

Mechanismen der Ordnungseinstellung in nanokristallinen intermetallischen Verbindungen

Von der Fakultät Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Klaus Reimann
aus Göttingen

Hauptberichter : Prof. Dr. H.-E. Schaefer
Mitberichter : Prof. Dr. M. Mehring

Tag der mündlichen Prüfung : 13.2.2002

Institut für Theoretische und Angewandte Physik
Universität Stuttgart

2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der chemischen Ordnung	3
2.1	Defekte im Ordnungszustand	4
2.2	Ordnung im thermodynamischen Gleichgewicht	5
2.3	Kinetik der Ordnungseinstellung	7
2.4	Zusammenfassung: Ordnungseinstellung durch Leerstellenwanderung	12
3	Herstellung und Charakterisierung nanokristalliner Materialien	13
3.1	Kristallitkondensation	13
3.2	Kugelmahlen	16
3.3	Massendichte	16
3.4	Zusammensetzung und Reinheit	19
3.5	Mikroskopie	21
3.6	Zusammenfassung: Probenzustand nach der Herstellung	25
4	Röntgenbeugung zur Untersuchung von Ordnungsgrad, Kristallitgröße und Verzerrungen	27
4.1	Theorie	27
4.2	Meßprinzip	28
4.3	Experimenteller Aufbau	30
4.3.1	Pulverdiffraktometrie	30
4.3.2	Messungen mit Synchrotronstrahlung	31
4.4	Auswertung der Spektren	32
4.4.1	Interpretation der Profilform	32
4.5	Ermittlung der relevanten Anpassungsparameter	33
4.5.1	Linienintensitäten: Ordnungsgrad	35
4.5.2	Linienbreiten: Kristallitgröße, Verzerrungen, Stapelfehler und Antiphasengrenzen	41
4.5.3	Linienpositionen	51
4.5.4	Zusammenfassung der relevanten Parameter	58

5	Ordnungseinstellung und Kristallitwachstum durch Anlassen	61
5.1	Anlaßbehandlung	61
5.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	61
5.2.1	Probenpräparation	61
5.2.2	Elektronenmikroskopische Abbildung und Kristallitgrößenverteilung	66
5.2.3	Elektronenbeugungsbilder	67
5.3	Massenänderung	68
5.4	Volumen- und Dichteänderung	70
5.5	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX)	70
5.6	Magnetische Suszeptibilität	72
5.6.1	Meßverfahren	72
5.6.2	Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität	73
5.6.3	Isothermen und Anlaßverhalten	75
5.6.4	Zusammenfassung der Suszeptibilitätsmessungen	77
5.7	Röntgenbeugung	77
5.7.1	Fernordnungsgrad und Gitterparameter von n-FeAl	77
5.7.2	Verzerrungen und Kristallitgröße	85
5.7.3	Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Linienbreite	86
5.7.4	Zusätzliche Phasen in Al-reichen FeAl und NiAl Proben	87
6	Diskussion	91
6.1	Erweiterung des Existenzbereichs der B2-Struktur in nanokristallinem FeAl und NiAl	91
6.2	Einfluß der Kristallitgröße auf den Ordnungsgrad	92
6.3	Entordnung nanokristalliner Legierungen durch plastische Verformung bei der Herstellung	95
6.4	Ordnungseinstellung in den Kristalliten	97
6.4.1	Ordnungseinstellung in FeAl durch Wanderung von Leerstellen	97
6.4.2	Beitrag von Zwischengitteratomen	101
6.4.3	Ausheilen von Leerstellen während der Ordnungseinstellung	102
6.4.4	Ordnungseinstellung in NiAl durch Leerstellen	103

7 Zusammenfassung	107
8 Summary	109
Anhang	111
A Details der Röntgenbeugungsauswertung	111
A.1 Algorithmus zur Anpassung der Röntgenspektren .	111
A.2 Voigt-Profilform und Kristallitgrößenverteilungen .	113
A.3 Effektive integrale Breite bei breiten Kristallit-	
größenverteilungen	117
A.4 Einfluß von Verzerrungen auf die Profilform	118
A.5 Intensitätsfaktor Probenform	121
B Datensammlung	122
Literaturverzeichnis	125
Stichwortverzeichnis	140
Symbolverzeichnis	144

Kapitel 1

Einleitung

Mit intermetallischen Verbindungen [1] bezeichnet man Legierungen aus Metallen, in denen die Atome der unterschiedlichen Sorten meist regelmäßig, also chemisch geordnet, aufeinander folgen. Ihre vielfältigen Anwendungen verdanken die intermetallischen Verbindungen zum einen den durch die Zusammensetzung breit variierbaren intrinsischen Eigenschaften, die durch die Art und Anordnung der Atome bestimmt sind, zum anderen der Mikrostruktur, d.h. der Größe und Anordnung einzelner Kristallite. Gerade die mechanischen und magnetischen Eigenschaften können durch eine gezielte Mikrostrukturierung verbessert werden. Nanokristalline Festkörper [2, 3], die Polykristalle mit sehr kleinen Kristalliten in der Größe von ca. 5 bis 100 nm sind, erweitern diese Verbesserungsmöglichkeiten. Sie ermöglichen auch die Änderung intrinsischer Materialeigenschaften, weil die Kristallitgröße in den Bereich einiger intrinsischer Wechselwirkungslängen, wie z.B. der magnetischen Austauschlänge oder der Elektronenwellenlänge, kommt und weil Atome, die in oder an den Grenzflächen zwischen den Kristalliten sitzen, eine gegenüber dem Kristall veränderte Umgebung haben. Der Anteil dieser Atome liegt bei 10 nm großen Kristalliten immerhin über 10 %.

Die intermetallischen Aluminide (FeAl, Fe₃Al, NiAl, Ni₃Al, TiAl usw.) werden wegen ihrer Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit bei mittleren bis hohen Temperaturen (800–1800 K) geschätzt. Legierungen mit Ni₃Al- und NiAl-Phasen werden für Turbinen verwendet. Wegen ihrer Anwendungsmöglichkeiten versucht die Grundlagenforschung ein atomistisches Verständnis der Materialeigenschaften zu entwickeln. Beispielsweise konnte die gute Festigkeit (*yield strenght anomaly*) bei hohen Temperaturen von FeAl [4] und NiAl [5] durch Leerstellenbildung erklärt werden. Die Leerstellen dienen als Transportmittel für die Bewegung von Atomen und bestimmen daher die thermische Stabilität wesentlich. Sie sind für grobkristalline einphasige Legierungen gut untersucht [6]. Die Hoffnung, daß nanokristalline Materialien die Duktilität durch neue Verformungsmechanismen in den Korngrenzen erhöhen, konnte für einphasige Systeme noch nicht bestätigt werden [7]. Aussichtsreich sind aber Verbundwerkstoffe, wie dünne duktile FeAl-Schichten als Binder zwischen Hartmetallkörnern [8] zeigen.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein atomistisches Verständnis der Ordnungseigenschaften nanokristalliner intermetallischer Verbindungen, besonders unter Berücksichtigung der Leerstellenwanderung, zu entwickeln. Zudem läßt sich der Einfluß der Grenzflächen (Korngrenzen und Oberflächen) untersuchen. FeAl und NiAl eignen sich gut als Modellsysteme für nanokristalline intermetallische Verbindungen, weil sie eine einfache kubische Gitterstruktur mit nur zwei Atomen in der Elementarzelle besitzen und die nanokristalline Struktur mehr als bis zur halben Schmelztemperatur stabil ist. Wie sich herausstellen wird, hängen Ordnung, nanokristalline Struktur und plastische Verformung eng zusammen (Kap. 6.3). Bei der Ordnungseinstellung wird es wichtig sein, die Abhängigkeit atomarer Sprungprozesse vom Ordnungsgrad zu berücksichtigen (Kap. 6.4.1).

Kapitel 2

Grundlagen der chemischen Ordnung

Das Ziel dieses Kapitels ist es, ein geeignetes atomistisches Modell für die Ordnungseinstellung in intermetallischen Verbindungen auf der Grundlage der Bewegung von Leerstellen zu beschreiben.

Der Begriff *Ordnung* bedeutet in dieser Arbeit, daß Atome unterschiedlicher Sorte bestimmte Plätze in der Einheitszelle des Kristallgitters einnehmen. Diese Art von Ordnung wird auch *chemische* oder *substitutionelle* Ordnung genannt. *Unordnung* heißt, daß die Atome unabhängig von der Atomsorte die Plätze zufällig besetzen. Beispielsweise besetzen in FeAl mit der geordneten B2-Struktur (Abb. 2.1) die Fe-Atome immer die Ecken und die Al-Atome die Mitte der Einheitszelle. In der ungeordneten A2-Struktur (=krz) sind die verschiedenen Atome im Mittel auf die beiden Plätze statistisch gleichverteilt.

Ordnungsgrade bzw. *Ordnungsparameter* geben an, mit welcher Wahrscheinlichkeit eine bestimmte Atomsorte auf einem Gitterplatz anzutreffen ist. Definition und Normierung unterscheiden sich von Autor zu Autor (siehe z.B. Ziman [9], Kap. 1.5 und 1.7). Die in dieser Arbeit verwendete Definition ist in Gl. 4.8 auf S. 38 angegeben.

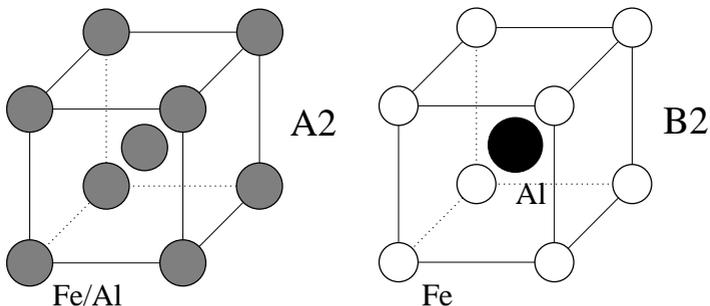


Abbildung 2.1: A2- und B2-Struktur von FeAl. Grau gefüllte Atome bedeuten, daß auf diesem Platz im Mittel genauso viele Fe wie Al Atome sitzen.

Nah- und *Fernordnung* unterscheiden sich in der Ausdehnung der geordneten Bereiche. Bei der Nahordnung wird nur die unmittelbare Nachbarschaft einer Atomsorte betrachtet, also z.B. wie viele Fe-Atome in der ersten Koordinationssphäre um ein Al-Atom angeordnet sind. Im vollständig geordnetem Zustand sind das 8, im vollständig ungeordnetem 4 Atome. Bei der Fernordnung sind auch weit entfernte Schalen in geordneter Weise mit Fe- bzw. Al-Atomen besetzt. Der Übergang zwischen Nah- und Fernordnung ist fließend; er hängt vom Typ der Defekte des Ordnungszustands ab und muß je nach Situation geeignet beschrieben werden. Eine bewährte Beschreibung für Ordnungszustände in der Nähe eines Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergangs ist die Einführung einer kritischen Länge ξ_c (siehe z.B. [9]), die einen exponentiellen Abfall der Ordnungs-Korrelation zwischen den Atomen mit der Entfernung beschreibt (Nahordnung $\xi_c \rightarrow 0$, Fernordnung $\xi_c \rightarrow \infty$). Diese Beschreibung ist auch gut in der Nähe von Oberflächen [10, 11] oder Grenzflächen geeignet. Eine andere Möglichkeit, die oft bei der Ordnungseinstellung nach Abschrecken aber auch im thermodynamische Gleichgewicht [12] eingesetzt wird, ist die Einführung von kleinen geordneten Bereichen (*Domänen*), die durch ungeordnete Bereiche oder Antiphasengrenzen voneinander getrennt sind (siehe z.B. [13]). Der Durchmesser D der Domänen gibt hier die Reichweite der Ordnung an (Fernordnung $D \rightarrow \infty$, Nahordnung $D \rightarrow 0$). In dieser Arbeit wird von Fernordnung gesprochen, wenn die Ausdehnung geordneter Bereiche größer als 1–2 nm (entspricht 6–12 Atomabständen) ist, weil ab dieser Größe sich die Ordnungsdomänen in Röntgenbeugungsspektren nachweisen ließen.

Die symmetrieäquivalenten Plätze, die eine Atomsorte einnimmt, nennt man ein *Untergitter*, das häufig nach der Atomsorte benannt ist („Al-Untergitter“, „Fe-Untergitter“).

2.1 Defekte im Ordnungszustand

Ein *Antistrukturatom* („anti-site atom“) ist ein Atom, das auf einem anderen Platz sitzt als es in der ideal geordneten Struktur einnehmen würde. Vertauscht man in einer vollständig geordneten B2-Struktur ein Fe- gegen ein Al-Atom, so entsteht ein Paar von Antistrukturatomen

(siehe auch Abb. 4.1). Antistrukturatome erniedrigen den Nah- und den Fernordnungsgrad.

Leerstellen beeinflussen den Ordnungszustand indirekt. Werden beispielsweise in FeAl Leerstellen nur auf einem Untergitter eingeführt, so muß bei unveränderter Zusammensetzung pro zwei Leerstellen auf dem Fe-Untergitter ein Fe-Antistrukturatom auf dem Al-Untergitter gebildet werden („Tripel-Defekt“, siehe z.B. [14] und Abb. 4.1). Aber auch auf alle Gitterplätze gleichmäßig verteilte Leerstellen führen zu einer Absenkung der Besetzungswahrscheinlichkeit, die mit dem Ordnungsgrad verknüpft wird (siehe auch Gl. 4.7). In dieser Arbeit werden Leerstellen daher auch als Unordnung betrachtet.

An einer *Antiphasengrenze* (antiphase boundary, APB) sind wie bei einem Stapelfehler zwei Hälften des Kristalls gegeneinander verschoben. Der Verschiebungsvektor \mathbf{u} verbindet zwei Plätzen auf verschiedenen Untergittern. Bei B2-FeAl ist $\mathbf{u}=[111]$. Insbesondere kurz unterhalb der kritischen Temperatur eines Ordnungs-Unordnungs-Übergangs ist eine Antiphasengrenze manchmal eine ungeordnete Schicht, die mit Annäherung an die kritische Temperatur immer dicker wird („wetting“ [13]). Dies wurde z.B. für den Phasenübergang in der Nähe des trikritischen Punktes in Fe₃Al beobachtet (siehe Zitate in [15]).

In der Nähe von Oberflächen kann der Ordnungsgrad je nach Orientierung erhöht oder erniedrigt sein [11, 16]. Für Korngrenzen in Ni₃Al wurde eine ungeordnete Struktur berichtet [17], in anderen Materialien kann das jedoch anders sein, z.B. könnte ein höherer Ordnungsgrad durch Segregation einer Komponente induziert werden. Nanokristalline Materialien mit ihrer hohen Zahl von Grenzflächen (Korngrenzen, Oberflächen, evtl. auch Antiphasengrenzen) könnten daher helfen, die Ursachen für (Un-)Ordnungstendenzen in der Nähe von Grenzflächen zu untersuchen.

2.2 Ordnung im thermodynamischen Gleichgewicht

Legierungen ordnen sich deshalb, weil der geordnete Zustand eine niedrigere (freie) Energie als der ungeordnete hat. Dagegen besitzt der un-

geordnete Zustand eine höhere Konfigurationsenthalpie, was bei hohen Temperaturen den energetischen Vorteil des geordneten Zustandes überwiegen kann, so daß viele Legierungen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge unterhalb der Schmelztemperatur aufweisen. Verbindungen mit hoher Ordnungsenergie (z.B. NiAl) bleiben dagegen bis zum Schmelzpunkt geordnet.

Phänomenologisch wird oft die Landau-Theorie oder bei räumlich veränderlichen Ordnungsgraden die Ginzburg–Landau-Theorie verwendet (siehe z.B. Olemskoi [18] und Zitate darin), die für die freie Enthalpie eine Potenzreihen-Näherung in den Ordnungsparametern darstellt.

Das wohl erfolgreichste atomistische Modell zur Beschreibung der Ordnungsphänomene ist das Bragg–Williams-Modell [14, 19]. Zur Berechnung der Energie wird angenommen, daß nur die Bindungen zwischen nächsten Nachbarn beiträgt und daß die Nahordnung gleich der Fernordnung ist („mean-field“-Näherung). Die Entropie wird aus einer zufälligen Verteilung der Atome innerhalb der Untergitter berechnet, und die Schwingungsanteile an der Entropie vernachlässigt. Die Parameter, die in das Modell eingehen sind dann die Bindungsenergien zwischen benachbarten Atomen. In der Nähe der kritischen Temperatur (Phasenübergang Ordnung-Unordnung) muß sie modifiziert werden, weil sie thermische Fluktuationen im Ordnungsgrad nicht berücksichtigt. Aber selbst, wenn die Voraussetzungen des Bragg–Williams-Modells, z.B. hinsichtlich der „mean-field“-Näherung, nicht ganz erfüllt sind, so läßt sich das Modell dennoch meist erfolgreich anwenden, wenn „effektive“ oder „scheinbare“ Bindungsenergien verwendet werden. Diese effektiven Parameter bestimmt man aus der Anpassung an ein Experiment, z.B. die kritische Temperatur oder den Verlauf des Ordnungsparameters mit der Temperatur oder aus Punktdefektkonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur. Je nach Temperaturbereich oder Fragestellung erhält man dann einen anderen Satz von Parametern. Die thermische Leerstellenkonzentration läßt sich mit einem erweiterten Bragg–Williams-Modell berechnen [14, 20]. Auch in der Nähe von Oberflächen kann das Nächste-Nachbar-Wechselwirkungsmodell noch gute Dienste leisten [21], wenn auch gegenüber dem Volumen etwas veränderten Wechselwirkungsparametern [22].

Cluster-Variations-Modelle (siehe z.B. Zitate in [13]) könnten den Ordnungszustand prinzipiell vollständig beschreiben, müssen aus praktischen Gründen jedoch auch auf Nächste- oder Übernächste-Nachbar-Konfigurationen beschränkt werden und entsprechen dann dem Bragg-Williams-Modell, bzw. geben weitere Korrekturen zu diesem Modell an. Die Cluster-Energien können z.B. mit ab-initio Methoden berechnet werden [23].

Ab-initio-Theorien, die die Bildungs- und Wanderungsenthalpien atomarer Defekte elektronentheoretisch nur unter Annahme der Gitterstruktur und einigen Vereinfachungen wie der lokalen Dichtenäherung berechnen (siehe z.B. [24, 25, 26, 27] und Zitate darin), sind schon weit fortgeschritten, haben jedoch noch Schwierigkeiten, Schwingungsentropien und damit Absolutkonzentrationen von Defekten zu berechnen [24]. Auch ist der Rechenaufwand für nicht-ideale Strukturen und die Berücksichtigung magnetischer Momente noch sehr hoch. Trotzdem sind die Bildungs- und Wanderungsenergien von Defekten oft in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Rechnungen ergeben zudem, daß Einfachleerstellen im Falle von B2-FeAl und B2-NiAl vornehmlich auf dem Übergangsmetall-Untergitter gebildet werden [24, 25], was auch experimentell gezeigt werden konnte [28].

2.3 Kinetik der Ordnungseinstellung

In der phänomenologischen Thermodynamik wird die Einstellung des thermischen Gleichgewichts oft durch exponentielle Relaxationsprozesse beschrieben (siehe z.B. [18]). Ursache sind Sprünge von Atomen, so daß die meisten Beschreibungen der Ordnungseinstellung auf der atomaren („mikroskopischen“) Ebene angesiedelt sind. Für FeAl und NiAl wird i.d.R. ein Leerstellenmechanismus [29, 30] angenommen bei dem sich die Atome nur durch Sprünge in eine benachbarte Leerstelle bewegen können.

Auch wenn sich die Atome nicht weit bewegen müssen, um das richtige Untergitter bei der Ordnungseinstellung zu erreichen, müssen sich die Leerstellen wegen der üblicherweise kleinen Leerstellenkonzentration doch über weite Strecken bewegen, um an fast allen Atomen vorbeizu-

kommen. Eine Korrelation von langreichweitiger Diffusion der Atome, die auch von der Leerstellenbewegung getragen wird, und der Ordnungseinstellung liegt daher nahe. Die Ordnung sollte sich größtenteils eingestellt haben, wenn die Diffusionslänge ca. 1 Gitterkonstante beträgt, weil sich dann jedes Atom im Durchschnitt mehr als einmal bewegt hat.

Der entscheidende Faktor ist die Sprungfrequenz ν , die von der Temperatur T und der Höhe der Sprungbarriere (Wanderungsenthalpie H_V^M der Leerstelle) nach einem Arrhenius-Gesetz

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{H_V^M}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

abhängen soll. Die Anlauffrequenz ν_0 sollte in der Größenordnung der Debye-Frequenz liegen. Diese kann aus Bestimmungen des Phononenspektrums oder Messungen der Debye-Temperatur abgeschätzt werden. Messungen des Phononenspektrums in Verbindung mit der Theorie für die Sprungraten nach Schöber brachten für Fe_3Al [31] und Ni_3Al [32] gute Übereinstimmung mit gemessenen Werten, lieferten für B2-FeAl jedoch eher zu kleine Leerstellenwanderungsenthalpien.

Die Höhe der Sprungbarriere hängt von der lokalen Umgebung der Leerstelle ab. In Computersimulationen (Monte Carlo, siehe z.B. [33] für eine Bestimmung der Wanderungsenthalpie) wird die Sattelpunktenergie fast immer konstant gesetzt und die Energie der Leerstelle in der Ausgangslage aus den aufgebrochenen atomsortenabhängigen nächste-Nachbar-Bindungsenergien bestimmt. Dadurch ist die mittlere Leerstellenbildungsenergie bis auf eine additive Konstante gleich der mittleren Leerstellenwanderungsenergie, was aber nicht weiter stört, weil die Leerstellenkonzentration in der Regel festgesetzt wird.

