c wiedergegeben. Die Pfeile repräsentieren die kristallographischen Richtungen.

beugungsmustern von 2:7R und 2:7H in $[0\ 1\ 0]$ -Orientierung (Abb. 35 c und d) deckt zumindest eine teilweise Übereinstimmung mit den Kristallstrukturen der beiden Phasen auf. Kolonnen von Beugungsmaxima mit einer deutlichen Übereinstimmung sind in den simulierten Beugungsbildern mit weißen Pfeilspitzen gekennzeichnet (Abb. 35 c und d). Zur vertikalen Ausrichtung der c -Achse ist das HRTEM-Bild in Abb. 35 e) um 10° rotiert (weiße Gittervektoren). Analog zu Abb. 34 d) sind die einzelnen kristallographischen Blöcke und deren Verschiebung zueinander durch die Hilfslinien hervorgehoben. Die Dicke der kristallographischen Blöcke beträgt nahezu ausschließlich die 3-fache Länge der c -Achse des 1:5-Gitters. Bei den drei abweichenden Blöcken ist die Dicke in Vielfachen von c im Bild angegeben. Die Stapelsequenz der Blöcke ist durch die Buchstaben A B C verdeutlicht. Unregelmäßig treten mehrere ABC- und AB-Sequenzen auf und belegen damit, dass zumindest partiell Gitter von 2:7R- und 2:7H im Korn existieren. Da nur ein einzelner Block eine Ausdehnung von $4c$ besitzt, kann die Anwesenheit der 5:19R in diesem Korn ausgeschlossen werden.

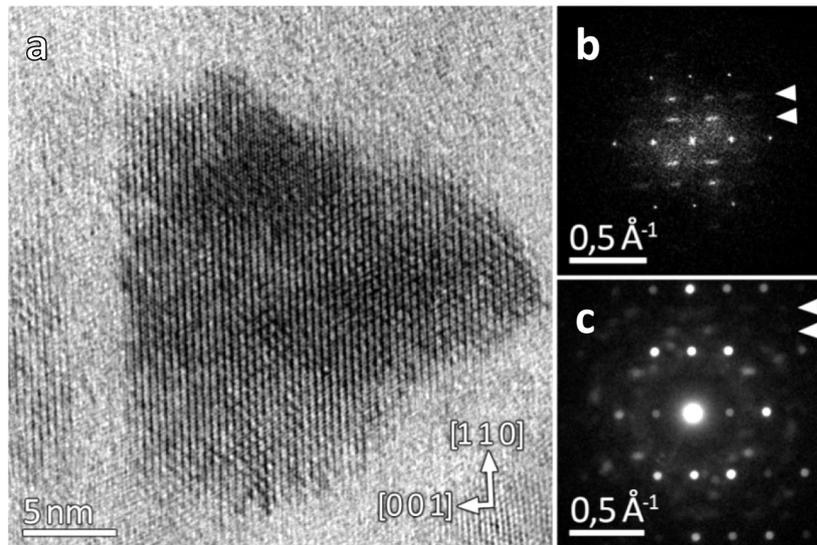


Abb. 36: HRTEM- und NBED-Analyse eines Korns in $[1 -1 0]$ -Orientierung mit einem Durchmesser von 22 nm in $\text{SmCo}_{3,8}$: (a) HRTEM-Bild mit eingezeichneten Gittervektoren; (b) zugehöriges Diffraktogramm; (c) korrespondierendes NBED-Muster. Die Überstrukturmaxima sind durch weiße Pfeilspitzen gekennzeichnet.

Des Weiteren wurde ein Nanokorn mit einem projektionsflächenäquivalenten Durchmesser von 22 nm mittels HRTEM und NBED in $[1 -1 0]$ -Orientierung untersucht (Abb. 36). Das HRTEM-Bild in Abb. 36 a) mit eingezeichneten Gittervektoren (weiße Pfeile) zeigt entlang $[0 0 1]$ keine Veränderung der Gitterstreifung, die auf einen Wechsel in Stapelsequenz hindeutet. Damit ist die Gegenwart der Phasen 5:19R, 2:7H oder 2:7R auszuschließen (vgl. Abb. 28 a). Das über Fourier-Transformation erhaltene Diffraktogramm (Abb. 36 b) und das NBED-Muster (Abb. 36 c) des Nanokorns geben das reziproke Gitter der 1:7-x Phase wieder. Durch Vermessen der Positionen von acht Beugungsmaxima wurde das Verhältnis der Gitterkonstanten c/a bestimmt. Das Verhältnis beträgt $c/a = 0,838 \pm 0,017$ und liegt damit sehr nah am c/a -Wert von 1:7 (vgl. Tabelle 3). Ferner zeigen Diffraktogramm und NBED-Muster schwache Überstrukturmaxima (weiße Pfeilspitzen), die 2:17H zuzuordnen sind. Eine Auswertung der durch Fourier-Rekonstruktion erhaltenen Amplitudenbilder ergab jedoch einen Flächenanteil für 2:17H von unterhalb 1%.

5.2 Einfluss der Korngröße auf die Phasenstabilität in SmCo_7

Im Material SmCo_7 wurden neben der dominanten 1:7-Phase auch geringe Anteile der Ordnungsphasen 2:17H und 2:17R nachgewiesen (vgl. 5.1.2). Durch eine detaillierte kristallographische Charakterisierung einzelner Nanokörner mittels NBED und HRTEM

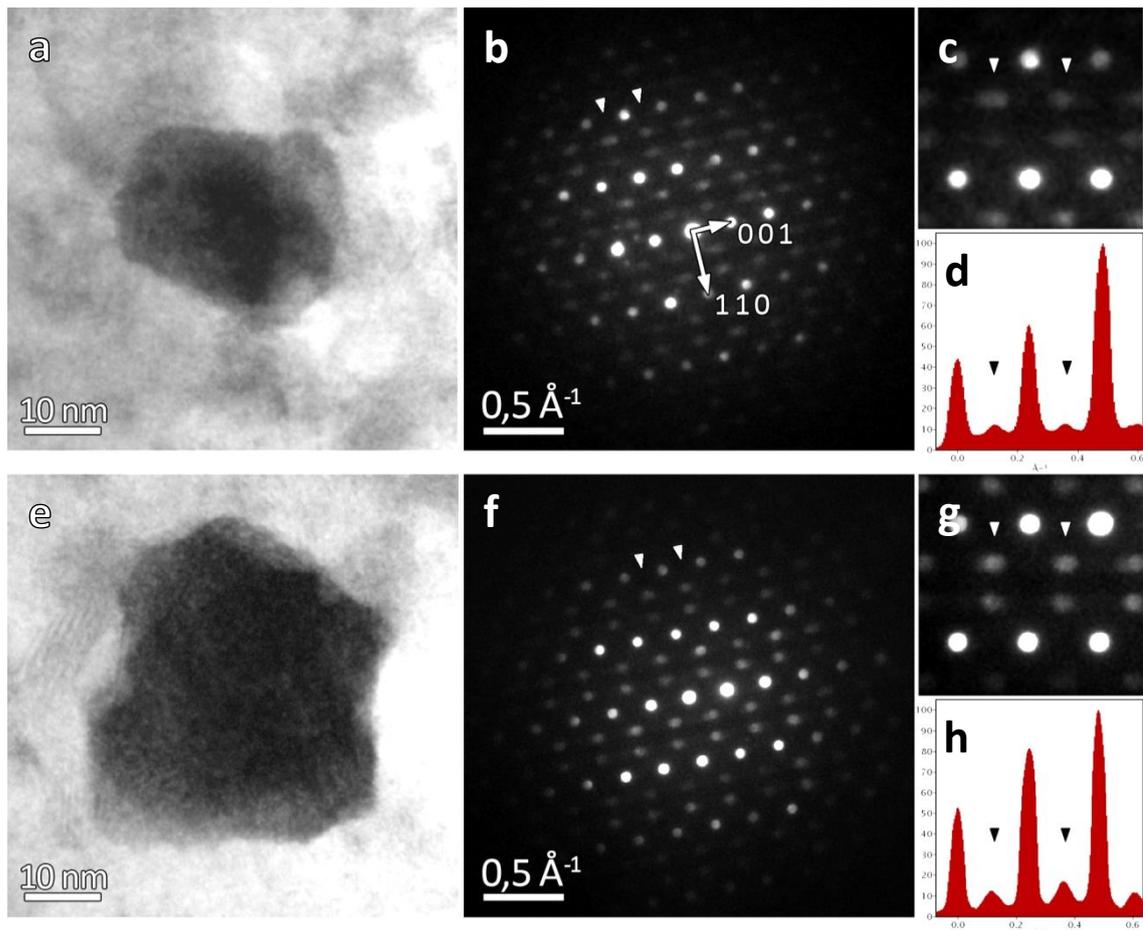


Abb. 37: Ausprägung der Überstrukturreflexe von 2:17H in $[1 -1 0]$ -Orientierung in Abhängigkeit von der Korngröße in SmCo7: (a und e) Hellfeld-Bilder der Nanokörner mit einem Durchmesser von 30 und 44 nm; (b und f) zugehörige NBED-Muster überlagert mit reziproken Gittervektoren; (c und g) vergrößerter Ausschnitt mit Überstrukturmaxima; (d und h) entlang $(1 1 0)$ über 10 Überstrukturmaxima integriertes Intensitätsprofil. Die Pfeilspitzen markieren für alle Teilbilder korrespondierende Überstrukturmaxima.

wird gezeigt, dass die in einem Korn vorliegenden Anteile der Ordnungsphasen 2:17H und 2:17R von dessen Größe abhängig sind. Bei Körnern mit einem projektionsflächenäquivalenten Kreisdurchmesser oberhalb von 30 nm werden Überstrukturmaxima im NBED-Muster beobachtet. Abb. 37 a) und e) zeigen zwei Nanokörner mit einem Durchmesser von 30 und 44 nm. Die zugehörigen NBED-Muster in $[1-10]$ -Orientierung weisen Überstrukturmaxima von 2:17H auf (vgl. Abb. 17 c), die exemplarisch mit Pfeilspitzen gekennzeichnet sind (Abb. 37 b und f). Die weißen Pfeile in Abb. 37 b) stellen die zugehörigen reziproken Gittervektoren dar. Die Ausprägung der Überstrukturmaxima ist von der Korngröße abhängig: In den vergrößerten Ausschnitten der NBED-Muster sind die Überstrukturmaxima bei dem größeren Korn schärfer und intensiver als die des kleineren Korns (Abb. 37 c und g). Die Profile in Abb. 37 d) und h) sind das Integral der Intensitäten der NBED-Muster entlang $(1 1 0)$ über

10 Überstrukturmaxima bzw. 5 Hauptmaxima. Diese zeigen, dass die mittleren Intensitäten der Überstrukturmaxima (Pfeilspitzen) relativ zu den Hauptmaxima mit der Korngröße steigen.

Um den Einfluss der Korngröße auf die Phasenstabilität von 1:7 zu charakterisieren, wurden insgesamt acht Nanokörner unterschiedlicher Größe in $[1\ -1\ 0]$ -Orientierung analysiert. Aus den erhaltenen HRTEM-Bildern wurden die Flächenanteile der Phasen 2:17H und 2:17R bestimmt und in Abhängigkeit vom projektionsflächenäquivalenten Kreisdurchmesser der jeweiligen Nanokörner dargestellt (Abb. 38). In den Abb. 38 a)-c) sind exemplarisch von drei der analysierten Nanokörner HRTEM-Bilder abgebildet. Jeweils darunter ist das zugehörige RB-Amplitudenbild gezeigt (Abb. 38 d-f). Wie in den vorherigen Amplitudenbildern ist die relative Amplitude von 2:17H blau und die relative Amplitude von 2:17R rot dargestellt (Skala). Die in Abb. 38 a) und d) eingeblendeten Maßstabsbalken sind für alle Teilbilder (a-f) gültig. Um den Unterschied zwischen Rauschen und einem Signal der entsprechenden Überstruktur zu verdeutlichen, ist in den RB-Amplitudenbildern die - sonst durch die Segmentierung gelöschte - Umgebung der Körner abgebildet. Im Amplitudenbild des kleinsten Kornes (Abb. 38 d) hebt sich innerhalb des Kornes kein signifikantes Signal einer Überstruktur aus dem Rauschen der Umgebung ab. Am linken unteren Bildrand ist ein Artefakt sichtbar, das 2:17R zugeordnet wird, jedoch außerhalb des betrachteten Kornes liegt. Die Amplituden der Überstrukturen in Abb. 38 e) besitzen nur geringe relative Werte und heben sich kaum vom Rauschen ab. Lediglich das Korn mit einem Durchmesser von 47 nm (Abb. 38 c) zeigt eine deutliche Amplitude für die Überstruktur von 2:17H (Abb. 38 f). Die durch Binarisierung der Amplitudenbilder erhaltenen Flächenanteile sind in Abb. 38 g) über dem projektionsflächenäquivalenten Kreisdurchmesser der jeweiligen Nanokörner aufgetragen. Analog zu den Amplitudenbildern sind die Flächenanteile von 2:17H in blau und von 2:17R in rot dargestellt. Die Rauten geben den Mittelwert der jeweils aus mindestens 10 verschiedenen HRTEM-Bildern bestimmten Flächenanteile wieder. Die Streuung der Anteile wird durch die Fehlerbalken verdeutlicht. Die relative Abweichung der berechneten Korndurchmesser liegt bei maximal 5%. Zur besseren Übersicht wird in Abb. 38 g) auf die zugehörigen Fehlerbalken verzichtet. Die Kleinbuchstaben über den Datenpunkten kennzeichnen Flächen-

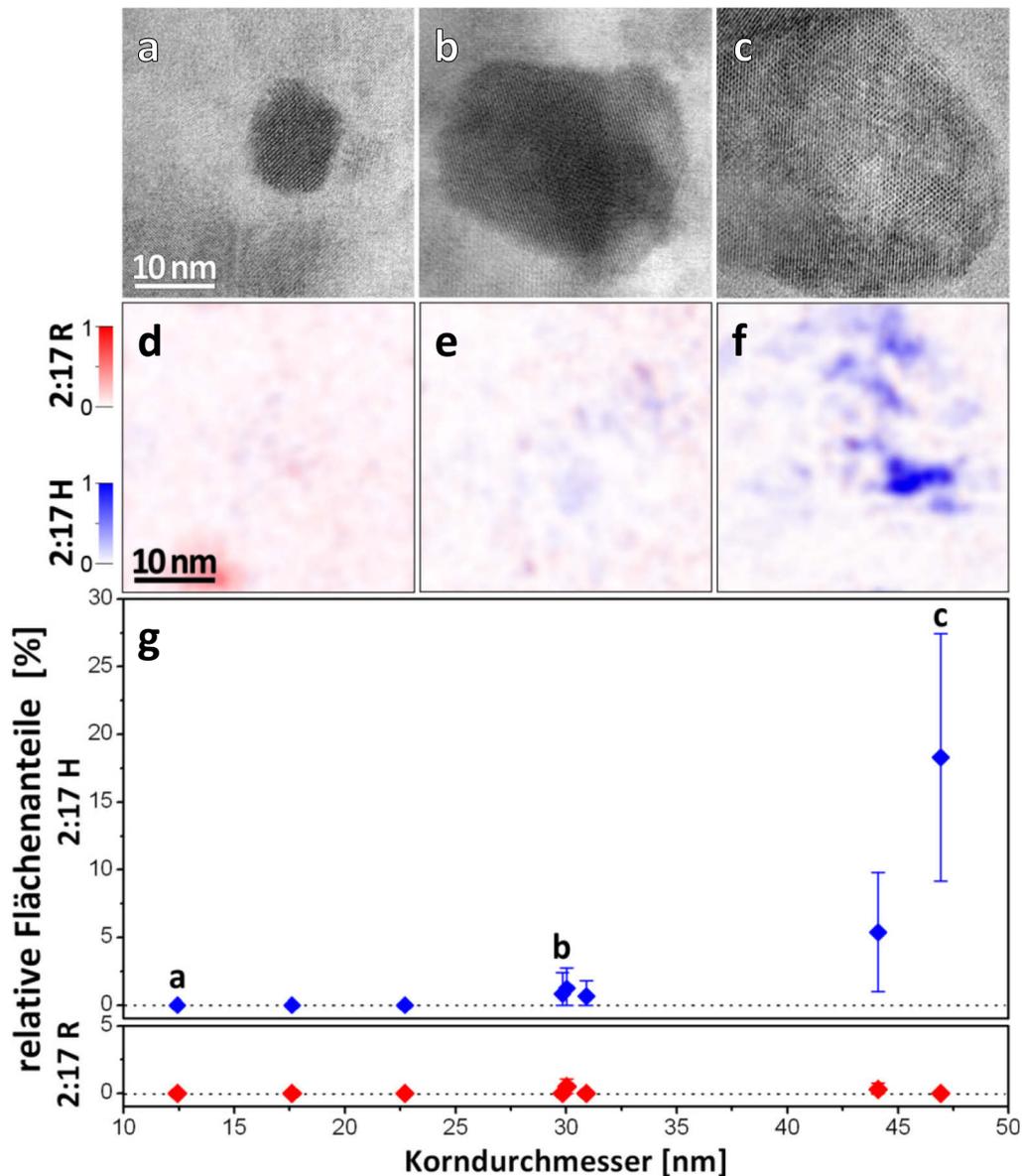


Abb. 38: Anteile der Phasen 2:17H und 2:17R in Abhängigkeit von der Korngröße in SmCo₇: (a-c) HRTEM-Bilder von 3 Körnern in gleicher Vergrößerung mit steigendem Durchmesser; (d-f) zugehörige RB-Amplitudenbilder mit Skalen der relativen Amplituden; (g) Flächenanteile von 2:17H (blau) und 2:17R (rot) über dem Durchmesser des zugehörigen Nanokorns. Die kleinen Buchstaben in g) kennzeichnen die zu den Teilbildern gehörigen Flächenanteile.

anteile, die zu den abgebildeten Nanokörnern gehören (Abb. 38 a-c). Die Datenpunkte zeigen die Tendenz, dass der Anteil der 2:17H-Phase mit steigender Korngröße zunimmt, wobei in keinem Korn signifikante Anteile von 2:17R nachgewiesen werden. Ab einem Korndurchmesser von etwa 30 nm werden über HRTEM-Bilder Domänen von 2:17H detektiert.

5.3 Untersuchung der Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlung in SmCo₇

Im Abschnitt 2.2.3 ist ausgeführt, dass durch eine Wärmebehandlung des nanokristallinen Materials SmCo₇ bei 700°C die Phasenumwandlung von 1:7 zu 2:17R und 1:5 einsetzt [105]. Durch thermodynamische Modellrechnungen wird vorhergesagt, dass die Phase 1:7 ab einer Korngröße von etwa 50 nm in die Gleichgewichtsphasen 2:17R und 1:5 zerfällt [106]. Der Umwandlungsmechanismus, der zur Ausbildung der 2:17R Domänen führt, wird hier anhand der Phasenanteile und deren Verteilung in einzelnen Nanokörnern detailliert charakterisiert. Hinsichtlich der Ergebnisse des vorherigen Abschnitts (5.2) wird der Zusammenhang mit den bereits im Ausgangszustand nachgewiesenen 2:17H-Domänen und den sich bei Wärmebehandlung bildenden 2:17R-Domänen untersucht. Es wurden bei 600°C und 700°C wärmebehandelte Proben mit der stöchiometrischen Zusammensetzung von SmCo₇ mittels HRTEM und SAED analysiert. In Tabelle 1 (Abschnitt 3.1.1) sind diese Proben, deren Bezeichnung und Wärmebehandlungsbedingungen aufgeführt.

In Abb. 39 sind die azimutal integrierten SAED-Intensitätsprofile und die zugehörigen Hellfeldbilder des Gefüges für nanokristallines SmCo₇ im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlungen bei 600°C und 700°C für jeweils 30 min zusammengefasst. Im Folgenden wird die Probe SmCo₇ mit dem in Abschnitt 5.2 beschriebenen Zustand vor dem Glühen als Ausgangszustand bezeichnet. Im Ausgangszustand zeigt das zugehörige SAED-Profil (grün in Abb. 39 a) nur Maxima der 1:7-Phase. Die mittlere Korngröße beträgt 21 nm (Abb. 39 b). Nach dem Halten bei 600°C sind im SAED-Profil (blau in Abb. 39 a) erste Überstrukturmaxima sichtbar, welche durch schwarze Pfeile gekennzeichnet sind. Gleichzeitig ist die mittlere Korngröße auf 35 nm angestiegen (Abb. 39 c). Die Wärmebehandlung bei 700°C führt zu einer massiven Zunahme der mittleren Korngröße auf 161 nm (Abb. 39 d). Das korrespondierende SAED-Profil (rot in Abb. 39 a) besitzt im Vergleich zu den anderen Profilen sehr starke Überstrukturmaxima. Es zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Positionen der theoretischen Reflexlagen der 2:17R-Phase (schwarze Linien), jedoch besteht eine deutliche Diskrepanz zu den theoretischen Intensitäten. Diese Diskrepanz ist durch die lokale Textur im Material bedingt, welche durch die hohe Anzahl von 2:17R-Domänen und deren Zwillingsbeziehung zueinander hervorgerufen wird. Im linken oberen Korn in Abb. 39 d) sind solche Domänen durch einen scharfen Beugungscontrast hervor-

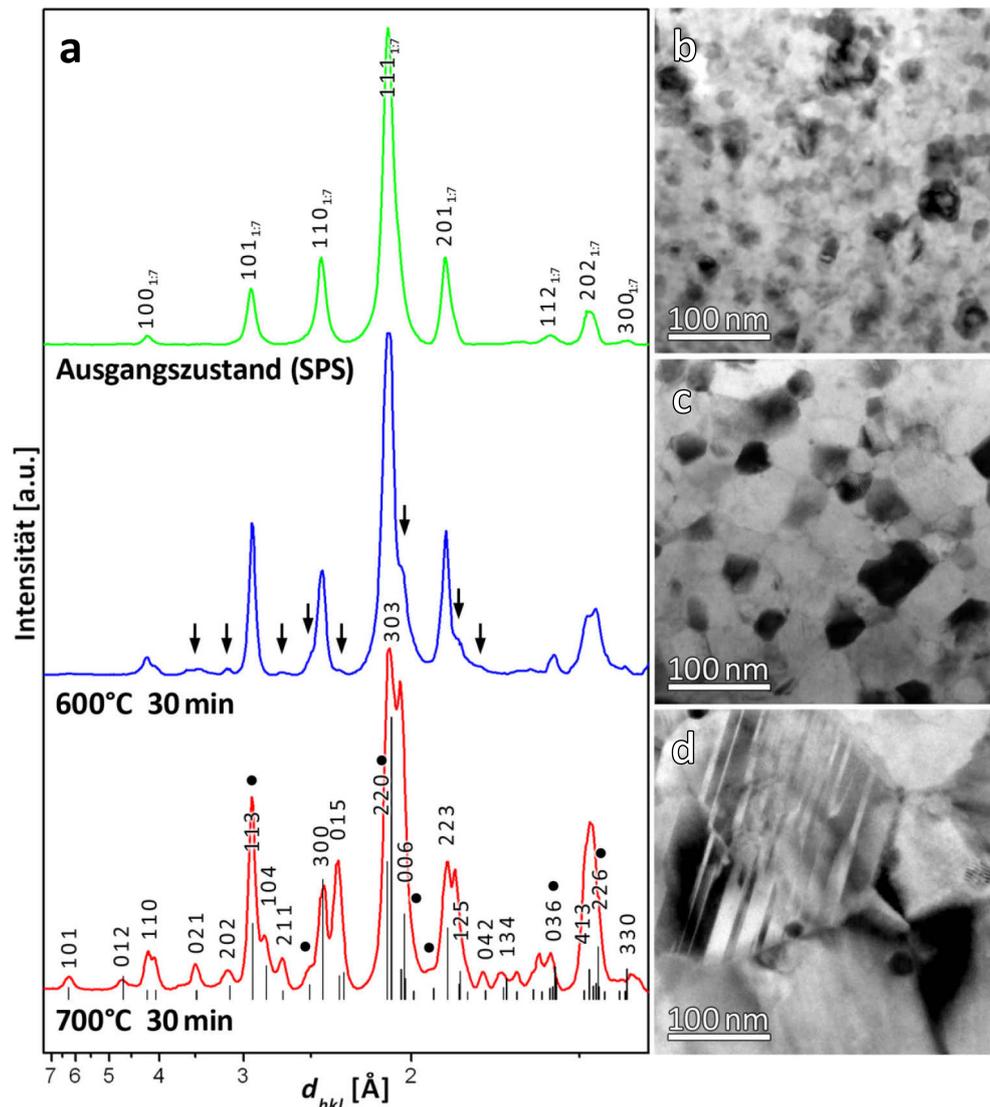


Abb. 39: Kristallstruktur und Gefüge in SmCo_7 im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung bei 600 bzw. 700°C: (a) azimuthal integrierte Intensitätsprofile der SAED-Muster mit zugehöriger Glüh­temperatur und –zeit; (b-d) korrespondierende Hellfeldbilder vom Ausgangszustand, nach 30 min bei 600°C und nach 30 min bei 700°C. Das SAED-Profil des Ausgangszustandes (grün) ist nach der 1:7-Struktur indiziert. Nach 30 min bei 600°C (blau) sind schwache Überstrukturmaxima sichtbar (schwarze Pfeile). Das Profil der bei 700°C geglähten Probe (rot) ist mit den theoretischen Reflexlagen von 2:17R überlagert (schwarze Linien). Die schwarzen Punkte markieren Maxima, welche ebenfalls für 1:5 charakteristisch sind.

gehoben. Die Ausscheidungen an den Korn- und Domänengrenzen (Abb. 39 d) wurden über Fourier-Analyse von HRTEM-Bildern als 1:5-Phase identifiziert [105]. Die schwarzen Punkte im SAED-Profil kennzeichnen die Positionen der für 1:5 charakteristischen Maxima, diese fallen jedoch mit Maxima von 2:17R zusammen.