Die mean-field-Theorie nach Girifalco [34] berücksichtigt auch nächste-Nachbar-Bindungen im Sattelpunkt und nicht nur für die Ausgangslage und mittelt arithmetisch über die Wanderungsenergien der verschiedenen Konfigurationen. Die mittlere Wanderungsenthalpie

$$H_V^M = H_{V,0}^M + aS_1^2. \quad (2.2)$$

hängt danach mit einem quadratischen Term vom Ordnungsgrad S_1 ab. Werden die Bindungen im Sattelpunkt nicht berücksichtigt, läßt sich der

Parameter a aus der Ordnungsenergie berechnen. Ansonsten müssen a und H_0^M durch Anpassung an experimentelle oder elektronentheoretische Ergebnisse bestimmt werden. Gl. 2.2 wurde unter der Annahme gewonnen, daß beide Atomsorten dieselben Bindungsenergien haben sollen mit Ausnahme einer stärkeren Bindung zwischen ungleichen Atomen. Sind die Eigenschaften jedoch stark unterschiedlich, wie in geordnetem FeAl, so sollte in Gl. 2.2 noch ein Term linear zu S_1 auftreten (siehe z.B. Vineyard [35], der jedoch nur Konfigurationsenergien berücksichtigt). Auch stellt sich dann die Frage, ob nicht besser über die Sprungfrequenzen als über die Energien gemittelt werden soll. Zudem ist der Weg der Leerstelle auf den beiden Untergittern dann – auf atomarer Skala – nicht mehr zufällig. Aus diesem Grund ist der Diffusionsmechanismus in geordnetem B2-FeAl oder B2-NiAl noch nicht vollständig aufgeklärt [30, 36]. Eine ähnliche Kritik [37], die basierend auf Vielteilchen-Computersimulationen eine Temperaturabhängigkeit des Korrelationsfaktors anstelle der Wanderungsenthalpie bevorzugt, konnte für FeAl nicht bestätigt werden [30]. Meiner Meinung nach ist diese Diskussion noch nicht abgeschlossen, weil bei der langreichweitigen Leerstellenwanderung der Korrelationsfaktor, der angibt, wie häufig die Leerstelle aus der lokalen Umgebung entkommt, enthalten ist. Jedenfalls erwartet man unabhängig von Näherungen, daß die Leerstellen sich in geordneten B2-Aluminiden langsamer als im ungeordnetem Zustand bewegen, weil zum einen die Ausgangslage energetisch tiefer liegt und zum anderen ein „Käfig“ von großen Al-Atomen den Weg versperrt, d.h. die Sattelpunktenergie erhöht.

Trotz aller Einwände wird Gl. 2.2 erfolgreich zur Beschreibung von Diffusionskoeffizienten bei Ordnungs-Unordnungsübergängen (siehe z.B. [30, 34, 38] und der Widerstandserholung [39], die mit der Leerstellenwanderung in Zusammenhang gebracht wird, verwendet. Um die wesentlichen Züge der Ordnungseinstellung in zunächst ungeordneten nanokristallinen intermetallischen Verbindungen zu beschreiben werde ich daher auch Gl. 2.2 anwenden.

In Gl. 2.1 wird eine mittlere Sprungfrequenz angegeben. Sie soll über die unterschiedlichen Sprungraten gemittelt sein. Fände jeder nächste-Nachbar-Sprung mit gleicher Wahrscheinlichkeit statt, so entordnete sich das Material vollständig. Die Sprünge, die die Ordnung fördern sind

energetisch etwas bevorzugt und finden daher häufiger statt. Analytische Theorien der Ordnungseinstellung, die auf der Leerstellenbewegung beruhen [35, 40, 41, 42], stellen Ratengleichungen für die Besetzungswahrscheinlichkeiten auf, bei denen für verschiedene Sprungkonfigurationen jeweils andere Übergangsraten angesetzt werden. Die Zeitentwicklung folgt dann zwangsläufig aus den Übergangsraten in Form von Differentialgleichungen. Allen Modellen gemeinsam ist die Annahme einer konstanten Leerstellenkonzentration und einer homogenen Ordnungseinstellung, d.h. daß die Leerstelle sich gemittelt über Distanzen größer als die Gitterkonstante zufällig bewegt und sich der Ordnungsgrad daher im Mittel überall gleich verändert. In der Regel kommt noch eine Mean-field-Näherung hinzu. Die Sprungraten werden über Arrhenius-Gesetze aus den Bindungsenergien (siehe Diskussion zu Gl. 2.2 gewonnen. Die Unterschiede in den Modellen liegen darin, wieviele freie Parameter für die Sprungbarrieren angesetzt werden. Anfänglich wurde keine Nahordnung berücksichtigt [35]. In einer Arbeit von Fultz [41] werden Ratengleichungen für einen vollständigen Satz von Punktdefekten angegeben und die Nahordnung bis zur ersten Schale berücksichtigt. Gschwend u.a. [40] berücksichtigen ebenso die Nahordnung, die Leerstellen sollen jedoch auf beide Untergitter gleich verteilt sein.

Im Falle der Einführung von Leerstellen auf allen Untergittern erfolgt die Verteilung der Leerstellen zwischen den Untergittern sehr schnell [41] sobald die Leerstellen beweglich werden. Die Nahordnung in der ersten Schale stellt sich schneller als die Fernordnung ein, und zwar umso schneller je weiter der Fernordnungsgrad im Ausgangszustand vom Gleichgewichtswert entfernt ist [41]. Bei kleinen Abweichungen nähert sich der Ordnungsgrad exponentiell dem Gleichgewichtswert an [40], nachdem sich die Leerstellenverteilung schneller (auch exponentiell) angepaßt hat. Fernab vom Gleichgewicht sind die Zeitverläufe sehr viel komplizierter. Beispielsweise ist der vollständig ungeordnete Zustand stationär ($dS_1/dt(S_1 \rightarrow 0) = 0$), wenn auch instabil, weil beide Untergitter symmetrisch zueinander sind.

Die oben beschriebenen Modelle berücksichtigen keine räumlichen Fluktuationen. Es zeigt sich jedoch, daß sich in B2-FeAl bei der Ordnungseinstellung kleine Ordnungsdomänen bilden (Kap. 6.4.1). Auch numerische Simulationen der Ordnungsdomänenbildung [43, 44, 45] lassen of-

fen, wie sich die Domänen aus den ungeordneten Phase bilden. Ich bin der Meinung, daß die Leerstellenbewegung (Gl. 2.1) in allen Fällen den entscheidenden kinetischen Faktor darstellt. In Anlehnung an die Modelle zur homogenen Ordnungseinstellung soll daher ein sehr einfaches Modell verwendet werden, das bis zur Ausbildung von vollständig geordneten Domänen gelten soll. Der Ordnungsgrad kann dabei entweder als Ordnungsgrad innerhalb der Domänen verstanden werden oder als mittlerer Parameter auf dem Weg einer Leerstelle, die Gebiete mit unterschiedlichen Ordnungsgraden durchläuft¹. Wie in der phänomenologischen Kinetik soll eine Differentialgleichung 1. Ordnung

$$\frac{dS_1}{dt} = \underbrace{-(S_1 - S_{\max})}_{\text{I}} \underbrace{c_V}_{\text{II}} \underbrace{\nu_0 \exp\left(-\frac{H_{V,0}^M + aS_1^2}{k_B T}\right)}_{\text{III}} \quad (2.3)$$

die Zeitabhängigkeit des Ordnungsparameters S_1 beschreiben. Teil III ist die Leerstellensprungfrequenz aus Gl. 2.1. Der Korrelationsfaktor soll in ν_0 bzw. in der Wanderungsenthalpie $H_{V,0}^M(S_1)$ (Gl. 2.2) enthalten sein. Teil I gibt den Anteil ungeordneter Bereiche bzw. die Wahrscheinlichkeit an, ein Atom anzutreffen, das auf dem falschen Platz sitzt. Multipliziert mit der Leerstellenkonzentration c_V und dem Anteil I der Atome, die noch auf dem falschen Platz sitzen, erhält man für einen Zufallsweg die Rate, mit der eine Leerstelle auf ein Atom am falschen Platz trifft. Ein solches Atom soll nach dem Sprung auf dem richtigen Platz sitzen. Korrelationsfaktoren $f < 1$, d.h. wenn das Atom wieder an seinen vorherigen Platz zurückspringt, und Sprünge auf das falsche Untergitter sind im Vorfaktor I vernachlässigt, weil sich der Vorfaktor nur wenig auf die Bestimmung der Wanderungsenthalpie im exponentiellen Term III auswirkt². Ähnliches gilt für die Leerstellenkonzentration (Kap. 6.4.3).

¹Siehe auch die Diskussion zum Leerstelleneinfang in geordneten Gebieten (Kap. 6.4.3).

²Eine Erhöhung der Wanderungsenthalpie um 0,1 eV wiegt bei der Temperatur der Ordnungseinstellung in FeAl (450 K) eine Absenkung der Vorfaktors um den Faktor 10 auf.

2.4 Zusammenfassung: Ordnungseinstellung durch Leerstellenwanderung

Eine einfache quantitative Beschreibung der Kinetik (Gl. 2.3) in Form einer Ratengleichung 1. Ordnung wurde entwickelt. Die Grundannahme ist, daß eine sich bewegende Leerstelle Atome, die auf dem falschen Untergitter sitzen, auf das richtige Untergitter befördert. Es handelt sich dabei um ein Mean-field-Modell, bei dem eine konstante Leerstellenkonzentration angenommen wird und vielleicht vorhandene räumliche Schwankungen des Ordnungsparameters ausgemittelt sein sollen. Der entscheidende Parameter, der die Kinetik der Ordnungseinstellung bestimmt, ist die Leerstellenwanderungsenthalpie H_V^M (Gl. 2.1). Sie soll mit einem Term, der quadratisch im Ordnungsgrad S_1 ist, ansteigen (Gl. 2.2). Die Zeitabhängigkeit des Fernordnungsparameters $S_1(T, t)$ erhält man aus Gleichung 2.3 durch numerische Integration über die Zeit t .

Herstellung und Charakterisierung nanokristalliner Materialien

3.1 Kristallitkondensation

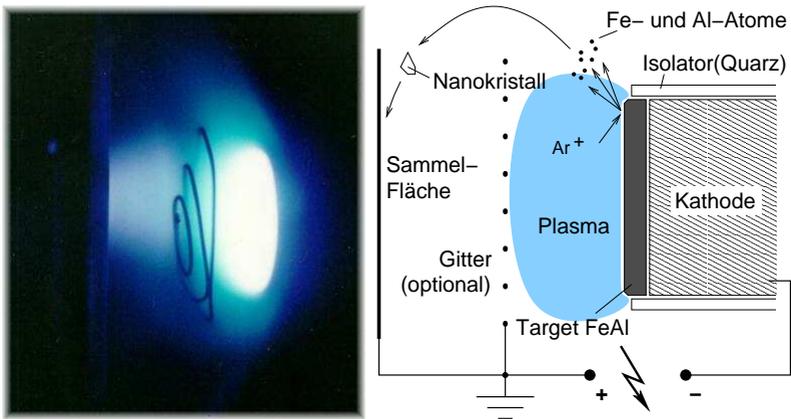


Abbildung 3.1: Photographie eines Argon-Plasmas (rechts) und Schemazeichnung (links) der Kathodenzerstäubung zur Herstellung von nanokristallinen Materialien. Das Plasma trägt das Ausgangsmaterial (Target) ab, und in der 200–500 Pa Ar-Atmosphäre entstehen durch Agglomeration abgestäubter Atome einzelne Nanokristalle.

Die Herstellung der nanokristallinen intermetallischen Verbindungen erfolgte mit der Methode der Kathodenzerstäubung (siehe z.B. [46], Teil 1, Kap. 3). Das Ausgangsmaterial der gewünschten Zusammensetzung wird als Kathode (Target) eingesetzt und durch ein Gleichspannungsplasma in einer 200-500 Pa Ar-Atmosphäre abgetragen (siehe Abb. 3.1). Die im Plasma erzeugten Ar-Ionen werden durch die Hochspannung, die auch das Plasma aufrecht erhält, auf die Kathode hin beschleunigt und schlagen dort Atome des Ausgangsmaterials heraus. Diese lagern sich, wie beim Verdampfen in einer Gasatmosphäre [47], zu Nanokristallen zusammen, die sich an der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Sammelfläche

als Pulver niederschlagen. Die Kristallitgröße kann jedoch von anderen Parametern [48, 49] als beim Verdampfen abhängen, weil die Teilchen im Plasma geladen sind. Anschließend wird das synthetisierte Pulver im Vakuum bei einem uniaxialen Druck von 1–4 GPa zu Scheiben mit einem Durchmesser von 5 oder 8 mm gepreßt. Die Herstellungsanlagen „NanoII“ und „NanoIII“ unterscheiden sich vom Prinzip her nicht. Die Anlage NanoIII [50] ist größer ausgelegt und erreicht bei größeren Proben mit 8 mm Durchmesser mit bis zu 4 GPa höhere Kompaktionsdrücke als die Anlage NanoII.

Die Methode der Kathodenzerstäubung hat gegenüber dem Verdampfen den Vorteil, daß die Zusammensetzung besser eingestellt werden kann. Denn schon nach Abtragtiefen von ca. 10 nm werden die Atome in der Zusammensetzung der Kathode freigesetzt [51]. Schnelles Verdampfen von Pulverkörnern [52] erhält die Zusammensetzung, könnte aber zu breiteren Kristallitgrößenverteilungen oder größeren Kristalliten [47] führen. Eine vollständigere Liste der Herstellungsmethoden gibt Würschum [53] an.

Die an der Sammelfläche abgeschiedenen Kristallite weichen in ihrer Zusammensetzung (Kap. 3.4) etwas von der Target-Zusammensetzung ab: Sie sind um bis zu 9 at.% Al-reicher (Tab. 3.2). Dies könnte daran liegen, daß zwar der Materialabtrag in der richtigen Zusammensetzung erfolgt, aber die Teilchen im Plasma selektiert oder modifiziert werden, z.B. durch weiteren Ionenbeschuß oder elektrische und magnetische Felder. Diese Felder führen wahrscheinlich auch dazu, daß sich der größte Teil des abgetragenen Materials auf der Quarzisololation abscheidet.

Zur Berechnung der Produktionsrate (Abb. 3.2), d.h. die pro Zeiteinheit gesammelte Menge an nanokristallinem Material, wurde die Probenmasse aus der Probendicke und -dicke abgeschätzt. Nur in seltenen Fällen konnte direkt das vollständige Probengewicht gemessen werden, weil die Proben nach dem Pressen in der Regel zerbrachen und nicht sicher war, ob alle Bruchstücke aufgefangen werden konnten. Die Unsicherheiten der Datenpunkte liegen daher bei 10–20%.

Die Ausbeute (Abb. 3.2, ■) konnte durch eine ebene Sammelfläche in Kathodenebene, wie sie in [54] vorgeschlagen wurde, nicht erhöht werden. Vermutlich ist der Grund darin zu suchen, daß bei [54] eine Magne-

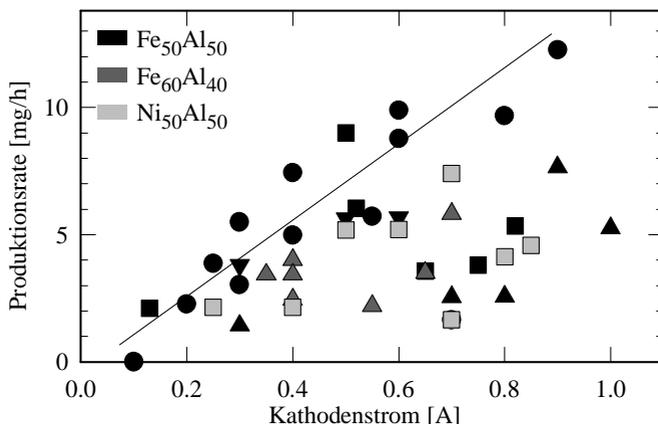


Abbildung 3.2: Produktionsrate in Abhängigkeit vom Kathodenstrom. Verschiedene Schattierung kennzeichnen Zusammensetzungen der Kathode: ■ Fe₅₀Al₅₀, ■ Fe₆₀Al₄₀, ■ Ni₅₀Al₅₀. Die Symbole kennzeichnen verschiedene Variationen in der Herstellungsanlage (siehe auch Abb. 3.1): ○ Herstellungsanlage NanoII, ohne Abschirmgitter; △ dito, mit Gitter; ▽ NanoII, scheibenförmige Sammelfläche in Kathodenebene; □ NanoIII, mit Abschirmgitter. Die durchgezogene Linie ist eine Trendlinie für die Produktionen ohne Abschirmgitter (●).

tronsputterkathode verwendet wurde. Mir erscheint jedoch das Magnetronsputtern für magnetische Teilchen, d.h. auch für n-FeAl, nicht sinnvoll, weil ein Großteil der Teilchen als fester Film auf dem Masseschild der Kathode abgeschieden wird. Eigene Versuche bestätigten, daß zwar der Materialabtrag beim Magnetronsputtern sehr viel größer ist, aber die Ausbeute nicht in gleichem Maße gesteigert werden kann. Insbesondere läßt sich ein Target nur für die Produktion weniger Proben (ca. fünf) verwenden, bevor es verbraucht ist.

Der Zusammenhang zwischen Ausbeute und Leistung oder Ar-Druck ist sehr ähnlich wie in Abb. 3.2, weil die Spannung typischerweise zwischen 300 und 360 V liegt und weil bei einem höheren Ar-Druck auch größere Ströme zu erzielen sind.

Die Ausbeute ist bei Verwendung eines Abschirmgitters (siehe Abb. 3.1) niedriger (Abb. 3.2, ▲), was jedoch stark abhängig von der genauen Geometrie ist. Vermutlich wird der Transport bei der Anordnung ohne Gitter nicht nur durch Konvektion, sondern auch durch die Drift der negativ geladenen Nanokristalle zur Anode, d.h. zur Sammelfläche, gefördert. Das Gitter hat den Vorteil, daß sich ein stabiles Plasma erzeugen läßt und das Beschlagen der Quarzisolation erst nach längerer Zeit zu einem Plasma um die Isolation herum führt.

3.2 Kugelmahlen

Das Kugelmahlen ist eine alternative Methode zur Herstellung nanokristalliner Materialien. Dabei wird das Ausgangsmaterial als Pulver zusammen mit Kugeln aus Stahl, Hartmetall oder Keramik in einen Mahlbecher gefüllt und kräftig geschüttelt. Durch die starke plastische Verformung entstehen Pulverkörner, die aus Nanokristallen zusammengesetzt sind (siehe z.B. [55, 56]).

Kugelgemahlenes FeAl (Korngröße 20–40 μm) mit geringem Sauerstoffgehalt und guter Homogenität wurde von Chr. Moelle, Berlin, geliefert. Die Zusammensetzung änderte sich durch den Kugelabrieb jedoch etwas (Kap. 3.4). Kugelgemahlenes NiAl (Korngröße $\approx 1 \mu\text{m}$) wurde von B. Murty und J. Joardar, Indian Inst. of Technology, Kharagpur, Indien, unter Zusatz eines organischen Benetzungsmittel gemahlen. Aus der Gewichtsveränderung beim Anlassen (Kap. 5.3) muß man auf einen größeren Verunreinigungsgehalt schließen. Anlagerungen von Fremdatomen an der Oberfläche der kleinen Teilchen könnten dafür mitverantwortlich sein.

3.3 Massendichte

Die Massendichte $\rho = m/V$ wurde auf zwei verschiedene Arten bestimmt (Abb. 3.3, siehe auch [50]): Zum einen mit der „geometrischen Methode“, bei der die Probenmasse m mit einer Waage und das Volumen V aus den Probenabmessungen (Durchmesser und Dicke) gewonnen wird. Zum anderen nach der Archimedes-Methode, bei der das Volumen aus

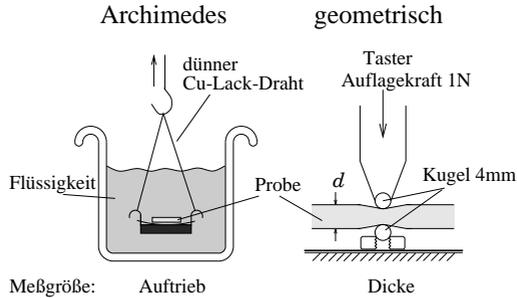


Abbildung 3.3: Verwendete Dichtemessmethoden.

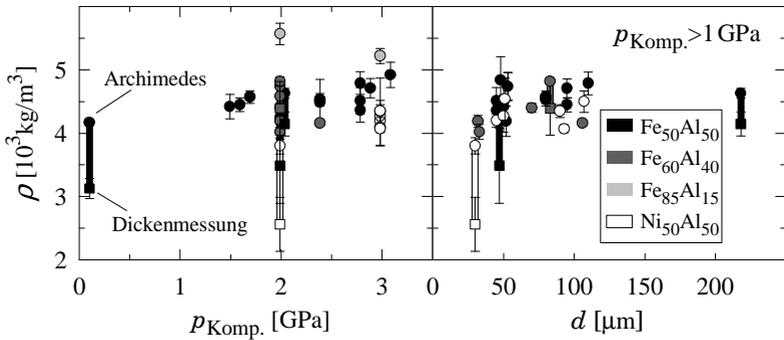


Abbildung 3.4: Massendichte ρ in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern Kompaktionsdruck p_{Komp} und Probendicke d . Kreise zeigen die Meßwerte nach der Archimedesmethode, d.h. die Massendichte ohne offene Porosität, Quadrate zeigen die Meßwerte nach der geometrischen Methode. Die dicken vertikalen Balken verbinden die beiden Werte für dieselbe Probe. Die angegebenen Zusammensetzungen sind die des Ausgangsmaterials.

dem Auftrieb in einer Flüssigkeit bestimmt wird. Als Flüssigkeit wurde α -Xylol gewählt, um einen Kompromiß zwischen guter Benetzung, geringem Dampfdruck, hoher Dichte und rückstandslosem Entfernen von der Probe durch Verdampfen nach der Messung zu erzielen. Für noch genauere Messungen käme evtl. Dimethylphthalat ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$) in Frage,

das bei Raumtemperatur nicht verdampft und mit Ethanol abgewaschen werden muß.

Die offene Porosität ergibt sich aus der Differenz zwischen der Dichte nach Archimedes und geometrischer Dichte.

Aus Abb. 3.4 lassen sich im wesentlichen drei Ergebnisse ablesen:

1. Die Massendichte liegt bei max. 85 % der Dichte der grobkristallinen Verbindungen (Tab. 3.2 auf S. 21). Dies liegt an der geringen Verformbarkeit bzw. hohen Härte von kubisch raumzentrierten n-FeAl und n-NiAl. Kubisch flächenzentrierte, nanokristalline Materialien wie z.B. n-Pd ließen sich hingegen auf relative Dichten >95 % ohne offene Porosität verdichten [50, 57].
2. Die Dichte hängt weniger vom Kompaktionsdruck als von der Proben dicke ab. Dieses Ergebnis ist nicht erstaunlich, weil die Pulverschüttung bei der Herstellung ungleichmäßig ist, was sich besonders stark auf dünne Proben auswirkt (siehe auch Abb. 3.5). Denn wegen der geringen Plastizität und der hohen Härte fließt das Pulver innerhalb der Preßhülse nur wenig, um Dichteschwankungen auszugleichen.
3. Die offene Porosität, d.h. der Teil der Probe, in den eine Flüssigkeit eindringen kann, nimmt mit sinkender Dichte zu. Zudem ergibt die Archimedesmessung näherungsweise keine Werte unter 75 % der grobkristallinen Dichte. Unterhalb einer Dichte von 75 % ist also das meiste Porenvolumen offen. Auch das wurde nach den Erfahrungen mit n-Pd [50] erwartet und liegt an der Morphologie des Pulvers. Die offenen Poren liegen wohl zwischen den einzelnen nadelförmigen, vom Abstreifer erzeugten Pulverstreifen, die auch nach dem Verdichten erhalten bleiben („Strohballen“, siehe Abb. 3.5).

Die Verringerung der Dichte durch den Korngrenzenanteil, das aufgeweitete Kristallgitter oder durch Sauerstoff sind gegenüber der Porosität zu vernachlässigen.

Etwas anders sieht das Bild für kugelmahlenes FeAl aus. Die ca. 20 μm großen Pulverteilchen haben eine relative Dichte von mindestens $97 \pm 0,3\%$ der Dichte der idealen B2-Struktur mit der Gitterkonstanten des nanokristallinen Materials. Hier sind die Nanokristalle also recht

dicht gepackt ohne einen wesentlichen Anteil an Nanoporen ($\leq 3\%$). Auch läßt sich aus diesen Messungen abschätzen, daß der Leerstellengehalt nach der Herstellung unter $3\pm 0,3\%$ liegen muß. Die geometrisch gemessene Dichte der aus dem Pulver gepreßten Probe mit offener Porosität ist $87\pm 4\%$. Die Poren liegen ganz eindeutig zwischen den Pulverkörnern (Abb. 3.6).

3.4 Zusammensetzung und Reinheit

Der quantitative Gehalt an metallischen Atomen wurde aus der optischen Emission eines induktiv angekoppelten Plasmas (ICP-OES) bestimmt. Dazu wird die Probe in einer Säure aufgelöst und das Emissionsspektrum mit einer Eichlösung verglichen. Die Zusammensetzungen der einzelnen Proben (Tab. 3.2) waren innerhalb der Fehlergrenzen mit Ausnahme einer nanokristallinen NiAl Probe gleich.

Der Sauerstoff- und der Stickstoffgehalt wurden mittels Trägergas-Heißextraktion mit Kupfer-Aufschlag gemessen. Der Stickstoffgehalt lag dabei stets unterhalb der Nachweisgrenze von $20\ \mu\text{g}$, d.h. unter $0,02\ \text{gew.}\%$. Der Sauerstoffgehalt nach Handhabung an Luft schwankt von Probe zu Probe und scheint geringfügig mit der Dichte als auch der Produktionsnummer nach Reinigen mit einem Papiertuch korreliert zu sein. Auch dürfen die Proben nicht zu schnell belüftet werden, weil sie sonst schnell oxidieren und heiß werden. Dabei können sie so heiß werden und stärker oxidieren, daß sie sogar zusammenschrumpfen oder Papier versengen. Der Sauerstoff lagert sich an den Oberflächen der Kristallite an, dringt aber nicht wesentlich ein, wie die Röntgenspektren (Kap. 5.7) und Messungen der magnetischen Suszeptibilität (Kap. 5.6) zeigen. Je nach Probe liegt der Sauerstoffgehalt nach vorsichtiger Belüftung zwischen 3 und $8\ \text{gew.}\%$. Vor dem Belüften liegt er unter $0,4\ \text{gew.}\%$.

Um die Sauerstoffaufnahme genauer zu untersuchen, wurde eine Probe (f50-50) in Schutzgas (Ar, $6\ \text{ppm H}_2\text{O}$, $3\ \text{ppm O}_2$) gewogen. Das Gewicht betrug einige Minuten nach dem Aufbrechen der Ampulle $7,645\ \text{mg}$ und stieg langsam an (ca. $0,15\ \mu\text{g/s}$). Nach Belüften erreichte es $8,232\ \text{mg}$, nach 14 Tagen sogar $8,268\ \text{mg}$. Das entspricht einer Massenzunahme von $8,1\%$. Die Probe war $47\pm 8\ \mu\text{m}$ dick, die Dichte be-

trug $4,24 \pm 0,07 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ nach Archimedes und $3,5 \pm 0,6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ geometrisch. Die hohe Sauerstoffaufnahme läßt sich somit zwanglos aus der geringen Dichte erklären. Gleichzeitig zeigt diese Messung aber auch, daß die UHV-Herstellungsanlage eine sehr gute Reinheit liefert.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung und Reinheit. Weil die Anzahl der Proben nicht für eine genaue Statistik ausreichten, wurden die Fehlerangaben gemäß Gaußscher Fehlerfortpflanzung aus den Schwankungen zwischen den Proben und der erfahrungsgemäßen Meßunsicherheit der Analyse berechnet (beide Größen sind etwa gleich groß). Soweit nicht anders vermerkt, sind die Elementgehalte von Proben angegeben, die an Luft gehandhabt und an denen Röntgen- und Dichtemessungen durchgeführt worden sind.

Ausgangsmat.	Fe ₅₀ Al ₅₀	Fe ₆₀ Al ₄₀	Ni ₅₀ Al ₅₀	Fe ₆₀ Al ₄₀
Reinheit	99,95 %	>99,98 %	>99,98 %	>99,9 %
Herstellung	Kristallitkondensation			Kugelmahlen
	gew. %	gew. %	gew. %	gew. %
ICP-OES (Optische Plasma-Emissionsspektroskopie)				
Fe	58,3±2,5	63,9±2,2	<0,3	76,9±1,5
Al	32,8±1,6	28,1±0,6	35,7±2,3	20,9±0,4
Cr	<0,08	<0,05	<0,3	1,44±0,05
Mn	<0,01	<0,01	<0,3	0,05±0,01
Ni	0,08±0,04	<0,05	52,9±2,7	0,06±0,03
Rest	8,8±3,0	8,0±2,3	11,4±3,5	0,7±1,6
HET (Trägergas-Heißextraktion)				
O(Ar)	0,37±0,05		0,9±0,3	
O	3-8		≈7	0,5±0,03
N	<0,02		<0,03	<0,02
Verbrennung im O ₂ Gasfluß				
C	0,40±0,05			
C(Ar)	0,14±0,05			
EDX (Energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse)				
C	<1			

O(Ar),C(Ar) : Sauerstoff-, Kohlenstoffgehalt der in Argon gehandhabten Proben

Tabelle 3.2: Typische Herstellungsergebnisse ($p_K \geq 2$ GPa) von an Luft gehandhabten Proben. Die Summe der metallische Elemente ist auf 100 normiert. ρ_0 ist die berechnete Dichte (excl. O) für die gemessene Gitterkonstante (Kap. 5.7.1, 5.7) unter der Annahme von zwei Atomen in einer Einheitszelle und den hier angegebenen Zusammensetzungen. ρ bezeichnet die gemessene Dichte (Abb. 3.4) nach Archimedes. Die geometrische Dichte ist wegen der offenen Porosität um ca. $0,5 \cdot 10^3$ kg/m³ kleiner.

Target	Probe	ρ_0 [10 ³ kg/m ³]	ρ	ρ/ρ_0 [%]
Kristallitkondensation				
Fe ₅₀ Al ₅₀	Fe _{46,2±1,6} Al _{53,8±1,6} O ₈₋₂₂	5,4	4,6	85
Fe ₆₀ Al ₄₀	Fe _{52,3±1,0} Al _{47,7±1,0} O _{≤22}	5,7	4,6	81
Ni ₅₀ Al ₅₀	Ni _{40,5±2,7} Al _{59,5±2,7} O _{≤32}	5,6	4,3	77
Kugelmahlen				
Fe ₆₀ Al ₄₀	Fe _{63,2±0,6} Al _{35,5±0,6} Cr _{1,27±0,05} O _{1,4±0,1}	6,1	5,9	97

Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX, Kap. 5.5) ließ sich leider nicht zuverlässig eichen, weil die Ergebnisse an Eichproben je nach gewählter Anpassung um über 20% schwankten, obwohl die gemessenen Spektren sich fast gar nicht unterschieden. Vermutlich lag die Ursache an einer Inkompatibilität der alten Auswertungssoftware mit dem neuen fensterlosen Energiedetektor, der bei kleinen Energien leichte Elemente nachweisen kann. Jedoch konnten außer den Targetatomen und Sauerstoff keine weiteren Verunreinigungen festgestellt werden. Die Nachweisgrenze lag unter 1 gew.-%.

3.5 Optische Mikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe der konventionellen optischen Mikroskopie lassen sich Strukturen untersuchen, die größer als $0,5 \mu\text{m}$ sind. Die Morphologie der durch Kristallitkondensation hergestellten Proben ist gut in Abb. 3.5 zu erkennen. Bei der Herstellung entstehen Pulverstreifen, die wiederum aus Nanokristallen bestehen. Nach dem Verdichten entsteht eine Art „Stroh-

ballenstruktur“, weil das Material zu hart ist und die Poren zwischen den Streifen auch durch 4 GPa Druck nicht geschlossen werden können. Zur weiteren Verdichtung wäre wohl eine zusätzliche Scher- oder Torsionsverformung hilfreich.

Die Ursache für die hellen Flecken konnte noch nicht aufgeklärt werden. Sie verschwinden nach dem Schleifen oder Polieren. Die EDX (Kap. 3.4) zeigt an diesen Stellen einen nur leicht erhöhten Sauerstoffanteil.

Abb. 3.6 bestätigt noch einmal das Ergebnis der Dichtemessungen (Kap. 3.3) für kugelmehles Fe₆₃Al₃₆Cr₁. Die Poren befinden sich hauptsächlich zwischen den 20 μm großen, ungefähr kugelförmigen Teilchen und bilden ein zusammenhängendes Netzwerk. Die Teilchenform und -oberfläche ist in Übereinstimmung mit der aus der Literatur be-

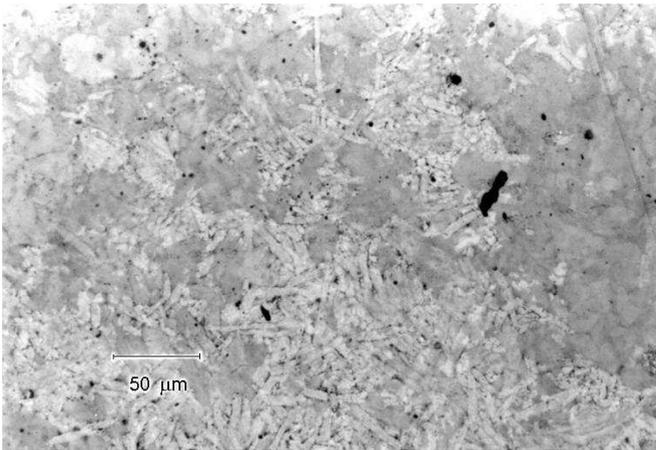


Abbildung 3.5: Optisches Mikroskopbild einer n-Fe₄₆Al₅₄ Probe (Nr. f50-15, Dicke ca. 90 μm, Dichte nach Archimedes $4.5 \pm 0.1 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$). Im unteren Bildteil erkennt man die Streifen, die beim Abstreifen der kondensierten Nanokristalle vom Kühlfinger entstehen. Rechts ist die Probe besser verdichtet, weil hier wohl mehr Pulver lag. Die schwarzen Punkte sind unverdichtete Pulverreste, die nach der Herstellung auf die Probe gefallen sind.

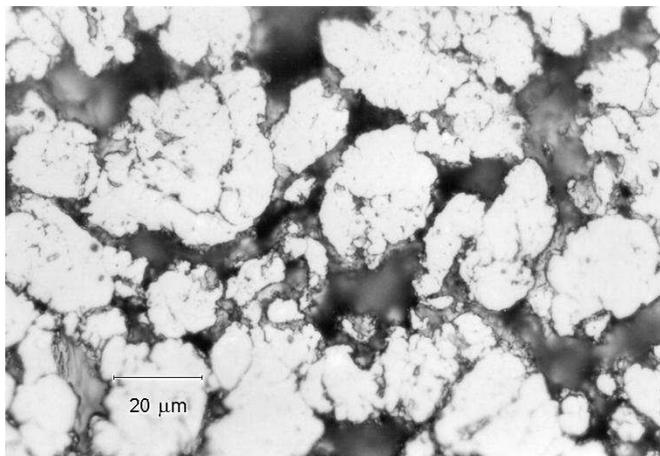


Abbildung 3.6: *Optisches Mikroskopbild einer $b\text{-Fe}_{63}\text{Al}_{36}\text{Cr}_1$ Probe (Nr. b60-1), die aus kugelmahlenem Pulver bei 4GPa gepreßt wurde. Die ca. $20\mu\text{m}$ großen Pulverteilchen haben eine relative Dichte von mindestens 97%.*

kannten Morphologieentwicklung für das Kugelmahlen von $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ [58].

Demgegenüber sind die Poren in den durch Kristallitkondensation hergestellten Proben viel feiner verteilt (Abb. 3.7, 3.8). Die moderne Rasterelektronenmikroskopie („GEMINI“ Feldemissionskathode) erlaubt so hohe Auflösungen, daß sogar 20 nm große Teilchen sichtbar werden (Abb. 3.8). Diese Größe deckt sich mit der durch Röntgenbeugung ermittelten Kristallitgröße. Die feinen Risse in Abb. 3.7 entsprechen den Rändern der Streifen in Abb. 3.5. Die Poren sind so fein verteilt, daß bei gut verdichteten Proben ($\rho/\rho_0 > 80\%$) kaum Flüssigkeit (o-Xylol, Alkohol) in die Probe eindringt (Kap. 3.3), Gase wie Sauerstoff aber sehr wohl aufgenommen werden (Kap. 3.4).

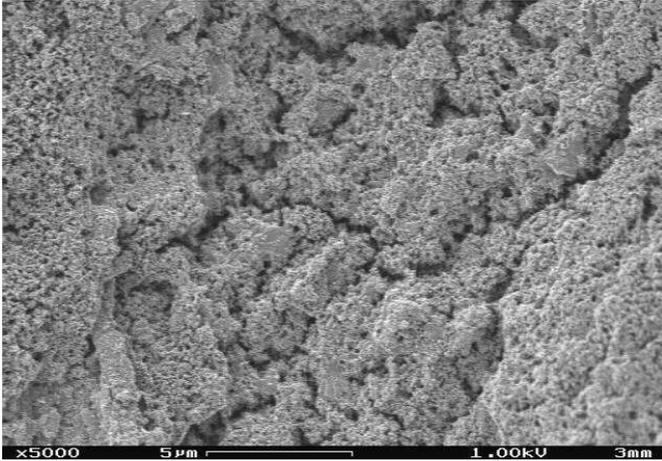


Abbildung 3.7: Raster-Elektronen-mikroskopische Aufnahme der Probe Nr. f85-20 nach einem Korrosionsangriff in 0,1 M Na₂SO₄ bei 1,8 V. Die Probe wurde aus einem Fe₈₅Al₁₅-Target mittels Kristallitkondensation nach demselben Verfahren wie die in Abb. 3.5 hergestellt.

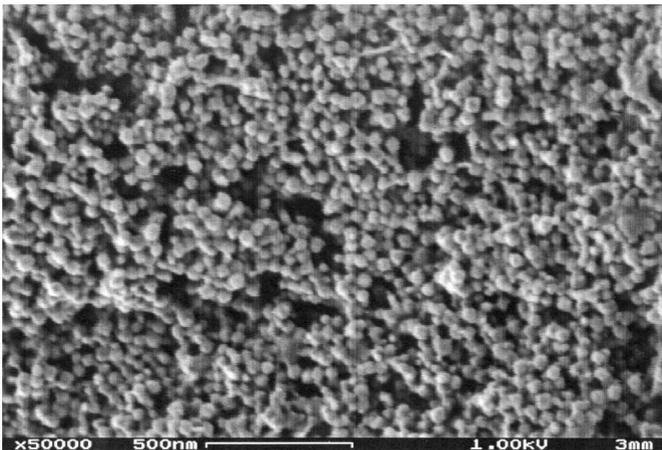


Abbildung 3.8: Raster-Elektronen-mikroskopische Aufnahme mit hoher Vergrößerung derselben Probe wie in Abb. 3.7.

3.6 Zusammenfassung: Probenzustand nach der Herstellung

Der Probenzustand nach der Herstellung durch Kristallitkondensation stellt sich wie folgt dar (Abb. 3.9). Die Probe besteht aus stark verzerrten FeAl Nanokristallen von ca. 20 nm Größe (Kap.5.7.2), deren Oberfläche mit Sauerstoff belegt ist. Bei einer Kristallitgröße von $D=20$ nm sind dies $\approx 2,5$ Sauerstoffatome pro B2-Gitterzelle, wenn man den Anteil der Gitterzellen mit der Kantenlänge a am Rand eines Kristallites wie in Kap. 6.2 mit $6a/D = 0,09$ abschätzt. Die einzelnen Kristallite sind in Streifen (Breite ca. $4 \mu\text{m}$) zu einer Scheibe zusammen gepreßt. Etwa 20 % der Probe bestehen aus Poren, sowohl Makroporen zwischen den Streifen, als auch Nanoporen zwischen den Kristalliten.

Kugelmehles Fe₆₃Al₃₆Cr₁ besteht aus ca. 40 nm großen Kristalliten (Kap. 5.7.2), die zu dichten ($\rho/\rho_0 > 97\%$) $20 \mu\text{m}$ großen Körnern zusammengelagert sind. Zwischen diesen großen Körnern befindet sich ein zusammenhängendes Netzwerk von Poren im μm -Bereich (Porenanteil am Gesamtvolumen 13%).

Das Innere der FeAl-Kristallite kann bei beiden Herstellungsmethoden nur wenige Verunreinigungen enthalten. Dies zeigen die Gitterkonstante, die nach der Ordnungseinstellung denselben Wert wie in reinem grobkristallinem B2-FeAl hat, und die Abwesenheit von Röntgenreflexen, die nicht zur B2-Struktur gehören.

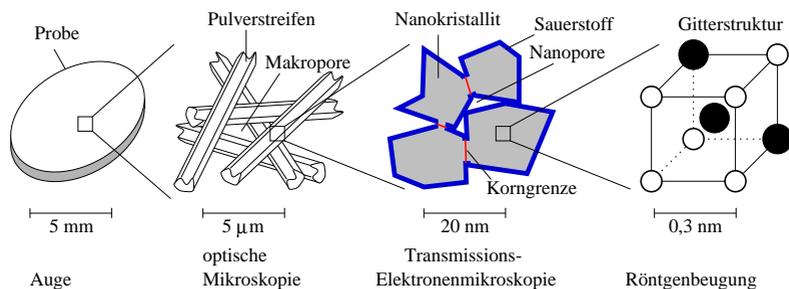


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Probencharakterisierung nach der Herstellung.

Röntgenbeugung zur Untersuchung von Ordnungsgrad, Kristallitgröße und Verzerrungen

Der Röntgenbeugung ist ein eigenes Kapitel gewidmet, weil sie die Hauptuntersuchungsmethode dieser Arbeit ist. Mit ihrer Hilfe lassen sich Aussagen über die Anordnung der Atome machen. Zudem sind die Messungen zerstörungsfrei, und die Theorie wie auch die Grenzen der Methode sind wohlbekannt, so daß die hier an nanokristallinen intermetallischen Verbindungen gewonnenen Resultate zuverlässig beurteilt werden können. Dieses Kapitel beschreibt anhand einer typischen Probe, welche Parameter aus den Röntgenbeugungsspektren gewonnen werden können und umreißt kurz die dazu nötige Theorie. Die Ergebnisse der Anlaßmessungen sind in Kap. 5.7 angegeben.

4.1 Theorie

Die Röntgenstrahlung wird hauptsächlich an Elektronen gestreut. Weil jedoch die Wechselwirkung klein ist, ist die Streuamplitude proportional zu der Elektronendichte, die um den Kern am größten ist. Man kann daher die Elektronen um ein Atom herum im Atomformfaktor zusammenfassen und die Atome als punktförmige Streuer betrachten.

Aus einem Diffraktogramm erhält man Informationen über die Paarverteilungsfunktion der Atome, die jedoch meistens zu unhandlich ist. Deswegen wird, wie in Kap. 4.5 dargestellt, diese Funktion in leichter zu deutende und auch zu messende Anteile zerlegt. Besonders einschneidend ist die Zerlegung der Verschiebungen der Atome nach Diskontinuitäten (Kristallitgrenzen oder Stapelfehler) und Verzerrungen.

Für die Rechnungen bietet es sich an, die Streuintensitäten unabhängig vom experimentellen Aufbau im reziproken Raum zu betrachten. Hier wird zur Normierung die „kristallographische“ Konvention verwendet, bei der sich die Länge

$$s = 2 \sin \vartheta / \lambda \quad (4.1)$$

des Streuvektors im reziproken Raum aus dem Streuwinkel ϑ und der Wellenlänge λ ergibt. Der Vorteil ist, daß z.B. die Kristallitgröße direkt reziprok zu der Verbreiterung im reziproken Raum ist. Oft wird der Streuvektor aber auch mit dem Faktor 2π multipliziert („physikalische“ Konvention $q=2\pi s$), was beim Rechnen mit Fourier-Transformationen Vorteile bietet.

4.2 Meßprinzip

Die Auswertung ist in Kap. 4.4 dargelegt. Am Beispiel des Ordnungsgrades der B2-Struktur soll das Meßprinzip veranschaulicht werden (Abb. 4.1):

Der Streuwinkel ϑ wird so gewählt („Überstrukturreflex“), daß gerade eine Phasenverschiebung π zwischen den zwei Atompositionen α und β besteht. Dann interferieren die von den Atomen auf beiden Positionen gestreuten Teilwellen gerade destruktiv. Im vollständig geordneten Zustand (B2-Struktur) sind die Amplituden der Teilwellen aber nicht gleich groß, weil die A- und B-Atome unterschiedlich stark streuen. Im ungeordneten Zustand (A2-Struktur) verteilen sich die Atome jedoch gleichmäßig auf die beiden α und β -Untergitter, so daß beide Teilwellen gleich groß werden und die gesamte Streuintensität für die Überstrukturreflexe verschwindet. Wählt man den Streuwinkel ϑ so, daß die Phasenverschiebung gerade 2π ist, dann erhält man die sogenannten Hauptreflexe. Für diese Reflexe ist es unerheblich, wie die Atome auf die Untergitter verteilt sind, weil sich die Teilamplituden immer addieren. Das Verhältnis der Streuamplituden von Überstruktur- und Hauptreflexen ist proportional zum Ordnungsgrad S_1 , bzw. die zu messende Streuintensität ist proportional zu S_1^2 .