5.3.1 Phasenidentifikation an einzelnen Körnern nach Halten bei 700°C für 30 min

Untersuchungen mittels Elektronenbeugung an einzelnen repräsentativen Körnern des bei 700°C geglühten Materials belegen, dass in diesen Körnern die Phasenumwandlung zu 2:17R bereits nach 30 min vollständig abgeschlossen ist. In Abb. 40 sind die Ergebnisse von einem dieser Körner exemplarisch dargestellt.

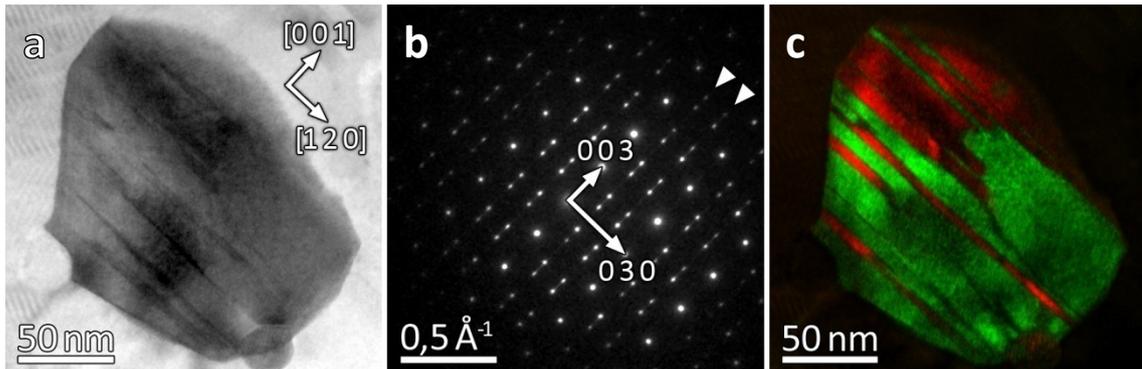


Abb. 40: SAED- und Dunkelfeldanalyse eines repräsentativen Kornes in $[1\ 0\ 0]_{2:17R}$ -Orientierung der bei 700°C für 30 min geglühten Probe SmCo7-700: (a) Hellfeldbild mit eingezeichneten Gittervektoren; (b) zugehöriges SAED-Muster mit reziproken Gittervektoren; Die für 2:17R typischen Überstrukturmaxima sind durch weiße Pfeilspitzen gekennzeichnet. (c) aus Dunkelfeld-Bildern zusammengesetztes RG-Bild zur Kontrastierung der unterschiedlich orientierten 2:17R-Domänen (rot und grün).

Dieses Korn besitzt einen projektionsflächenäquivalenten Durchmesser von 166 nm (Abb. 40a), der nahezu dem mittleren Korndurchmesser im Material SmCo7-700 entspricht. Das zugehörige SAED-Muster in $[100]_{2:17R}$ -Orientierung zeigt ausschließlich Überstrukturreflexe von 2:17R (Abb. 40b), die im Muster durch weiße Pfeilspitzen gekennzeichnet sind. Im dem aus Dunkelfeldbildern zusammengesetzten RG-Bild sind die einzelnen 2:17R-Domänen grün und rot hervorgehoben (Abb. 40c). Ein Vergleich der Teilbilder a) und c) zeigt, dass die hervorgehobenen Domänen die gesamte Kornfläche wiedergeben. Die Domänengrenzen sind überwiegend atomar glatt und senkrecht zur c -Achse des Gitters orientiert. Die maximale Ausdehnung der Domänen ist ebenfalls senkrecht zur c -Achse ausgerichtet. Das SAED-Muster und die Dunkelfeldanalyse bestätigen, dass in diesem Korn die Umwandlung zu 2:17R vollständig abgeschlossen ist.

Im Folgenden wird daher die graduelle Phasenumwandlung an den bei 600°C geglühten Proben charakterisiert.

5.3.2 Phasenanteile und deren Verteilung nach Halten bei 600°C

Im folgenden Abschnitt werden die nach einer Wärmebehandlung bei 600°C vorliegenden Phasen identifiziert. Der Zusammenhang zwischen der Größe eines Kornes und den darin vorliegenden Phasen und deren Anteilen wird aufgezeigt. Die Phasenanteile von dem bei 600°C für 0,5 h und 24 h geglühten Material werden mit denen des Ausgangszustands verglichen, um den Mechanismus der Ordnung-Unordnungs-Phasenumwandlung in nanokristallinem SmCo₇ zu charakterisieren.

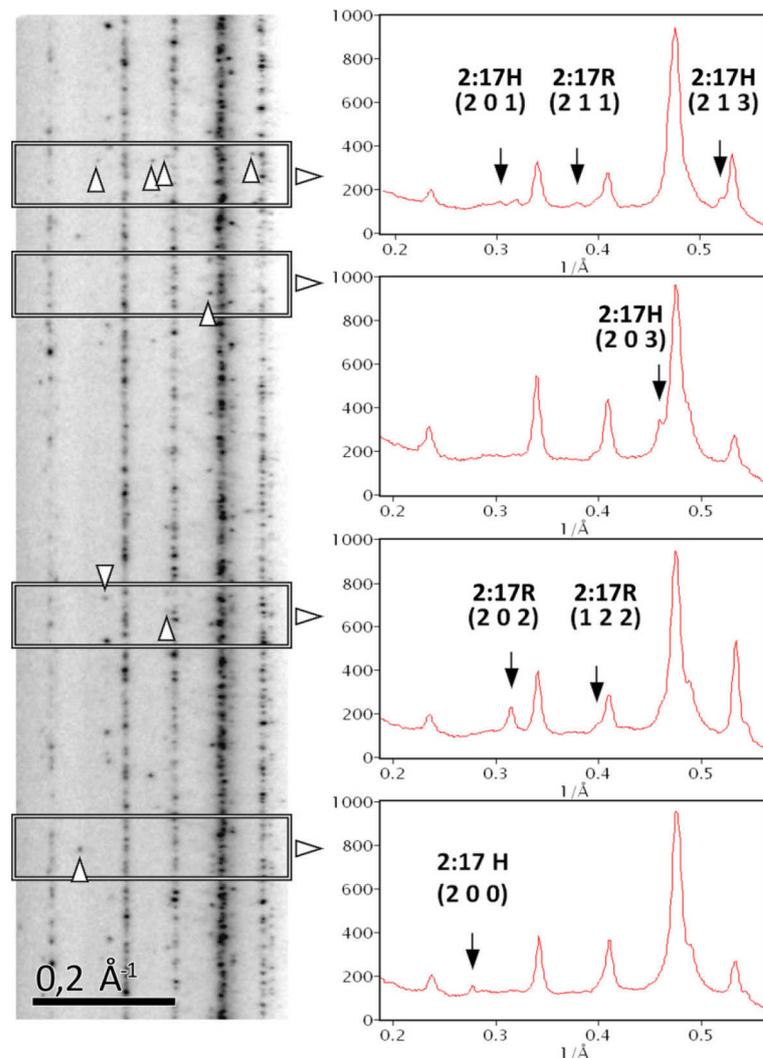


Abb. 41: Invertierte azimutale Projektion des SAED-Ringmusters des bei 600°C für 30min gehaltenen SmCo₇-600 (links) mit analysierten Sektoren (Rechtecke) und zugehörigen Intensitätsverteilungen (rechts). Die schwarzen Pfeile und die weißen Pfeilspitzen markieren die Position der Beugungsmaxima der Phasen 2:17R und 2:17H.

Um den nach 30-minütigem Glühen bei 600°C auftretenden Überstrukturmaxima (blau in Abb. 39 a) die entsprechenden Phasen zuzuordnen, wurden einzelne Sektoren der azimutalen Projektion des SAED-Ringmusters analysiert (Abb. 41). Von der links in

Abb. 41 gezeigten invertierten azimutalen Projektionen sind exemplarisch vier Sektoren ausgewählt (Rechtecke). In den korrespondierenden Intensitätsprofilen (rechts in Abb. 41) werden charakteristische Beugungsmaxima der Phasen 2:17R und 2:17H nachgewiesen. Nach einer Wärmebehandlung bei 600°C liegen im Material SmCo7 demnach die Phasen 2:17R und 2:17H nebeneinander vor.

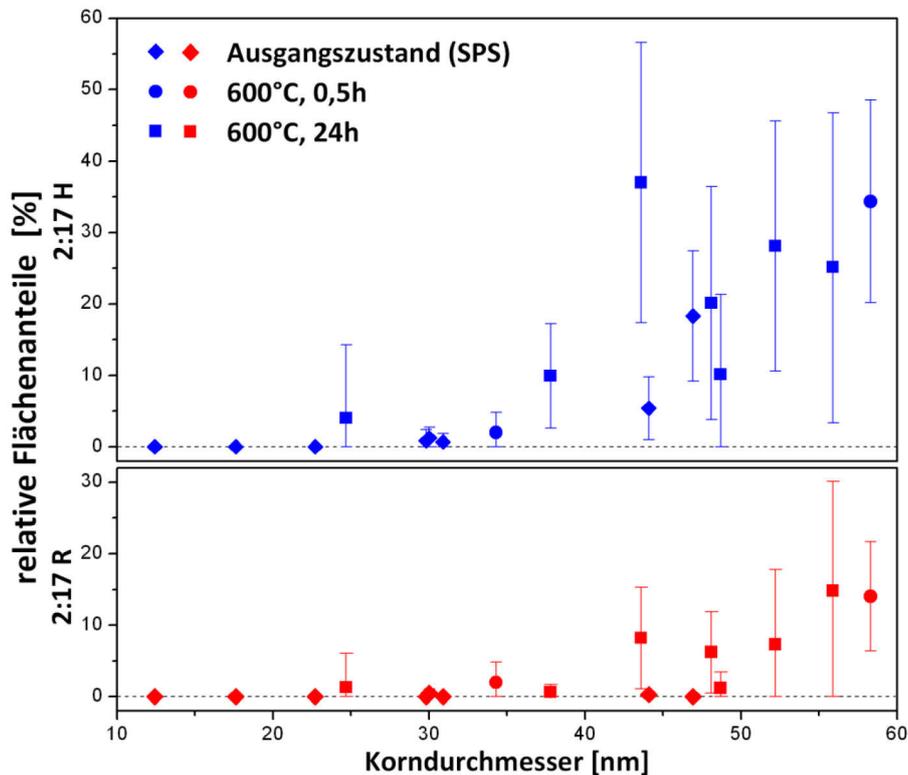


Abb. 42: Anteile der Phasen 2:17H und 2:17R in Abhängigkeit von der Korngröße in SmCo7 im Ausgangszustand und nach Glühen bei 600°C für 0,5 h und 24 h; Die Flächenanteile von 2:17H (blau) und 2:17R (rot) sind über dem Durchmesser des zugehörigen Nanokorns aufgetragen.

Von dem bei 600°C für 0,5 h und 24 h geglühten Material wurden die Anteile der Phasen 2:17H und 2:17R in Abhängigkeit von der Korngröße bestimmt (Abb. 42). Wie im Abschnitt 5.2 wurden aus HRTEM-Bildern von Nanokörnern in $[1\ -1\ 0]$ -Orientierung die Flächenanteile der Überstrukturen ermittelt und über dem projektionsflächenäquivalenten Kreisdurchmesser des jeweiligen Korns aufgetragen. Die Anteile von 2:17H und 2:17R sind in Abb. 42 durch rote bzw. blaue Symbole wiedergegeben. Die Phasenanteile der bei 600°C geglühten Proben sind für die Haltezeit von 0,5 h als Kreise und für 24 h als Quadrate abgebildet. Im Diagramm sind zusätzlich die Phasenanteile des Ausgangszustands mit eingebunden und durch Rauten repräsentiert (vgl. Abb. 38). Insgesamt sind somit die Phasenanteile von 17 Nanokörnern dargestellt. Die Streuung der Phasenanteile wird durch die Fehlerbalken verdeutlicht. Die

Fehlerbalken für die Korndurchmesser sind nicht abgebildet. Die relative Abweichung der berechneten Korndurchmesser liegt bei maximal 5%. Unabhängig von der Wärmebehandlung der zugehörigen Probe wird von allen Messwerten qualitativ die gleiche Korrelation zwischen den Phasenanteile und der Korngröße wiedergegeben:

- i. In Körnern mit einem Durchmesser unter 25 nm wurden keine Anteile der Phasen 2:17H und 2:17R nachgewiesen.
- ii. Ab einem Korndurchmesser von etwa 40 nm werden signifikante Anteile von 2:17H beobachtet.
- iii. Für die Phase 2:17R liegen signifikante Anteile erst in Körnern mit einem Durchmesser von nahezu 60 nm vor.

Um die räumliche Verteilung der sich bildenden Phasen und den Verlauf der Phasenumwandlung zu demonstrieren, sind in Abb. 43 die RB-Amplitudenbilder der Überstrukturen von drei Nanokörnern unterschiedlicher Größe gegenübergestellt. Diese Körner stammen alle von der für 24 h bei 600°C geglähten Probe. Durch eine exponentielle Konversion der Amplitudenbilder ($\text{Gamma} = \frac{2}{3}$) werden vor allem niedrige Amplituden überhöht abgebildet [117, 130] und damit die einzelnen Domänen deutlicher hervorgehoben.

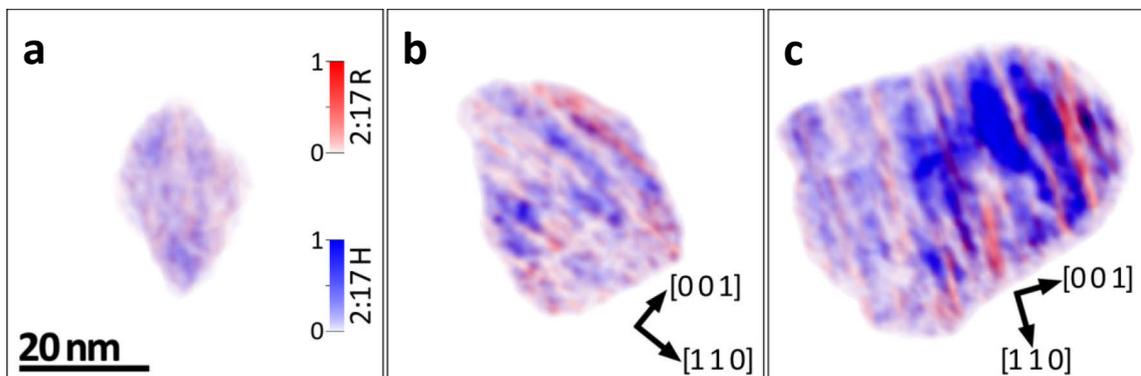


Abb. 43: RB-Amplitudenbilder von Nanokörnern in SmCo7-600-24 mit unterschiedlichem Durchmesser, generiert aus den Überstrukturmaxima von 2:17R (rot) und 2:17H (blau): (a) 25 nm; (b) 38 nm; (c) 49 nm. Die Amplituden beider Phasen sind überhöht dargestellt. Der Maßstabsbalken sowie die Skalen der relativen Amplituden sind für alle Teilbilder gültig. Die in b) und c) eingezeichneten Gittervektoren verdeutlichen die Ausrichtung der 2:17R-Domänen.

Bereits für das Nanokorn mit einem projektionsflächenäquivalenten Durchmesser von 25 nm sind im Amplitudenbild (Abb. 43 a) schwache Signale von Domänen mit der 2:17H-Überstruktur sichtbar (blau). Signifikante Amplituden von 2:17R (rot) werden für dieses Korn nicht beobachtet. In dem in Abb. 43 b) dargestellten RB-Amplitudenbild

eines Kornes mit 38 nm Durchmesser sind Domänen von 2:17H deutlich hervorgehoben. Am oberen rechten Rand des Kornes ist auch eine Domäne von 2:17R zu sehen (rot), die an Domänen von 2:17H angrenzt. In Abb. 43 c) werden sowohl für 2:17H als auch für 2:17R stark ausgeprägte Amplituden gezeigt. In dem abgebildeten Nanokorn mit einem Durchmesser von 49 nm wird die 2:17H-Phase von 2:17R-Domänen durchdrungen. Generell wird bei allen untersuchten Nanokörnern beobachtet, dass 2:17R-Domänen nur innerhalb oder an den Rändern der 2:17H-Domänen vorliegen. Analog zu den Beobachtungen an der Probe SmCo_{8,5} sind die Domänen der Phase 2:17R (rot) senkrecht zur *c*-Achse des Gitters orientiert (Abb. 43 b und c) Die in Abb. 43 veranschaulichte korngößenabhängige Ausbildung der Ordnungsphasen 2:17H und 2:17R korrespondiert mit dem in Abb. 42 dargestellten Zusammenhang zwischen Korngröße und Phasenanteilen.

5.3.3 Ordnungsgrad in den Domänen der 2:17H- und 2:17R-Phase

In der Literatur dokumentierte Untersuchungen zur Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung in Co-Sm-Legierungen mittels *in-situ* Synchrotron-XRD [76, 88] legen nahe, dass sich der Ordnungszustand in den Überstrukturphasen graduell einstellt. Im Folgenden wird der Ordnungsgrad in den 2:17H- und 2:17R-Domänen in Abhängigkeit von der Glüh Temperatur durch NBED und HRTEM charakterisiert.

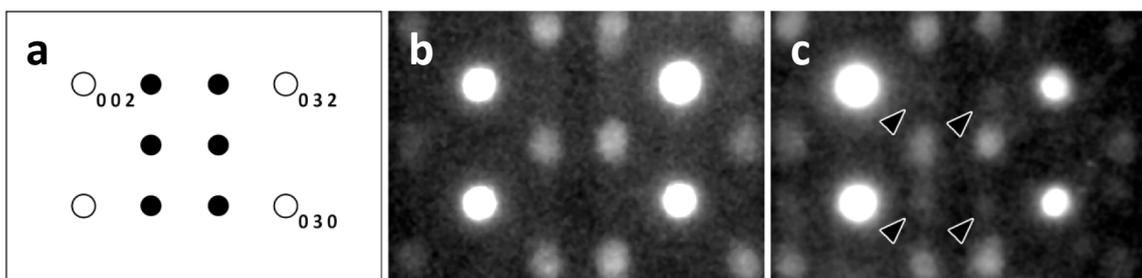


Abb. 44: Ausprägung der 2:17H-Überstrukturmaxima in SmCo₇ im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung bei 600°C: (a) Schematisches Punktbeugungsmuster von 2:17H in $[100]_{2:17}$ -Orientierung mit Überstrukturmaxima in schwarz; (b) NBED-Muster einer 2:17H-Domäne im Ausgangszustand; (c) NBED-Muster einer 2:17H-Domäne nach 30 min bei 600°C. Die Pfeilspitzen in c) zeigen auf schwache Überstrukturmaxima.

Im Ausgangszustand besitzen die NBED-Muster der 2:17H-Domänen in $[100]_{2:17}$ -Orientierung (Abb. 44 b) nicht den vollständigen Satz der Überstrukturmaxima des 2:17H-Strukturtyps [140] (schwarz in Abb. 44 a). Nach einer Wärmebehandlung bei 600°C für 30 min sind auch die im Ausgangszustand fehlenden Überstrukturmaxima

sichtbar, jedoch mit einer sehr geringen Intensität (schwarze Pfeilspitzen in Abb. 44 c). Die Intensitäten der fehlenden bzw. schwachen Überstrukturmaxima sollten nach simulierten und in der Literatur aufgeführten Beugungsmustern [140] in der Größenordnung der deutlich sichtbaren Überstrukturmaxima sein. Die schwache Ausprägung einiger Überstrukturmaxima resultiert aus einer unvollständigen Neuordnung der Co-Paare im durchstrahlten Probenbereich [76, 100, 141].

HRTEM-Untersuchungen an Seltenerd-Übergangsmetallverbindungen mit einer 2:17H- oder 2:17R-Struktur haben in Kombination mit HRTEM-Bildsimulation gezeigt, dass die in $[1\ 0\ 0]_{2:17}$ -Orientierung abgebildeten weißen Punkte je nach Defokus den Säulen der Seltenerd-Atome oder den Säulen der Übergangsmetallatome entsprechen [104, 140, 142]. Weiterhin wurde durch HRTEM-Bildsimulationen festgestellt, dass eine geringere Intensität einzelner weißer Punkte als Atomsäulen interpretiert werden kann, in denen sowohl Seltenerd-Atome als auch Paare von Übergangsmetallatomen vorliegen [140]. Anhand von HRTEM-Bildern kann daher nicht nur die lokale Kristallstruktur über die abgebildete Translationssymmetrie identifiziert, sondern auch der Grad der atomaren Ordnung in den einzelnen Atomsäulen beurteilt werden.

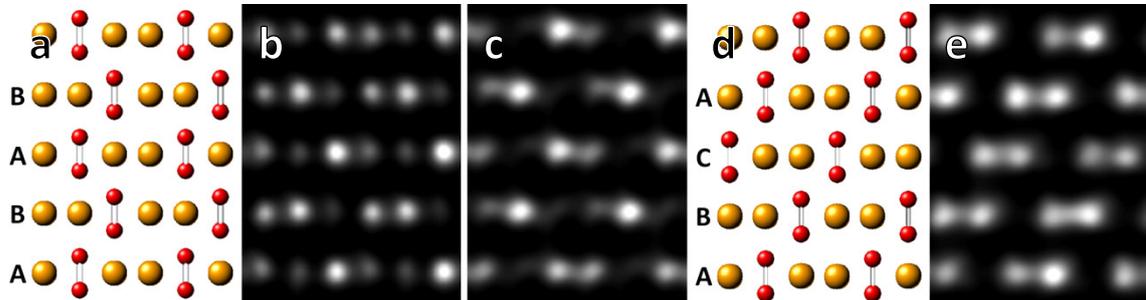


Abb. 45: Evaluation des Ordnungszustandes der Ordnungsphasen in SmCo_7 anhand von HRTEM-Bildern in $[100]_{2:17}$ -Orientierung: (a) Projektion der 2:17H Kristallstruktur in $[100]_{2:17}$ -Orientierung; (b und c) HRTEM-Bild einer 2:17H-Domäne im Ausgangszustand und nach 30 min bei 600°C ; (d) Projektion der 2:17R Kristallstruktur in $[100]_{2:17}$ -Orientierung; (e) HRTEM-Bild einer 2:17R-Domäne nach 30 min bei 700°C . In den projizierten Kristallstrukturen sind nur die Sm-Atomsäulen (gelb) und die der Co-Paare (rot) abgebildet. Die Buchstaben A B C veranschaulichen die Stapelsequenz.

In Abb. 45 sind HRTEM-Bilder der Ordnungsphasen in SmCo_7 den projizierten Kristallstrukturen von 2:17H und 2:17R in $[1\ 0\ 0]_{2:17}$ -Orientierung gegenübergestellt. Der Kontrast der Gitterstreifung in den HRTEM-Bildern wurde durch Fourier-Filtern verstärkt. Die Analogie der Teilbilder d) und e) belegt eindeutig, dass bei den verwendeten Abbildungsbedingungen die hellen Punkte in den HRTEM-Bildern als Sm-Atomsäulen (gelb in Abb. 45 d) interpretiert werden können. Die unterschiedlichen

Intensitäten der weißen Punkte in den HRTEM-Bildern der 2:17H-Domänen (Abb. 45 b und c) resultieren aus einem unterschiedlichen Sm-Anteil in den einzelnen Atomsäulen. Ein Vergleich mit der projizierten Kristallstruktur der 2:17H-Phase (Abb. 45 a) zeigt, dass in den Atomsäulen durchaus eine Neuordnung der Co-Paare (rot in Abb. 45 a) zu einer AB-Sequenz stattgefunden hat, diese jedoch nicht vollständig ist. Der Ordnungsgrad der Co-Paare wird durch Glühen bei 600°C (Abb. 45 c) gegenüber dem Ausgangszustand (Abb. 45 b, vgl. auch Abb. 22 a) verstärkt. Glühen bei 700°C führt zur Ausbildung der 2:17R-Phase, in der die Co-Paare vollständig zu einer ABC-Sequenz angeordnet sind (Abb. 45 d und e).

5.3.4 Ausdehnung der 2:17 R-Domänen entlang der c-Achse in Abhängigkeit von der Haltedauer bei 600°C

Vom Projektpartner an der *Beijing University of Technology* durchgeführte TEM Untersuchungen haben ergeben, dass mit steigender Glühtemperatur von 700°C zu 900°C die Ausdehnung der 2:17R-Domänen entlang der *c*-Achse zunimmt [105]. Die Ausdehnung der Domänen in Richtung der *c*-Achse wird im Weiteren als Domänenbreite bezeichnet. In diesem Abschnitt wird belegt, dass Haltezeiten über 30 min bei 600°C keinen Einfluss auf die Domänenbreite besitzen. Ferner wird durch Visualisierung des Verschiebungsfeldes über Fourier-Rekonstruktionen von HRTEM-Bildern gezeigt, dass die 2:17R-Domänen Verzerrungen im 1:5-Basisgitter hervorrufen. In Abb. 46 ist die Breite der 2:17R-Domänen für verschiedene Haltezeiten bei 600°C durch RB-Amplitudenbilder veranschaulicht. Die Haltezeit steigt von links nach rechts und beträgt für a) 0,5 h, für b) 24 h und für c) 72 h. Die Amplituden von 2:17R und 2:17H sind rot bzw. blau dargestellt. Durch eine exponentielle Konversion der Amplitudenbilder ($\Gamma = \frac{2}{3}$) sind die einzelnen Domänen deutlicher hervorgehoben. Die Halbwertsbreite der kontrastierten 2:17R-Domänen entlang der *c*-Achse (vgl. Gittervektoren in Abb. 46 c) liegt in jedem der drei Amplitudenbilder zwischen 1,5 und 2 nm. Abb. 46 zeigt deutlich, dass mit steigender Haltezeit bei 600°C die Domänenbreite nicht zunimmt.

Da die Phasen 2:17H und 2:17R wie auch 1:7 durch ihr gemeinsames 1:5-Basisgitter untereinander vollkommen kohärente Phasengrenzflächen ausbilden, liegt es nahe, zu untersuchen, ob durch die Bildung der Ordnungsphasen mechanische Spannungen im Kristallgitter hervorgerufen werden. Diese mechanischen Spannungen können das

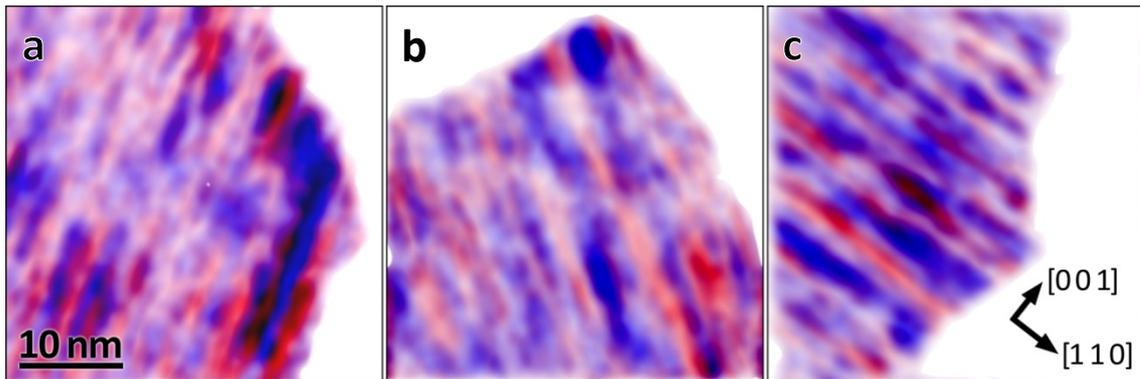


Abb. 46: RB-Amplitudenbilder von Nanokörnern zur Darstellung der Domänenbreite von 2:17R in SmCo₇ für verschiedenen Haltezeiten bei 600°C: (a) 0,5h; (b) 24h; (c) 72h. Die Amplituden der Phasen 2:17R (rot) und 2:17H (blau) sind überhöht dargestellt. Der Maßstabbalken ist für alle Teilbilder gültig. Die in c) eingezeichneten Gittervektoren verdeutlichen die Ausrichtung der 2:17R-Domänen

weitere Wachstum der Domänen beeinflussen. Über die Analyse der geometrischen Phase $P_g(\mathbf{r})$ in Fourier-Rekonstruktionen von HRTEM-Bildern wird das Verschiebungsfeld bestimmt [122, 143, 144], um somit Gitterverzerrungen durch die Bildung der Ordnungsphasen im 1:5-Basisgitter zu visualisieren und zu quantifizieren. Wie zur Kontrastierung der Domänen anhand der Amplitudenbilder, wurden HRTEM-Bilder von Nanokörnern in $[1 -1 0]_{1:7}$ -Orientierung ausgewertet, in welcher die Domänengrenzen der 2:17R-Phase senkrecht zur Bildebene stehen (vgl. Abschnitt 5.3.1). Das vektorielle Verschiebungsfeld wurde durch Linearkombination der Phasenbilder von den reziproken Gittervektoren (001) und (110) berechnet. Für die Berechnung des Verschiebungsfeldes ist ein verzerrungsfreies Referenzgitter nötig. Im Allgemeinen wird dazu im HRTEM-Bild ein nicht verzerrter Bereich des Kornes als Bezugsgitter gewählt [128, 145]. Die nach einer Wärmebehandlung bei 600°C von Domänen durchdrungenen Nanokörner weisen allerdings keine verzerrungsfreien Bereiche auf, die als Bezugsgitter geeignet sind. Daher wird das von den mittleren Gittervektoren des analysierten Bereichs aufgespannte Gitter als Bezugsgitter herangezogen. Unter diesen Bedingungen ist nur eine qualitative Charakterisierung der Gitterverzerrung möglich. Nach einer Wärmebehandlung bei 700°C erlauben die Domänenbreiten, Bereiche einzelner Domänen als Bezugsgitter zu verwenden. Ferner zeigen die Domänen eine intensivere Gitterstreifung, welche eine quantitative Analyse des Verschiebungsfeldes ermöglicht [146]. Das Verschiebungsfeld über mehrere Domänen ist einerseits nach einer Wärmebehandlung bei 600°C für 72 h (Abb. 47) und andererseits nach 30 min bei 700°C dargestellt (Abb. 48). Durch einen Vergleich mit den zuverlässigen Ergebnissen zum Verschiebungsfeld der bei 700°C gehaltenen Probe

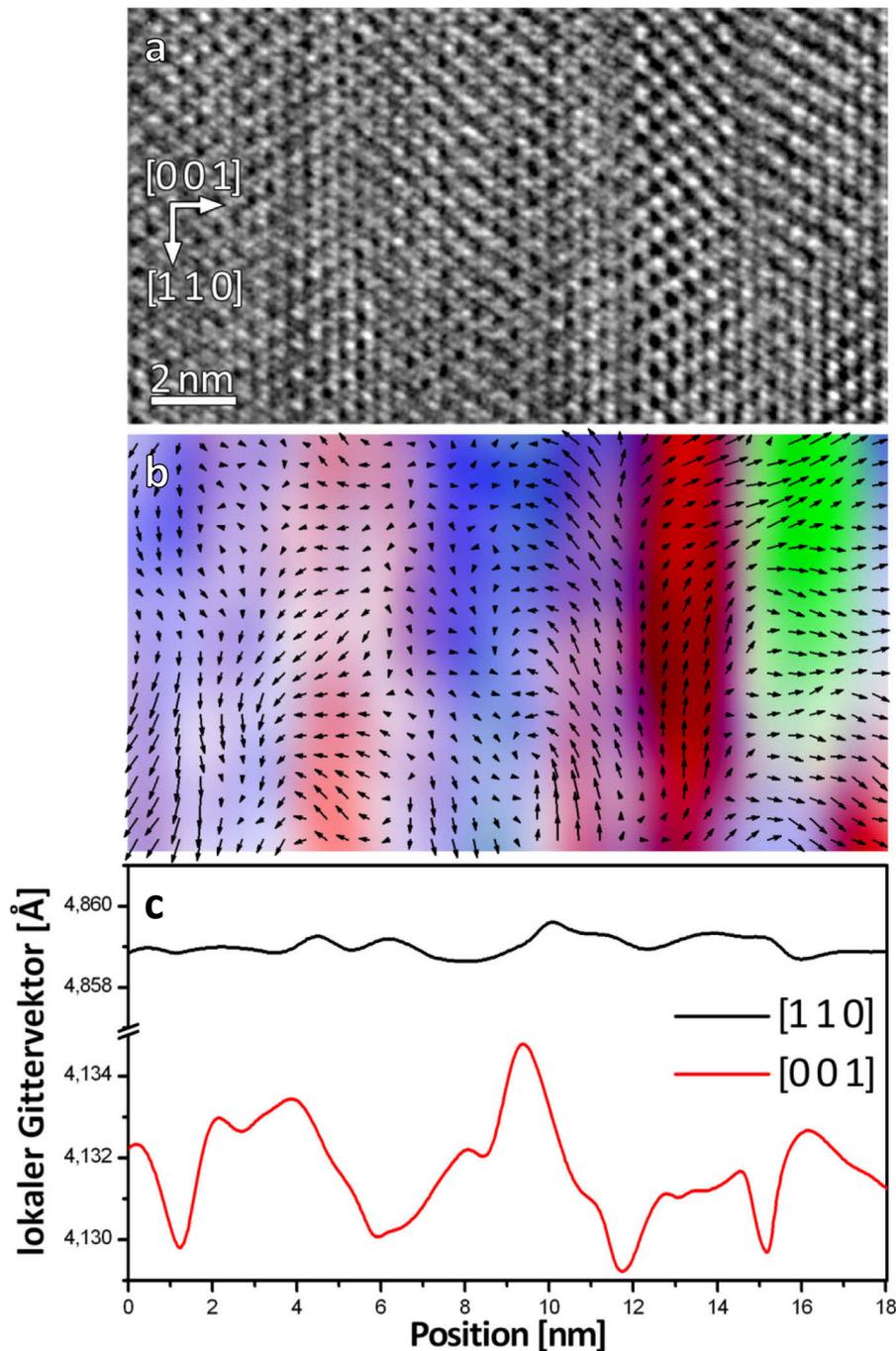


Abb. 47: Gitterverzerrung durch Domänen der Ordnungsphasen in SmCo_7 nach Glühen bei 600°C für 72 h: (a) HRTEM-Bild mit eingezeichneten Gittervektoren; (b) zugehöriges RGB-Amplitudenbild (2:17H blau, 2:17R rot und grün), überlagert mit dem Verschiebungsfeld (Pfeile); (c) horizontaler Verlauf der mittleren Gittervektoren des 1:5-Basisgitters im HRTEM-Bild. Die Beträge der Verschiebungsvektoren (Pfeile) sind um den Faktor 15 verstärkt.

werden die qualitativen Beobachtungen für die Gitterverzerrung nach einer Wärmebehandlung bei 600°C bestätigt. Abb. 47 und Abb. 48 sind identisch aufgebaut und im gleichen Maßstab dargestellt. Das HRTEM-Bild des jeweiligen analysierten Bereichs ist im Teilbild a) gezeigt. Die in beiden HRTEM-Bildern (Abb. 47 a und Abb. 48 a) eingeblendeten Gittervektoren (weiße Pfeile) verdeutlichen, dass die c -Achse des

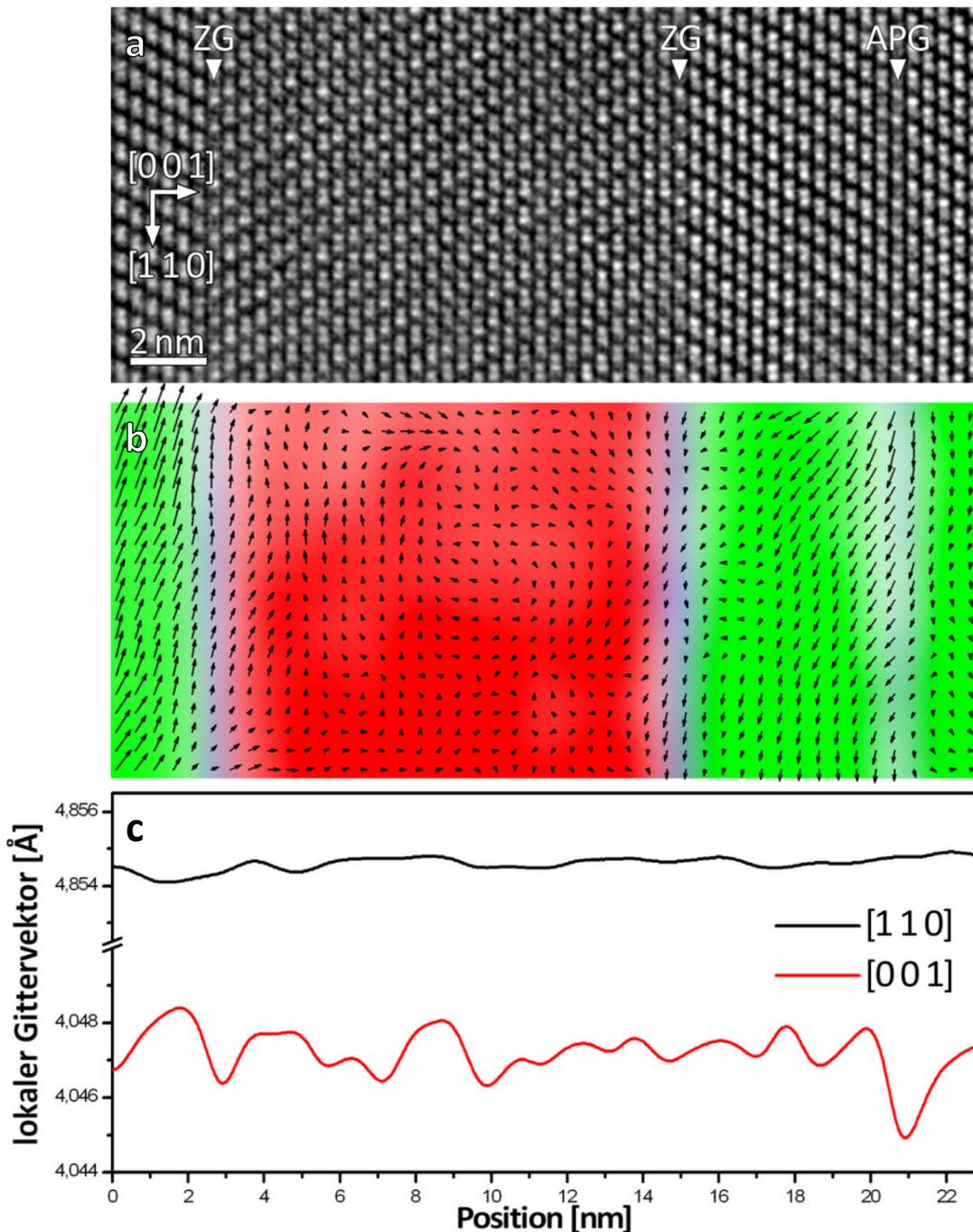


Abb. 48: Gitterverzerrung durch Domänen der Ordnungsphasen in SmCo_7 nach Glühen bei 700°C für 30 min: (a) HRTEM-Bild mit eingezeichneten Gittervektoren; (b) zugehöriges RGB-Amplitudenbild (2:17R rot und grün), überlagert mit dem Verschiebungsfeld (Pfeile); (c) horizontaler Verlauf der mittleren Gittervektoren des 1:5-Basisgitters im HRTEM-Bild. Im HRTEM-Bild die Zwillings- (ZG) und Antiphasengrenzen (APG) durch weiße Pfeilspitzen gekennzeichnet. Die Beträge der Verschiebungsvektoren (Pfeile) sind um den Faktor 15 verstärkt.

Kristallgitters exakt horizontal ausgerichtet ist. Das HRTEM-Bild der bei 700°C geprüften Probe zeigt eine kontrastreiche Gitterstreifung, die eine eindeutige Identifikation von Zwillings- (ZG) und Antiphasengrenzen (APG) erlaubt (Pfeile in Abb. 48 a). Im Teilbild b) ist das zugehörige RGB-Amplitudenbild mit den

korrespondierenden Vektoren des Verschiebungsfelds überlagert. Die Amplituden von 2:17R sind rot und grün und die von 2:17H blau dargestellt. Um beim gewählten Abbildungsmaßstab das Verschiebungsfeld angemessen wiederzugeben, sind die Verschiebungsvektoren um den Faktor 15 verstärkt worden. Während in Abb. 47 b) sowohl Domänen von 2:17H und 2:17R sichtbar sind, liegen in Abb. 48 b) nur Domänen von 2:17R vor. Dennoch besitzt das Verschiebungsfeld in beiden Bildern die gleiche Ausprägung: Innerhalb der Domänen ist das Verschiebungsfeld konstant und an den Domänen- bzw. Phasengrenzen ändern sich die Richtung und der Betrag der Verschiebungsvektoren. Da die Gitterverzerrung durch den Gradienten des Verschiebungsfeldes definiert ist [122], belegt die Änderung der Verschiebungsvektoren die Verzerrung des 1:5-Basisgitters an den Domänen- bzw. Phasengrenzen. Die Verzerrung des Gitters an den Grenzflächen wird ebenfalls durch die im Teilbild c) dargestellte Veränderung der Gittervektoren entlang der $[0\ 0\ 1]$ -Richtung bestätigt. Durch die Ableitung des zugehörigen Phasenbildes nach dem Ort wird die Veränderung des jeweiligen Gittervektors bestimmt. Im Teilbild c) sind die entlang $[1\ 1\ 0]$ gemittelten Veränderungen von $[0\ 0\ 1]$ und $[1\ 1\ 0]$ dargestellt. Die Veränderungen des $[001]$ -Gittervektors an den Phasen- und Domänengrenzen in Abb. 47 wie auch an der Antiphasengrenze und der linken Zwillingsgrenze in Abb. 48 verdeutlichen die Gitterverzerrung durch die Domänen der Ordnungsphasen.

6 Korngrenzenanalyse in nanokristallinem Cu

Neben der Identifikation der Kristallstruktur einzelner Nanokörner erlaubt die Auswertung von NBED-Mustern auch die Charakterisierung der Korngrenzen in nanokristallinen Materialien. Die analytischen Möglichkeiten der Korngrenzenanalyse werden an nanokristallinem Cu (n-Cu) vorgestellt. Dieses Material liegt unterhalb der Solidustemperatur stets als kubisch flächenzentrierte Phase vor, dementsprechend ist nicht zu erwarten, dass Verwerfungsüberstrukturen oder unvollständig abgelaufene Phasenumwandlungen das Ergebnis beeinflussen.