Leerstellen können auch zu den Intensitäten der Überstrukturreflexe beitragen (Kap. 4.5.1), wenn Leerstellen bevorzugt auf einem Untergitter auftreten, wie das z.B. beim Tripel-Defekt der Fall ist (Abb. 4.1). Zum Ausgleich für die auf dem α -Untergitter gebildeten Leerstellen müssen bei gleichbleibender lokaler Zusammensetzung A-Antistrukturatome auf dem β -Untergitter (A_β) gebildet werden. Wenn z.B. beide Atomsorten gleich stark streuten, erzeugte nur der Tripel-Defekt Überstruk-

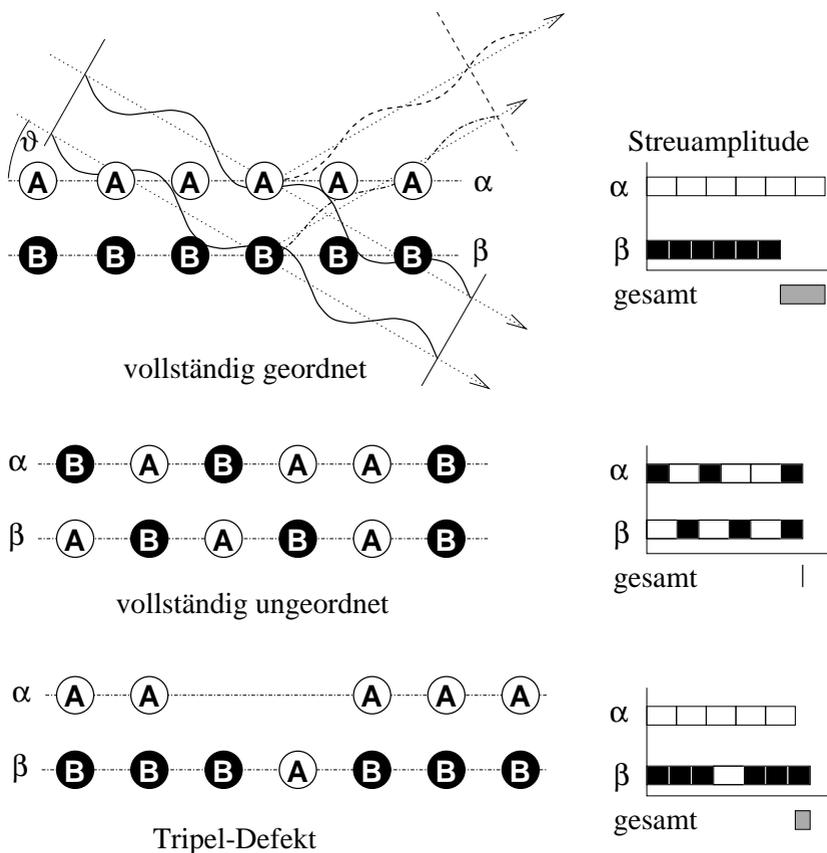


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Messung des Ordnungsgrades aus den Intensitäten der Überstrukturreflexe der B2-Struktur. Beispielsweise sei $A=Fe$, $B=Al$. Die von Atomen auf den Netzebenen α und β gestreuten Teilwellen interferieren für einen Überstrukturreflex gerade destruktiv, d.h. die Streuamplituden subtrahieren sich. Im vollständig geordnetem Zustand befinden sich alle A-Atome auf α -Plätzen und alle B-Atome auf β -Plätzen. Im ungeordneten Zustand sind die Atome zufällig auf α - und β -Plätze verteilt. Beim Tripel-Defekt befinden sich doppelt soviele Leerstellen auf α -Plätzen wie A-Atome auf β -Plätzen (Antistruktur-Atome).

tureflexe. Unterscheiden kann man zwischen Tripel-Defekten (nur A-Antistrukturatome) und Entordnung (paarweise auftretende A- und B-Antistrukturatome) dadurch, daß das Streuamplitudenverhältnis der Atomsorten für verschiedene Überstrukturreflexe unterschiedlich ist. Die Streuamplituden hängen hauptsächlich von den Atomformfaktoren ab. Diese lassen sich über den Streuvektor oder die Wellenlänge einstellen. Man muß also mindestens zwei Überstrukturreflexe messen. Der Unterschied zwischen verschiedenen Überstrukturreflexen ist jedoch für die hier gemessenen Legierungen bei der Wellenlänge der Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung nicht groß genug, um nachzuweisen, auf welchem Untergitter sich die Leerstellen befinden.

4.3 Experimenteller Aufbau

4.3.1 Pulverdiffraktometrie

Verwendet wurde ein Siemens D500 Diffraktometer in sogenannter Bragg-Brentano-Geometrie (siehe Abb. 2.3.1.3 in [59]) mit Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung. Die Röhre mit ca. 0,1 mm breitem Strichfokus wurde mit 30 mA bei 40 kV betrieben, die Blenden waren auf I=0,3°, II(Primärstrahl nach Sollerschlitzen)=0,3°, III(Streulichtblende)=0,3°, IV(Detektorblende)=0,05°, V(Blende nach Sekundärmonochromator)=0,6° eingestellt. Das entspricht einer Strahlaufweitung von ca. 1 mm an der Probenposition. Der Meßkreisradius R betrug 200,5 mm. Um die Bremsstrahlung und die K $_{\beta}$ -Strahlung zu unterdrücken, wurden ein Graphit-Sekundärmonochromator und ein Pulshöhendetektor verwendet. Die Probenposition wurde vor jeder Messung i.d.R. mit einer Genauigkeit besser als 0,1 mm justiert.

Die apparative Verbreiterung wurde an Si $_3$ N $_4$ bestimmt und entsprach in etwa einer Verbreiterung wie sie durch 100 nm große Kristallite hervorgerufen wird. Näherungsweise ergaben sich für Gauß- und Lorentz-Anteile b_L^0 bzw. b_G^0 der Voigt-Auflösungsfunktion im reziproken Raum ($s = 2 \sin \vartheta / \lambda$) folgende Abhängigkeiten:

$$\begin{aligned} b_L^0 &= 1,53 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1} + 3,91 \cdot 10^{-4} s + 9,24 \cdot 10^{-6} \text{ nm s}^2 \\ b_G^0 &= 7,03 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1} - 8,75 \cdot 10^{-4} s + 7,57 \cdot 10^{-5} \text{ nm s}^2 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Die reproduzierbare Genauigkeit des Meßkreises ist nach Angabe des Herstellers $\Delta 2\theta = 0,001^\circ$.

Die Proben wurden an Luft gehandhabt und durch Unterdruck auf einem Probenteller aus einem um $6,8^\circ$ fehlorientierten (111)-Si-Einkristall festgehalten und bei Raumtemperatur (ca. 20°) gemessen. Nach jeder Messung wurden die Proben meistens in Ethylalkohol gereinigt.

4.3.2 Messungen mit Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlungsquellen zeichnen sich durch eine hohe Strahlintensität aus, so daß Spektren in kurzer Zeit aufgenommen werden können. Sie eignen sich daher besser zur Untersuchung der kinetischer Vorgänge als ein übliches Pulverdiffraktometer (Kap. 4.3.1) mit Röntgenröhre. Zeit- und temperaturabhängige Messungen (Kap. 5.7.3) wurden am Strahlrohr D43 des Synchrotron LURE in Orsay bei Paris vorgenommen (Projekt DG103-99). Eine nanokristalline $\text{Fe}_{46}\text{Al}_{54}$ -Probe (f50-42) wurde an einem Inertgasarbeitsplatz (Schutzgas Ar, ≈ 3 ppm H_2O , ≈ 3 ppm O_2) innerhalb von 20 min zwischen WC-Stempeln zerrieben, in eine dünnwandige Quarz-Kapillare ($\phi 0,5$ mm, Wandstärke $10 \mu\text{m}$) eingefüllt und an einen Pumpstand angeschlossen. Die Kapillare wurde dann evakuiert und zugeschmolzen. Das Transmissionsspektrum wurde über eine Strichblende auf einer Bildplatte, die mit konstanter Geschwindigkeit verschoben wurde, aufgenommen. Pro Spektrum wurde etwa 5 min lang gemessen. Die Wellenlänge betrug $0,0807$ nm. Die apparative Verbreiterung entsprach einer Kristallitgröße von ca. 12 nm. Die Gitterkonstante konnte nur mit einer relativen Genauigkeit von $\approx 1 \cdot 10^{-3}$ bestimmt werden. Die Kapillaren wurden durch ein Heißluftgebläse aufgeheizt. Die Temperatur wurde sowohl im Gebläse als auch durch ein Typ-K Thermoelement unmittelbar neben der Kapillare kontrolliert. Temperatursprünge konnten beim Aufheizen in ca. 10 min und beim Abkühlen in ca. 30 min durchgeführt werden.

4.4 Auswertung der Spektren

Es wurde angenommen, daß sich die Profile durch Voigt-Funktionen gut beschreiben lassen. Tatsächlich ist diese Annahme bei nicht zu breiter Kristallitgrößen- oder Verzerrungsverteilung gerechtfertigt, denn die Unterschiede zwischen Anpassung und Messung liegen eher in der Wahl des Untergrundes als in der Profilform (siehe z.B. Abb. 4.2). Der Untergrund selbst wurde aus breiten Voigt-Funktionen und einem Polynom 2. bis 4. Grades zusammengesetzt. Auf eine Fourier-Analyse nach Warren–Averbach (wie z.B. in n-Pd durchgeführt [60]) zur genaueren Bestimmung der Kristallitgrößenverteilung mußte verzichtet werden, weil sich der Untergrund und der Einfluß benachbarter Reflexe nicht genau genug bestimmen ließen.

4.4.1 Interpretation der Profilform

Die Interpretation der Profilform erfolgt in der üblichen Weise über die Fourier-Analyse nach Warren–Averbach [61]. Eine Voigt-Funktion ist eine Faltung aus einer Lorentz- und einer Gauß-Funktion. Eine Gauß-Funktion entspricht einer schmäleren, eine Lorentz-Funktion einer breiteren Kristallitgrößenverteilung. Bei sehr breiten Verteilungen resultiert die Anpassung immer in einer Lorentz-Funktion, wobei die mittlere Kristallitgröße etwas unterschätzt wird (Kap. A.3). Bei den Verzerrungen bedeutet eine Gauß-Funktion weitreichende Verzerrungsfelder, eine Lorentz-Funktion kurzreichweitige. Man muß sich jedoch darüber im Klaren sein, daß auch die Mikroverzerrungsverteilung Einfluß auf die Profilform hat (Kap. A.4) und die Anpassung nur eine Näherung darstellt. Strenggenommen würde aus einer Lorentz-Funktion eine (kontinuumstheoretisch) unendliche Verzerrungsenergie und aus einer Gauß-Funktion negative Häufigkeiten bei kleinen Kristallitgrößen in der Kristallitgrößenverteilung resultieren. Nichtsdestotrotz stellt diese Anpassung zusammen mit dem Modell von scharf begrenzten Kristalliten eine gute Näherung für die tatsächliche Kristallitgröße dar, denn bei nicht zu großen Verzerrungen (<0,8%) liefern Röntgenbeugung und Transmissions-elektronenmikroskopie übereinstimmende Ergebnisse.

Im Prinzip ließen sich obige Fragen bezüglich der Näherungen mit Hilfe der Röntgenbeugung beantworten, indem man den Meßbereich auf noch größere Streuvektoren ausdehnt. Das Grundproblem ist aber meiner Meinung nach weniger in den Annahmen begründet — sie lassen noch genug Spielraum — sondern in der diffusen Streuung, d.h. dem Untergrund. Denn die Wahl der Funktionen für den Untergrund beeinflusst die Anpassung der Profilform. So kann es vorkommen, daß ein Profil zu breit angepaßt wird, weil das Modell für den Untergrund an dieser Stelle zu kleine Werte liefert und die Anpassung das durch weiter ausgedehnte Profile auszugleichen sucht. Diese Unsicherheit ließe sich durch sehr gute Statistik und Anpassung systematischer Fehler in der Messung (z.B. Fehljustage) beseitigen, so daß das Modell dann mit Verteilungsfunktionen für die Kristallitgröße oder für Texturen erweitert werden könnte. In der Praxis wird man aber auf Kontrollen der Selbstkonsistenz angewiesen bleiben, weil der Genauigkeit praktische Grenzen gesetzt sind.

Zusammenfassend gilt, daß wegen des schwierig zu bestimmenden Untergrundes die Profilform in günstigen Fällen qualitativ bestimmt werden kann. Die gesamte Linienbreite ist deutlich robuster. Erfahrungsgemäß bietet schon die statistische Unsicherheit einen guten Anhaltspunkt zur Beurteilung der Zuverlässigkeit.

4.5 Ermittlung der relevanten Anpassungsparameter

Obwohl jede Voigt-Funktion nur 4 Anpassungsparameter liefert (Intensität bzw. Fläche, Position, Lorentz- und Gauß-Breite) sind das für ein gesamtes Spektrum schon leicht über 40 Parameter. Wie erwartet sind diese Parameter jedoch nicht unabhängig voneinander. Beispielsweise sind die Reflexpositionen von der Gitterkonstante abhängig. Es zeigte sich, daß ca. 12 statistisch signifikante Parameter ausreichen, um die Reflexe gut zu beschreiben. Hinzu kommen noch die Parameter für den Untergrund. Sinnvollerweise wählt man als Parametersatz Größen, die sich physikalisch direkt deuten lassen, wie z.B. Gitterkonstante, Kristallitgröße etc. Das kann auch ausgenutzt werden, um schon die Anpassung einfacher zu machen. Dieses Verfahren entspricht dem von Rietveld [62].

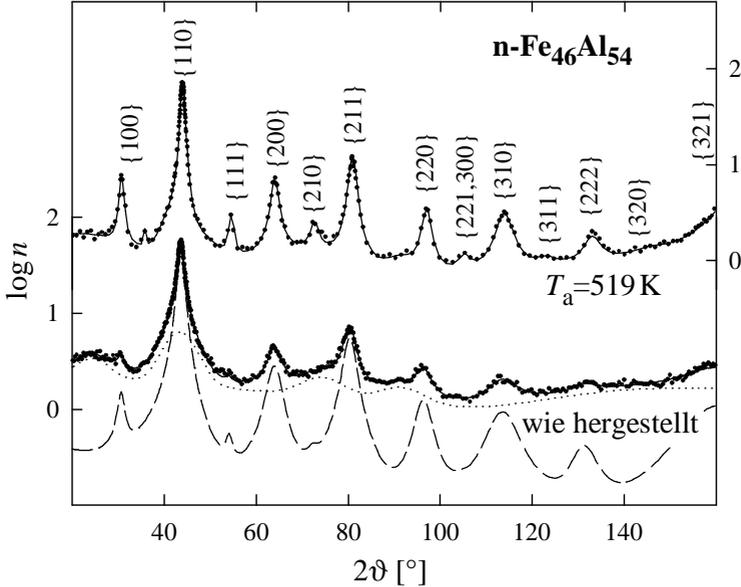


Abbildung 4.2: Die Punkte geben die Anzahl n der pro Sekunde registrierten Röntgenphotonen in Abhängigkeit vom Streuwinkel ϑ für eine Probe im Herstellungszustand und für eine Probe nach Anlassen bei 519 K an. Die gepunktete Linie (\cdots) zeigt den angepassten Untergrund, die gestrichelte Linie ($---$) die Summe der aus dem reduzierten Parametersatz (Tab. 4.2) berechneten Einzellinien. Die durchgezogenen Linien ($—$) ergeben sich aus der Summe der beiden Anteile und stellen damit die Anpassungen an die Spektren dar. Die bei $T_a=519$ K für 1 h angelassene Probe ist fast vollständig geordnet und zeigt kaum eine Verbreiterung der Überstruktureflecke ($\{100\}$, $\{111\}$, ...) durch Antiphasengrenzen. Der schwache Reflex bei $2\vartheta=38^\circ$ ($T_a=519$ K) stammt von Wolframkarbid, das beim Verdichten vom Hartmetallstempel abgebrochen ist.

Gegenüber der Rietveld-Verfeinerung wurden jedoch mehr Parameter¹ gewählt, um den Verhältnissen in nanokristallinen Materialien Rechnung zu tragen.

Die Abhängigkeit der Voigt-Linien-Parameter von dem reduzierten Parametersatz wird im Folgenden angegeben und diskutiert. Als Beispiel wurde eine nanokristalline Fe₄₆Al₅₄-Probe im Herstellungszustand gewählt. Das Röntgenbeugungsspektrum und die Anpassung sind in Abb. 4.2 zu sehen. Dieser Probenzustand hat den Nachteil, daß nur der {100}-Überstrukturreflex zuverlässig ausgewertet werden kann. Deswegen weisen die Auswertungen für die Probenzustände mit den breitesten Reflexen die höchsten Unsicherheiten auf. Die Unsicherheiten in der anderen Richtung, d.h. in Richtung des gut ausgeheilten grobkristallinen Materials, die vor allem durch die apparative Auflösung bestimmt sind, können hingegen meist vernachlässigt werden.

4.5.1 Linienintensitäten: Ordnungsgrad

Die Intensitäten hängen von der Anordnung der Atome in der Elementarzelle sowie von den statischen oder thermischen Fluktuationen $\langle u^2 \rangle$ der Atome ab. Es wurde eine isotrope Orientierungsverteilung der Kristallite angenommen [63]. Die gesamte am Detektor ankommende Streuintensität

$$I(\{hkl\}) \sim K \cdot LGP \cdot |F(hkl)|^2 H_{\{hkl\}} A \quad (4.3)$$

für einen Reflex läßt sich dann über die üblichen Formeln der Pulverdiffraktometrie [64,65,66,67] aus dem Strukturfaktor² $F(hkl)$ der Basiszelle berechnen. Hinzu kommen noch Faktoren für die Verluste im Detektor und im Sekundärmonochromator, die jedoch nur von der Wellenlänge und nicht von ϑ bzw. hkl abhängen, so daß die relativen Intensitäten davon unberührt bleiben.

¹Besonders wichtig ist die Anisotropie der Verzerrungen, siehe Kap. 4.5.2

²Aus historischen Gründen werden sowohl die Größen $|F|^2$ als auch F Strukturfaktor genannt. Zur Unterscheidung verwenden einige Autoren den Begriff Strukturamplitude für die Größe F . Die gleiche Argumentation ist auf den Atomformfaktor f (Gl. 4.5) anwendbar. Nur wird die Größe $|f|^2$ so selten benötigt, daß „Atomformamplitude“ nicht üblich ist.

Die Flächenhäufigkeit $H_{\{hkl\}}$ gibt die Anzahl der symmetrieäquivalenten Reflexe der Netzebenschar $\{hkl\}$ an.

Der Absorptionsfaktor $A = 1/2\mu$, der die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in die Probe bestimmt, ist in der verwendeten Streugeometrie nicht von hkl abhängig, sondern nur vom Absorptionskoeffizienten

$$\mu = \sum_{i,j} p_{ij} m_i \mu_i^m / V. \quad (4.4)$$

Die Massenschwächungskoeffizienten μ_i^m wurden Tab. 4.2.4.3 in [68] entnommen, m_i bezeichnet die Atommassen, p_{ij} die Besetzungswahrscheinlichkeiten (Gl. 4.7) und V das Basiszellenvolumen. Für die weiteren Auswertungen werden in dieser Arbeit jedoch nur die relativen Intensitäten einer Gitterstruktur verwendet. A spielt also keine Rolle, weil A für alle Reflexe gleich groß ist. Die Extinktion, die mit einer dynamischen Streutheorie berechnet werden müßte und die zu einer hkl -abhängigen Schwächung führen könnte, braucht bei nanokristallinen Festkörpern nicht berücksichtigt zu werden, weil ein Kristallit zu klein ist, um die Primärstrahlung durch Mehrfachstreuung wesentlich zu schwächen.

Der Lorentz-Faktor $L = 1/(2 \sin \vartheta \cos \vartheta)$ berücksichtigt die unterschiedliche Meßzeit je Reflex, der geometrische Faktor $G = 1/(2 \sin \vartheta)$ die räumliche Verteilung der Streuintensität auf die Detektorfläche und der Polarisationsfaktor $P = (1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\vartheta)/(1 + \cos^2 2\alpha)$ die polarisationsabhängige Streuung an der Probe und am Monochromator mit Streuwinkel α . Häufig werden L, P und G zu einem Term zusammengefaßt und Lorentz-Polarisations-Faktor oder geometrischer Faktor genannt.

Der Skalierungsfaktor $K \sim V^{-2}$ enthält neben dem Basiszellenvolumen V nur Terme, die nicht von der Probe oder vom Streuvektor abhängen (z.B. Wellenlänge, Meßkreisgröße, etc.). Für ihn gilt dasselbe wie für den Absorptionsfaktor: Er beeinflusst bei einphasigen Proben die relativen Intensitäten nicht.

In der Praxis treten noch weitere Faktoren auf: Kleine Proben sind bei kleinen Streuwinkeln oft kürzer als die bestrahlte Fläche des Probenhalters. Die Intensität $I(\{hkl\})$ verringert sich daher im Verhältnis von der bestrahlten Probenfläche zu der gesamt bestrahlten Fläche. Anhang A.5

gibt die Faktoren für einige Probenformen an. Die makroskopische Oberflächenrauigkeit verringert $I(\{hkl\})$ vornehmlich bei kleinen Streuwinkeln ϑ , wenn Rauhtiefe größer als die Absorptionslänge $1/\mu$ (einige μm) ist und Steigungen an der Oberfläche in den Bereich des Streuvektors kommen. Die Proben wiesen in der Regel kleine Rauigkeiten auf, waren jedoch manchmal gebogen, was zu ganz ähnlichen Effekten führt. Die genaue Messung der Krümmung und Berücksichtigung in $I(\{hkl\})$ würde nur eine kleine Korrektur ergeben und war daher den Aufwand nicht wert. Das gilt auch für mögliche Fehljustagen der Blenden oder Probenposition, weil die Strahldivergenz mit $0,3^\circ$ diese Fehler gering hält.

Der Strukturfaktor

$$F(hkl) = \sum_{i,j} p_{ij} T_{ij} f_i(s) \exp(2\pi \mathbf{r}_j \mathbf{s}) \quad (4.5)$$

ist die Summe der Streubeiträge der einzelnen Atome in der Basiszelle.

Die Atomformfaktoren $f_i(s)$, die die radiale Verteilung der Elektronen um die Kerne enthalten, wurden mit Formel 6.1.1.15 und Tab. 6.1.1.4 in [68] unter Einbeziehung der anormalen Dispersion (Tab. 4.2.7.8 in [68]) berechnet.

Der Temperaturfaktor

$$T_{ij} = \exp\left(-\frac{2\pi^2}{3} \langle u_{ij}^2 \rangle s^2\right) \quad (4.6)$$

berücksichtigt die unkorrelierten statischen oder thermischen Fluktuationen \mathbf{u}_{ij} der Atomsorte i um die Ruhelage \mathbf{r}_j . Obige Gleichung gilt für isotrope Richtungsverteilungen der Auslenkungen bzw. für kubische Umgebungen der Atome, wie sie für die B2-Struktur gegeben ist. Vereinfachend wurde eine für alle Atome gleich große mittlere quadratische Auslenkung $\langle u_{ij}^2 \rangle = \langle u^2 \rangle$ angenommen. Das Verhältnis der Auslenkungsquadrate von Fe und Al liegt in grobkristallinem $\text{Fe}_{55..51}\text{Al}_{45..49}$ tatsächlich nur zwischen 1 und 1.4 [69]. Die Anpassung ergab für nanokristallines $\text{Fe}_{63}\text{Al}_{36}\text{Cr}_1$ im geordneten Zustand ein Verhältnis $\langle u_{\text{Fe}}^2 \rangle / \langle u_{\text{Al}}^2 \rangle \approx 1,7 \pm 0,5$. Im ungeordneten Zustand war das Verhältnis nicht meßbar, weil die Überstrukturreflexe, die am empfindlichsten auf

den Unterschied in den Auslenkungsquadraten von Fe und Al reagieren, zu schwach sind.