Nanokristallines Cu mit einem hohen Anteil an nanoskaligen Zwillingen zeigt eine hohe mechanische Festigkeit bei gleichzeitig erhaltener Duktilität [147], elektrischer Leitfähigkeit [148] und thermischer Stabilität [149]. Diese besonderen Eigenschaften resultieren aus dem hohen Anteil an Korn- und Zwillingsgrenzen [2, 150-152]. Bisher sind jedoch nur ausgewählte Aspekte der zugrundeliegenden Mechanismen verstanden. Des Weiteren wird die thermische Stabilität des nanokristallinen Gefüges von der Mobilität der Korngrenzen bestimmt [65, 153]. Ist eine Korngrenze frei von Verunreinigungen, hängt ihre Mobilität von der Fehlorientierung der angrenzenden Körner ab [153]. Eine detaillierte statistische Analyse der Korngrenzen in nanokristallinen Materialien ist in der Literatur nicht dokumentiert. Im Folgenden werden die Ergebnisse der ersten Korngrenzenanalyse in n-Cu vorgestellt.

6.1 Gefüge und kristallographische Textur

In Abb. 49 sind das nanokristalline Gefüge (Abb. 49 a), das entsprechende Beugungsbild (Abb. 49 b) und die Korngrößenverteilung in der n-Cu-Probe (Abb. 49 c) dargestellt. Das azimuthal integrierte Intensitätsprofil des Beugungsbilds (rot in Abb. 49 b) bestätigt die kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur der n-Cu-Probe. Die Intensitätsmaxima auf den Beugungsrings des invertierten SAED-Musters belegen eine leichte kristallographische Textur im Material (Abb. 49 b). Die anhand von 248 Körnern gemessene Korngrößenverteilung wird durch eine Log-Normal-Verteilung mit einem mittleren Korndurchmesser von 46nm gut wiedergegeben (Abb. 49 c). Somit enthält die n-Cu-Probe zahlreiche Korngrenzen, die gegenwärtig mit EBSD im Rasterelektronenmikroskop nicht analysierbar sind, da die Korngrößen im Bereich der Auflösungsgrenze von EBSD liegen [5, 7]. Des Weiteren besitzen einzelne Nanokörner Verzwilligungen, deren

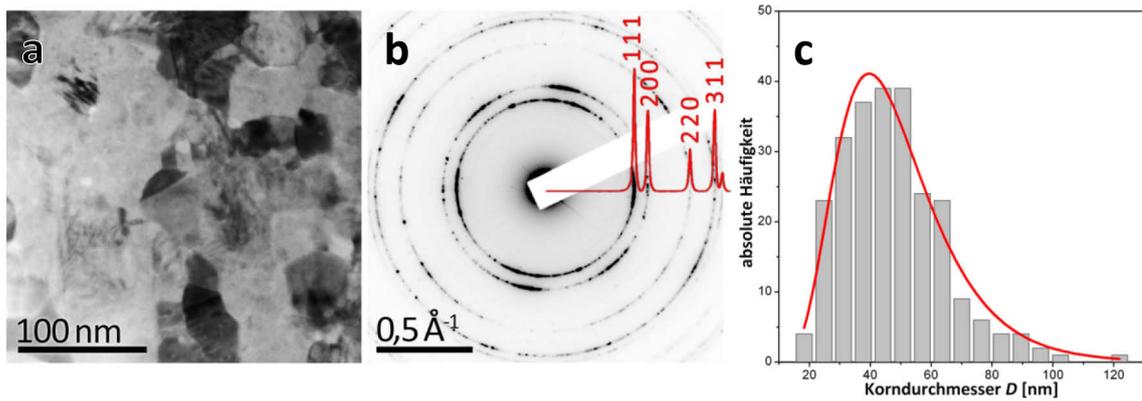


Abb. 49: Nanokristallines Gefüge, Kristallstruktur und Korngrößenverteilung der *n*-Cu-Probe: (a) repräsentatives Hellfeld-Bild; (b) invertiertes SAED-Ringmuster, überlagert mit azimuthal integrierten Intensitätsprofil (rot); (c) Korngrößenverteilung mit mittlerer Korngröße $\sim 46\text{nm}$. Das SAED-Ringmuster belegt eine leichte kristallographische Textur im Material. Das Intensitätsprofil ist nach dem kubisch flächenzentrierten Kristallgitter von Cu indiziert.

Ausdehnungen deutlich unterhalb der Auflösungsgrenze von EBSD liegen (Abb. 50). Die Zwillingsgrenzen sind in den HRTEM-Bildern von Abb. 50 durch weiße Pfeilspitzen markiert.

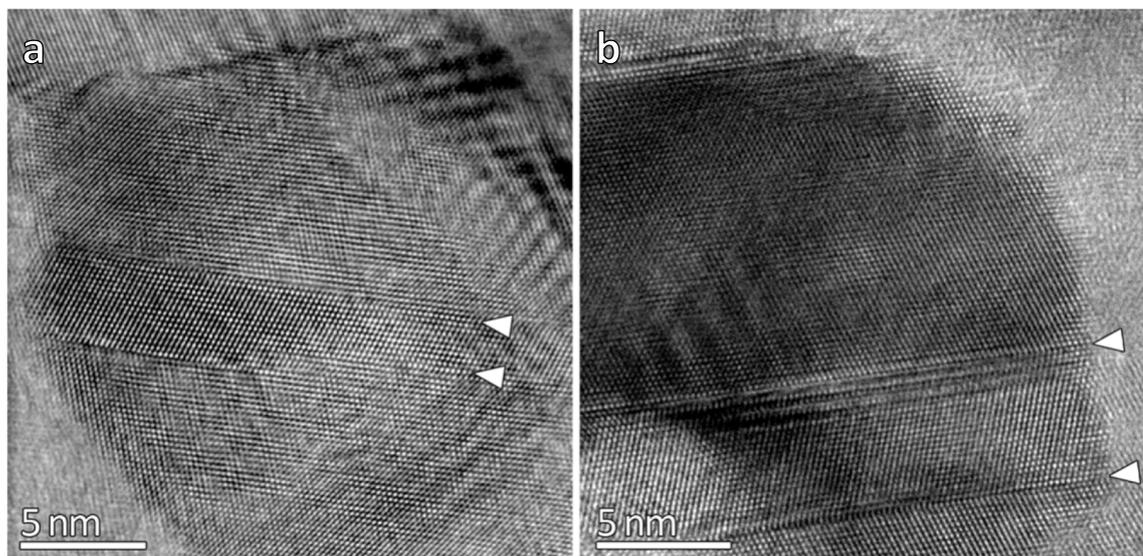


Abb. 50: HRTEM-Bilder von Nanokörnern mit Zwillingsgrenzen in *n*-Cu, gekennzeichnet durch weiße Pfeilspitzen.

6.2 Charakterisierung der Korngrenzen

Ein Ausschnitt des nanokristallinen Gefüges ist in Abb. 51 a) gezeigt. Der durch Orientierungsunterschiede zwischen den Körnern hervorgerufene Beugungscontrast ist relativ schwach ausgeprägt. In Abb. 51 b) ist das Gefügebild von dem charakterisierten Korngrenzenetzwerk überlagert. Zwillingsgrenzen und Kleinwinkel-Korngrenzen sind rot bzw. grün hervorgehoben. Die NBED-Beugungsanalyse

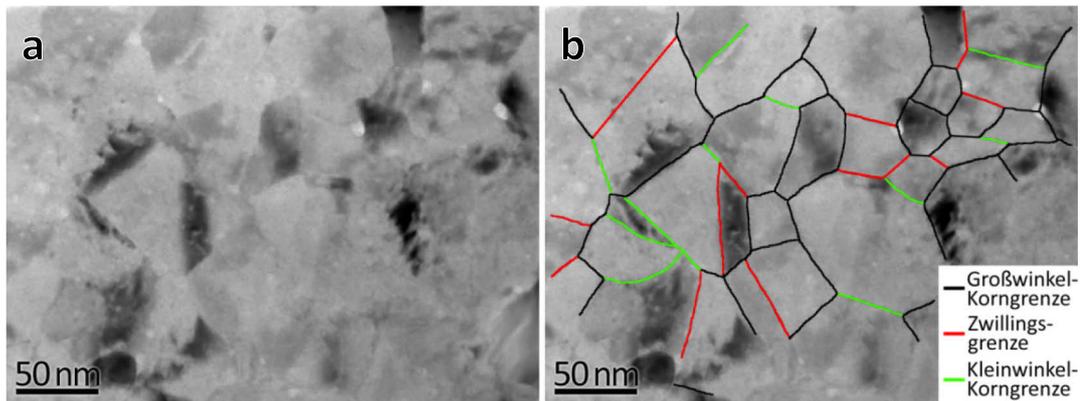


Abb. 51: Korngrenzenetzwerk in *n*-Cu: (a) Hellfeld-Bild eines repräsentativen Gefügebereiches; (b) Hellfeld-Bild überlagert von dem analysiertem Korngrenzenetzwerk (Großwinkel-Korngrenzen schwarz, Zwillingsgrenzen rot und Kleinwinkel-Korngrenzen grün).

ermöglicht erstmals eine quantitative Charakterisierung der Korngrenzen in einem Material mit Korngrößen deutlich unterhalb von 50nm. Durch die quantitative und eindeutige Charakterisierung der Korngrenzen werden wesentlich mehr Zwillingsgrenzen (rot) nachgewiesen, als eine visuelle Beurteilung des Hellfeld-Bildes in Abb. 51 a) vermuten lässt.

Die analysierten Korngrenzen sind nach dem Konzept des Koinzidenzgitters (coincidence site lattice, CSL) [137] und der Toleranzbedingung nach Brandon [154] klassifiziert. Durch das CSL-Konzept werden jedoch Korngrenzen nicht vollständig beschrieben, da es die Orientierung der Korngrenzenfläche vernachlässigt. Obwohl aus dem CSL-Konzept Auswirkungen auf das Material nur für spezielle Korngrenzen mit einer bestimmten Orientierung abgeleitet werden können, ist es dennoch ein allgemein anerkanntes Konzept zur geometrischen Klassifizierung von Korngrenzen [137]. Die Variable Σ entspricht der reziproken Dichte der Koinzidenzpunkte zwischen den Kristallgittern benachbarter Körner. Die Korngrenzen werden aufgrund der Fehlorientierung der angrenzenden Körner in vier Gruppen unterteilt:

- i. Kleinwinkelkorngrenzen mit einer Fehlorientierung kleiner 15° werden als $\Sigma 1$ -Korngrenzen betrachtet.
- ii. Zwillingsgrenzen werden als $\Sigma 3$ klassifiziert.
- iii. Korngrenzen zwischen $\Sigma 5$ und $\Sigma 35$ werden als Σ -Korngrenzen bezeichnet.
- iv. Allgemeine Großwinkel-Korngrenzen besitzen ein Σ oberhalb von 35.

Die Fehlorientierungsverteilung der 268 analysierten Korngrenzen (Abb. 52 a) ist bimodal und weicht deutlich von der regellosen Orientierungsverteilung eines texturfreien Materials (schwarze Linie) ab [155]. Das Maximum bei kleinen Fehlorientierungs-

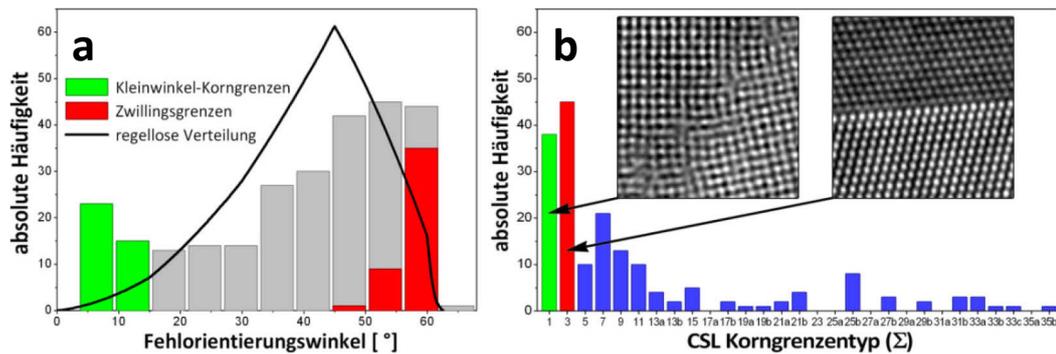


Abb. 52: Statistische Auswertung der Fehlorientierungen in n-Cu: (a) Verteilung der Fehlorientierungswinkel der 268 analysierten Korngrenzen im Vergleich zu einer regellosen Orientierungsverteilung nach [155] (schwarze Linie); (b) Verteilung des Korngrenzencharakters der identifizierten CSL-Korngrenzen. Die Anteile der Zwillings- und Kleinwinkel-Korngrenzen sind rot bzw. grün dargestellt. Die eingesetzten HRTEM-Bilder in b) veranschaulichen die Struktur der Kleinwinkel-Korngrenzen und der Zwillingsgrenzen.

winkeln resultiert aus dem hohen Anteil an Kleinwinkelkorngrenzen (grün). Ein Vergleich mit der Verteilung der CSL-Korngrenzen (Abb. 52 b) zeigt, dass das Maximum bei etwa 60° durch den hohen Anteil an Zwillingsgrenzen (rot) verursacht wird.

Zur Quantifizierung der lateralen Verteilung von Zwillings- und Kleinwinkel-Korngrenzen im Gefüge ist in Abb. 53 die Häufigkeit der Korngrenzen zur Größe der angrenzenden Körner in Beziehung gesetzt. Um eine höhere statistische Konfidenz zu gewährleisten, sind neben den Zwillings- und Kleinwinkelkorngrenzen auch die Σ -Korngrenzen einbezogen. In Abb. 53 ist daher die absolute und relative Häufigkeit aller CSL-Korngrenzen ($\Sigma 1$ - $\Sigma 35$) über dem Durchmesser der angrenzenden Körner aufgetragen. Die Säulen repräsentieren die Anzahl der CSL-Korngrenzen (blau) und der allgemeinen Großwinkel-Korngrenzen (grau), welche die Körner der entsprechenden Größenklasse umgeben. Da eine Korngrenze zwei benachbarte Körner verbindet, ist jede Korngrenze in der Häufigkeitsverteilung doppelt erfasst. Die Häufigkeitsverteilung aller Korngrenzen über der Korngröße (blau und grau in Abb. 53) folgt einer Log-Normal-Verteilung mit der gleichen Charakteristik wie die Korngrößenverteilung des Materials (Abb. 49 c). Damit ist belegt, dass die mittels NBED analysierten Körner repräsentativ für das untersuchte Gefüge sind. Die relative Häufigkeit der CSL-Korngrenzen ($\Sigma 1$ - $\Sigma 35$) für die jeweilige Korngrößenklasse ist durch die schwarzen Punkte in Abb. 53 wiedergegeben. Der Anstieg der Regressionsgeraden (rot in Abb. 53) verdeutlicht, dass der Anteil der CSL-Korngrenzen, vor allem der Zwillings- und Kleinwinkel-Korngrenzen, mit abnehmender Korngröße sinkt. Demnach werden die kleineren Körner von einem größeren Anteil an allgemeinen Großwinkel-Korngrenzen umgeben. Der Korngrenzencharakter korreliert mit der Größe der angrenzenden Körner.

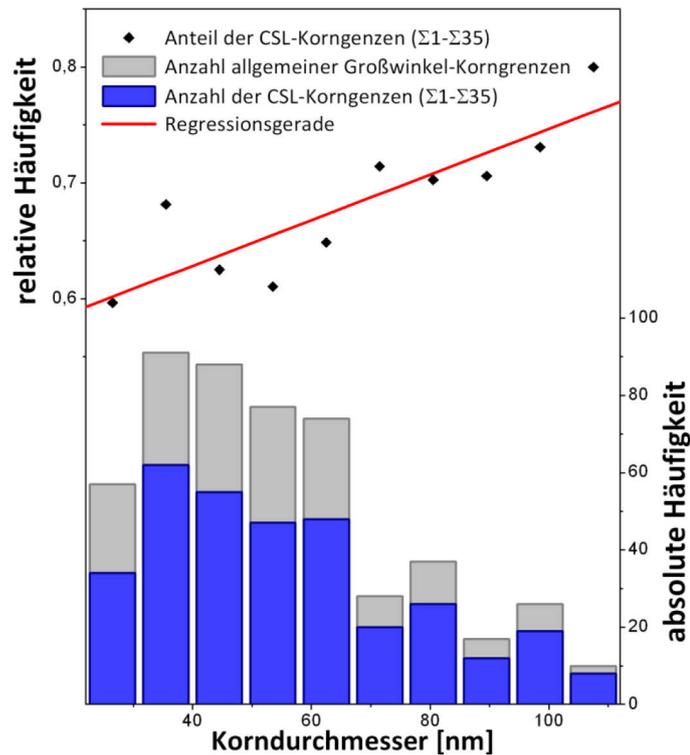


Abb. 53: Relative Häufigkeit der CSL-Korngrenzen ($\Sigma 1$ - $\Sigma 35$) über der Größe der angrenzenden Körner (schwarze Punkte) mit zugehöriger Häufigkeitsverteilung von CSL-Korngrenzen (blau) und allgemeinen Großwinkel-Korngrenzen (grau) in *n*-Cu. Der Anstieg der roten Approximationsgeraden zeigt, dass der Korngrenzencharakter mit der Größe der angrenzenden Körner in Beziehung steht.

6.3 Verifizierung der Methode zur Bestimmung der Fehlorientierung

An den nanoskaligen Zwillingen in der Cu-Probe wird die auf NBED beruhende Methode zur Korngrenzenanalyse verifiziert sowie deren Winkelauflösung und laterale Auflösung bestimmt. Abb. 54 a) zeigt einen Zwilling in nanokristallinem Cu mit einer Breite von 10 nm. In der abgebildeten $[1-10]$ -Orientierung sind die Zwillingsgrenzen senkrecht zur Bildebene ausgerichtet. Es wurden NBED-Muster auf beiden Seiten der Zwillingsgrenze in Zonenachsen-Orientierung (Abb. 54 a-c) und in einer beliebigen Orientierung aufgenommen. Zu diesem Zweck wurde die Probe um $14^\circ \pm 1^\circ$ gekippt (Abb. 54 d, e). Die Kreise Abb. 54 a) markieren die Bereiche, aus denen NBED-Muster generiert wurden. Über den im Abschnitt 4 vorgestellten Algorithmus wurden die vier NBED-Muster konsistent indiziert, die korrespondierende Normalen- und Querrichtung (\mathbf{r} und \mathbf{t}) bestimmt und daraus die Orientierungsmatrix $\underline{\mathbf{M}}$ aufgestellt. \mathbf{r} und \mathbf{t} sind am oberen Rand des jeweiligen NBED-Musters angeführt. Aus jeweils zwei Orientierungsmatrizen wurden Drehwinkel und -achse der zugehörigen Fehlorientierung berechnet (Tabelle 4). Die Fehlorientierung zwischen Zwillingen ist im kubischen Kristallgitter

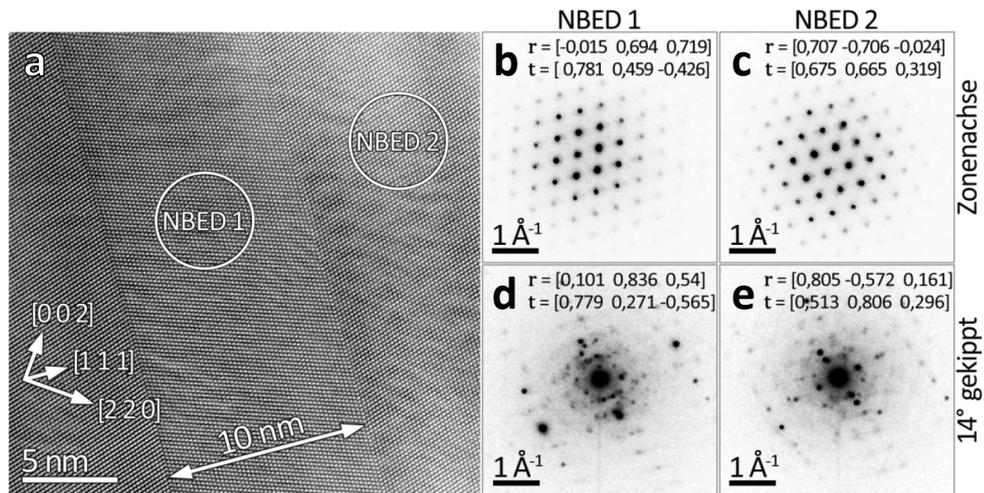


Abb. 54: Verifizierung der Methode zur Korngrenzenanalyse an einem nanoskaligen Zwilling: (a) HRTEM-Bild eines Zwillings mit 10 nm Breite; (b, c) NBED-Muster von Zwilling und Korn in Zonenachsen-Orientierung; (d, e) korrespondierende NBED-Muster nach Kippen um 14°. Die kristallographischen Richtungen sind in a) als weiße Pfeile dargestellt. Die Kreise markieren die mit NBED analysierten Bereiche. Die aus den NBED-Mustern approximierten Normalen- und Querrichtungen \mathbf{r} und \mathbf{t} sind in den jeweiligen Teilbildern angeführt.

durch eine Rotation von 60° um die [111]-Achse definiert [137]. Sowohl in Zonenachsenorientierung als auch in der beliebigen Ausrichtung liegt die berechnete Fehlorientierung (Winkel und Achse) zwischen den NBED-Mustern sehr nahe an der idealen Zwillingsbeziehung (1. und 2. Spalte Tabelle 4). Auch die Winkel zwischen Zonenachsenorientierung und der gekippten Orientierung entsprechen dem Kippwinkel von $14^\circ \pm 1^\circ$. Nach der maximalen Differenz der berechneten Drehwinkel liegt die Winkelauflösung für Fehlorientierungen unterhalb von 2° und ermöglicht damit eine präzise Korngrenzencharakterisierung.

Bei der verwendeten Spot Size von 5 nm beträgt die Halbwertsbreite der radial-symmetrischen Intensitätsverteilung des Elektronstrahls etwa 8 nm. Im Folgenden wird der Begriff Strahldurchmesser auf diese Halbwertsbreite von 8 nm bezogen. Die laterale Auflösung wird an Zwillingen mit einer Breite in der Größenordnung des

Tabelle 4: Drehwinkel und -achse der Fehlorientierung zwischen den NBED-Mustern

NBED-Muster		Fehlorientierung	
		Drehwinkel	Drehachse
NBED1 Zonenachse	NBED 2 Zonenachse	58,7°	[1,004 1,016 0,98]
NBED 1 14° gekippt	NBED 2 14° gekippt	59,9°	[0,996 1,003 1,001]
NBED1 Zonenachse	NBED 1 14° gekippt	14,7°	
NBED 2 Zonenachse	NBED 2 14° gekippt	14,3°	

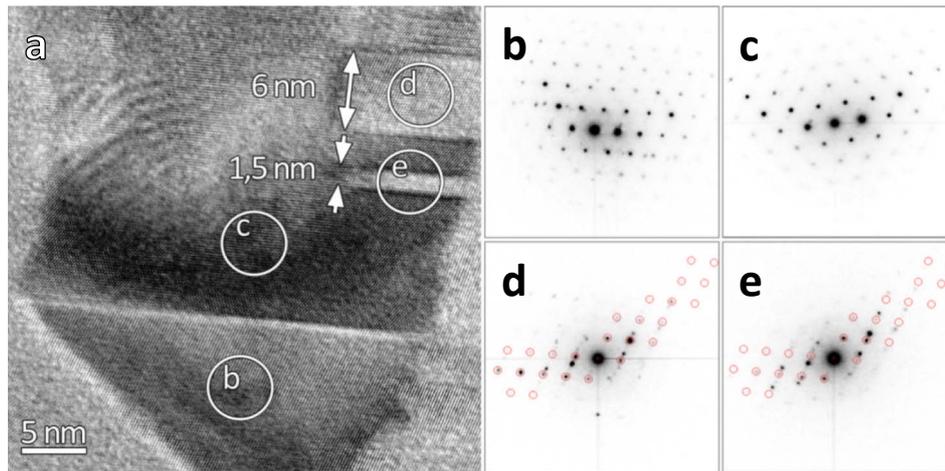


Abb. 55: Bestimmung der lateralen Auflösung an multiplen Zwillingen: (a) HRTEM-Bild von nanoskaligen Zwillingen; (b-e) NBED-Muster, generiert aus den in a) durch Kreise markierten Bereichen. Die Muster in d) und e) sind durch simulierte Muster überlagert (rote Kreise), die die Beugungsmaxima des zugehörigen Zwillings eindeutig identifizieren.

Stahldurchmessers beurteilt. Als Kriterium wird das Auftreten bzw. die Intensität von Beugungsmaxima des angrenzenden Zwillings angewendet. Sobald die Mehrzahl der durch den Algorithmus ausgewählten Beugungsmaxima vom angrenzenden Zwillings stammt, ist die Auflösungsgrenze erreicht. Das NBED-Muster des Zwillings mit einer Breite von 10 nm besitzt ausschließlich Beugungsmaxima dieses Zwillings (Abb. 54 b). Abb. 55 a) zeigt ein Nanokorn mit multiplen Zwillingen. Die mit NBED analysierten Bereiche sind durch Kreise markiert und mit dem Index des zugehörigen Teilbildes referenziert. Die NBED-Muster in Abb. 55 b) und c) dienen als Referenz, wobei das Muster in b) eine zu den Mustern der nanoskaligen Zwillinge äquivalente Orientierung besitzt. In Abb. 55 d) und e) sind die von den nanoskaligen Zwillingen generierten NBED-Muster gezeigt. Diese sind durch simulierte Muster in der korrespondierenden Orientierung überlagert (rote Kreise). Beugungsmaxima, die nicht mit den roten Kreisen zusammenfallen, gehören zum angrenzenden Zwillings. Das NBED-Muster des Zwillings mit einer Ausdehnung von 6 nm (Abb. 55 d) weist hauptsächlich Beugungsmaxima der korrespondierenden Orientierung auf. Acht von zehn durch den Algorithmus ausgewählte Maxima gehören zum vorliegenden Zwillings. Die Orientierung und damit der Zwillings selbst werden zuverlässig identifiziert. Im NBED-Muster aus dem Bereich des Zwillings mit einer Breite von 1,5 nm sind die Beugungsmaxima des angrenzenden Zwillings dominant. Durch den Algorithmus wird lediglich ein Maximum des zugehörigen Zwillings gegenüber neun Maxima des angrenzenden Zwillings ausgewählt.

7 Diskussion

7.1 Zwillings- und Kleinwinkelkorngrenzen in nanokristallinem Cu

Mit dem vorgestellten Algorithmus zur Auswertung von NBED-Mustern wurde erstmals eine quantitative Charakterisierung der Korngrenzen in einem nanokristallinen Material mit Korngrößen deutlich unterhalb von 50 nm durchgeführt [114]. Durch die quantitative und eindeutige Korngrenzenanalyse in nanokristallinem Cu wurden wesentlich mehr Zwillings- und Kleinwinkelkorngrenzen identifiziert, als eine visuelle Beurteilung der Gefügebilder erwarten lässt.

Der große Anteil an Zwillings- und Kleinwinkelkorngrenzen korreliert mit der im SAED-Ringmuster (Abb. 49 b) sichtbaren kristallographischen Textur des Materials. Da sowohl Zwillingsgrenzen als auch Kleinwinkelkorngrenzen als immobil betrachtet werden und somit das Kornwachstum hemmen [153], tragen beide zur thermischen Stabilität des nanokristallinen Cu bei [147]. Beim Projektpartner an der *Beijing University of Technology* wurde über Nanoindentation die Härte an einer nanokristallinen Cu Probe ermittelt. Die mittlere Härte des Materials beträgt 3,72 GPa und liegt damit leicht oberhalb der in der Literatur dokumentierten Werte für nanokristallines Cu [3, 156]. Die Härte ist im Vergleich zu grobkristallinen Cu (mittlere Korngröße ca. 100 μm) [156] durch die Nanostrukturierung um etwa das Vierfache gestiegen. Die deutliche Festigkeitssteigerung gegenüber grobkristallinem Cu lässt sich auf die hohe Dichte der Korngrenzen im nanokristallinen Cu und den hohen Anteil an Zwillingsgrenzen zurückführen [3]. Es ist davon auszugehen, dass die meisten Zwillingsgrenzen eine kohärente Grenzfläche besitzen, da nahezu alle identifizierten Zwillingsgrenzen im Hellfeldbild eine ebene Grenzfläche zeigen. Dennoch ist der Anteil an kohärenten Zwillingsgrenzen wesentlich geringer als in galvanisch abgeschiedenem Cu, das mit einer sehr hohen Dichte an Nanozwillingen Streckgrenzen bis zu 1 GPa bei gleichzeitiger Erhaltung der Duktilität besitzt [147, 157].

Des Weiteren wurde beobachtet, dass im nanokristallinen Gefüge der Anteil der CSL-Korngrenzen ($\Sigma 1$ - $\Sigma 35$), vor allem der Zwillings- und Kleinwinkel-Korngrenzen, mit abnehmender Größe der angrenzenden Körner sinkt (Abb. 53). Die größeren Körner sind folglich von einem größeren Anteil von Zwillings- und Kleinwinkelkorngrenzen

umgeben. Aus der beobachteten Beziehung zwischen Korngrenzencharakter und Korngröße kann geschlussfolgert werden, dass eine Extrapolation der Orientierungsbeziehungen von Strukturen aus der Meso- in die Nanoskala nicht gerechtfertigt ist. Für ein besseres Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehung in nanokristallinen Materialien ist eine präzise Korngrenzencharakterisierung in Verbindung mit einer detaillierten Analyse der Korngrößenverteilung notwendig.

7.2 Genauigkeit der Orientierungsbestimmung und laterale Auflösung von NBED

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode zur Auswertung von NBED-Scheibenmustern entwickelt, die über Objektregistrierung zuverlässig die Positionen der Beugungsscheiben bestimmt und anhand der vermessenen Positionen die Orientierung des zugehörigen Kornes auch in nanokristallinen Materialien mit einer hohen Genauigkeit ermittelt. Der vorgestellte Algorithmus wurde in dieser Arbeit zur Identifikation des Kristallgitters und zur Bestimmung der Gitterkonstanten einzelner Nanokörner in Co-Sm-Legierungen sowie zur Korngrenzenanalyse in nanokristallinem Cu verwendet. Darüber hinaus wurde der Algorithmus in Kombination mit EDX auch zur Phasenidentifikation von NiSi₂-Katalysatorpartikeln an Si-Nanodrähten [158] und von nanoskaligen Mg₂Si-Ausscheidungen in einer Al-Mg-Si-Legierung eingesetzt [159]. Im Folgenden werden die laterale Auflösung und die Genauigkeit der Orientierungsbestimmung diskutiert und mit EBSD – der Standardmethode zur Orientierungs- und Korngrenzenanalyse – verglichen. Die Genauigkeit der Orientierungsbestimmung wird durch die Winkelauflösung beschrieben.

Die NBED-Scheibenmuster sind wie Punktmuster im Vergleich zu den bei EBSD verwendeten Kikuchi-Linienmustern weniger empfindlich auf Veränderungen der Orientierung. Aufgrund der geringen durchstrahlten Dicke der TEM-Proben verändern sich NBED-Muster bei Variation der Orientierung nur geringfügig, da Beugungsmaxima auch bei geringen Abweichungen von der Bragg-Bedingung noch abgebildet werden [21, 160]. Im Gegensatz dazu zeigen die bei EBSD verwendeten Kikuchi-Linienmuster auch bei kleinen Variationen der Orientierung eine deutliche Veränderung [9]. Durch die Kombination von intensitätskorrigierter Orientierungsbestimmung und linearer Approximation der Normalen- und Querrichtung bei der Auswertung der NBED-Muster wird dennoch eine Winkelauflösung erreicht, die mit der Winkelauflösung von EBSD

vergleichbar ist [7]. Die Winkelauflösung ist durch Begleiterscheinungen der Nanostrukturierung beschränkt. Die hohe Grenzflächendichte in nanokristallinen Materialien führt zu einem hohen Volumenanteil an Defekten und Gitterverzerrungen [2], die wiederum die Positionen und Intensitäten der Beugungsmaxima beeinflussen. Daher ist die intensitätskorrigierte Orientierungsbestimmung allein nicht ausreichend. Durch die Anpassung der Normalen- und Querrichtung über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate werden Abweichungen einzelner Beugungsmaxima bei der Orientierungsbestimmung kompensiert. Damit wird auch für nanoskalige Materialien eine Winkelauflösung von 1° erreicht, wie die Vergleiche von analysierten NBED-Mustern mit simulierten Mustern – auch für nicht-kubische Kristallstrukturen – belegen (vgl. Abschnitt 4.2.2). Die Präzision der Orientierungsbestimmung wird durch die geringe Streuung der angepassten Normalenrichtung bestätigt. Wird die über fünf Beugungsmaxima angepasste Normalenrichtung mit der über zehn Maxima angepassten Richtung verglichen, liegt der von beiden Richtungen eingeschlossene Winkel im Allgemeinen unterhalb von $0,5^\circ$. Dies gilt ebenfalls für Orientierungen sehr nahe an der Zonenachse, bei denen im zugehörigen Beugungsbild nur Maxima der 0. Laue-Zone (ZOLZ) abgebildet werden (vgl. Abschnitt 4.2.3).

Zur Charakterisierung der Korngrenzen wird die Fehlorientierung aus den Orientierungen von zwei angrenzenden Körnern berechnet. Bei einer Genauigkeit der Orientierungsbestimmung von 1° ist für die Berechnung der Fehlorientierung von einer Genauigkeit von 2° auszugehen. Durch ein Kipp-Experiment an einer Zwillingskorngrenze in nanokristallinem Cu wurde eine Winkelauflösung für die Fehlorientierung von unterhalb 2° ermittelt (vgl. Abschnitt 6.3). Die realisierte Winkelauflösung für die Fehlorientierung ermöglicht eine eindeutige Korngrenzencharakterisierung und garantiert die zuverlässige Identifikation von Kleinwinkelkorngrenzen. Mit Ausnahme der Orientierung der Korngrenzenfläche, die über eine Orientierungsanalyse der Korngrenzenspur in zwei unterschiedlichen Probenorientierungen bestimmbar ist [49], ermöglicht die vorgestellte Methode eine vollständige kristallographische Charakterisierung von nanokristallinen Materialien.

Der wesentliche Vorteil von NBED gegenüber EBSD ist die höhere laterale Auflösung von wenigen nm. Damit ist eine kristallographische Analyse auch von nanoskaligen Strukturen möglich, deren Ausdehnung unterhalb der materialabhängigen lateralen Auflösung von EBSD zwischen 30 bis 50 nm liegt [7, 8]. Die im Abschnitt 6.3

dargestellten Untersuchungen zur lateralen Auflösung zeigen, dass das NBED-Muster hauptsächlich aus dem Wechselwirkungsbereich des Elektronenstrahls mit dem Kristallgitter generiert wird, dessen Durchmesser etwa der Halbwertsbreite der Intensitätsverteilung des Elektronenstrahls entspricht. Die Halbwertsbreite des Elektronenstrahls wird im Folgenden als Strahldurchmesser bezeichnet. Aufgrund des geringen Konvergenzwinkels des Elektronenstrahls von maximal 1,6 mrad kann die Aufweitung des Wechselwirkungsbereiches durch die Strahldivergenz innerhalb der Probe vernachlässigt werden. Bei einem Strahldurchmesser von 8 nm wurden Nanozwillinge mit einer Ausdehnung von bis zu 6 nm eindeutig identifiziert. In diesen Fällen werden die NBED-Muster des Zwillinges bereits vom Muster des angrenzenden Zwillinges überlagert, jedoch wird durch die intensitätskorrigierte Auswahl der Beugungsscheiben das dem Zwilling zugehörige Muster noch eindeutig erkannt. Die Auflösungsgrenze ist erreicht, sobald die Mehrzahl der durch den Algorithmus ausgewählten Beugungsmaxima vom angrenzenden Zwilling stammt. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten TEM (Jeol JEM 3010 HT) ist mit dem kleinsten Strahldurchmesser von 3,5 nm eine Auflösung von etwa 3 nm möglich. Durch die Verwendung eines mit einer Feldeffektkathode ausgestatteten TEMs ist mit einem Strahldurchmesser von bis zu 1 nm eine noch höhere laterale Auflösung möglich [13, 36].

Die zuverlässige und genaue Bestimmung der Positionen der Beugungsmaxima durch den vorgestellten Algorithmus gestattet eine präzise Vermessung der NBED-Muster. Auf diese Weise wurden die Gitterkonstanten einzelner Nanokörner anhand der NBED-Muster bestimmt (Abschnitt 5.1.3 und 5.1.4). Mittlerweile existiert auch eine andere Methode, die eine Korngrenzenanalyse in nanokristallinen Materialien mittels NBED ermöglicht [161, 162]. Im Gegensatz zu dieser Methode ist die vorgestellte Methode bei allen TEMs einsetzbar, da keine Aufrüstung der Gerätetechnik notwendig ist. Des Weiteren eröffnet die vorgestellte Methode auch die Möglichkeit Verzerrungen im Kristallgitter zu bestimmen und damit mechanische Spannungen im nanokristallinen Gefüge zu untersuchen [35, 163].

7.3 Phasen und deren Stabilität in Co-reichen nanokristallinen Co-Sm-Legierungen

Im Rahmen der Arbeit wurden die in nanokristallinen Co-Sm-Legierungen (rot in Abb. 56) bei einer Zusammensetzung zwischen 61 und 78 gew% Co auftretenden Phasen

mittels Elektronenbeugung und HRTEM identifiziert. Nach dem Gleichgewichtsphasendiagramm existieren im betrachteten Zusammensetzungsbereich die für hartmagnetische Legierungen relevanten Phasen 2:17R und 1:5 sowie die Phasen 5:19R und 2:7R [82, 84, 85] (schwarz in Abb. 56). Auch die metastabilen Phasen 1:7 und 1:12 [79] können vorkommen (grau in Abb. 56).

Im Folgenden wird ein Überblick gegeben, welche Phasen in den nanokristallinen Legierungen auftreten, um eine Aussage über die Phasenstabilitäten bei der jeweils gegebenen Zusammensetzung und der in allen Proben vorliegenden mittleren Korngröße zwischen 20 und 30 nm abzuleiten.

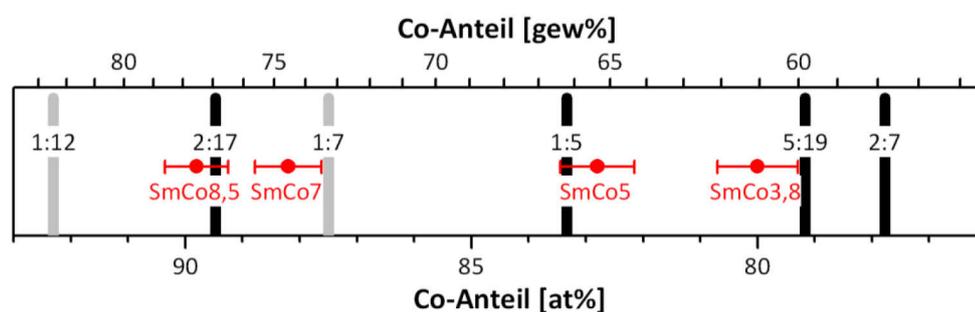


Abb. 56: Zusammensetzung der nanokristallinen Co-Sm-Legierungen (rot) im Vergleich zu den Gleichgewichtsphasen (schwarz) und den metastabilen Phasen (grau) im Co-Sm-Phasendiagramm

In den nanokristallinen Co-Sm-Legierungen wurden die metastabile 1:7-Phase sowie Verwachsungsstrukturen zwischen den intermetallischen Phasen 2:7 und 5:19 identifiziert. Die Überstrukturphasen 2:17H und 2:17R sowie die metastabile 1:12-Phase besitzen in den jeweiligen Legierungen einen Volumenanteil von maximal 5% (Tabelle 5). Die Existenz der metastabilen Phasen 1:12 und 1:7 [79, 82] in den nanokristallinen Co-Sm-Legierungen belegt die Veränderung der Phasenstabilitäten durch die Nanostrukturierung des Gefüges.

Die metastabile 1:7-Phase unterscheidet sich von den Gleichgewichtsphasen 2:17H und 2:17R im Wesentlichen durch die regellose Anordnung der Co-Paare im Kristallgitter [79] (vgl. auch Abschnitt 2.2.1). Während des schnellen SPS-Prozesses kristallisiert die 1:7-Phase, da das Ordnen der Co-Paare unterdrückt wird. Durch das nanokristalline Gefüge wird die 1:7-Phase stabilisiert [59, 66]. In der 1:7-Phase wurden ab einem Korndurchmesser von 30 nm stets Domänen der 2:17H-Ordnungsphase über NBED und HRTEM nachgewiesen (vgl. Abschnitt 5.1.1 und 5.2). Folglich kann bei den für den SPS-Prozess verwendeten Parametern die Bildung der Ordnungsphasen nicht vollständig unterdrückt werden. Die 2:17H-Phase hat in diesen Körnern einen Anteil

Tabelle 5: Zusammensetzung, nachgewiesene Phasen und mittlerer Korndurchmesser in den nanokristallinen Co-Sm-Legierungen

Probenbezeichnung	Zusammensetzung laut EDX [at%]		über Elektronenbeugung nachgewiesene Phasen		mittl. Korndurchmesser laut TEM [nm]
	Co	Sm	Primärphase	Sekundärphase(n)	
SmCo _{8,5}	89,8	10,2	1:7	2:17H, 2:17R und 1:12	20..30
SmCo ₇	88,2	11,2	1:7	2:17H	21
SmCo ₅	82,8	17,2	1:7-x	Verwachsungsstrukturen von 5:19 und 2:7	ca. 20
SmCo _{3,8}	80	20	Verwachsungsstrukturen von 5:19 und 2:7	1:7-x	20..30

von maximal 20% (Abb. 38). Nach der Korngrößenverteilung in SmCo₇ (Abb. 20b) beträgt der Volumenanteil der Körner mit einem Durchmesser oberhalb von 30 nm etwa 15%. Demnach liegt der Volumenanteil von 2:17H in der Legierung SmCo₇ unterhalb von 3%. Durch den Vergleich der aus HRTEM-Bildern quantifizierten Phasenanteile und anhand der relativen Intensitäten der Überstrukturmaxima wird deutlich, dass mit steigendem Co-Anteil in den Legierungen von SmCo₅ zu SmCo_{8,5} der Anteil der 2:17H-Phase zunimmt. Mit steigendem Co-Anteil werden mehr Sm-Atome durch Co-Paare substituiert, die sich im Kristallgitter zu Überstrukturen anordnen können. Obwohl die Zusammensetzung der Probe SmCo_{8,5} nur geringfügig von der stöchiometrischen Zusammensetzung der 2:17H-Phase abweicht (Abb. 56), liegt der Anteil von 2:17H auch in dieser Probe bei etwa 5%.

Auch die Verwachsungsstrukturen der 5:19- und 2:7-Phase resultieren aus dem schnellen SPS-Prozess, bei dem die Ausbildung der komplexen Verwerfungsüberstrukturen nicht abgeschlossen werden kann. Solche Verwachsungsstrukturen wurden auch im Gussgefüge von rasch erstarrten Co-Sm-Legierungen beobachtet [95]. Die in den nanokristallinen Legierungen SmCo₅ und SmCo_{3,8} vorliegende Phase 1:7-x kann weder der 1:7-Phase noch der 1:5-Phase eindeutig zugeordnet werden. Beide Phasen besitzen eine Kristallstruktur mit gleicher Symmetrie (Raumgruppe) [79, 164] und können daher nicht anhand spezifischer Beugungsmaxima unterschieden werden (vgl. Abschnitt 2.2.1). Die 1:7-Phase besitzt im Vergleich zu der 1:5-Phase einen um 4 at% höheren Co-Anteil, der aus einer regellosen Substitution von Sm-Atomen durch Co-Paare resultiert [79] und zu einer Zunahme des c/a -Verhältnisses führt [80]. Nach EDX-Punktanalysen besitzt die 1:7-x-Phase einen gegenüber der 1:5-Phase leicht

erhöhten Co-Anteil. Auch wurden lokal schwache Überstrukturmaxima der 2:17H-Phase nachgewiesen (Abb. 29 und Abb. 36), welche ebenfalls auf einen erhöhten Co-Anteil schließen lassen. Das mittels SAED und NBED ermittelte c/a -Verhältnis (u.a. Tabelle 3 im Abschnitt 5.1.3) liegt zwischen den in der Literatur angegebenen Werten der Phasen 1:5 und 1:7 [59, 139] und dabei näher an der 1:7-Phase. In der Legierung SmCo₅ sollte nach der Zusammensetzung (Abb. 56 und Tabelle 5) nahezu ausschließlich die stöchiometrische Phase 1:5 existieren, jedoch belegen die Ergebnisse generell einen Co-Überschuss im 1:5 Gitter, so dass immer ein Teil der Sm-Atome durch Co-Paare substituiert ist. Dies ist im Einklang mit thermodynamischen Berechnungen [108], nach denen die 1:5-Gleichgewichtsphase mit einer Korngröße von 20 bis 30 nm bei Raumtemperatur instabil ist. Ausgehend von der Tatsache, dass im Gitter der 1:7-x-Phase stets ein Teil der Sm-Atome durch Co-Paare substituiert ist, wird sie der 1:7-Phase zugeordnet. Da die 1:7-Phase bei allen vier Legierungszusammensetzungen nachgewiesen wurde, besitzt sie im nanokristallinen Legierungssystem offensichtlich einen Löslichkeitsbereich von mehreren gew%.