Der Faktor $|T_{ij}|^2$ wird auch Debye–Waller-Faktor genannt. Der Debye–Waller-Parameter $B = 8\pi^2\langle u^2 \rangle/3$ läßt sich aus den Auslenkungen $\langle u^2 \rangle$ berechnen.

Die Wahrscheinlichkeit p_{ij} , ein Atom der Sorte i auf dem Platz \mathbf{r}_j in der Basiszelle anzutreffen, leitet sich aus den Ordnungsparametern S_k ab. Die Auswahl der S_k ist in gewisser Weise willkürlich. So gibt es viele verschiedene Definitionen des Ordnungsgrades (siehe z.B. Kap. 1.5 und 1.7 in [9]), die der jeweiligen Fragestellung am ehesten gerecht werden. Bei komplizierten Systemen mit vielen Ordnungsparametern (z.B. [70]) empfiehlt es sich nach Landau [71: Kap. XIV], die Ordnungsparameter nach den irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe, die beim Phasenübergang vorhanden ist, zu wählen. Hier wurde der lineare Zusammenhang

$$p_{ij} = a_{ij}^0 + a_{ijn}^1 S_n \quad (4.7)$$

zwischen S_n und p_{ij} gewählt. Für die mit Punktdefekten behaftete B2-Struktur bietet es sich an, die Koeffizienten

$$\begin{pmatrix} p_{11} \\ p_{12} \\ p_{21} \\ p_{22} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

zu verwenden. Damit lassen sich Nebenbedingungen, wie z.B. konstante Zusammensetzung leicht verwirklichen. In FeAl entspricht $i=1$ Fe- oder $i=2$ Al-Atomen, die auf dem Fe- ($j=1$) oder dem Al-Untergitter ($j=2$) sitzen.

Das Symbol S_1 bezeichnet den eigentlichen Fern-„Ordnungs“-Parameter. Vollständige Ordnung ist bei $S_1=1$ erreicht, d.h. alle Atome sitzen auf den richtigen Untergittern. Die Antistrukturatomkonzentration $(1-S_1)/2$ ist der Anteil der Atome, die auf dem falschen Untergitter sitzen. Die Intensitäten $I_{\{hkl\}}$ (Gl. 4.3) der Überstrukturreflexe (in B2 Strukturen ungerade $h+k+l$) verhalten sich proportional zu S_1^2 , wenn der Parameter S_2 vernachlässigt wird.

Die Leerstellenverteilung, bzw. der Leerstellenüberschuß S_2 auf dem Untergitter 1 gibt an, wie die vorhandenen Leerstellen auf die beiden Untergitter verteilt sind. Der Leerstellenüberschuß S_2 entspricht der Differenz der Leerstellenkonzentrationen zwischen beiden Untergittern. Das Untergitter 1 ist vollständig leer, wenn $S_2=1$ ist, das Untergitter 2 ist vollständig leer, wenn $S_2=-1$ ist.

Die Zusammensetzung ändert sich linear mit S_3 , wobei $S_3=1$ nur Atome der Sorte 1 (z.B. reines Fe) und $S_3=-1$ nur Atome der Sorte 2 bedeuten.

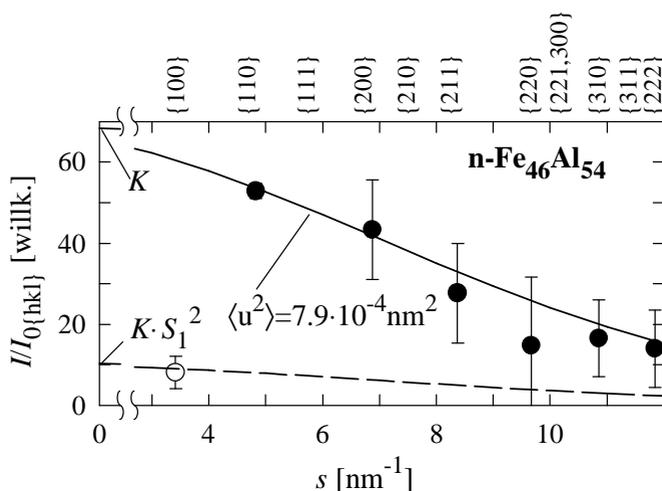


Abbildung 4.3: Relevante Anpassungsparameter für die Linienintensitäten. Die aus der Einzellinienanpassung gewonnene Linienintensitäten $I(s)$ wurden auf die für einen perfekten Kristall ($\langle u^2 \rangle = 0$, $S_1 = 1$ und $K = 1$) berechneten Werte $I_{0\{hkl\}}$ normiert. Die mittleren quadratischen Auslenkungen $\langle u^2 \rangle$ lassen sich aus den Hauptreflexen \bullet , die nicht vom Fernordnungsgrad S_1 abhängen nach Formel 4.6 (durchgezogene Kurve) ermitteln. Die Überstrukturreflexe \circ sind um den Faktor S_1^2 verringert (gestrichelte Kurve). Der Skalierungsfaktor K wird aus dem Achsenabschnitt bei $s=0$ bestimmt. Die direkte Anpassung des reduzierten Parametersatzes (Tab. 4.2) an das Spektrum ergab $K = 68 \pm 4$, $S_1 = 0,39 \pm 0,04$ und $\langle u^2 \rangle = 7,9 \pm 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^2$.

Die Leerstellenkonzentration $S_4=c_V$, und damit eine gleichmäßige Abnahme der p_{ij} , ändert die relativen Intensitäten jedoch nicht. Die Leerstellenkonzentration kann daher nur indirekt durch die Auswirkungen der Verzerrungsfelder um die Leerstellen, beispielsweise die Abnahme der Gitterparameters oder des Temperaturfaktors T_{ij} [72], gemessen werden. Bei der Anpassung wird daher immer $S_4=0$ festgehalten.

Die in nanokristallinem FeAl gegenüber der Antistrukturatomkonzentration geringe Leerstellenkonzentration (z.B. max. 3% für kugelmahlenes FeAl, Kap. 3.3) lassen eine Beschränkung auf S_1 zu. Erst wenn der Ordnungsgrad S_1 fast vollständig eingestellt ist, werden die Änderungen in S_2 wichtig. In Systemen mit sehr hoher Ordnungsenergie, wie z.B. NiAl könnte jedoch S_2 , das sich bei Tripeldefekten genauso stark wie S_1 ändert, wichtig werden.

Insgesamt wurden i.d.R. drei Parameter angepaßt, nämlich der Proportionalitätsfaktor K , der Ordnungsgrad S_1 und die mittlere quadratische Auslenkung $\langle u^2 \rangle$. Abbildung 4.3 zeigt, daß die Annahmen, die dieser Einschränkung zugrundeliegen, recht gut erfüllt sind. Bei kleinen Ordnungsgraden findet man i.d.R. auch eine starke diffuse Streuung, weil die in den Überstrukturefflexen fehlende Intensität unverteilt wird. Deshalb läßt sich oft nur der $\{100\}$ -Reflex zuverlässig auswerten. Die Abweichungen zwischen dem mit dem Modell (Formel 4.3 und folgende) angepaßten und den aus den einzelnen Linien ermittelten Intensitäten könnte folgende Ursachen haben:

- Die Probe wurde durch das Zusammenpressen der Kristallite schwach texturiert.
- Der Untergrund vergrößert die Unsicherheit besonders bei breiten Linien.
- Die Probenform ist nicht genau genug bekannt und die Oberflächenrauigkeit der Probe wurde nicht berücksichtigt.

4.5.2 Linienbreiten: Kristallitgröße, Verzerrungen, Stapelfehler und Antiphasengrenzen

Bei den Linienbreiten wurden die apparative Verbreiterung b^0 sowie die Verbreiterung b^D durch die Kleinheit der Kristallite, die Verbreiterung b^ε durch räumliche Variationen der Verzerrungen und die Verbreiterung b^F durch Stapelfehler oder Antiphasengrenzen berücksichtigt.

Die apparative Verbreiterung (Auflösung) b^0 wurde an Si_3N_4 gemessen. Die Abhängigkeiten der Gauß- und Lorentz-Breiten $b_G^0(s)$ und $b_L^0(s)$ von der Linienposition s lassen sich recht gut durch Parabeln (Werte siehe Gl. 4.2) beschreiben. Weil die apparative Verbreiterung meist nur einen geringen Anteil an der Gesamtverbreiterung hat, spielen die kleinen Unterschiede zwischen den verschiedenen Materialien Si_3N_4 und FeAl , wie z.B. die Absorptionslänge, oder zwischen verschiedenen Proben, wie z.B. unterschiedliche Oberflächenebenheit, kaum eine Rolle.

Die Gesamtverbreiterung ergibt sich aus der Faltung der in den folgenden Abschnitten beschriebenen Einzelverbreiterungen [73]. Für die Modellierung durch Voigt-Funktionen bedeutet dies, daß die Gauß- und Lorentz-Anteile

$$b_G^{\text{gesamt}} = b_G^0 + b_G^D + b_G^\varepsilon \quad (4.9)$$

$$b_L^{\text{gesamt}} = b_L^0 + b_L^D + b_L^\varepsilon + b_L^F \quad (4.10)$$

der Einzelverbreiterungen und der apparativen Auflösung summiert werden und aus diesen Parametern schließlich das Profil und die gesamte integrale Breite b berechnet werden. Die Aufspaltung der gemessenen Linienbreiten b_G^{gesamt} und b_L^{gesamt} in die einzelnen Anteile erfolgt über die unterschiedlichen Abhängigkeiten der Linienbreiten vom Streuvektor.

Wie im folgenden beschrieben und in Abbildung 4.4 gezeigt, werden die mittleren quadratischen Verzerrungen $\langle \varepsilon_{\{hkl\}}^2 \rangle$ aus der Zunahme der Linienbreite mit dem Betrag des Streuvektors s für eine bestimmte Netzebenenschar und die Anisotropie $\eta_{\text{anisotrop}}$ der Verzerrungen aus der Abhängigkeit der Linienbreite von der Streurichtung bestimmt. Die Kristallitgröße $\langle D \rangle_V$ und andere flächenartige Defekte ermittelt man, indem man auf den Zustand ohne Verzerrungen ($s=0$) extrapoliert und

anhand der unterschiedlichen Abhängigkeit von der Streurichtung zwischen diesen Effekten unterscheidet. Betrachtet man nur Verzerrungen und Kristallitgröße entspricht das oben beschriebene Verfahren dem von Williamson und Hall [74], wobei hier keine Näherung bezüglich der Additivität von Lorentz- und Gauß-Profilen gemacht wird.

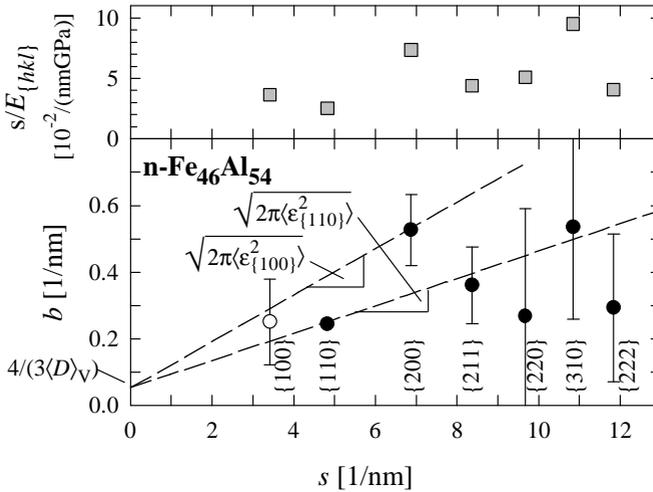


Abbildung 4.4: Relevante Anpassungsparameter für die Linienbreiten. Aus der Abhängigkeit der gemessenen integralen Linienbreiten b vom Betrag des Streuvektors s können die volumensgewichtete Kristallitgröße $\langle D \rangle_V$ und die mittleren quadratischen Verzerrungen $\langle \varepsilon_{\{hkl\}} \rangle$ bestimmt werden. Oben ist zum Vergleich die aus Gl. 4.17 mit dem Modell Gl. 4.18 folgende Anisotropie der Linienverbreiterung $\sim s/E_{hkl}$ durch Verzerrungen angegeben. Die Überstrukturreflexe, die durch Antiphasengrenzen zusätzlich verbreitert sein können, sind mit dem Symbol \circ gekennzeichnet. Die direkte Anpassung an das Spektrum ergibt $\langle D \rangle_V = 27_{-10}^{+38}$ nm, $\langle \varepsilon_{\{110\}}^2 \rangle^{1/2} = 1,6 \pm 0,3$ % und $\eta_{\text{anisotrop}} = 0,7 \pm 0,1$ (siehe auch Tab. 4.5.2.3).

4.5.2.1 Kristallitgröße

Die genaue Profilform der Verbreiterung durch die Kristallitgröße hängt von der Kristallitgrößenverteilung und der Kristallitform ab (siehe z.B. Kap. A.2 und [75]). In Kap. A.2 wird gezeigt, daß Voigt-Profile für die bei dem Herstellungsverfahren der Kristallitkondensation erwarteten Lognormalverteilungen recht gute Näherungen sind. Da die Kristallitform nicht stark anisotrop (z.B. nadel- oder scheibenförmig) ist (siehe Kap. 5.2.2), wird eine im Mittel sphärische Form (Kugel) angenommen. Die gesamte integrale Verbreiterung

$$b^D = \frac{1}{\frac{3}{4}\langle D \rangle_V}, \quad (4.11)$$

durch den Kristallitgrößeneffekt ist dann antiproportional zum volumengewichteten mittleren Kristallitdurchmesser $\langle D \rangle_V = \langle D^4 \rangle / \langle D^3 \rangle$. Der Faktor $\frac{3}{4}$ kommt durch die sphärische Form zustande. Die Breite der Kristallitgrößenverteilung geht in die Profilform ein und wird durch ein variables Verhältnis $\eta^D = b_G^D / b^D$ der Linienbreite b_G^D des Gauß-Anteils und der gesamten Linienverbreiterung b^D durch Kristallite beschrieben (siehe auch Kap. 4.4.1 und Kap. A.2). Ein kleinerer Wert von η^D bedeutet eine breitere Kristallitgrößenverteilung (siehe auch Abb. A.1, S. 116). Bei der Vielzahl an Effekten (starke Verzerrungen, recht hoher Untergrund) scheint es nicht sinnvoll, mehr als diese zwei (b^D und η^D) Parameter für die Kristallitgrößenverteilung zu verwenden oder gar eine Fourier-Analyse durchzuführen, wie das bei reinen Metallen in speziellen Fällen möglich ist [60].

4.5.2.2 Flächenartige Defekte

Stapelfehler, Verzwilligungen und Ordnungsdomänengrenzen führen zu einem Phasensprung zwischen Wellen, die von den beiden durch den Flächendefekt getrennten Teilbereichen gestreut werden. Ein Kristallit mit regelmäßig angeordneten Stapelfehlern, Verzwilligungen oder Ordnungsdomänengrenzen wirkt daher wie ein Phasengitter, d.h. einige Reflexe spalten in eine Reihe von Linien auf. Bei zufälligem Abstand der flächenhaften Defekte bilden sich jedoch keine getrennte Satelliten, sondern in guter Näherung [73, 76] werden die entsprechenden Reflexe

Lorentz-förmig verbreitert. Reflexe, für die der Phasensprung gerade ein Vielfaches von 2π ist, werden nicht beeinflusst. Phasensprünge, die nicht Vielfache von π sind, führen zusätzlich zu einer Linienverschiebung (siehe auch Kap. 4.5.3). Für die Voigt-Parameter der Verbreiterung durch flächenartige Defekte ist

$$b^F = b_L^F = V_{\{hkl\}}^F \alpha^F \quad \text{und} \quad b_G^F = 0, \quad (4.12)$$

wobei α^F die Dichte der Defekte pro Längeneinheit senkrecht zu der Defektebene ist, d.h. α^F ist umgekehrt proportional zu dem Abstand D^F der Defekte bzw. zu der Domänengröße. Die Verbreiterungen b_L^F für verschiedene Defekttypen (Stapelfehler, Zwillingsgrenzen, Antiphasengrenzen, etc.) addieren sich, wenn auch für verschiedene Reflexe evtl. mit unterschiedlichen $V(hkl)$. Für die Antiphasengrenzen ($^F \rightarrow \text{APB}$) in der B2-Struktur (Phasensprung π) sind die Verbreiterungen b_L^{APB} wegen

$$V_{\{hkl\}}^{\text{APB}} = \begin{cases} 0 & \text{für } h+k+l = \text{gerade} \\ 1 & \text{für } h+k+l = \text{ungerade} \end{cases} \quad (\text{B2}) \quad (4.13)$$

für alle Überstrukturreflexe ($\{100\}, \{111\}, \dots$) gleich der Antiphasengrenzendichte α^{APB} und für alle Fundamentalreflexe ($\{110\}, \{200\}, \dots$) gleich Null [61].

Die Verbreiterung durch einen Stapelfehlertyp i läßt sich aus der Stapelfehlerebene, die durch einen Normalenvektor \mathbf{m}_i beschrieben wird, und der Verschiebung \mathbf{u}_i der beiden anliegenden Kristallteile gegeneinander ermitteln. Antiphasengrenzen (Gl. 4.13, $\mathbf{u}_i = [1,1,1]/2$) sind nur Spezialfälle dieser so allgemein beschriebenen Stapelfehler. Für einen Einkristall mit einem Typ von Stapelfehlern im mittleren Abstand D_i^{SF} erhält man als Verbreiterung in Richtung des Streuvektors $\mathbf{s}_{(hkl)}$ (Gln. 5.1.43, 5.1.44 aus [77])

$$b_i^{\text{SF}}(hkl) = \underbrace{\frac{1}{2}}_{\cong b^F} \underbrace{(1 - \cos(2\pi \mathbf{s}_{(hkl)} \mathbf{u}_i))}_{\text{I}} \underbrace{\left(\frac{\mathbf{s}_{(hkl)} \mathbf{m}_i}{|\mathbf{s}_{(hkl)}| |\mathbf{m}_i|} \right)}_{\text{I} \times \text{II} \cong V_{\{hkl\}}^F} \underbrace{\frac{1}{D_i^{\text{SF}}}}_{\cong \alpha^F}. \quad (4.14)$$

Der erste Faktor ist die Verbreiterung aufgrund der Phasensprünge, der zweite Faktor ist die Projektion auf die Richtung des Streuvektors, die

durch die Messung mit dem Diffraktometer zustande kommt. Bei regelloser Orientierung der Kristallite, z.B. bei Pulverproben, muß $b_i^{\text{SF}}(hkl)$ über alle äquivalenten Richtungen $\{hkl\}$ gemittelt werden (Zur Überlagerung von Lorentz-Funktionen vergleiche auch Kap. A.3):

$$b_i^{\text{SF}}(\{hkl\}) = \sum_{\{hkl\}} b_i^{\text{SF}}(hkl) / \sum_{\{hkl\}} 1. \quad (4.15)$$

Zusätzlich kann man annehmen, daß alle symmetrieäquivalenten Stapelfehlerebenen gleich besetzt sind, d.h. über die verschiedenen \mathbf{m}_i muß summiert werden. Eine solche symmetrieäquivalente Summation ändert die $\{hkl\}$ -Abhängigkeit der b^{SF} nicht mehr, weswegen in der Literatur [73,78] häufig nur ein System i betrachtet wird. Der aus der Annahme nur eines Systems ermittelte mittlere Stapelfehlerabstand sollte in etwa dem mittleren Durchmesser des von allen Stapelfehlerebenen begrenzten Kristallstücks haben. D.h. die mittlere Größe der umschlossenen Domäne entspricht in etwa dem mittleren Abstand zweier paralleler Stapelfehlerebenen. Werden nicht nur symmetrieäquivalente \mathbf{m}_i verwendet, kann sich auch die Abhängigkeit der b^{SF} von $\{hkl\}$ durch Mittelung über Systeme mit verschiedener $\{hkl\}$ -Abhängigkeit etwas ändern.

In kubisch raumzentrierten Systemen treten Stapelfehler und Zwillingbildung auf den $\{211\}$ -Ebenen auf [78]. Mit der Verschiebung $\mathbf{u}_i = [\bar{1}, 1, 1]/6$ und der Stapelfehlerebene $\mathbf{m}_i = (2, 1, 1)$ erhält man aus den Gleichungen (4.14) und (4.15) die in Tabelle 4.1 angegebenen $V_{\{hkl\}}^{\text{SF}}$, die abweichend von Gleichung (4.12) so normiert sind, daß sie mit der Nomenklatur von [73] übereinstimmen. Die Verbreiterung ist dann

$$b^{\text{SF}}(\{hkl\}) = 2V_{\{hkl\}}^{\text{SF}}(1,5\alpha + \beta)/a, \quad (4.16)$$

wobei die Stapelfehler- und Verzwilligungshäufigkeiten α und β mit der Gitterkonstante a in den mittleren Defektabstand $D_i^{\text{SF}} \equiv 1/\alpha^{\text{F}} = a/(\sqrt{6}\alpha)$ bzw. $= a/(\sqrt{6}\beta)$ umgerechnet werden können, weil sie sich auf die $\{211\}$ -Ebenen beziehen, die im Abstand $a/\sqrt{6}$ voneinander liegen.

Es ist jedoch unklar, ob solche Stapelfehler auf $\{211\}$ -Ebenen in geordnetem FeAl vorkommen, denn elektronentheoretische Berechnung der Stapelfehlerenergie [79] ergaben nur für die Verschiebungen \mathbf{u} der Antiphasengrenzen ausgeprägte Minima, d.h. ein Stapelfehler auf einer $\{211\}$ -Ebene sollte instabil sein. In ungeordnetem FeAl könnte die Lage aber

vielleicht ähnlich wie in reinem Eisen sein, in dem derartige Stapelfehler erzeugt werden können.

4.5.2.3 Mittlere quadratische Verzerrungen

In diesem Kapitel sollen Modelle für die Ursachen der Verzerrungen und der Orientierungsabhängigkeit der Stärke der Verzerrungen vorgestellt und angewandt werden.