Wie schon in Abschnitt 2.2 erläutert, besitzen hartmagnetische Materialien auf der Basis der 1:7-Phase ein besonders großes Potenzial für die Anwendung bei Temperaturen oberhalb 400°C [70, 75]. Der aufgezeigte Löslichkeitsbereich ist daher auch von technologischer Relevanz für die Entwicklung von neuen Hochtemperaturpermanentmagneten. Die mit steigendem Co-Anteil im 1:5-Gitter zunehmende Substitution von Sm-Atomen durch Co-Paare führt zu einer Verlängerung der c -Achse und zu einer Verkürzung der a -Achse in der Kristallstruktur [80, 139]. Das entlang der c -Achse ausgerichtete Co-Paar benötigt in dieser Richtung mehr Platz als ein Sm-Atom, jedoch weniger Platz entlang der a -Achse [140]. Anhand des Verlaufs des c/a -Verhältnisses kann daher der Löslichkeitsbereich der 1:7-Phase abgeschätzt werden [83, 165]. Generell können auch die Gitterkonstanten a und c direkt zur Beurteilung herangezogen werden. Bei der direkten Bestimmung der Gitterkonstanten aus dem Beugungsbild liegt jedoch der Kalibrierungsfehler bei etwa 2% [123] und ist damit größer als die zu messenden Änderungen der Gitterkonstanten. Wird jedoch nur das Verhältnis der Gitterkonstanten c/a aus dem Beugungsbild bestimmt, wird der systematische Kalibrierungsfehler eliminiert [15, 41]. Die Abb. 57 zeigt die Veränderung des c/a -Verhältnisses der 1:7-Phase in Abhängigkeit von der Zusammen-

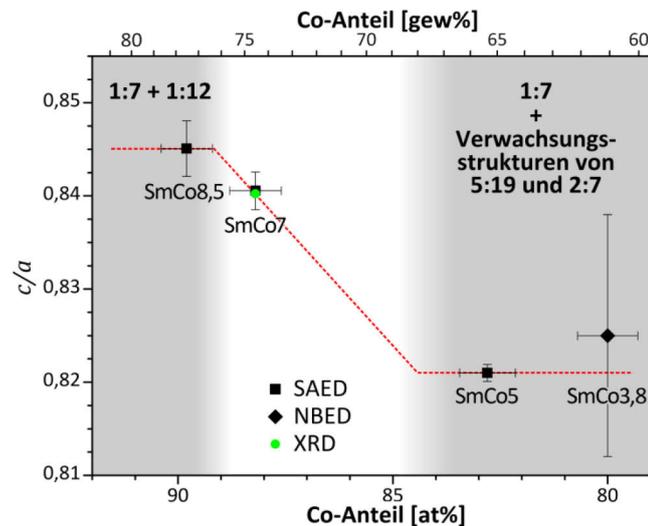


Abb. 57: c/a -Verhältnis der 1:7-Phase über dem Co-Anteil nach SAED, NBED und XRD [59]. Die rote Linie gibt den Verlauf schematisch wieder.

setzung. Die c/a -Verhältnisse wurden aus SAED-Mustern bestimmt (schwarze Quadrate) (vgl. Abschnitt 3.2). In der Legierung $\text{SmCo}_{3,8}$ liegt 1:7 nur als Sekundärphase vor, daher wurde das c/a -Verhältnis aus NBED-Mustern verschiedener Körner bestimmt (schwarze Raute). Durch die hoch orts aufgelöste kristallographische Analyse steigt der Einfluss von lokalen Gitterverzerrungen infolge von Defekten. Dies führt zu einer größeren Messwertstreuung. Des Weiteren bestätigt das XRD-Ergebnis (grüner Kreis) für die Legierung SmCo_7 [59] das über SAED ermittelte c/a -Verhältnis. Die rote Linie in Abb. 57 gibt den wahrscheinlichen Verlauf des c/a -Verhältnisses über dem Co-Anteil wieder. Der Löslichkeitsbereich der 1:7-Phase würde somit 5 bis 7 gew% betragen (weiß in Abb. 57), jedoch sind weitere Messpunkte zur Verifizierung und zur genauen Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen nötig. Eine genaue Kenntnis des Löslichkeitsbereichs ermöglicht auch das c/a -Verhältnis einzustellen, um eine höhere magnetische Anisotropie zu erhalten [59].

Mit dem neuen Kenntnisstand über die im nanokristallinen Co-Sm-System vorliegenden Phasen ergeben sich Diskrepanzen zu den Ergebnissen vorangegangener XRD-Untersuchungen: Mittels XRD wurde in der Legierung $\text{SmCo}_{8,5}$ die 2:17H-Phase als dominante Phase identifiziert [68] und in der Legierung $\text{SmCo}_{3,8}$ nur die 5:19R-Phase nachgewiesen [57]. Dies steht jedoch in Widerspruch zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit (Tabelle 5). Die abweichende Auslegung der Röntgendiffraktogramme ist bedingt durch die Grenzen von XRD bei der Analyse von nanokristallinen Materialien. Wie im Abschnitt 2.2.4 erläutert, führt die Reflexverbreiterung aufgrund nanoskaliger Korngrößen [76] in Verbindung mit den im Vergleich zur

Elektronenbeugung geringen Intensitäten [110] zu Unsicherheiten bei der Interpretation der Röntgendiffraktogramme. Erschwerend kommt hinzu, dass die vorliegenden Co-Sm-Phasen untereinander sehr ähnliche Kristallstrukturen besitzen [80]. Im Gegensatz dazu wurden über Elektronenbeugung und HRTEM Zweitphasen und Überstrukturphasen nachgewiesen, deren Volumenanteile zu gering für einen Nachweis mit XRD sind. Durch die Möglichkeit, einzelne Nanokörner in spezifischen Orientierungen mit NBED zu analysieren, können die intermetallischen Phasen im Co-Sm-System – trotz sehr ähnlicher Kristallstrukturen – eindeutig unterschieden werden. Die hohe laterale Auflösung von NBED in Kombination mit dem vorgestellten Auswertalgorithmus ermöglicht eine zuverlässige Phasenidentifikation in Nanomaterialien.

7.4 Mechanismus der Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlung in nanokristallinem SmCo₇

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten TEM-Untersuchungen an der nanokristallinen Legierung SmCo₇ haben gezeigt, dass die Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlung bereits bei 600°C einsetzt und bei 700°C abgeschlossen ist (vgl. Abb. 40 und Abb. 41). Die durchgeführten HRTEM- und NBED-Analysen belegen, dass während der Umwandlung die 2:17H-Phase auftritt und während des Umwandlungsprozesses mit der 2:17R-Phase koexistiert (vgl. Abschnitt 5.3.2). Bei vorangegangenen XRD-Analysen wurde das Einsetzen der Umwandlung erst bei 700°C nachgewiesen, auch wurden keine Indizien für die Existenz der 2:17H-Phase gefunden [105]. Im folgenden Abschnitt wird anhand der neuen Erkenntnisse der Mechanismus der sich vollziehenden Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung diskutiert.

Das Einsetzen der Phasenumwandlung geht einher mit einer Vergrößerung des Gefüges. Beide Prozesse laufen während der Wärmebehandlung der Legierung SmCo₇ parallel ab. Da die thermodynamische Stabilität der Phasen in nanokristallinen Materialien von der Korngröße beeinflusst wird [2, 62-66], ist ein Zusammenhang zwischen der Kornvergrößerung und dem Einsetzen der Phasenumwandlung zu vermuten. Thermodynamische Berechnungen zur Stabilität der metastabilen 1:7-Phase im nanokristallinen Gefüge sagen eine kritische Korngröße von etwa 50 nm voraus [106], ab welcher die Umwandlung in die Gleichgewichtsphasen bei Raumtemperatur einsetzt. Die aus HRTEM-Bildern von Nanokörnern erfassten Flächenanteile der

Überstrukturphasen 2:17H und 2:17R (Abb. 42) zeigen, dass die Phasenanteile der Überstrukturphasen mit dem Durchmesser des jeweiligen Korns korrelieren. Die beobachtete Korrelation mit der Korngröße zeigt im Ausgangszustand wie nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen bei 600°C die gleiche Ausprägung. Ab einem Korndurchmesser von etwa 40 nm werden signifikante Anteile der Überstrukturphasen beobachtet. Die vorliegenden Ergebnisse sind somit in Einklang mit den Vorhersagen der thermodynamischen Modellrechnung. Ein quantitativer Vergleich des thermodynamischen Modells mit ermittelten Gefügeparametern ist anhand von TEM-Untersuchungen jedoch nicht möglich. Das verwendete Modell beruht auf der Annahme, dass das gestörte Volumen an den Korngrenzen einen negativen Druck hervorruft [62, 63, 65, 108]. Nach dem Modell liegt damit in den Nanokörnern ein isostatischer Spannungszustand vor. Da die untersuchten Bereiche der TEM-Proben eine Dicke von wenigen nm besitzen, stammen die Ergebnisse aus Bereichen, in denen nur noch zweidimensionale Spannungszustände und damit streng genommen andere Bedingungen als im Modell vorliegen. Andererseits ist TEM die einzige abbildende Methode, die eine kristallographische Analyse mit der notwendigen lateralen Auflösung erlaubt. Dennoch die erhaltenen Ergebnisse eine sehr gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen der thermodynamischen Berechnungen.

Die Flächenanteile der Überstrukturphasen wurden aus HRTEM-Bildern quantifiziert und weisen teilweise eine starke Streuung auf (Abb. 42). Das zur Quantifizierung verwendete Amplitudensignal der HRTEM-Bilder (vgl. Abschnitt 3.4) reagiert sehr empfindlich auf geringe Veränderungen der Abbildungsbedingungen: So führen minimale Abweichungen des Defokus [125] oder eine leichte Verkipfung in Folge der Probenbewegung [166] zu Abweichungen des Amplitudensignals und der erfassten Flächenanteile. Für eine exakte Quantifizierung ist eine vergleichende Evaluation über simulierte HRTEM-Bilder notwendig [128]. Aus diesen Gründen ist in dieser Arbeit die Beurteilung auf eine qualitative Interpretation der erfassten Flächenanteile beschränkt. Andererseits wird die Korngröße mit einer Genauigkeit von 5% ermittelt und somit eine halb-quantitative Auswertung der Korrelation zwischen Phasenanteilen und Korngröße möglich. Trotz dieser Einschränkung korrespondieren die ermittelten Flächenanteile der 2:17H-Phase mit der Intensität der zugehörigen Überstrukturreflexe im Beugungsbild: Dies gilt sowohl für NBED-Muster einzelner Körner als auch für SAED-Ringmuster. Im Abschnitt 5.2 werden in den NBED-Mustern erst 2:17H-Überstruktur-

maxima beobachtet, wenn auch in den zugehörigen HRTEM-Bildern eine Überstruktur nachgewiesen werden kann. Im azimutal integrierten Intensitätsprofil des SAED-Ringmusters der Legierung SmCo₇ werden im Ausgangszustand keine Überstrukturmaxima beobachtet (Abb. 21), gleichzeitig liegt der aus den ermittelten Flächenanteilen und der Korngrößenverteilung (Abb. 20 b) abgeschätzte Phasenanteil von 2:17H bei maximal 3% und damit unterhalb der Nachweisgrenze.

Eine systematische Abweichung der Flächenanteile eines einzelnen Kornes vom allgemein beobachteten Trend kann aus lokalen Spannungszuständen im betrachteten Nanokorn resultieren. Diese ergeben sich aus der jeweiligen Geometrie des Nanokorns und begünstigen oder unterdrücken die Ausbildung der Überstrukturdomänen.

Aus der Korrelation zwischen den Flächenanteilen der Überstrukturphasen und der Korngröße (Abb. 42) wird auch sichtbar, dass die 2:17H-Phase gegenüber der 2:17R-Phase schon in kleineren Körnern vorliegt und im untersuchten Korngrößenintervall stets einen größeren Anteil besitzt. Während die 2:17H-Phase schon im Ausgangszustand beobachtet wird, wird 2:17R erst nach einer Wärmebehandlung nachgewiesen. Des Weiteren geht aus Abb. 43 hervor, dass sich die 2:17R-Phase nur an den Rändern oder innerhalb der 2:17H-Domänen bildet. Demnach fungiert 2:17H als Präkursor für die 2:17R-Phase. Die 2:17H-Phase besitzt aufgrund der höheren Symmetrie im Vergleich zu 2:17R eine einfachere Anordnung der Co-Paare in der Kristallstruktur [88] und kann sich möglicherweise deshalb leichter bilden. Auch scheint sich durch die Entstehung der 2:17H-Domänen lokal die 2:17 Stöchiometrie in der 1:7-Matrix einzustellen, die dadurch die Bildung von 2:17R-Domänen begünstigt. Die NBED- (Abb. 44) und HRTEM-Analysen (Abb. 45) in Abschnitt 5.3.3 zeigen gleichermaßen, dass im Ausgangszustand in den 2:17H-Domänen die Neuordnung der Co-Paare nicht vollständig abgeschlossen ist und der Ordnungsgrad durch eine Wärmebehandlung bei 600°C steigt. Da in der untersuchten SmCo₇-Probe und damit in der 1:7-Phase nicht die Stöchiometrie der 2:17H-Phase vorliegt, beruht die Umwandlung nicht ausschließlich auf einem Wechsel der Gitterpositionen auf der atomaren Skala. Um in den Domänen die Stöchiometrie von 2:17H zu erzeugen, ist daher die Diffusion von Co-Paaren notwendig. Die Diffusion als thermisch aktivierter Prozess [167] führt bei 600°C [$T/T_m(\text{Sm}_2\text{Co}_{17}) > 0,5$] zu einem höheren Ordnungsgrad in den 2:17H-Domänen. Für die Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung in mittels Schmelzschleudern hergestellten Co-Sm-Legierungen sind in der Literatur vergleichbare

Beugungs- und HRTEM-Bilder dokumentiert [101]. Die beobachtete Phase wurde jedoch nicht als unvollständig geordnete 2:17H-Phase erkannt, sondern als eigenständige Überstrukturmodifikation eingestuft. Über *in-situ* Synchrotron XRD wurde in schmelzgeschleuderten Co-Sm-Legierungen auch die Koexistenz der Überstrukturphasen 2:17H und 2:17R bei Temperaturen oberhalb 900°C nachgewiesen [76, 88]. Durch den indirekten Charakter der XRD-Analysen wurden jedoch die Beziehungen der Überstrukturphasen im Gefüge nicht untersucht und damit auch nicht die 2:17H-Phase als möglicher Präkursor für 2:17R identifiziert.

Da die 2:17H-Phase in der untersuchten nanokristallinen SmCo₇ als Präkursor für die 2:17H-Phase auftritt, vollzieht sich bei der Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung nur der Übergang von der ungeordneten 1:7-Phase in die 2:17H-Ordnungsphase. Anschließend findet die Umwandlung von 2:17H in 2:17R statt. Die Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung von 1:7 zu 2:17H ist eine diskontinuierliche Phasenumwandlung 1. Ordnung, da die ungeordnete 1:7-Phase und die 2:17H-Ordnungsphase im nanokristallinen Gefüge nebeneinander vorliegen (Abb. 22) [99, 168]. Auch *in-situ* XRD Untersuchungen an nicht-nanokristallinen Co-Sm-Legierungen lassen auf eine solche Umwandlungscharakteristik schließen [76, 88].

Nach einem Glühen bei 700°C für 30 min ist die Umwandlung in die Gleichgewichtsphasen abgeschlossen. Im Gefüge liegen nur noch 2:17R-Domänen und Ausscheidungen der 1:5-Phase vor (vgl. Abschnitt 5.3.1). Ein Glühen bei 600°C bis zu 72 h führt nicht zur vollständigen Umwandlung. Auch wurde beobachtet, dass die Ausdehnung der 2:17R-Domänen entlang der *c*-Achse des Gitters (Domänenbreite) mit steigender Haltezeit bei 600°C nicht zunimmt. Durch eine Analyse des aus HRTEM-Bildern berechneten Verschiebungsfeldes von mehreren Überstrukturdomänen (vgl. Abschnitt 5.3.4) wurde gezeigt, dass an den Grenzflächen zwischen den 2:17H- und den 2:17R-Domänen Verzerrungen im gemeinsamen 1:5-Basisgitter vorliegen. Die unterschiedliche Anordnung der Co-Paare im Kristallgitter der beiden Überstrukturphasen führt zu unterschiedlichen Atomabständen und damit zu Stauchungen und Dehnungen entlang der Achsen des 1:5-Basisgitters. Die aus der Bildung der Überstrukturdomänen resultierenden mechanischen Spannungen [76] wirken dem Wachstum der Domänen entgegen. Durch die sich vollziehende Phasenumwandlung nimmt die freie Enthalpie des Systems ab. Dem entgegen steht die Erhöhung freier Enthalpie durch die sich aufbauenden Spannungen. Dadurch kommt die Umwandlung

bei 600°C zum Erliegen, da keine Triebkraft mehr vorhanden ist. Im Gegensatz dazu bestehen bei 700°C einerseits größere Triebkräfte, zum anderen können die sich aufbauenden Spannungen teilweise relaxieren.

Die Ergebnisse zeigen viele Analogien zu der in der Literatur dokumentierten Ordnungs-Unordnung-Umwandlung in schmelzgeschleuderten Co-Sm-Legierungen [76, 88, 100, 101, 141]. Aufgrund der durch die Nanostrukturierung verschobenen Phasengleichgewichte werden niedrigere Umwandlungstemperaturen beobachtet. Dennoch ist die Phänomenologie der Umwandlung sehr ähnlich, wie z.B die Koexistenz der beiden Überstrukturphasen. Die Funktion der 2:17H-Überstrukturphase als Präkursor für 2:17R kann aufgrund der verschobenen Phasengleichgewichte eine Besonderheit des Umwandlungsmechanismus' in nanokristallinen Co-Sm-Legierungen sein. Dass die 2:17H-Phase auch in schmelzgeschleuderten Co-Sm-Legierungen als Präkursor für die 2:17R-Phase fungiert, steht jedoch auch nicht im Widerspruch zu den in der Literatur dokumentierten Untersuchungen. In [101] ist dokumentiert, dass die nach dem Schmelzschleudern vorliegende Überstrukturphase, welche nicht als 2:17H erkannt wurde, oberhalb von 1000°C in die Gleichgewichtsphasen 2:17R und 1:5 zerfällt.

8 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch eine Weiterentwicklung der Auswertung von NBED-Mustern die kristallographische Analyse einzelner Nanokörner und damit detailliertere Einblicke in das Gefüge nanokristalliner Materialien zu ermöglichen, um ein tiefgreifendes Verständnis von deren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und deren Phasenumwandlungsverhalten zu erlangen.

Es wurde eine Methode zur Auswertung von NBED-Scheibenmustern entwickelt, die zuverlässig die Positionen der Beugungsscheiben ermittelt und anhand der vermessenen Positionen die kristallographische Orientierung auch von regellos orientierten Nanokörnern bestimmt. Durch eine Kombination von intensitätskorrigierter Orientierungsbestimmung und linearer Approximation der Normalen- und Querrichtung bei der Auswertung der NBED-Muster wird auch für nanoskalige Materialien eine Winkelauflösung von 1° erreicht. Der implementierte Algorithmus erlaubt die automatische Auswertung von Beugungsmustern aller Kristallsysteme. In der vorliegenden Arbeit wurde der Algorithmus in Kombination mit NBED zur Identifikation der Kristallstruktur und zur Bestimmung der Gitterkonstanten einzelner Nanokörner in Co-Sm-Legierungen sowie zur Korngrenzenanalyse in nanokristallinem Cu verwendet. Es wurde eine laterale Auflösung von 3 nm erreicht.

Durch die Auswertung der Fehlorientierungen benachbarter Körner in nanokristallinem Cu wurde erstmals eine quantitative und statistische Charakterisierung der Korngrenzen in einem nanokristallinen Material mit Korngrößen deutlich unterhalb von 50 nm realisiert. Es wurden wesentlich mehr Zwillings- und Kleinwinkelkorngrenzen identifiziert, als eine visuelle Beurteilung des Gefüges anhand von Hellfeldbildern aus dem TEM erwarten lässt. Der beobachtete Zusammenhang zwischen Korngrenzencharakter und Korngröße legt nahe, dass von den aus der Mesoskala bekannten Orientierungsbeziehungen nicht generell auf die Strukturen der Nanoskala geschlossen werden kann.

Durch die hohe laterale Auflösung und die Möglichkeit, einzelne Nanokörner in spezifischen Orientierungen zu analysieren, wurden durch NBED und HRTEM die in nanokristallinen Co-Sm-Legierungen vorliegenden Phasen trotz sehr ähnlicher Kristallstrukturen eindeutig identifiziert. Es wurden auch Zweit- und Überstrukturphasen nachgewiesen, deren Volumenanteile zu gering für einen Nachweis mit XRD

sind. Bei einer mittleren Korngröße zwischen 20 und 30 nm liegen in den nanokristallinen Co-Sm-Legierungen im Zusammensetzungsbereich zwischen 61 und 78 Gew% Co die metastabile 1:7-Phase sowie Verwachsungsstrukturen zwischen den intermetallischen Phasen 2:7 und 5:19 vor. Die Überstrukturphasen 2:17H und 2:17R sowie die metastabile 1:12-Phase besitzen in den jeweiligen Legierungen einen Volumenanteil von maximal 5%. Durch das Verhältnis der Gitterkonstanten c/a wurde für die 1:7-Phase ein Löslichkeitsbereich von etwa 69 bis 75 Gew% Co abgeschätzt.

Durch NBED und HRTEM wurde gezeigt, dass die Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung von der metastabilen 1:7-Phase in die Gleichgewichtsphase 2:17R bereits bei 600°C einsetzt und bei 700°C abgeschlossen ist. Durch die hochaufgelöste Beugungsanalyse wurde auch die 2:17H-Phase nachgewiesen, welche bei vorangegangenen XRD-Untersuchen nicht detektiert wurde. Während des Umwandlungsprozesses koexistieren die Überstrukturphasen 2:17H und 2:17R. Es wurde ein Bildverarbeitungsalgorithmus entwickelt, der über Fourier-Rekonstruktionen von HRTEM-Bildern die Domänen der Überstrukturphasen 2:17H und 2:17R kontrastiert und deren Flächenanteile quantifiziert. Durch die Kontrastierung der Domänen in einzelnen Nanokörnern wurde gezeigt, dass die 2:17H-Phase als Präkursor für die 2:17R-Phase fungiert. Dieser Zusammenhang war bisher in der Literatur nicht dokumentiert. Durch die Quantifizierung der Flächenanteile wurde gezeigt, dass die Phasenanteile der Überstrukturphasen mit dem Durchmesser des jeweiligen Korns korrelieren. Die beobachtete Korrelation mit der Korngröße besitzt im Ausgangszustand sowie auch nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen bei 600°C die gleiche Ausprägung. Die vorliegenden Ergebnisse sind somit in Einklang mit den Vorhersagen von thermodynamischen Modellrechnungen. Die aus HRTEM-Bildern berechneten Verschiebungsfelder der Überstrukturdomänen verdeutlichen, dass aus der Bildung der Überstrukturdomänen mechanische Spannungen resultieren, die dem Wachstum der Domänen entgegenwirken.

Literaturverzeichnis

1. H. Van Swygenhoven: Polycrystalline materials - Grain boundaries and dislocations. *Science* 2002, 296(5565), 66-67.
2. H. Gleiter: Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure. *Acta Mater.* 2000, 48(1), 1-29.
3. M. Dao, L. Lu, R. J. Asaro, J. T. M. De Hosson, E. Ma: Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals. *Acta Mater.* 2007, 55(12), 4041-65.
4. Z. W. Shan, E. A. Stach, J. M. K. Wiezorek, J. A. Knapp, D. M. Follstaedt, S. X. Mao: Grain boundary-mediated plasticity in nanocrystalline nickel. *Science* 2004, 305(5684), 654-57.
5. F. J. Humphreys: Review - Grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction. *J. Mater. Sci.* 2001, 36(16), 3833-54.
6. O. Engler, V. Randle: Introduction to texture analysis. Macrotexture, microtexture, and orientation mapping. 2 ed.; CRC Press: Boca Raton, Fla. [u.a.], 2010; p 456, XV.
7. F. J. Humphreys: Characterisation of fine-scale microstructures by electron backscatter diffraction (EBSD). *Scripta Materialia* 2004, 51(8), 771-76.
8. S. Zaefferer: On the formation mechanisms, spatial resolution and intensity of backscatter Kikuchi patterns. *Ultramicroscopy* 2007, 107(2-3), 254-66.
9. S. Zaefferer: A critical review of orientation microscopy in SEM and TEM. *Cryst. Res. Technol.* 2011, 46(6), 607-28.
10. P. Moeck, S. Rouvimov, E. F. Rauch, M. Veron, H. Kirmse, I. Hausler, W. Neumann, D. Bultreys, Y. Maniette, S. Nicolopoulos: High spatial resolution semi-automatic crystallite orientation and phase mapping of nanocrystals in transmission electron microscopes. *Cryst. Res. Technol.* 2011, 46(6), 589-606.
11. J. M. Cowley: Electron nanodiffraction. *Microsc. Res. Tech.* 1999, 46(2), 75-97.
12. J. M. Cowley, J. C. H. Spence: Convergent beam electron microdiffraction from small crystals. *Ultramicroscopy* 1981, 6(1), 359-66.
13. J. M. Cowley: Applications of electron nanodiffraction. *Micron* 2004, 35(5), 345-60.
14. H. Alexander: *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*. Teubner: Stuttgart, 1997; p 320.
15. D. B. Williams, C. B. Carter: *Transmission electron microscopy : A textbook for materials science*. One-Vol. ed.; Plenum Press: New York, 1996; p 729, XXVII.
16. S. Zaefferer, Computer-aided crystallographic analysis in the TEM. In *Advances in Imaging and Electron Physics*, P. W. Hawkes; B. Kazan; Mulvey, T., Eds. Academic Press Inc.: San Diego, 2002; Vol. 125, pp 355-415.
17. J. J. Funderberger, A. Morawiec, E. Bouzy, J. S. Lecomte: Polycrystal orientation maps from TEM. *Ultramicroscopy* 2003, 96(2), 127-37.
18. J. H. An, J. Pickering, K. J. Ganesh, P. J. Ferreira: TEM Measurements of Grain Orientation in Nanoscale Cu Interconnects using ACT, 10th International Workshop on Stress-Induced Phenomena in Metallization, Austin, TX, 2008; Ho, P. S.; Ogawa, S.; Zschech, E., Eds., Amer Inst Physics, 166-71.

19. P. Heilmann, W. A. T. Clark, D. A. Rigney: Orientation Determination of Subsurface Cells Generated by Sliding. *Acta Metallurgica* 1983, 31(8), 1293-305.
20. J. P. Morniroli, J. W. Steeds: Microdiffraction as a Tool for Crystal-Structure Identification and Determination. *Ultramicroscopy* 1992, 45(2), 219-39.
21. J. W. Edington: Practical electron microscopy in materials science. Reprint of 1976 ed.; TechBooks: Herndon, VA, 1991; p 344, XII.
22. S. Zaefferer: New developments of computer-aided crystallographic analysis in transmission electron microscopy. *J. Appl. Crystallogr.* 2000, 33, 10-25.
23. E. F. Rauch, L. Dupuy: Rapid spot diffraction patterns identification through template matching. *Arch. Metall. Mater.* 2005, 50(1), 87-99.
24. D. J. Dingley: Orientation imaging microscopy for the transmission electron microscope. *Microchim. Acta* 2006, 155(1-2), 19-29.
25. S. I. Wright, D. J. Dingley: Orientation imaging in the transmission electron microscope, *Materials Science Forum* 273-2, Texture and Anisotropy of Polycrystals, Zurich-Uetikon, 1998; Transtec Publications Ltd, 209-14.
26. E. F. Rauch, J. Portillo, S. Nicolopoulos, D. Bultreys, S. Rouvimov, P. Moeck: Automated nanocrystal orientation and phase mapping in the transmission electron microscope on the basis of precession electron diffraction. *Z. Kristall.* 2010, 225(2-3), 103-09.
27. G. L. Wu, S. Zaefferer: Advances in TEM orientation microscopy by combination of dark-field conical scanning and improved image matching. *Ultramicroscopy* 2009, 109(11), 1317-25.
28. D. Belletti, G. Calestani, M. Gemmi, A. Migliori: QED V 1.0: a software package for quantitative electron diffraction data treatment. *Ultramicroscopy* 2000, 81(2), 57-65.
29. E. Dimmeler, R. R. Schroder: Global least-squares determination of Eulerian angles from single electron diffraction patterns of tilted crystals. *J. Appl. Crystallogr.* 2000, 33, 1088-101.
30. K. J. Ganesh, M. Kawasaki, J. P. Zhou, P. J. Ferreira: D-STEM: A Parallel Electron Diffraction Technique Applied to Nanomaterials. *Microscopy and Microanalysis* 2010, 16(5), 614-21.
31. G. Benner, H. Niebel, G. Pavia: Nano beam diffraction and precession in an energy filtered C-s corrected transmission electron microscope. *Cryst. Res. Technol.* 2011, 46(6), 580-88.
32. S. Zaefferer, T. Baudin, R. Penelle: A study on the formation mechanisms of the cube recrystallization texture in cold rolled Fe-36%Ni alloys. *Acta Mater.* 2001, 49(6), 1105-22.
33. A. Redjaimia, J. P. Morniroli: Application of Microdiffraction to Crystal-Structure Identification. *Ultramicroscopy* 1994, 53(4), 305-17.
34. A. Toda, H. Nakamura, T. Fukail, N. Ikarashi: Channel strain in advanced complementary metal-oxide-semiconductor field effect transistors measured using nano-beam electron diffraction. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2008, 47(4), 2496-500.
35. K. Usuda, T. Mizuno, T. Tezuka, N. Sugiyama, Y. Moriyama, S. Nakaharai, S. Takagi: Strain relaxation of strained-Si layers on SiGe-on-insulator (SGOI) structures after mesa isolation. *Appl. Surf. Sci.* 2004, 224(1-4), 113-16.

36. D. Alloyeau, C. Ricolleau, T. Oikawa, C. Langlois, Y. Le Bouar, A. Loiseau: STEM nanodiffraction technique for structural analysis of CoPt nanoparticles. *Ultramicroscopy* 2008, 108(7), 656-62.
37. P. L. Ryder, W. Pitsch: ON ACCURACY OF ORIENTATION DETERMINATION BY SELECTED AREA ELECTRON DIFFRACTION. *Philosophical Magazine* 1968, 18(154), 807-&.
38. H. Schumann: *Kristallgeometrie : Einführung in die Theorie der Gittertransformationen metallischer Werkstoffe*. 1. ed.; Dt. Verl. für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1980; p 224.
39. W. Bollmann: *Crystal lattices, interfaces, matrices. An extension of crystallography*. Bollmann: Geneva, 1982; p VII, 360 S.
40. C. Laird, E. Eichen, W. R. Bitler: ACCURACY IN USE OF ELECTRON-DIFFRACTION SPOT PATTERNS FOR DETERMINING CRYSTAL ORIENTATIONS. *J. Appl. Phys.* 1966, 37(6), 2225-&.
41. B. Fultz, J. M. Howe: *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. 3rd ed.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2008; p 758, XIX.
42. E. Hornbogen, B. Skrotzki: *Mikro- und Nanoskopie der Werkstoffe*. 3. Aufl. ed.; Springer: Berlin [u.a.], 2009; p 248, IV.
43. F. F. Lange: Mathematical Characterization of a General Bicrystal. *Acta Metallurgica* 1967, 15(2), 311-18.
44. V. Randle: *The measurement of grain boundary geometry*. Institute of Physics: Bristol, 1993; p xi, 169.
45. V. Randle, O. Engler: *Introduction to texture analysis : macrotexture, microtexture and orientation mapping*. Gordon and Breach Science Publishers: Amsterdam, 2000; p 388.
46. C. T. Forwood, L. M. Clarebrough: *Electron microscopy of interfaces in metals and alloys*. Hilger: Bristol [u.a.], 1991; p X, 424 S.
47. A. Khorashadzadeh, D. Raabe, S. Zaeferrer, G. S. Rohrer, A. D. Rollett, M. Winning: Five-Parameter Grain Boundary Analysis by 3D EBSD of an Ultra Fine Grained CuZr Alloy Processed by Equal Channel Angular Pressing. *Adv. Eng. Mater.* 2011, 13(4), 237-44.
48. H. H. Liu, S. Schmidt, H. F. Poulsen, A. Godfrey, Z. Q. Liu, J. A. Sharon, X. Huang: Three-Dimensional Orientation Mapping in the Transmission Electron Microscope. *Science* 2011, 332(6031), 833-34.
49. C. T. Young, J. H. Steele, J. L. Lytton: Characterization of Bicrystals Using Kikuchi Patterns. *Metallurgical Transactions* 1973, 4(9), 2081-89.
50. B. Cai, B. L. Adams, T. W. Nelson: Relation between precipitate-free zone width and grain boundary type in 7075-T7 Al alloy. *Acta Mater.* 2007, 55(5), 1543-53.
51. K. H. J. Buschow: New Developments in Hard Magnetic-Materials. *Rep. Prog. Phys.* 1991, 54(9), 1123-213.
52. J. Zhou, I. A. Al-Omari, J. P. Liu, D. J. Sellmyer: Structure and magnetic properties of SmCo_{7-x}Ti_x with TbCu₇-type structure. *J. Appl. Phys.* 2000, 87(9), 5299-301.
53. W. E. Wallace: RARE EARTH-TRANSITION METAL PERMANENT-MAGNET MATERIALS. *Prog. Solid State Chem.* 1985, 16(3), 127-62.
54. I. A. Al-Omari, Y. Yeshurun, J. Zhou, D. J. Sellmyer: Magnetic and structural properties of SmCo_{7-x}Cu_x alloys. *J. Appl. Phys.* 2000, 87(9), 6710-12.

55. F. M. F. Rhen, M. Venkatesan, I. R. Harris, J. M. D. Coey: Effect of ZrB₂ addition on SmCo-1:7 high temperature magnets. *J. Appl. Phys.* 2003, 93(10), 8683-85.
56. Z. H. Guo, W. Pan, W. Li: Sm(Co, Fe, Cu, Zr)(z) sintered magnets with a maximum operating temperature of 500 degrees C. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006, 303(2), E396-E401.
57. Z. X. Zhang, X. Y. Song, Y. K. Qiao, W. W. Xu, J. X. Zhang, M. Seyring, M. Rettenmayr: A nanocrystalline Sm-Co compound for high-temperature permanent magnets. *Nanoscale* 2013, 5(6), 2279-84.
58. J. Long, Y. Qin, T. Nuhfer, M. De Graef, D. E. Laughlin, M. E. McHenry: Magnetic domain observations in a FeCo-based nanocrystalline alloy by Lorentz microscopy. *J. Appl. Phys.* 2007, 101(9).
59. Z. X. Zhang, X. Y. Song, W. W. Xu, M. Seyring, M. Rettenmayr: Crystal structure and magnetic performance of single-phase nanocrystalline SmCo₇ alloy. *Scripta Materialia* 2010, 62(8), 594-97.
60. J. X. Zhang, L. Bessais, C. Djega-Mariadassou, E. Leroy, A. Percheron-Guegan, Y. Champion: Microstructure and magnetic properties of uncoupled Sm₂Co₁₇-Cu nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80(11), 1960-62.
61. J. Fidler, T. Schrefl, S. Hoefinger, M. Hajduga: Recent developments in hard magnetic bulk materials. *J. Phys.-Condes. Matter* 2004, 16(5), 455-70.
62. H. J. Fecht: Intrinsic Instability and Entropy Stabilization of Grain-Boundaries. *Phys. Rev. Lett.* 1990, 65(5), 610-13.
63. M. Wagner: Structure and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline Metals. *Phys. Rev. B* 1992, 45(2), 635-39.
64. X. Y. Song, L. M. Li, J. X. Zhang: Thermodynamic properties and phase stability of nanocrystalline metals. *Rare Metals* 2006, 25(5), 582-86.
65. X. Y. Song, J. X. Zhang, L. M. Li, K. Y. Yang, G. Q. Liu: Correlation of thermodynamics and grain growth kinetics in nanocrystalline metals. *Acta Mater* 2006, 54(20), 5541-50.
66. W. W. Xu, X. Y. Song, Z. X. Zhang: Thermodynamic study on metastable phase: From polycrystalline to nanocrystalline system. *Appl. Phys. Lett.* 2010, 97(18), 3.
67. W. W. Xu, X. Y. Song, N. D. Lu, C. Huang: Thermodynamic and experimental study on phase stability in nanocrystalline alloys. *Acta Mater.* 2010, 58(2), 396-407.
68. X. Y. Song, N. D. Lu, M. Seyring, M. Rettenmayr, W. W. Xu, Z. X. Zhang, J. X. Zhang: Abnormal crystal structure stability of nanocrystalline Sm₂Co₁₇ permanent magnet. *Appl. Phys. Lett.* 2009, 94(2), 023102.
69. S. Aich, J. Kostogorova, J. E. Shield: Magnetic behavior of Sm-Co-based permanent magnets during order/disorder phase transformations. *J. Appl. Phys.* 2005, 97(10), 3.
70. S. Reutzel, J. Strohmenger, T. Volkmann, J. Gao, D. M. Herlach: Phase formation in undercooled Sm-Co alloy melts. *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 2007, 449, 709-12.
71. M. Q. Huang, W. E. Wallace, M. McHenry, Q. Chen, B. M. Ma: Structure and magnetic properties of SmCo₇-xZrx alloys (x=0-0.8). *J. Appl. Phys.* 1998, 83(11), 6718-20.
72. C. B. Jiang, M. Venkatesan, K. Gallagher, J. M. D. Coey: Magnetic and structural properties of SmCo₇-xTix magnets. *J. Magn. Magn. Mater.* 2001, 236(1-2), 49-55.

73. Y. Q. Guo, W. Li, W. C. Feng, J. Luo, J. K. Liang, Q. J. He, X. J. Yu: Structural stability and magnetic properties of $\text{SmCo}_{7-x}\text{Gax}$. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86(19), 3.
74. H. Saito, M. Takahashi, T. Wakiyama, G. Kido, H. Nakagawa: Magnetocrystalline anisotropy for $\text{Sm}_2(\text{Co-Mn})_{17}$ compound with TbCu_7 type disordered structure. *J. Magn. Magn. Mater.* 1989, 82(2-3), 322-26.
75. Y. Q. Guo, W. C. Feng, W. Li, J. Luo, J. K. Liang: Magnetism and phase stability of $\text{R}(\text{Co,M})_7$ pseudobinary intermetallics with TbCu_7 -type structure. *J. Appl. Phys.* 2007, 101(2), 7.
76. Y. Y. Kostogorova-Beller, M. J. Kramer, J. E. Shield: Time-resolved studies of the order-disorder phase transformations in rare-earth-transition metal intermetallics with 2-17 stoichiometry. *Journal of Materials Research* 2008, 23(11), 2886-96.
77. X. Y. Song, N. A. D. Lu, W. W. Xu, Z. X. Zhang, J. X. Zhang: Phase transformation in nanocrystalline $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ permanent magnet material. *J. Appl. Crystallogr.* 2009, 42, 691-96.
78. W. Ostertag, K. J. Strnat: Rare Earth Cobalt Compounds with A_2b_{17} Structure. *Acta Crystallographica* 1966, 21, 560-&.
79. Z. D. Zhang, W. Liu, J. P. Liu, D. J. Sellmyer: Metastable phases in rare-earth permanent-magnet materials. *J. Phys. D-Appl. Phys.* 2000, 33(22), R217-R46.
80. M. F. de Campos, F. J. G. Landgraf: Remarks on the Co-rich region of the Co-Sm diagram. *J. Phase Equilib.* 2000, 21(5), 443-46.
81. Y. Khan: Variation of Period with Valence Electron Concentration in Rty One-Dimensional Long-Period Superstructures. *Phys. Status Solidi A-Appl. Res.* 1974, 23(2), 425-34.
82. T. B. Massalski, H. Okamoto: Binary alloy phase diagrams. 2. ed.; ASM International: Materials Park, Ohio, 1990; p 3542.
83. K. H. J. Buschow, Denbroed.Fj: COBALT RICH REGIONS OF SAMARIUM-COBALT AND GADOLINIUM-COBALT PHASE-DIAGRAMS. *Journal of the Less-Common Metals* 1973, 33(2), 191-201.
84. L. Cataldo, A. Lefevre, F. Ducret, M. T. CohenAdad, C. Allibert, N. Valignat: Binary system Sm-Co: Revision of the phase diagram in the Co rich field. *J. Alloy. Compd.* 1996, 241(1-2), 216-23.
85. W. Q. Ge, C. H. Wu, Y. C. Chuang: REINVESTIGATION OF THE SM-CO BINARY-SYSTEM. *Z. Metallk.* 1993, 84(3), 165-69.
86. K. H. J. Buschow: Crystal Structures of Rare-Earth Compounds of Form R_2Ni_{17} R_2Co_{17} and R_2Fe_{17} . *Journal of the Less-Common Metals* 1966, 11(3), 204-08.
87. G. Bouchet, J. Laforest, R. Lemaire, Schweize.J: Structures cristallines des composés intermétalliques T_2Co_{17} dans lesquels T est un métal des terres rares ou l'yttrium. *Comptes rendus hebdomadaires des seances se l'academie des sciences Serie B* 1966, 262(18), 1227-30.
88. Y. Y. Kostogorova-Beller, J. E. Shield, M. J. Kramer: Order-disorder transformations in Sm-Co and Sm-Co-ZrC systems with 2-17 stoichiometry. *J. Appl. Phys.* 2007, 101(9), 3.
89. Y. Khan: CRYSTAL-STRUCTURES OF R_2CO_{17} INTERMETALLIC COMPOUNDS. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.* 1973, B 29(NOV15), 2502-&.

90. W. Q. Wang, J. L. Wang, N. Tang, B. Fuquan, G. H. Wu, F. M. Yang, H. M. Jim: Structural and magnetic properties of RCo₁₂-xTix (R = Y and Sm) and YFe₁₂-xTix compounds. *J. Phys. D-Appl. Phys.* 2001, 34(3), 307-12.
91. J. H. Wernick, S. Geller: Transition Element-Rare Earth Compounds with the Cu₅Ca Structure. *Acta Crystallographica* 1959, 12(9), 662-65.
92. K. Kumar: RETM₅ and RE₂TM₁₇ permanent magnets development. *J. Appl. Phys.* 1988, 63, 49-53.
93. K. Hiraga, M. Hirabayashi, N. Ishigaki: High-Resolution Transmission Electron-Microscopy of Sm-Co Based Permanent-Magnets. *J. Microsc.-Oxf.* 1986, 142, 201-09.
94. Y. Khan: CONTRIBUTION TO SM-CO PHASE-DIAGRAM. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.* 1974, B 30(APR15), 861-64.
95. S. Takeda, Y. Komura: Intergrowth and Stacking-Faults in the Sm₅Co₁₉ Phase. *Cryst. Res. Technol.* 1982, 17(9), 1145-50.
96. H. Horikoshi, S. Takeda, Y. Komura: Polytypes and Intergrowth of the Intermetallic Compounds Sm₂Ni₇. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett.* 1985, 24(3), L210-L12.
97. Z. Di, T. Yamamoto, H. Inui, M. Yamaguchi: Characterization of stacking faults on basal planes in intermetallic compounds La₅Ni₁₉ and La₂Ni₇. *Intermetallics* 2000, 8(4), 391-97.
98. R. W. Cahn, P. Haasen: *Physical metallurgy*. 4. ed.; North-Holland: Amsterdam [u.a.], 1996; Vol. 2, p 944 - 1830.
99. D. A. Porter, K. E. Easterling: *Phase transformations in metals and alloys*. 2. ed.; CRC Press: Boca Raton, Fla., 2004; p 514.
100. S. Aich, J. E. Shield: A study on the order-disorder phase transformations of rapidly solidified Sm-Co-based permanent magnets. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007, 313(1), 76-83.
101. H. C. Yu, J. Q. Li, Y. Q. Bei, Y. Q. Zhou, J. Zhang, W. Y. Zhang, B. G. Shen: Superstructure in SMC₇ phase. *J. Electron Microsc.* 2004, 53(1), 37-42.
102. J. D. Livingston, D. L. Martin: Microstructure of Aged (Co,Cu,Fe)₇sm Magnets. *J. Appl. Phys.* 1977, 48(3), 1350-54.
103. R. W. Cahn, P. Haasen: *Physical metallurgy*. 4. ed.; North-Holland: Amsterdam [u.a.], 1996; Vol. 1, p 942.
104. W. Coene, F. Hakkens, T. H. Jacobs, K. H. J. Buschow: High-Resolution Structure Imaging of Stacking Sequences in Y₂Fe₁₇C_x (0.6-Less-Than-or-Equal-to-X-Less-Than-or-Equal-to-1.6) Magnetic Material. *Philos Mag A* 1991, 63(2), 185-205.
105. Z. X. Zhang, X. Y. Song, W. W. Xu: Phase evolution and its effects on the magnetic performance of nanocrystalline SmCo₇ alloy. *Acta Mater.* 2011, 59(4), 1808-17.
106. X. Y. Song, W. W. Xu, Z. X. Zhang: Nanoscale stabilization of metastable phase: thermodynamic model and experimental studies. *Acta Phys. Sin.* 2012, 61(20), 8.
107. Y. Zhang, X. Y. Song, W. W. Xu, Z. X. Zhang: Thermodynamic study and cellular automaton simulation of thermal stability of nanocrystalline SmCo₇ alloy. *Acta Phys. Sin.* 2012, 61(1), 8.
108. W. W. Xu, X. Y. Song, E. D. Li, J. Wei, J. X. Zhang: Thermodynamic study on phase stability in nanocrystalline Sm-Co alloy system. *J. Appl. Phys.* 2009, 105(10), 6.