Verzerrungen ε ändern den Abstand zwischen den Atomen und verschieben daher die Positionen (Kap. 4.5.3) der Röntgenreflexe. Ändern sich in einer Probe die Verzerrungen von Ort zu Ort, so überlagern sich unterschiedlich verschobene Linien zu einer verbreiterten Linie. Verzerrungen mit einer Varianz $\text{Var}(\varepsilon) = \langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2$ führen zu integralen Linienverbreiterungen (siehe Kap. A.4)

$$b^\varepsilon(\{hkl\}) = s_{\{hkl\}} \sqrt{2\pi \text{Var}(\varepsilon_{\{hkl\}})}. \quad (4.17)$$

Weil die mittlere Verzerrung $\langle \varepsilon \rangle$, d.h. die relative Linienverschiebung, jedoch klein ist, wird meist anstelle der Varianz die mittlere quadratische Verzerrung $\langle \varepsilon^2 \rangle$ verwendet. Mögliche Ursachen für Verzerrungen sind Fehlpassungen an den Korngrenzen, Versetzungen oder schwankende Zusammensetzungen. Jede Art von Defekt, auch Punktdefekte, besitzen ein mehr oder weniger weit reichendes Verzerrungsfeld. Deswegen ist es nicht ganz einfach, die eigentlichen Quellen der Verzerrungen, die den Hauptanteil an der Linienverbreiterung ausmachen, zu lokalisieren. Die Meßdaten (Abb. 4.4) zeigen, daß es wesentlich ist, eine Abhängigkeit der Verzerrungen von der Kristallorientierung zu berücksichtigen.

Phänomenologisch läßt sich diese Orientierungsabhängigkeit in vielen Fällen recht gut mit der elastischen Anisotropie beschreiben [60, 80, 81] (siehe auch Abb. 4.4), wenn man einen uniaxialen Spannungszustand in Richtung des Streuvektors annimmt, dessen Amplitude unabhängig von der Kristallorientierung ist. Ein solcher Zustand könnte z.B. bei der Probenverdichtung eingeführt worden sein. In der Tat wurden geringfügig uniaxiale Verzerrungszustände in nanokristallinem Pd nahe der Oberfläche gefunden [82], wohingegen Messungen der Rocking-Kurve

an nanokristallinem Pd, das mit derselben Anlage wie die nanokristallinen Materialien in dieser Arbeit hergestellt wurde, keinen Hinweis auf eine bevorzugte Spannungsrichtung ergaben [50]. Auch kugeligemahltes nanokristallines FeAl Pulver, das nicht verdichtet wurde, zeigt eine ausgeprägte Orientierungsabhängigkeit. Die mittleren quadratischen Verzerrungen³

$$\langle \varepsilon_{\{hkl\}}^2 \rangle = \left\{ \underbrace{s_{11} - 2 \left[(s_{11} - s_{12}) - \frac{1}{2} s_{44} \right] H}_{1/E_{hkl}} \right\}^2 \langle \sigma_{33}^2 \rangle \quad (4.18)$$

$$\text{mit } H = (k^2 l^2 + l^2 h^2 + h^2 k^2) / (h^2 + k^2 + l^2)^2 \quad (4.19)$$

ergeben sich in diesem Fall aus der einzig vorhandenen Spannungskomponente σ_{33} in Richtung des Streuvektors geteilt durch den Elastizitätsmodul E_{hkl} .

Nimmt man jedoch einen vom Streuvektor und der kristallographischen Orientierung unabhängigen und isotrop verteilten Spannungszustand an, so hängt die Orientierungsabhängigkeit der mittleren quadratischen Verzerrungen³

$$\langle \varepsilon_{\{hkl\}}^2 \rangle = (s_{11} + 2s_{12})^2 \langle \sigma_{11}^2 \rangle - 4s_{12}(s_{12} + 2s_{11}) \langle \sigma_{12}^2 \rangle \quad (4.20) \\ - 4[(s_{11} - s_{12})^2 - 4s_{44}^2] \langle \sigma_{12}^2 \rangle H$$

von den zwei mittleren Spannungstensoranteilen $\langle \sigma_{11}^2 \rangle$ und $\langle \sigma_{12}^2 \rangle$ ab [83]. Die Verzerrungen sind isotrop, wenn die Nebendiagonalelemente $\langle \sigma_{12}^2 \rangle$ verschwinden. Dies ist jedoch relativ selten der Fall, weil dann alle Kristallite unter hydrostatischem Druck und entsprechender Spannung stehen müßten und wegen der geringen Kompressibilität sehr hohe Drücke nötig wären, um die gemessenen Verzerrungen zu erzielen. Sind die Spannungen in den drei Raumrichtungen statistisch unabhängig voneinander ($\langle \sigma_{11} \sigma_{22} \rangle = 0$) und isotrop verteilt, gilt $\langle \sigma_{12}^2 \rangle = \langle \sigma_{11}^2 \rangle / 2$ [83]. Wie man in Tabelle 4.1 am Verhältnis $\langle \varepsilon_{\{100\}}^2 \rangle / \langle \varepsilon_{\{110\}}^2 \rangle$ sieht, kann die Orientierungsabhängigkeit in diesem Falle der isotropen Spannungsverteilung

³ Die elastischen Konstanten s_{ij} sind in Voigt-Notation angegeben, Die in der Arbeit von Stokes und Wilson [83] verwendete Größe s_{44} wurde daher durch den Faktor 4 geteilt, um mit der hier verwendeten Größe übereinzustimmen.

(Gl. 4.20) sogar noch etwas größer als bei dem einachsigen Spannungszustand (Gl. 4.18) werden. Die Annahme, daß die mittleren quadratischen Spannungen $\langle \sigma_{ij}^2 \rangle$ und nicht die Verzerrungen $\langle \varepsilon_{ij}^2 \rangle$ isotrop und unabhängig von der Kristallorientierung verteilt sind, ist dann plausibel, wenn die Spannungen von den Grenzflächen ausgehen, wie es die in nanokristallinem Pd beobachtete Abnahme der Verzerrungen bei Zunahme der Kristallitgröße andeutet [60]. Denn die Nachbarkristalle sind vermutlich zufällig orientiert [63], so daß wohl auch die Spannungen, die über die Grenzfläche gleich sein müssen, zufällig verteilt sein könnten. Genauer klären kann man diese Frage aber nur, wenn die mikroskopischen Ursachen für die Verzerrungen bekannt sind (siehe auch Kap. A.4).

Versetzungen können auch in elastisch isotropen Medien zu anisotropen Verzerrungen führen, etwa wenn die Versetzungslinien alle in eine Richtung zeigen. In der Regel, besonders bei der Verformung von untexturierten Polykristallen, dürfte aber die elastische Anisotropie den Hauptanteil ausmachen. Für Versetzungen steigen die aus der Linienbreite abgeleiteten mittleren quadratischen Verzerrungen

$$\langle \varepsilon_{\{hkl\}}^2 \rangle = \pi b^2 \rho \bar{C} \ln \left(\sqrt{\pi/8} \sqrt{\rho} \bar{R}_0 \right) \quad (4.21)$$

im wesentlichen mit der Versetzungsdichte ρ an. Die anderen Parameter sind im Anhang A.4 erklärt. Ungar u.a. [84] zeigten, daß für eine zufällige Verteilung der Versetzungen auf die verschiedenen Gleitsysteme eine Anisotropie des mittleren Streukontrastes

$$\bar{C} = \bar{C}_{00h} (1 - qH) \quad (4.22)$$

der Versetzungen auftritt. Gl. 4.21 weist somit dieselbe Abhängigkeit vom „Kristallorientierungsfaktor“ H (Gl. 4.19) wie eine isotrope Spannungsverteilung (Gl. 4.20) auf. Der mittlere Streukontrast \bar{C}_{00h} in die 00h-Streurichtungen und die „Anisotropiestärke“ q hängen vom Typ der Versetzungen und den elastischen Konstanten ab [84]. Für $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ ergeben sich mit Literaturwerten für die elastischen Konstanten [85] die Werte $\bar{C}_{00h}=0.35$ und $q=2.77$ für Schraubenversetzungen bzw. $\bar{C}_{00h}=0.39$ und $q=2.04$ für Stufenversetzungen. Hier wurde von Versetzungen in einer ungeordneten, kubisch raumzentrierten Struktur ausgegangen. Unabhängig vom Versetzungstyp bleibt der Zusammenhang (4.22) aber

bestehen, wobei Schraubenversetzungen zu einer höheren Anisotropie führen. Aus der Anisotropie der Verzerrungen kann man für diese spezielle Versetzungsanordnung den Versetzungstyp bestimmen.

Tabelle 4.1: Berechnete Anisotropie der Linienbreiten und -positionen durch Verzerrungen und Stapelfehler in FeAl. Die mittleren quadratischen Verzerrungen $\langle \varepsilon_{\{hkl\}}^2 \rangle$ sind auf $\langle \varepsilon_{\{110\}}^2 \rangle$ normiert, weil die Linienintensität $I_{\{hkl\}}$ des $\{110\}$ -Reflexes im Meßbereich am stärksten ist, und wurden mit vier verschiedenen Modellen berechnet: a) nach Gl. 4.18 für uniaxiale Spannungen, b) nach Gl. 4.20 für isotrop verteilte Spannungen, c) nach Gln. 4.21 und 4.22 für Schraubenversetzungen und d) für Stufenversetzungen. Die Verbreiterungskoeffizienten $V_{\{hkl\}}^F$ (Gl. 4.12) sind nach Gl. 4.13 für Antiphasengrenzen (APB) und nach Gl. 4.16 für $\{211\}\{111\}/6$ Stapelfehler (SF) angegeben. $J'_{\{hkl\}}$ ist nach Gl. 4.28 die Linienverschiebung durch Stapelfehleraufweitung. Die integralen Linienintensitäten $I_{\{hkl\}}$ wurden für vollständig geordnetes $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ ohne Defekte und ohne Temperaturfaktor für die CuK_α Strahlung berechnet und ebenfalls auf den $\{110\}$ -Reflex normiert.

$\{hkl\}$	$(\langle \varepsilon_{\{hkl\}}^2 \rangle / \langle \varepsilon_{\{110\}}^2 \rangle)^{1/2}$				$V_{\{hkl\}}^F$		$J'_{\{hkl\}}$	$I_{\{hkl\}}$
	a	b	c	d	APB	SF	SF	
$\{100\}$	2,04	1,79	1,80	1,43	1	0,44	0,17	0,167
$\{110\}$	1	1	1	1	0	0,47	0,21	1,000
$\{111\}$	0,65	0,52	0,50	0,81	1	0,38	0,17	0,040
$\{200\}$	2,04	1,79	1,80	1,43	0	1,33	-0,17	0,161
$\{210\}$	1,37	1,34	1,34	1,17	1	0,84	0,02	0,046
$\{211\}$	1	1	1	1	0	0,82	0,02	0,326
$\{220\}$	1	1	1	1	0	0,47	0,02	0,110
$\{221\}$	0,81	0,77	0,76	0,90	1	0,74	0,04	0,021
$\{300\}$	2,04	1,79	1,80	1,43	1	1,78	-0,33	0,005
$\{310\}$	1,66	1,55	1,56	1,29	0	1,26	-0,17	0,190
$\{311\}$	1,38	1,35	1,35	1,18	1	1,01	-0,11	0,021
$\{222\}$	0,65	0,52	0,50	0,81	0	1,15	-0,17	0,071
$\{320\}$	1,15	1,15	1,15	1,07	1	0,40	0,17	0,032
$\{321\}$	1	1	1	1	0	0,67	0,05	1,116

Insgesamt gesehen erscheint also eine Modellierung der Anisotropie der Verbreiterung durch einen Term $\sim\sqrt{1-qH}$ sinnvoll. Der Unterschied zu dem uniaxialen Modell (Gl. 4.18) ist jedoch gering (vergleiche Modell a mit b–d in Tab. 4.1), wenn noch eine Anisotropiestärke $\eta_{\text{anisotrop}}$ eingebaut wird, die dem q -Parameter aus Gl. 4.22 entspricht. In dieser Arbeit wurde jedoch näherungsweise das uniaxiale Modell

$$\frac{\sqrt{\langle\varepsilon_{\{hkl\}}^2\rangle}}{\sqrt{\langle\varepsilon_{\{110\}}^2\rangle}} = 1 + \eta_{\text{anisotrop}} \left(\frac{E_{110}}{E_{hkl}} - 1 \right) \quad (4.23)$$

(Gl. 4.18) verwendet, weil dies phänomenologisch auch gut für die Linienverschiebungen (Kap. 4.5.3) paßt. Stichprobenartig wurde an drei Spektren in verschiedenen Anlaßzuständen überprüft, daß die übrigen Anpassungsparameter unempfindlich auf die Wahl des Anisotropie-Modells reagieren. Die Normierung auf den Anpassungsparameter $\langle\varepsilon_{\{110\}}^2\rangle^{1/2}$ bietet sich an, weil der $\{110\}$ Reflex am sichersten auszumessen ist.

Aus der Profilform der Verzerrungsverbreiterung lassen sich Aussagen über die Verzerrungsverteilung bzw. die Anordnung der Verzerrungsquellen, beispielsweise der Versetzungen, gewinnen. So wird eine asymmetrische Verbreiterung durch eine räumliche Schwankung der Versetzungsdichte, z.B. durch Scherbänder, hervorgerufen [86]. Eine solche Asymmetrie konnte für die nanokristallinen Proben jedoch nicht beobachtet werden. Nach Warren–Averbach [61] (Kap. A.4) bedeutet ein Gauß-förmiges Profil langreichweitige Verzerrung, während kurzreichweitige Verzerrungsfelder zu breiteren Ausläufern führen. Letzteres soll hier durch eine Lorentz-Form beschrieben werden. Diese kurzreichweitigen Ausläufer könnten von den Grenzflächen zu den benachbarten Kristallen ausgehen, z.B. durch eine ungleichmäßige Versetzungs- oder (in geringerem Maße) Disklinationsanordnung [87, 88]. Für Versetzungen in den Kristalliten bedeutet ein (näherungsweise) Gauß-förmiges Profil, daß sich recht viele zufällig verteilte Versetzungen innerhalb des Abschneideradius R_e befinden, d.h. $\sqrt{\rho}R_e \gg 1$. Sind nur wenige Versetzungen in R_e , d.h. die Versetzungen sind stärker so korreliert, so daß sich ihre Verzerrungsfelder auslöschen und damit die Verzerrungsenergie absenken, dann erhält die Profilform breitere Ausläufer [89].

Insgesamt sind drei Parameter zur Anpassung der durch die mittleren quadratischen Verzerrungen hervorgerufenen Linienverbreiterungen ausreichend: Die Wurzel aus den mittleren quadratischen Verzerrungen $\langle \varepsilon_{\{110\}}^2 \rangle^{1/2}$ in die $\{110\}$ -Streurichtung, der Anisotropieparameter $\eta_{\text{anisotrop}}^\varepsilon$ und der Gauß-Anteil η^ε der Voigt-Profile. Die gesamte integrale Breite b^ε dieser Teilprofile für die Verzerrungen wurde aus den Gleichungen 4.17 und 4.23 berechnet. Die Aufteilung von b^ε in Gauß- und Lorentz-Anteil erfolgte mit η^ε identisch zu Gl. A.1 (ersetze D durch $^\varepsilon$). Wie in Abb. 4.4 auf Seite 42 zu sehen ist, folgt die Abhängigkeit der Linienbreite von der $\{hkl\}$ -Richtung (unteres Diagramm) recht gut dem Verlauf der elastischen Anisotropie (oberes Diagramm).

4.5.3 Linienpositionen

Zur Festlegung der einzelnen Voigt-Funktionen fehlen nach den Intensitäten (Kap. 4.5.1) und den Linienbreiten (Kap. 4.5.2) nur noch die Linienpositionen $s_{\{hkl\}}$. Der wichtigste Anteil ergibt sich aus der Basiszelle des Kristallgitters. Bei kubischer Symmetrie

$$s_0(hkl) = \frac{1}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.24)$$

reicht ein Gitterparameter a aus, um die Linienpositionen $s_0(hkl)$ zu bestimmen. Hinzu kommen einige kleine Korrekturen, die im folgenden beschrieben sind.

Die Fehljustage $\Delta 2\vartheta_0$ der Nullposition des 2ϑ -Meßkreises sowie ein Versatz z der Probenoberfläche in Richtung des Streuvektors \mathbf{s} , d.h. senkrecht zur Probenoberfläche, führen zu einer Verschiebung [59]

$$\frac{\Delta s^{\text{Justage}}}{s} \approx z \underbrace{\frac{1}{R} \left(\frac{2}{\lambda s} - \frac{\lambda s}{2} \right)}_{\cos \vartheta \cot \vartheta} - \Delta 2\vartheta_0 \underbrace{\sqrt{\frac{1}{(\lambda s)^2} - \frac{1}{4}}}_{\cot \vartheta}, \quad (4.25)$$

die von dem Meßkreisradius $R(=200,5\text{mm})$, der Wellenlänge λ der Strahlung und dem Betrag $s=2 \sin \vartheta / \lambda$ des Streuvektors abhängt. Beide Fehljustagen haben eine ähnliche, monotone Abhängigkeit der Verschiebung $\Delta s^{\text{Justage}}$ vom Streuwinkel ϑ zur Folge. Die Anpassung von z ist

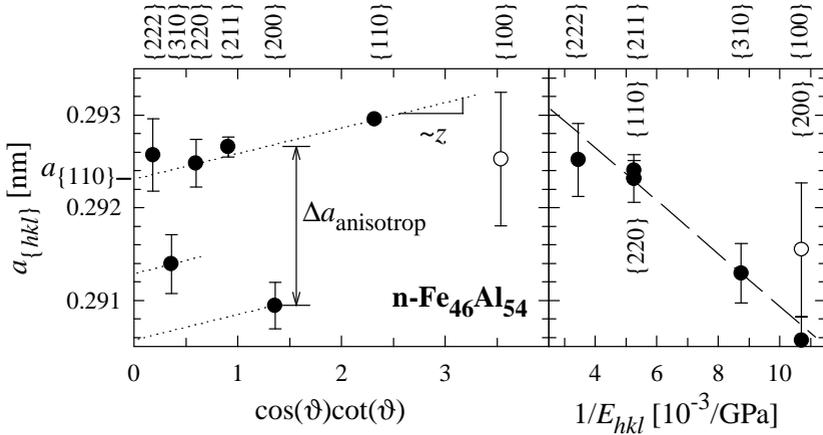


Abbildung 4.5: Das linke Diagramm zeigt die Gitterzellengröße $a_{\{hkl\}} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}/s_{\{hkl\}}$ (entspricht Gl. 4.24), wie sie aus den gemessenen Positionen $s_{\{hkl\}}$ berechnet wurde. In der Auftragung über $\cos \vartheta \cot \vartheta$ steigt $a_{\{hkl\}}$ gemäß Gl. 4.25 linear mit der Fehljustage z an. Deutlich zu erkennen ist auch eine Abhängigkeit der Linienpositionen von der Kristallorientierung. Der Unterschied zwischen den $\{200\}$ - und den $\{110\}$ -Netzebenenscharen wird mit dem Parameter $\Delta a_{\text{anisotrop}}$ beschrieben. Im rechten Diagramm wurde der Effekt der Fehljustage abgezogen und die $a_{\{hkl\}}$ nach Gl. 4.30 mit den elastischen Konstanten korreliert. Die Überstrukturreflexe sind durch das Symbol \circ gekennzeichnet, denn sie könnten zusätzlich durch die Aufweitung von Antiphasengrenzen (Gl. 4.29) verschoben sein.

daher in der Regel ausreichend. Typische, durchaus realistische Werte für z liegen bei $100 \mu\text{m}$.

Der Gitterparameter $a_{\{110\}}$ wurde aus dem Abstand der $\{110\}$ -Ebenen ermittelt, weil der $\{110\}$ -Reflex der stärkste Reflex im Spektrum ist. Allein mit einer Änderung des Gitterparameters und den Fehljustagen lassen sich die gemessenen Linienpositionen (Abb. 4.5) jedoch nicht erklären. Sie zeigen, ähnlich den Verbreiterungen durch räumliche Verzerrungsschwankungen (Kap. 4.5.2.3) eine Anisotropie, die sich ebenfalls durch die elastische Anisotropie beschreiben läßt (Abb. 4.5).

Diese Orientierungsabhängigkeit der Netzebenenabstände ist unerwartet, weil zum einen die Kristallite ziemlich isotrop verteilt sind (Kap. Linienintensitäten 4.5.1) und sich die mittlere Verzerrung bei ebenso verteilten Verzerrungszuständen zu Null ausmitteln müßte. Zum anderen muß die über die gesamte Probe gemittelte Spannung notwendigerweise null sein. In der linearen Näherung verschwindet dann auch die mittlere Verzerrung⁴ $\langle \varepsilon_{ij} \rangle$ in alle Richtungen.

Die kubische Symmetrie muß gebrochen werden, um die Anisotropie der Linienverschiebungen durch Verzerrungen zu erzeugen. Eine Messung an kugelmahlenem $\text{Fe}_{63}\text{Al}_{46}\text{Cr}_1$ -Pulver, das nicht zu einer Probe gepreßt wurde, wies eine sieben mal schwächere Anisotropie als das gepreßte Pulver (Abb. 3.6, 5.15) auf. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die plastische Verformung beim uniaxialen Pressen diese Symmetriebrechung erzeugt. Bemerkenswert daran ist, daß die isotrope Orientierung der Kristallite und die mittleren *quadratischen* Verzerrungen beim Pressen fast unverändert bleiben, und somit nicht auf eine Symmetriebrechung hinweisen. Darüberhinaus hängt in FeAl die Anisotropie der Linienverschiebungen über einen noch unbekanntem Mechanismus mit dem Ordnungszustand zusammen. Denn nur für (teil-)entordnetes FeAl, nicht für reines Fe oder stark geordnetes NiAl, konnte eine derartige Anisotropie beobachtet werden. Außerdem heilt die Anisotropie der Linienverschiebungen $\Delta a_{\text{anisotrop}}$ parallel zur der Antiphasengrenzendichte α^{APB} aus (Abb. 5.13-5.15).

Vor der zusammenfassenden Gleichung (Gl. 4.30) am Ende dieses Kapitels werden einige Mechnismen quatitativ diskutiert und verworfen, die eine Orientierungsabhängigkeit der Linienverschiebungen zur Folge haben können. Es handelt sich um anharmonische Elastizitätsmoduln, die bei einer Symmetriebrechung in den mittleren quadratischen Verzerrungen wirksam werden, und um Stapelfehler, die keine Symmetriebrechung benötigen.

Die Nichtlinearität ist von der gleichen Größenordnung wie die gemessene Orientierungsabhängigkeit der Gitterkonstanten. Setzt man z.B. die

⁴Bei den mittleren *quadratischen* Verzerrungen (Kap. 4.5.2.3) läßt die kubische Symmetrie für den Tensor 4. Stufe $\langle \varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} \rangle$ sehr wohl eine Orientierungsabhängigkeit zu.

elastischen Moduln 3. Ordnung für Fe [90] an⁵, so erhält man für einen einachsigen Verzerrungszustand ($\varepsilon_{11}=1\%$, $\varepsilon_{ij}=0$ sonst) eine Reduktion der Spannung in [100]-Richtung um 0,14 GPa, d.h. um ca. 6%. Für einen einachsigen Spannungszustand ($\sigma_{11}=1$ GPa) erhält man eine Reduktion um 0,06 GPa, d.h. um ebenfalls 6%. Bei höheren Spannungen oder Verzerrungen nimmt diese Reduktion quadratisch zu.