109. W. W. Xu, X. Y. Song, Z. X. Zhang: Multiphase Equilibrium, Phase Stability and Phase Transformation in Nanocrystalline Alloy Systems. *Nano* 2012, 7(2), 10.
110. C. Gammer, C. Mangler, C. Rentenberger, H. P. Karnthaler: Quantitative local profile analysis of nanomaterials by electron diffraction. *Scripta Materialia* 2010, 63(3), 312-15.
111. A. Cervellino, C. Giannini, A. Guagliardi, M. Ladisa: Nanoparticle size distribution estimation by a full-pattern powder diffraction analysis. *Phys. Rev. B* 2005, 72(3), 9.
112. A. Gajovic, D. Gracin, I. Djerdj, N. Tomasic, K. Juraic, D. S. Su: Nanostructure of thin silicon films by combining HRTEM, XRD and Raman spectroscopy measurements and the implication to the optical properties. *Appl. Surf. Sci.* 2008, 254(9), 2748-54.
113. P. A. Doyle, P. S. Turner: Relativistic Hartree-Fock X-Ray and Electron Scattering Factors. *Acta Crystallographica Section a-Crystal Physics Diffraction Theoretical and General Crystallography* 1968, A 24, 390-97.
114. M. Seyring, X. Y. Song, M. Rettenmayr: Advance in Orientation Microscopy: Quantitative Analysis of Nanocrystalline Structures. *ACS Nano* 2011, 5(4), 2580-86.
115. W. W. Xu, X. Y. Song, N. D. Lu, M. Seyring, M. Rettenmayr: Nanoscale thermodynamic study on phase transformation in the nanocrystalline Sm₂Co₁₇ alloy. *Nanoscale* 2009, 1(2), 238-44.
116. Z. X. Zhang: PhD thesis, BJUT, Beijing, 2012.
117. J. C. Russ: The image processing handbook. 2. ed. ed.; CRC Press: Boca Raton - London - New York, 1995; p 674.
118. D. R. G. Mitchell: DiffTools: Electron diffraction software tools for DigitalMicrograph (TM). *Microsc. Res. Tech.* 2008, 71(8), 588-93.
119. R. A. Schwarzer: The determination of local texture by electron-diffraction - a tutorial review. *Textures Microstruct.* 1993, 20(1-4), 7-27.
120. R. Kilaas: Optimal and near-optimal filters in high-resolution electron microscopy. *J. Microsc.-Oxf.* 1998, 190, 45-51.
121. W. J. de Ruijter, R. Sharma, M. R. McCartney, D. J. Smith: Measurement of Lattice-Fringe Vectors from Digital HREM Images - Experimental Precision. *Ultramicroscopy* 1995, 57(4), 409-22.
122. M. J. Hytch, E. Snoeck, R. Kilaas: Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs. *Ultramicroscopy* 1998, 74(3), 131-46.
123. C. T. Schamp, W. A. Jesser: On the measurement of lattice parameters in a collection of nanoparticles by transmission electron diffraction. *Ultramicroscopy* 2005, 103(2), 165-72.
124. M. J. Hytch, M. Gandais: Quantitative Criteria for the Detection and Characterization of Nanocrystals from High-Resolution Electron-Microscopy Images. *Philos Mag A* 1995, 72(3), 619-34.
125. C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoin, J. P. Boilot: 3D morphology of II-VI semiconductor nanocrystals grown in inverted micelles. *Journal of Crystal Growth* 1999, 203(4), 486-99.
126. M. Seyring, X. Y. Song, A. Chuvilin, U. Kaiser, M. Rettenmayr: Characterization of grain structure in nanocrystalline gadolinium by high-resolution transmission electron microscopy. *J. Mater. Res.* 2009, 24(2), 342-46.

127. S. Kret, P. Ruterana, A. Rosenauer, D. Gerthsen: Extracting quantitative information from high resolution electron microscopy. *Phys. Status Solidi B-Basic Res.* 2001, 227(1), 247-95.
128. M. J. Hytch: Analysis of variations in structure from high resolution electron microscope images by combining real space and Fourier space information. *Microsc Microanal M* 1997, 8(1), 41-57.
129. M. Sezgin, B. Sankur: Survey over image thresholding techniques and quantitative performance evaluation. *J. Electron. Imaging* 2004, 13(1), 146-68.
130. B. Jähne: *Digitale Bildverarbeitung und Bildgewinnung*. 7 ed.; Springer: Berlin, 2012; p 711.
131. H. E. Exner: Analysis of grain- and particle-size distributions in metallic materials. *International Metallurgical Reviews* 1972, 17, 25-42.
132. R. Liang: *Biomedical Optical Imaging Technologies. Design and Applications*. Springer: Berlin, Heidelberg, 2013; p 390.
133. A. J. C. Wilson, T. Hahn: *International tables for crystallography ; Vol. C - Mathematical, physical and chemical tables*. Kluwer Acad. Publ.: Dordrecht [u.a.], 1992; p 883.
134. D. T. Cromer, J. B. Mann: X-Ray Scattering Factors Computed from Numerical Hartree-Fock Wave Functions. *Acta Crystallographica Section a-Crystal Physics Diffraction Theoretical and General Crystallography* 1968, A 24, 321-&.
135. L. Råde, B. Westergren, P. Vachenauer: *Springers mathematische Formeln. Taschenbuch für Ingenieure, Naturwissenschaftler, Wirtschaftswissenschaftler*. 2 ed.; Springer: Berlin [u.a.], 1997; p 551
136. P. L. Ryder, W. Pitsch: ON ACCURACY OF ORIENTATION DETERMINATION BY SELECTED AREA ELECTRON DIFFRACTION. *Philosophical Magazine* 1968, 18(154), 807-16.
137. V. Randle: *The measurement of grain boundary geometry*. Institute of Physics: Bristol, 1993; p 169, XI.
138. Y. Khan, B. Mueller: CRYSTAL-STRUCTURE OF SM2CO17. *Journal of the Less-Common Metals* 1973, 32(1), 39-45.
139. K. H. J. Buschow, A. S. Vandergo: INTERMETALLIC COMPOUNDS IN SYSTEM SAMARIUM-COBALT. *Journal of the Less-Common Metals* 1968, 14(3), 323-&.
140. W. Coene, F. Hakkens, T. H. Jacobs, K. H. J. Buschow: Structure Defects in Rare-Earth Iron Carbides with the Hexagonal Th₂Ni₁₇ Structure Type - a Study by Means of High-Resolution Electron-Microscopy. *J. Solid State Chem.* 1991, 92(1), 191-201.
141. S. Aich, J. Kostogorova, J. E. Shield: Magnetic behavior of Sm-Co-based permanent magnets during order/disorder phase transformations. *J. Appl. Phys.* 2005, 97(10), 10H108.
142. L. L. He, H. Q. Ye, X. R. Xu, J. F. He: Study of the Microstructure of a New Hexagonal Sm₂Fe₁₇ Phase with the Th₂Ni₁₇-Type Structure. *J. Alloy. Compd.* 1993, 191(2), 291-95.
143. M. J. Hytch, J. L. Putaux, J. M. Penisson: Measurement of the displacement field of dislocations to 0.03 angstrom by electron microscopy. *Nature* 2003, 423(6937), 270-73.
144. M. J. Hytch, P. Vermaut, J. Malarria, R. Portier: Study of atomic displacement fields in shape memory alloys by high-resolution electron microscopy. *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 1999, 273, 266-70.

145. R. Kilaas, M. J. Hytch: The NCEM Phase Extensions to Digital Micrograph - Users Manual, NCEM, Lawrence Berkeley National Laboratory, USA; CNRS, Vitry, France, 1997.
146. M. J. Hytch, T. Plamann: Imaging conditions for reliable measurement of displacement and strain in high-resolution electron microscopy. *Ultramicroscopy* 2001, 87(4), 199-212.
147. K. Lu, L. Lu, S. Suresh: Strengthening Materials by Engineering Coherent Internal Boundaries at the Nanoscale. *Science* 2009, 324(5925), 349-52.
148. L. Lu, Y. F. Shen, X. H. Chen, L. H. Qian, K. Lu: Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper. *Science* 2004, 304(5669), 422-26.
149. X. Zhang, O. Anderoglu, R. G. Hoagland, A. Misra: Nanoscale growth twins in sputtered metal films. *Jom* 2008, 60(9), 75-78.
150. R. Valiev: Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties. *Nat. Mater.* 2004, 3(8), 511-16.
151. H. Van Swygenhoven, P. M. Derlet, A. G. Froseth: Stacking fault energies and slip in nanocrystalline metals. *Nat. Mater.* 2004, 3(6), 399-403.
152. V. Yamakov, D. Wolf, S. R. Phillpot, A. K. Mukherjee, H. Gleiter: Deformation-mechanism map for nanocrystalline metals by molecular-dynamics simulation. *Nat. Mater.* 2004, 3(1), 43-47.
153. G. Gottstein, L. S. Shvindlerman: On the Orientation Dependence of Grain-Boundary Migration. *Scr. Metall. Materialia* 1992, 27(11), 1515-20.
154. D. G. Brandon: Structure of High-Angle Grain Boundaries. *Acta Metallurgica* 1966, 14(11), 1479-84.
155. J. K. Mackenzie: 2nd Paper on Statistics Associated with the Random Disorientation of Cubes. *Biometrika* 1958, 45(1-2), 229-40.
156. J. Chen, L. Lu, K. Lu: Hardness and strain rate sensitivity of nanocrystalline Cu. *Scripta Materialia* 2006, 54(11), 1913-18.
157. L. Lu, R. Schwaiger, Z. W. Shan, M. Dao, K. Lu, S. Suresh: Nano-sized twins induce high rate sensitivity of flow stress in pure copper. *Acta Mater.* 2005, 53(7), 2169-79.
158. W. Molnar, A. Lugstein, P. Pongratz, M. Seyring, M. Rettenmayr, C. Borschel, C. Ronning, N. Auner, C. Bauch, E. Bertagnolli: A General Approach toward Shape-Controlled Synthesis of Silicon Nanowires. *Nano Lett.* 2013, 13(1), 21-25.
159. M. Seyring, X. Song, M. Rettenmayr: Orientation and Phase Analysis of Nanoscale Grains Using Transmission Electron Microscopy. *Prakt. Metallogr.-Pract. Metallogr.* 2012, 49(10), 623-32.
160. C. Laird, E. Eichen, W. R. Bitler: ACCURACY IN USE OF ELECTRON-DIFFRACTION SPOT PATTERNS FOR DETERMINING CRYSTAL ORIENTATIONS. *J. Appl. Phys.* 1966, 37(6), 2225-31.
161. P. Cizek, A. Sankaran, E. F. Rauch, M. R. Barnett: Observation of (sub)grain clusters in the as-deposited and in situ annealed nanocrystalline nickel using automated crystal orientation mapping. *Scripta Materialia* 2012, 67(7-8), 685-88.
162. A. Kobler, A. Kashiwar, H. Hahn, C. Kubel: Combination of in situ straining and ACOM TEM: A novel method for analysis of plastic deformation of nanocrystalline metals. *Ultramicroscopy* 2013, 128, 68-81.
163. A. Béch e, J. L. Rouviere, J. P. Barnes, D. Cooper: Strain measurement at the nanoscale: Comparison between convergent beam electron diffraction, nano-beam electron

- diffraction, high resolution imaging and dark field electron holography. *Ultramicroscopy* 2013, 131, 10-23.
164. Y. Khan: CRYSTAL-STRUCTURES OF R₂CO₁₇ INTERMETALLIC COMPOUNDS. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.* 1973, B 29(NOV15), 2502-07.
165. W. Coene, P. H. L. Notten, F. Hakkens, R. E. F. Einerhand, J. L. C. Daams: Transmission Electron-Microscopy Study of Order-Disorder Phenomena in Nonstoichiometric Lani₅+X and Lani₆-Xcux Electrode Materials. *Philos. Mag. A-Phys. Condens. Matter Struct. Defect Mech. Prop.* 1992, 65(6), 1485-502.
166. O. Dmitrieva, B. Rellinghaus, J. Kastner, G. Dumpich: Quantitative structure analysis of L1(0)-ordered FePt nanoparticles by HRTEM. *Journal of Crystal Growth* 2007, 303(2), 645-50.
167. G. Gottstein: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. 3. ed.; Springer: Berlin [u.a.], 2007; p 502, XVI.
168. V. Sima: Order-disorder transformations in materials. *J. Alloy. Compd.* 2004, 378(1-2), 44-51.

Thesen zur Dissertation

1. Eine Methode zur Auswertung von Scheibenmustern der Nanostrahl-elektronenbeugung (NBED) im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurde entwickelt. Die Methode ermittelt zuverlässig die Positionen der Beugungsscheiben und bestimmt anhand der vermessenen Positionen die kristallographische Orientierung auch von regellos orientierten Nanokörnern.
2. Die weiterentwickelte Auswertung von NBED-Mustern erlaubt die kristallographische Analyse einzelner Nanokörner für jedes Kristallsystem. Es wurde eine laterale Auflösung von 3 nm und eine Winkelauflösung von 1° erreicht.
3. Durch die Auswertung von 268 Fehlorientierungen benachbarter Körner in nanokristallinem Cu wurde erstmals eine quantitative und statistische Charakterisierung der Korngrenzen in einem nanokristallinen Material mit Korngrößen deutlich unterhalb von 50 nm realisiert.
4. Im nanokristallinen Cu liegen wesentlich mehr Zwillings- und Kleinwinkelkorngrenzen vor als eine visuelle Beurteilung des Gefüges anhand von Hellfeldbildern aus dem TEM erwarten lässt.
5. In nanokristallinen Co-Sm-Legierungen wurden die Phasen in einzelnen Nanokörnern über deren Kristallstruktur identifiziert und deren Gitterkonstanten ermittelt. Durch die Möglichkeit, einzelne Nanokörner in spezifischen Orientierungen zu analysieren, können die intermetallischen Phasen im Co-Sm-System trotz sehr ähnlicher Kristallstrukturen eindeutig unterschieden werden.
6. Die Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung von der metastabilen SmCo_7 -Phase (1:7) in die stabile rhomboedrische Ordnungsphase $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (2:17R) setzt im nanokristallinen Zustand bereits bei 600°C ein und ist nach 30 min bei 700°C abgeschlossen.
7. Während des Umwandlungsprozesses koexistieren die hexagonale und die rhomboedrische $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -Phase (2:17H und 2:17R).
8. Es wurde ein Bildverarbeitungsalgorithmus entwickelt, der über Fourier-Rekonstruktionen von hochaufgelösten TEM-Bildern die Domänen der Ordnungsphasen 2:17H und 2:17R kontrastiert und deren Flächenanteile quantifiziert.
9. Die Kontrastierung der Domänen in einzelnen Nanokörnern zeigt erstmals, dass die 2:17H-Phase als Präkursor für die 2:17R-Phase fungiert.
10. Die Flächenanteile der Ordnungsphasen korrelieren mit dem Durchmesser des jeweiligen Korns. Die beobachtete Korrelation mit der Korngröße besitzt im Ausgangszustand sowie nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen bei 600°C die gleiche Ausprägung. Dies ist im Einklang mit den Vorhersagen von thermodynamischen Modellrechnungen.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen und wissenschaftliche Vorträge

Beiträge in Fachzeitschriften

1. M. SEYRING, X. SONG, A. CHUVILIN, U. KAISER, M. RETTENMAYR: Characterization of grain structure in nanocrystalline Gadolinium by HRTEM. *Journal of Materials Research* **2009**, 24(2), 342-46.
2. N. D. LU, X. Y. SONG, M. SEYRING, M. RETTENMAYR, J. X. ZHANG: Preparation and Properties Characterization of the Single-Phased Sm₂Co₁₇ Nanocrystalline Alloy. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**, 9(9), 5141-44.
3. X. Y. SONG, N. D. LU, M. SEYRING, M. RETTENMAYR, W. W. XU, Z. X. ZHANG, J. X. ZHANG: Abnormal crystal structure stability of nanocrystalline Sm₂Co₁₇ permanent magnet. *Applied Physics Letters* **2009**, 94(2), 3.
4. W. XU, X. SONG, N. LU, M. SEYRING, M. RETTENMAYR: Nanoscale thermodynamic study on phase transformation in the nanocrystalline Sm₂Co₁₇ alloy. *Nanoscale* **2009**, 1(2), 238-44.
5. L.-M. WU, M. SEYRING, M. RETTENMAYR, W.-H. WANG: Characterization of precipitate evolution in an artificially aged Al-Zn-Mg-Sc-Zr alloy. *Materials Science and Engineering: A* **2010**, 527(4-5), 1068-73.
6. Z. X. ZHANG, X. Y. SONG, W. W. XU, M. SEYRING, M. RETTENMAYR: Crystal structure and magnetic performance of single-phase nanocrystalline SmCo₇ alloy. *Scripta Materialia* **2010**, 62(8), 594-97.
7. M. SEYRING, X. Y. SONG, M. RETTENMAYR: Advance in Orientation Microscopy: Quantitative Analysis of Nanocrystalline Structures. *ACS Nano* **2011**, 5(4), 2580-86.
8. X. Y. SONG, Z. H. SUN, Q. Z. HUANG, M. RETTENMAYR, X. M. LIU, M. SEYRING, G. N. LI, G. H. RAO, F. X. YIN: Adjustable Zero Thermal Expansion in Antiperovskite Manganese Nitride. *Adv. Mater.* **2011**, 23(40), 4690-94.
9. M. SEYRING, X. SONG, M. RETTENMAYR: Orientation and Phase Analysis of Nanoscale Grains Using Transmission Electron Microscopy. *Prakt. Metallogr.-Pract. Metallogr.* **2012**, 49(10), 623-32
10. W. MOLNAR, A. LUGSTEIN, P. PONGRATZ, M. SEYRING, M. RETTENMAYR, C. BORSCHEL, C. RONNING, N. AUNER, C. BAUCH, E. BERTAGNOLLI: A General Approach toward Shape-Controlled Synthesis of Silicon Nanowires. *Nano Lett.* **2013**, 13(1), 21-25.
11. J. T. HE, X. Y. SONG, W. W. XU, Y. Y. ZHOU, M. SEYRING, M. RETTENMAYR: Preparation and phase stability of nanocrystalline Li₂C₂ alloy. *Materials Letters* **2013**, 94, 176-78.
12. W. W. XU, X. Y. SONG, M. SEYRING, J. T. HE, M. DRUE, M. RETTENMAYR: Excess volume in nanocrystalline lithium-carbon system. *Micro Nano Lett.* **2013**, 8(3), 147-50.

13. M. DRÜE, M. SEYRING, A. KOZLOV, X. Y. SONG, R. SCHMID-FETZER, M. RETTENMAYR: Thermodynamic stability of Li₂C₂ and LiC₆. *J. Alloy. Compd.* **2013**, 575, 403-07.
14. KOZLOV, M. SEYRING, M. DRÜE, M. RETTENMAYR, R. SCHMID-FETZER: The Li-C phase equilibria. *Int. J. Mater. Res.* **2013**, 104(11), 1066-78.
15. Z. X. ZHANG, X. Y. SONG, Y. K. QIAO, W. W. XU, J. X. ZHANG, M. SEYRING, M. RETTENMAYR: A nanocrystalline Sm-Co compound for high-temperature permanent magnets. *Nanoscale* **2013**, 5(6), 2279-84.

Beiträge in Konferenzbänden

1. M. RETTENMAYR, A. UNDISZ, M. SEYRING, X. Y. SONG: Nur Struktur oder schon Funktion?, *Sonderbände der Praktischen Metallographie 40*, 42. Metallographie-Tagung, Jena, **2008**; Rettenmayr, M.; Kneissl, A., Eds., Werkstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt, 19-24.
2. X. Y. SONG, W. W. XU, J. WEI, N. D. LU, M. SEYRING, C. HUANG, E. D. LI, M. RETTENMAYR: Effects of nano-grain boundaries on grain growth and phase transformation behaviours in nanocrystalline materials, *Materials Science Forum THERMEC*, Berlin, **2009**; Chandra, T. W., N. ; Reimers, W. ; Ionescu, M., Ed. Trans Tech Publishers.
3. M. SEYRING, X. SONG, M. RETTENMAYR: Korngrenzenanalyse in nanokristallinem Kupfer mittels Nano Beam Electron Diffraction, *Sonderbände der Praktischen Metallographie 43*, 45. Metallographie-Tagung, Karlsruhe, **2011**; Wanner, A.; Rettenmayr, M., Eds., Werkstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt, 63-68.

Fachvorträge

1. M. SEYRING, X. SONG, M. RETTENMAYR: *Korngrenzenanalyse in nanokristallinem Kupfer mittels Nano Beam Electron Diffraction*. 45. Metallographie-Tagung, Karlsruhe, 14.-16. Sept. **2011**.
2. M. SEYRING, M. DRÜE, M. RETTENMAYR, A. KOZLOV, R. SCHMID-FETZER, W. W. XU, X. SONG: *Assessment of the binary Li-C phase diagram, synthesis, nanostructuring and characterization of Li-C alloys*. WeNDeLIB Workshop, Bonn, 21.-23. Feb. **2012**.
3. M. SEYRING, X. SONG, M. RETTENMAYR: *Orientation and Phase Analysis of Nanograins by Transmission Electron Microscopy*. Materials Science and Engineering, Darmstadt, 25.-27. Sept. **2012**.
4. M. SEYRING, M. DRÜE, X. SONG, M. RETTENMAYR: *Microscopy of Li-C alloys - challenges and opportunities*. WeNDeLIB Workshop, Goslar, 14.-17. Jan. **2013**.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für die Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

.....
Ort, Datum

.....
Martin Seyring

Danksagung

Ich möchte diese Seite nutzen, um mich bei den Personen zu bedanken, die mich während der Entstehung dieser Arbeit unterstützt und begleitet haben.

Ich danke besonders meinem Doktorvater Prof. Markus Rettenmayr für seine stete Motivation, Unterstützung, Förderung, die fruchtbaren fachlichen Diskussionen und den großen Gestaltungsspielraum bei der Durchführung meiner Promotion.

Bedanken möchte ich mich bei Frau Prof. Xiaoyan Song von der Beijing University of Technology für die Bereitstellung des Probenmaterials, die fachliche Unterstützung während der Entstehung der Arbeit und freundliche Aufnahme in ihrer Arbeitsgruppe während eines kurzen Forschungsaufenthalts in Peking.

Mein Dank gilt Prof. Andrej Chuvilin von CIC nanoGUNE in San Sebastián und Dr. Ulrich Bläß von der TU Freiberg für die Einführung in die Aufnahme und Auswertung von Elektronenbeugungsmustern.

Ebenfalls danke ich Herrn Dr. Wolfgang Tirschler von der TU Dresden für die freundliche Unterstützung bei Berechnung von Fehlorientierungen.

Besonderer Dank gilt meinen Kollegen vom Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe für das herzliche Miteinander, die stets motivierende Arbeitsatmosphäre sowie die vielfachen und anregenden Diskussionen. Insbesondere danke ich Dr. Klemens Reuther, Christoph Weidig, Martin Drüe und Hans-Jürgen Hempel.

Des Weiteren danke ich allen hier nicht namentlich Erwähnten für Ihre großen und kleinen Hilfen, die zur erfolgreichen Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben.

Meiner Lebensgefährtin Doreen Hohlstein und meinem Sohn Franz danke ich ganz besonders für ihre Unterstützung, die Ermutigungen, ihr Verständnis und ihre Geduld, gerade im letzten Abschnitt meiner Doktorarbeit.