Um jedoch eine Abhängigkeit von der Kristallorientierung zu erreichen, muß die kubische Symmetrie gebrochen werden, z.B. durch eine herstellungbedingte Spannungsvorzugsrichtung senkrecht zur Oberfläche. Die Orientierungsabhängigkeit $\Delta a_{\text{anisotrop}}/a_{\{110\}} = -6 \cdot 10^{-3}$ in Abb. 4.5 würde dann in linearer Näherung durch eine mittlere Kompressionsspannung von ca. 1 GPa senkrecht zur Oberfläche hervorgerufen, die mindestens bis in die Meßtiefe von $4 \mu\text{m}$ reichen und durch Gegenspannungen im Inneren der Probe ausgeglichen werden müßte. Wie schon in Kap. 4.5.2.3 bei Gl. 4.18 diskutiert, ist ein solcher Zustand jedoch nicht zu erwarten. Auch kristallitkondensiertes nanokristallines Fe, das genauso wie die hier betrachteten FeAl-Proben hergestellt wurde, weist keine deutliche Orientierungsabhängigkeit für die Linienpositionen auf.

Bei einer mittleren Spannung von null, aber einer Vorzugsrichtung der mittleren *quadratischen* Spannungen senkrecht zur Oberfläche könnte die Orientierungsabhängigkeit der Gitterparameter durch die Anisotropie der elastischen Konstanten 3. Ordnung verursacht werden. Die hierfür erforderlichen mittleren quadratischen Spannungen von ca. 5 GPa (berechnet für Fe), würden dann aber mittlere quadratische Verzerrungen hervorrufen, die ca. 2 mal größer als die gemessenen sind. Zudem geht die gemessene Orientierungsabhängigkeit (Abb. 4.5) in die entgegengesetzte Richtung als man erwarten würde: Für größere mittlere quadratische Verzerrungen (z.B. in [100] Richtung) erwartet man eine höhere Aufweitung des Netzebenenabstandes. Die Anisotropie der Moduln 3. Ordnung könnte diesen Trend noch weiter verstärken, wie das beispielsweise in kubisch raumzentriertem Nb der Fall ist, oder auch vermindern, beispielsweise in kubisch flächenzentriertem Cu (die Daten sind aus [90] entnommen). Weil ungeordnetes FeAl eine kubisch raum-

⁵Weil die elastischen Moduln 3. Ordnung für Eisen nur unvollständig bekannt sind, wurde zur Abschätzung ein isotropes Verhalten angenommen.

zentrierte Struktur aufweist, ist daher eine Verstärkung des Trends in die falsche Richtung anzunehmen.

Insgesamt scheint die Orientierungsabhängigkeit also nicht zufriedenstellend mit der elastischen Anisotropie oder der Anharmonizität zu erklären zu sein, sondern sie scheint eher mit der Ordnungsdomänengröße (siehe z.B. Abb. 5.15) als mit den mittleren quadratischen Verzerrungen $\langle \varepsilon_{hkl}^2 \rangle$ korreliert zu sein. Deswegen wenden wir uns nachfolgend Stapelfehlern und Antiphasengrenzen zu.

Die Linienverschiebung Δs in Richtung des Streuvektors $\mathbf{s}_{(hkl)}$, die durch Stapelfehler oder Antiphasengrenzen verursacht wird ist für eine Richtung (hkl) (Gl. (5.1.44) aus dem Buch von Krivoglaz [77])

$$\Delta s^F(hkl) = -\frac{1}{2\pi} \sin(2\pi \mathbf{s}_{(hkl)} \mathbf{u}_i) \left(\frac{\mathbf{s}_{(hkl)} \mathbf{m}_i}{|\mathbf{s}_{(hkl)}| |\mathbf{m}_i|} \right) \frac{1}{D_i^F}. \quad (4.26)$$

Die Stapelfehlerebene \mathbf{m}_i , die Verschiebung \mathbf{u}_i und der mittlere Stapelfehlerabstand D_i^F sind dieselben wie in Gl. (4.14). Auch die Mittelung über die $\{hkl\}$ verläuft analog. Die relative Linienverschiebung

$$\frac{\Delta s^F}{s}(\{hkl\}) = -G_{\{hkl\}} \alpha \quad (4.27)$$

wird für große Beträge des Streuvektors s immer kleiner, weil der Sinus in Gl. (4.26) beschränkt ist. Wie für Gleichung (4.16) ist zu beachten, daß die Normierung der Stapelfehlerhäufigkeit α hier auf den Stapel-ebenenabstand bezogen ist, um die gleiche Nomenklatur wie in [73] zu erzielen. Die Umrechnung auf die lineare Stapelfehlerdichte α^F , d.h. den inversen Stapelfehlerabstand $1/D_i^F$, erfolgt wie bei Gl. (4.16) oder Gl. (4.28) beschrieben. Liegt ein Stapelfehler nicht nur auf einer Ebenenschar m_i vor, so kann man näherungsweise α^F noch einmal mit 3 multiplizieren, um alle Raumrichtungen zur berücksichtigen (wie bei den Verbreiterungen).

In kubisch raumzentrierten Strukturen resultiert keine Linienverschiebung durch Stapelfehler mit $\mathbf{u}_i = [\bar{1}, 1, 1]/6$ und $\mathbf{m}_i = (2, 1, 1)$. Jedoch ist zu erwarten, daß sich der (211)-Ebenenabstand bei dem Stapelfehler um ε aufweitet („spacing faults“ [73]). Addiert man diese zusätzliche Ver-

schiebung $\varepsilon[2,1,1]/6$ zu \mathbf{u}_i , dann sind die Linienverschiebungen

$$\frac{\Delta_s^{\text{SF}}(\{hkl\})}{s} = -J'_{\{hkl\}} \varepsilon \alpha \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{a}{\sqrt{6}D_i^{\text{SF}}} \quad (4.28)$$

von der Kristallorientierung $\{hkl\}$, der relativen Aufweitung ε und der Stapelfehlerdichte $1/D_i^{\text{SF}}$ abhängig. Die mit Gl. (4.26) berechneten Koeffizienten $J'_{\{hkl\}}$ sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Für Antiphasengrenzen ist $\sin(2\pi \mathbf{s}_{(hkl)} \mathbf{u}_i) = 0$, so daß nach Gl. (4.26) auch keine Linienverschiebung Δ_s^{APB} erzeugt wird. Eine zusätzliche Verschiebung \mathbf{d} senkrecht zu der Antiphasengrenze, die den Netzebenenabstand an der Antiphasengrenze erhöht, führt zu Verschiebungen

$$\Delta_s^{\text{APB}}(\{hkl\}) = -(-1)^{h+k+l} \frac{d}{3D_i^{\text{APB}} s_{\{hkl\}}} \quad (4.29)$$

der Überstruktureffekte in die eine Richtung und der Fundamentalreflexe in die andere Richtung mit gleicher Stärke. Ein positives d bedeutet eine Abstandsvergrößerung. Gleichung (4.29) wurde aus Gleichung (4.26) mit der linearen Näherung $\sin(2\pi \mathbf{s}_{(hkl)}(\mathbf{u}_i + \mathbf{d})) \approx \sin(2\pi \mathbf{s}_{(hkl)} \mathbf{u}_i) + \cos(2\pi \mathbf{s}_{(hkl)} \mathbf{u}_i) 2\pi \mathbf{s}_{(hkl)} \mathbf{d}$ und der kubischen Symmetrie nach Mittelung über die Reflexpositionen $\langle (\mathbf{d} \mathbf{s}_{(hkl)}) (\mathbf{s}_{(hkl)} \mathbf{m}_i) \rangle_{\{hkl\}} = \mathbf{d} \langle \mathbf{s}_{(hkl)} \otimes \mathbf{s}_{(hkl)} \rangle_{\{hkl\}} \mathbf{m}_i = (\mathbf{d} \mathbf{m}_i) |\mathbf{s}_{\{hkl\}}|^2 / 3$ sowie $\mathbf{u}_i = [1,1,1]/2$ und $\mathbf{d} \parallel \mathbf{m}_i$ abgeleitet. Der Faktor 3 im Nenner in Gleichung (4.29) verschwindet, wenn Antiphasengrenzen in allen Richtungen berücksichtigt werden und D_i^{APB} den mittleren Domänendurchmesser der im Mittel sphärisch angenommenen Domänen angibt. Die in Gl. 4.29 beschriebene Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung paßt aber nicht mit dem gemessenen Verhalten (Abb. 4.5) der Fundamentalreflexe ($\{110\}$, $\{200\}$, $\{211\}$ etc.) zusammen. Die Verschiebung \mathbf{u}_i an der Antiphasengrenze selbst kann daher nicht die Ursache für die ausgeprägte Anisotropie der Linienpositionen sein, sondern kann nur die Abweichung der Überstruktureffekte ($\{100\}$, $\{111\}$ etc.) erklären. Daran ändert auch eine Verkürzung des Verschiebungsvektors von $\mathbf{u}_i = [111]/2$ auf $\mathbf{u}_i = [334]/8$, wie sie aus elektronentheoretischen Rechnungen abgeleitet wird [79], nichts.

Die Linienpositionen

$$s_{\{hkl\}} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a_{\{110\}}} + \Delta s^{\text{Justage}}(z) + \Delta a_{\text{anisotrop}} \left(\frac{1}{E_{hkl}} - \frac{1}{E_{110}} \right) / \left(\frac{1}{E_{200}} - \frac{1}{E_{110}} \right) \quad (4.30)$$

ließen sich gut durch einen Gitterparameter $a_{\{110\}}$ für die $\{110\}$ -Netzebenenschar, die Probenlage z (Gl. 4.25) und eine phänomenologische Orientierungsabhängigkeit $\Delta a_{\text{anisotrop}}$, die als Differenz zwischen den in $\{200\}$ - und $\{110\}$ -Richtung gemessenen Gitterparametern definiert wurde (siehe Abb. 4.5), anpassen. Die Orientierungsabhängigkeit, die beim uniaxialen Pressen des Pulvers entsteht, wurde analog zur Linienverbreiterung (Gl. 4.18) unter Annahme einer uniaxialen mittleren Spannung in Richtung des Streuvektors aus der Anisotropie des Elastizitätsmoduls E_{hkl} berechnet. Um herauszufinden, ob sich tatsächlich um eine große oberflächennahe Spannung handelt, die einige μm tief reichen müßte, könnte man die Röntgenbeugung mit einer kleinen Wellenlänge messen, um die gesamte Probe zu durchleuchten.

4.5.4 Zusammenfassung der relevanten Parameter

Tabelle 4.2 gibt eine Übersicht über den reduzierten Parametersatz für nanokristalline B2-Strukturen, der mittels Voigt-Profilformen an die gemessenen Spektren angepaßt wurde. In einigen Fällen, z.B. wenn die Meßzeit zu kurz war, ließen sich manche Parameter, insbesondere die Profilformparameter η^ε und η^D , nicht zuverlässig ermitteln. Diese Parameter sind in den Abbildungen 5.13ff an den großen statistischen Unsicherheiten zu erkennen.

Die statistischen Unsicherheiten und Korrelationen wurden aus einer Paraboloid-Näherung um das χ^2 Minimum herum gewonnen. Simulationen

Tabelle 4.2: Der angegebene Satz von Anpassungsparametern reicht aus, um die gemessenen Röntgenbeugungsspektren von nanokristallinen B2-Verbindungen zu beschreiben (siehe Kap. 4.5).

Parameter	Beschreibung	Kap. (Gl.)
Linien-Verbreiterungen		
$\langle D \rangle_V$	Volumengewichtete Kristallitgröße	4.5.2.1 (4.11)
η^D	Gauß-Anteil der Kristallitgrößenverbreit.	4.5.2.1 (A.1)
$\langle \varepsilon_{\{110\}}^2 \rangle^{1/2}$	Mittlere quadratische Verzerrung ($\{110\}$)	4.5.2.3 (4.17)
$\eta_{\text{anisotrop}}^\varepsilon$	Anisotropiegrad der Verzerrungen	4.5.2.3 (4.23)
η^ε	Gauß-Anteil der Verzerrungsverbreiterung	4.5.2.3 ($\hat{=}$ A.1)
α^{APB}	Antiphasengrenzendichte	4.5.2.2 (4.13)
Linien-Positionen		
$a_{\{110\}}$	Gitterparameter ($\{110\}$)	4.5.3 (4.24)
$\Delta a_{\text{anisotrop}}$	Anisotrope Gitteraufweitung	4.5.3 (4.30)
z	Probenfehljustage	4.5.3 (4.25)
Linien-Intensitäten		
S_1	B2-Fernordnungsgrad	4.5.1 (4.8)
$\langle u^2 \rangle$	Mittlere quadratische Auslenkung	4.5.1 (4.6)
K	Vorfaktor	4.5.1 (4.3)
Untergrund: Polynom + breite Voigt-Funktionen		
c_i	Koeffizienten des Polynoms	
$s_i, I_i,$ $b_{G,i}, b_{L,i}$	Voigt-Parameter der diffusen Streuung	

nen mit Spektren, die mit einer Poisson-Verteilung verrauscht wurden, zeigten für nanokristallines Pd gute Übereinstimmung mit dieser Näherung [50]. Die komplette Kovarianzmatrix für eine nanokristalline FeAl-Probe ist graphisch in Abb. 4.6 dargestellt. Deutlich zu erkennen sind beispielsweise die starken Korrelationen zwischen Fehljustage z und Gitterparameter $a_{\{110\}}$ oder zwischen Antiphasengrenzendichte α^{APB} und Fernordnungsgrad S_1 . Starke Korrelationen verschlechtern die statistische Genauigkeit der Anpassungsparameter, weil die Änderung zweier korrelierter Anpassungsparameter ähnliche Änderungen des berechne-

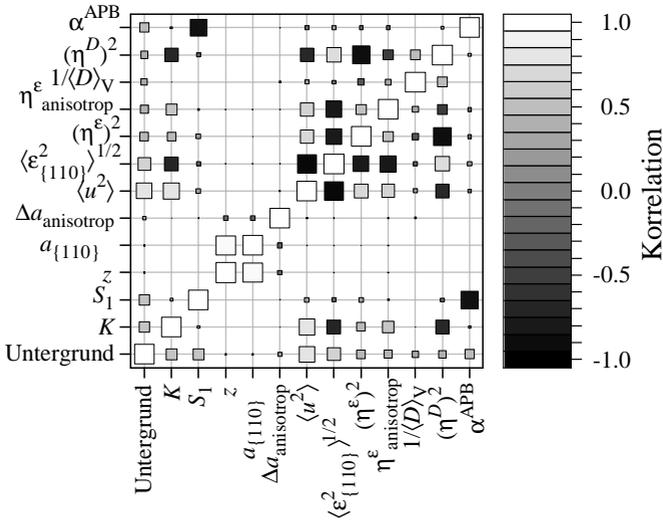


Abbildung 4.6: Korrelationen der Parameter des reduzierten Parametersatzes aus der Kovarianzmatrix. Eine Korrelation von k bedeutet, daß sich bei einer Änderung eines festgehaltenen Parameters um seine Unsicherheit der andere Parameter um k mal dessen Unsicherheit ändert, d.h. die Werte der Kovarianzmatrix wurden auf die Wurzeln der Diagonalelemente normiert. Die Helligkeit codiert die Korrelationen k und die Kantenlänge der Quadrate deren Betrag $|k|$. Die Parameter des Untergrundes sind hier so zusammengefaßt, daß jeweils der am stärksten korrelierte Parameter aufgetragen ist.

ten Spektrums ergeben. Im Falle der Gitterkonstanten sind die Linienpositionen aber statistisch so genau zu bestimmen, daß die Trennung der beiden Anpassungsparameter immer noch mit kleinen Unsicherheiten erfolgen kann (ca. 10^{-4}). Bräuchte man die Fehljustage nicht zu berücksichtigen, so wäre die statistische Unsicherheit für den Gitterparameter sogar noch mehr als eine Größenordnung geringer. Für den Fernordnungsgrad ist die Lage leider nicht so günstig, weil die Überstruktureflexe schwach sind. Die statistische Genauigkeit des Fernordnungsgrades wird nach Abb. 4.6 hauptsächlich durch Unsicherheiten in der Domänenengröße (α^{APB}) und in der Form und Stärke des Untergrundes vermindert. Das Detektionslimit für die kleinste Domänenengröße $1/\alpha^{\text{APB}}$ lag bei den hier durchgeführten Messungen bei 1–2 nm.

Ordnungseinstellung und Kristallitwachstum durch Anlassen

5.1 Anlaßbehandlung

Die Proben wurden in einem Ultrahochvakuum-Ofen mit Transferschleuse bei einem Restgasdruck von ca. 10^{-6} Pa auf Aluminium-, Edelstahl- oder Molybdän-Haltern für ungefähr 1 h isochron angelassen. Durch Ausgasen der Proben (Kap. 5.3) stieg der Druck bei manchen Proben bis auf 10^{-4} Pa an. Die Temperatureichung des Ofens war genauer als 2 K, wie mit Indium in einem Erstarrungsversuch überprüft wurde. Der Transport der Proben erfolgte bis zur Transferschleuse in Luft. Nach den in den nachfolgenden Kapiteln beschriebenen Messungen wurden die Proben bei der nächst höheren Temperatur angelassen und wiederum gemessen.

5.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die ortsaufgelösten Abbildungen und die Beugungsbilder wurden in einem Transmissionselektronenmikroskop der Fa. Phillips bei 200 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen.

5.2.1 Probenpräparation

Die wie hergestellten Proben ließen sich elektrolytisch in einem Gerät Tenupol-3 der Fa. Struers bei 35 V/0,7 A und einem Elektrolytdurchfluß auf Stufe 5 gut dünnen. Die bei >800 K angelassenen Proben bildeten jedoch sowohl in konz. HNO_3 als auch in HClO_4 (jeweils mit 70 % Methanol) an der Oberfläche eine amorphe Schicht (vermutlich Oxid), die unterätzt wurde. Die Schicht bildet sich vermutlich beim Dünnen, denn auch mechanisch angeschliffene Proben zeigten dieses Verhalten. Nur bei sehr hohen Spannungen (60–90 V) konnte das Unterätzen teilweise verhindert werden.

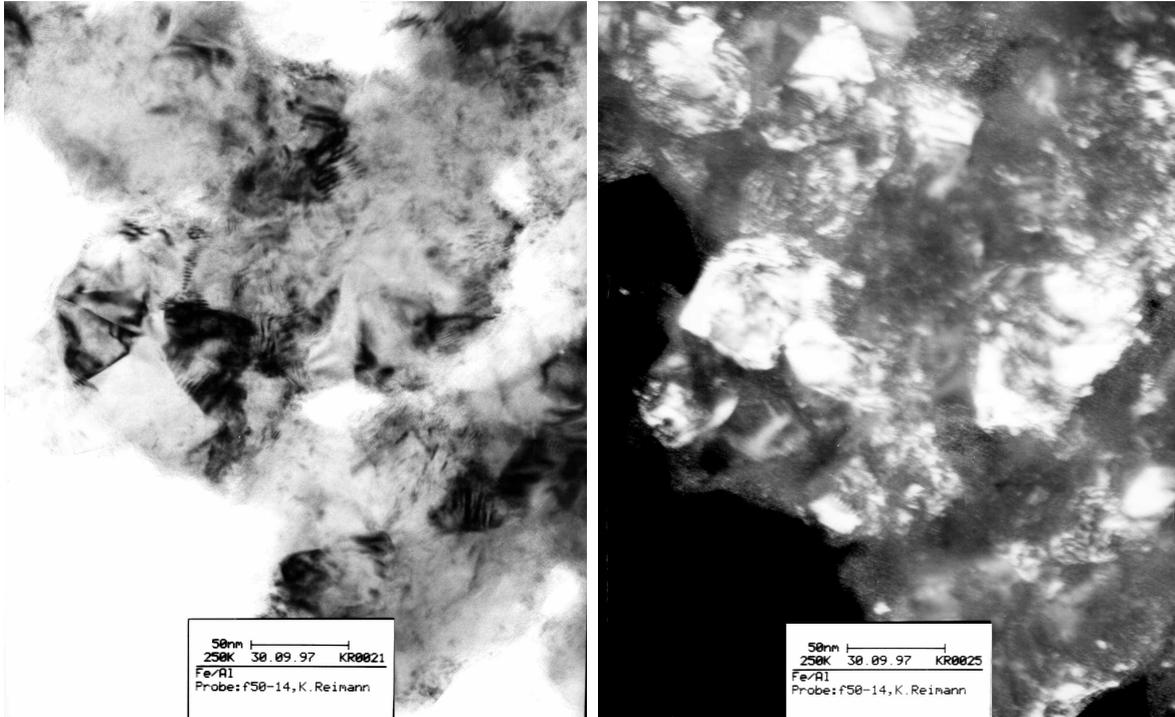


Abbildung 5.1: Hellfeld- (links) und Dunkelfeld-Aufnahme (rechts) im Transmissionselektronenmikroskop einer nicht angelassenen nanokristallinen $\text{Fe}_{46}\text{Al}_{54}$ -Probe (f50-14).

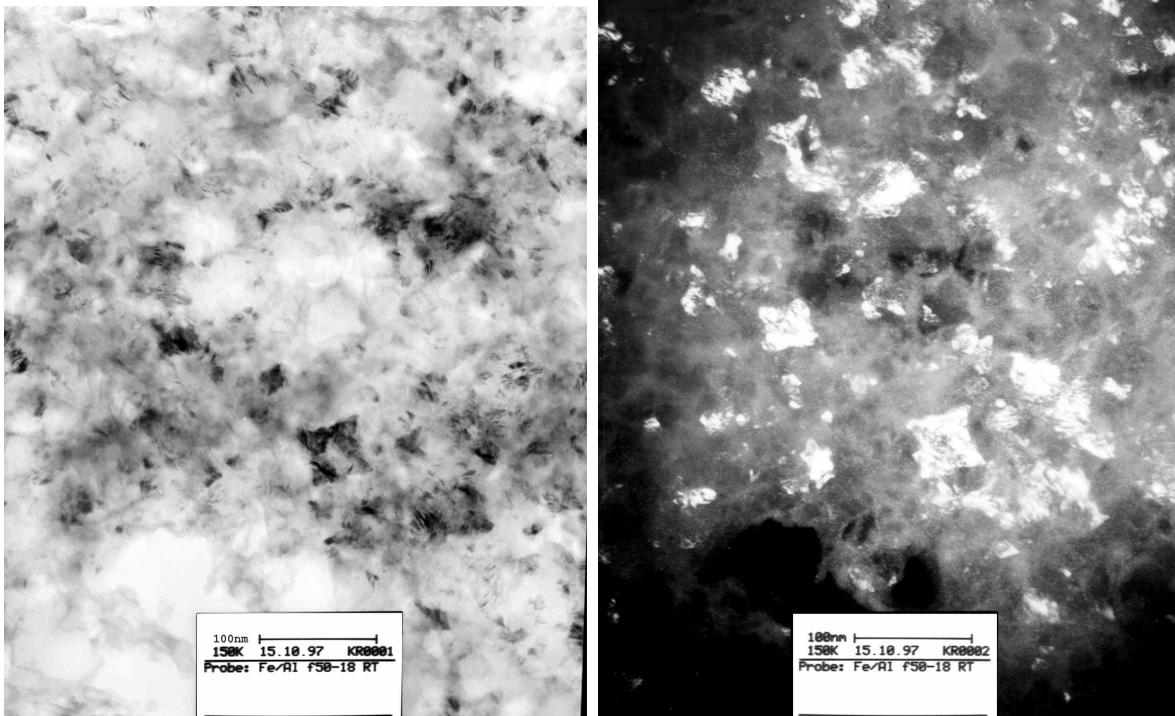


Abbildung 5.2: Hellfeld- (links) und Dunkelfeld-Aufnahme (rechts) einer im Vergleich zu Abb. 5.1 stärker entordneten, nicht angelassenen nanokristallinen $\text{Fe}_{46}\text{Al}_{54}$ -Probe (f50-18).

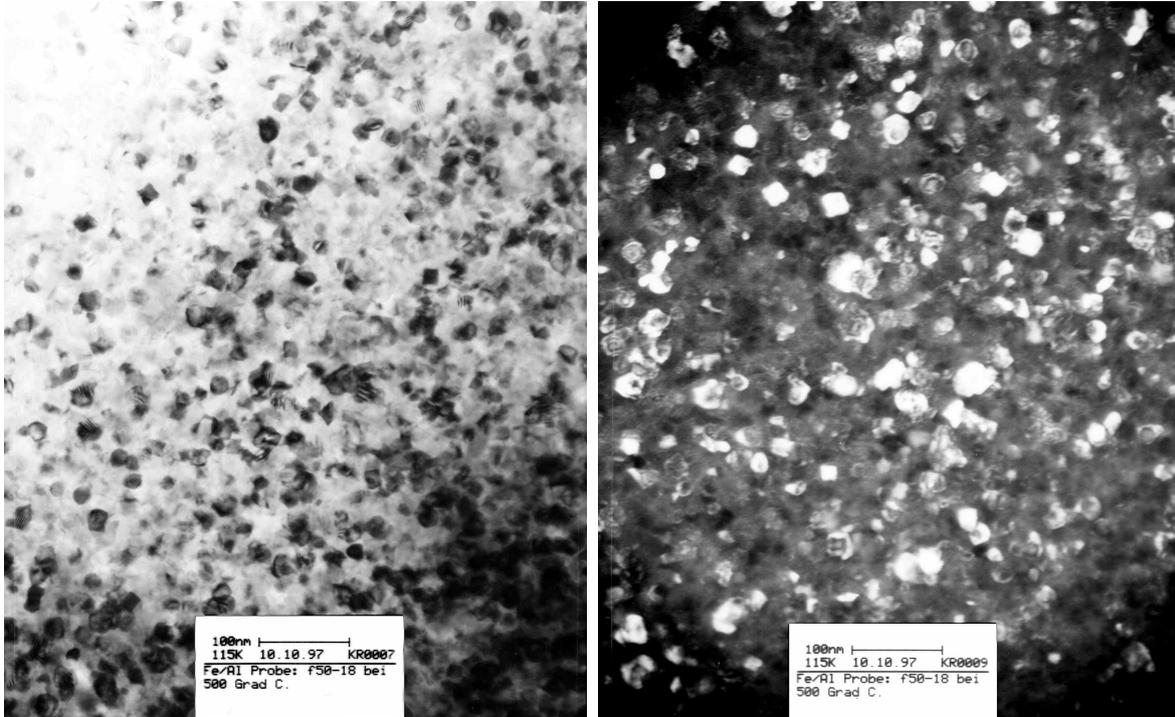


Abbildung 5.3: Hellfeld- (links) und Dunkelfeld-Aufnahme (rechts) einer bei 800K angelassenen nanokristallinen $\text{Fe}_{46}\text{Al}_{54}$ -Probe (f50-18).

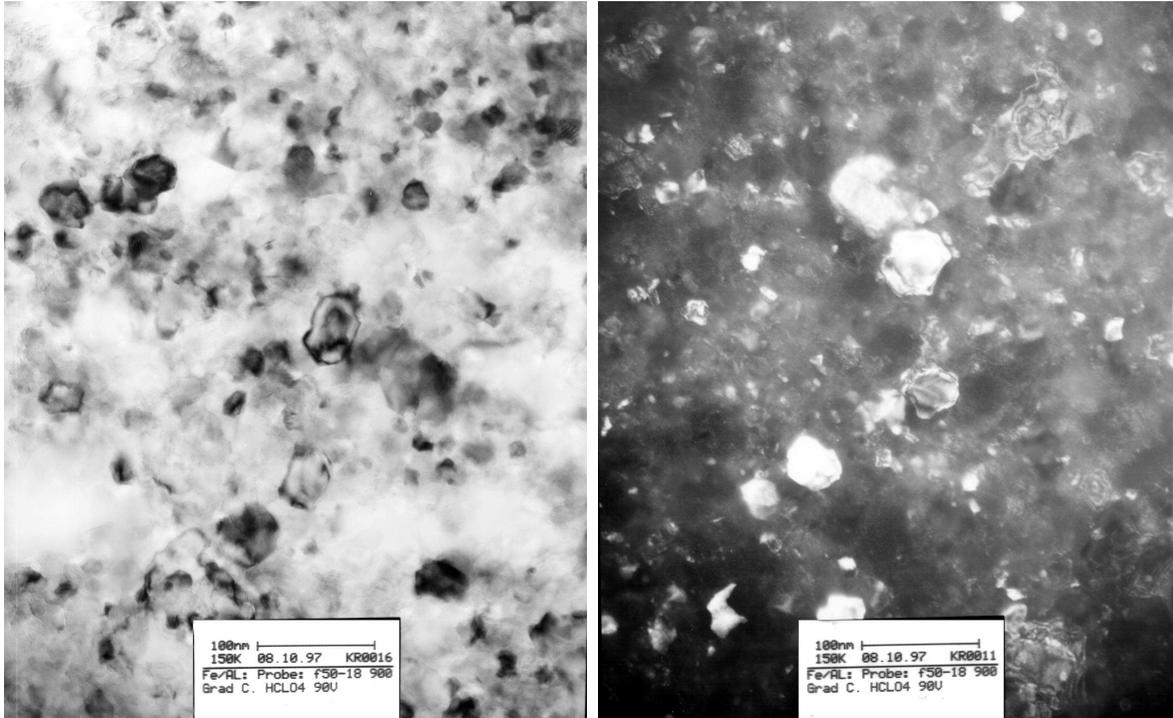


Abbildung 5.4: Hellfeld- (links) und Dunkelfeld-Aufnahme (rechts) einer bei 1153K angelassenen nanokristallinen $\text{Fe}_{46}\text{Al}_{54}$ -Probe (f50-18).

5.2.2 Elektronenmikroskopische Abbildung und Kristallitgrößenverteilung

Im Herstellungszustand (Abb. 5.1, 5.2) weisen nur einige größere Kristallite scharfe Ränder auf, ab und zu mit einem kubischen Habitus. Die Ausbildung eines Habitus für große Kristallite wurde schon bei der Herstellung durch Verdampfen von Granqvist [47] beobachtet, während kleine Kristallite eher kugelförmig sind. Edelstein [91] führt die Bildung von 17,5 nm großen Molybdän-Würfeln beim Kathodenzerstäuben auf den selbstorganisierten Zusammenbau von 27 jeweils 5.8 nm großen Würfeln zurück.

Die unscharfe Abbildung könnte von den sehr starken mittleren quadratischen Verzerrungen oder von Fluktuationen im Ordnungsgrad oder in der Magnetisierung der im Herstellungszustand magnetischen Proben hervorgerufen werden. Nach Anlassen bei 800 K (Abb. 5.3) sind die o.g. Störfaktoren nicht mehr vorhanden, und man kann die Kristallitgrößenverteilung auszählen (Abb. 5.5). Es ist davon auszugehen, daß die Kristallite in Herstellungszustand kleiner oder gleich groß sind als nach Anlassen bei 800 K. Die Unterschiede in der Breite der Verteilungen zwischen Hell- und Dunkelfeld dürften innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Mögliche Fehlerquellen werden von W. Straub diskutiert [92].

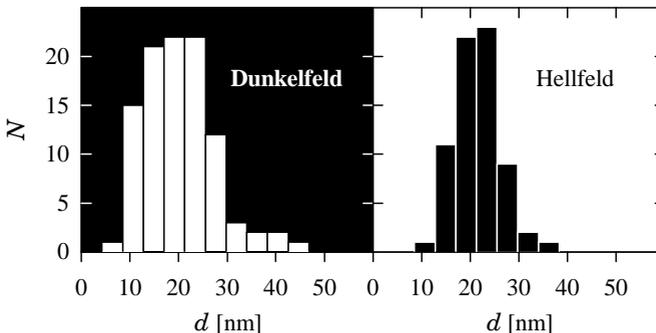


Abbildung 5.5: Die Histogramme der Kristallitdurchmesserverteilung für eine nanokristalline $\text{Fe}_{54}\text{Al}_{54}$ Probe (f50-18) nach Anlassen bei 800 K wurden aus Abb. 5.3 bestimmt.

Nach dem Anlassen bei 1153 K (Abb. 5.4) sind einige Kristallite deutlich gewachsen, während viele noch klein sind. Die Korngrenzen sind vermutlich durch Oxide verankert [93, 94], denn reines n- $\text{Fe}_{46}\text{Al}_{54}$ zeigt Kristallitwachstum schon ab 750 K (Kap. 5.7.3).

5.2.3 Elektronenbeugungsbilder

Wie bei den Bildern 5.6a) und b) zu erkennen ist, läßt sich der Ordnungsgrad durch den Herstellungsprozeß variieren. Die in Abb. 5.6b) gezeigte Probe weist fast keine Überstrukturreflexe ($\{100\}$, $\{111\}$, ...) auf, weil sie durch einen höheren Kompaktionsdruck stärker verformt wurde (Kap. 6.3). Neben dem $\{100\}$ -Überstrukturreflex sind in Abb. 5.6a) noch weitere schwache Ringe innerhalb des $\{110\}$ -Ringens zu sehen. Hierbei han-

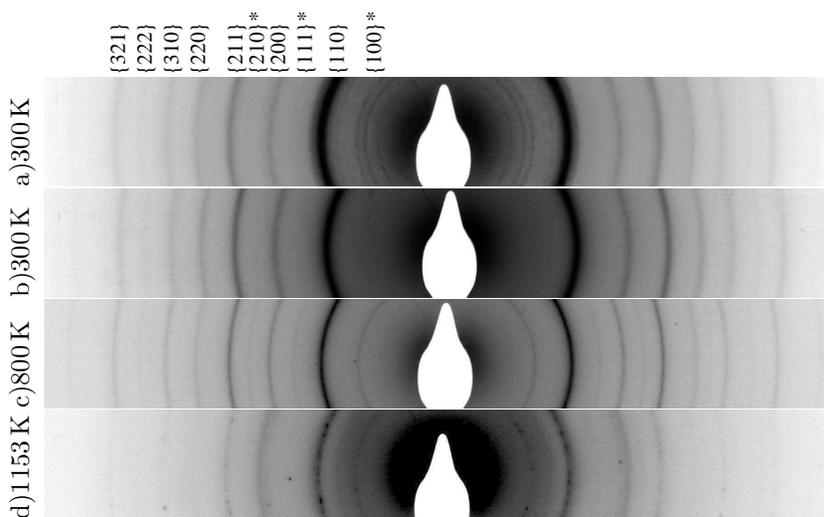


Abbildung 5.6: Beugungsbilder nanokristalliner $\text{Fe}_{46}\text{Al}_{54}$ -Proben nach der Herstellung mit geringer (a) und stärkerer (b) plastischer Verformung sowie nach Anlassen (c,d). Die Proben sind dieselben wie in Abb. 5.1ff. Die ersten 3 Überstrukturreflexe der B2-Struktur sind mit einem „*“ gekennzeichnet.

delt es sich vermutlich um eine metastabile Fe_2Al_5 -Gitterstruktur (Kap. 5.7.4), die bei der Entordnung zerstört wird.

Die erfolgte Ordnungseinstellung der B2-Struktur nach Anlassen bei 800 K ist an den Überstrukturreflexen in Abb. 5.6c) deutlich zu erkennen. In Abb. 5.6d), d.h. nach Anlassen bei 1153 K, sind neben den Ringen, die von vielen kleinen Kristalliten erzeugt werden, vereinzelte Bildpunkte zu sehen, die von großen Kristalliten nach inhomogenem Kristallitwachstum stammen (siehe Abb. 5.4). Die Breite der Ringe nimmt wie die der Röntgenreflexe mit der Anlaßtemperatur ab (Kap. 5.7).

Die diffuse Streuung, die sich besonders bei kleinen Streuwinkeln zwischen den Reflexen als Schwärzung bemerkbar macht, nimmt bei 800 K deutlich ab. Dies ist in Einklang mit der Röntgenbeugung (Abb. 5.19) und wird auf den Abbau von Defekten oder die Änderung der Nahordnung zurückzuführen sein. Die Zunahme der diffusen Streuung bei 1153 K liegt an der amorphen Schicht, die sich bei der Probenpräparation gebildet hat.

5.3 Massenänderung

Allen verschieden hergestellten Proben ist gemeinsam, daß das Gewicht nach Anlassen zunächst mit zunehmender Anlaßtemperatur abnimmt und dann wieder zunimmt (Abb. 5.7). Die Massenzunahme kann nur durch Aufnahme von Verunreinigungen erfolgen.

Der Gewichtsunterschied direkt nach Anlassen und Belüften (ca. 20 min) und langer Lagerung an Luft deutet auf ein teilweise langsames Anlagern von Luftmolekülen hin. Diese lassen sich aber durch Erhitzen auch wieder entfernen. Zusätzlich könnte sich die Oberfläche der Proben beim Anlassen z.B. durch Ordnen, Segregation oder veränderten Sauerstoffanteil umstrukturieren, so daß weniger Moleküle adsorbiert werden können und das Gewicht nach Anlassen geringer bleibt. Nicht an Luft gehandhabte Proben gasen geringe Mengen H_2 und H_2O ab 350 K sowie CO_2 und Kohlenwasserstoffverbindungen bei 380 K und 550 K aus [95].

Ab ca. 600 K nimmt das Gewicht bei FeAl zu. Dieses Verhalten deckt sich mit den Ergebnissen der magnetischen Messungen (Kap. 5.6), wo

der Effekt — bei deutlich höheren Verunreinigungsgasdrücken während des Anlassens — eindeutig auf Oxidbildung zurückzuführen ist. Wahrscheinlich können Verunreinigungen ab 600 K in die Kristallite eindringen, so daß an der Oberfläche Platz für neue Anlagerungen nach Belüften oder während des Anlassens entsteht. Auch der Gitterparameter nimmt bei der Probe f60-11 oberhalb von ≈ 700 K leicht zu (Abb. 5.14), was mit dieser These verträglich ist.

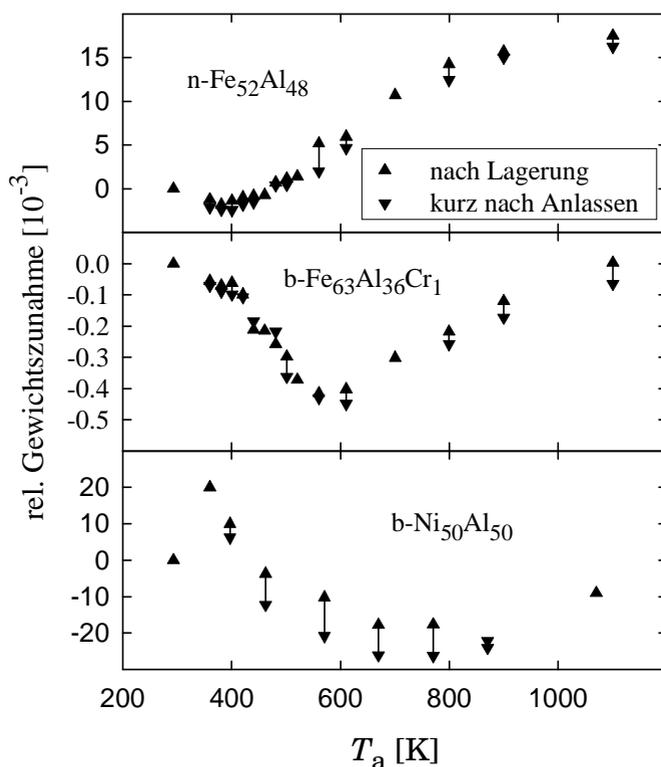


Abbildung 5.7: Gewichtsänderung beim Anlassen. Das Gewicht der Proben ist nach tagelanger Lagerung an Luft bei Raumtemperatur (▲) etwas höher als kurz (max. 20 min) nach dem Anlassen im Vakuum (▼).

Kugelgemahlenes NiAl mit ca. $1\ \mu\text{m}$ Teilchengröße gast beim Anlassen stark aus und das Gewicht nimmt erst bei hohen Temperaturen zu. Beim Mahlen wurde ein organisches Lösungsmit zugesetzt, dessen Reste bei niedrigen Temperaturen abgedampft werden könnten. Die geringe Massenzunahme bei hohen Temperaturen könnte an der geringen Sauerstofflöslichkeit in NiAl liegen [96].

Die unterschiedlichen Skalen (1,6 % Änderung bei f60-11, 0,04 % bei kugelgemahlenem FeAl und 4 % bei kugelgemahlenem NiAl) können durch die verschiedenen spezifischen Oberflächen (siehe auch Kap. 3.6) erklärt werden. Kugelgemahlenes FeAl hat mit den $20\ \mu\text{m}$ großen, dichten Teilchen eine deutlich geringere spezifische Oberfläche als poröses kompaktes durch Kristallitkondensation hergestelltes FeAl-Pulver.

5.4 Volumen- und Dichteänderung

Im Rahmen der Meßgenauigkeit (5–8 %, Meßmethoden wie im Kap. 3.3) konnte nach Anlassen bis 1153 K keine Volumen- oder Dichteänderung festgestellt werden. Erst bei noch höheren Temperaturen (1350 K) sintern die Proben zusammen [95]. Die Stabilität der Kristallitgröße, die auch durch Röntgenbeugung (Kap. 5.7.2) und Transmissionselektronenmikroskopie (Kap. 5.2.2) belegt ist, bestätigt dieses Sinterverhalten. Beim schnellen Oxidieren, d.h. bei zu schneller Belüftung, schrumpfen die Proben durch Erhitzen und Sintern.

5.5 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX)

Bei dieser analytischen Methode werden die in der Probe enthaltenen Atome durch Elektronenbeschuß (ca. 20 keV) im Rasterelektronenmikroskop zur Aussendung von charakteristischer Röntgenstrahlung ange-regt (Abb. 5.8).

Die Intensität der Al-Emissionslinie nimmt nach Anlassen zu, die der Fe-Linien ab. Scheinbar nimmt also der Eisengehalt ab. Dies ist jedoch

äußerst unwahrscheinlich, weil weder das Gewicht der Probe entsprechend abnimmt (Kap. 5.3) noch der Fe-Dampfdruck bei Al-reichem FeAl nennenswert wäre. Die Zunahme des Sauerstoffanteils ist dagegen plausibel (siehe auch Kap. 5.3). Eine Erklärung könnte daher aus der Zunahme des Sauerstoffgehaltes folgen. Andeutungsweise kann man eine Kohlenstofflinie bei der bei 1153 K angelassenen Probe erkennen.

Eine quantitative Analyse ließ sich trotz Messungen an grobkristallinen Vergleichsproben nicht zuverlässig durchführen. Vermutlich paßte die alte Analyse-Software nicht zum neuen, fensterlosen Detektor. Zur Erklärung der veränderten Intensitäten muß wohl der Sauerstoff erhalten. Oberflächensegregation und Probeninhomogenitäten sind unwahrscheinlicher, wie in den beiden folgenden Absätzen dargelegt wird.

Die Eindringtiefe der anregenden Elektronen sollte groß genug sein, so daß nicht nur die Oberfläche der Kristallite, wo z.B. eine Al-Segregation stattfinden könnte, gemessen wird. Die makroskopische Oberflächenrauigkeit der Proben erhöht sich jedoch etwas, insbesondere nach Anlassen bei 1153 K.

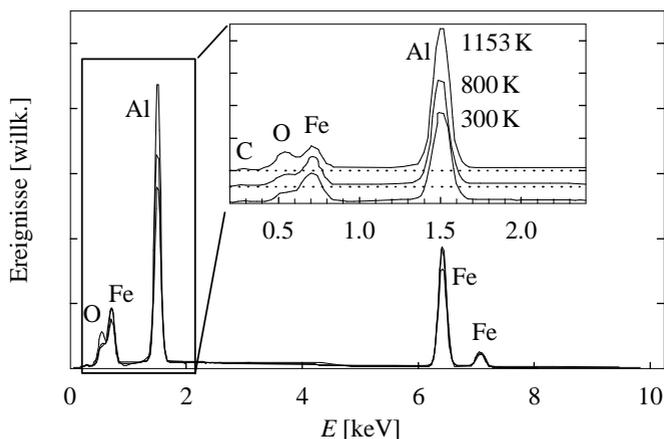


Abbildung 5.8: EDX-Spektren der Probe f50-18 nach einstündigem Anlassen bei den angegebenen Temperaturen.

5.6 Magnetische Suszeptibilität

Geordnetes B2-FeAl ist paramagnetisch. Die Fe-Atome werden von den Al-Atomen „abgeschirmt“, so daß die magnetischen Momente der Fe-Atome nicht koppeln können. Ein einfaches, recht erfolgreiches Modell, beschreibt die Abhängigkeit des effektiven magnetischen Momentes eines Fe-Atomies in Abhängigkeit von der Anzahl an Fe-Atomen auf den nächsten Nachbarplätzen [97]. Demzufolge nimmt das magnetische Moment der Fe-Atome ab vier Fe-Nachbarn den Wert für Fe-Atome in reinem Fe an, für weniger Nachbarn ist es vernachlässigbar. Fe-Antistrukturatome führen daher durch die Bildung von „Fe-Clustern“ zu einem verstärktem Paramagnetismus, den man ausnutzt, um die Bildung und das Ausheilen von Fe-Antistrukturatomen zu messen [98, 99]¹. Bei hohen Antistrukturatomkonzentrationen, d.h. bei geringem Ordnungsgrad, werden die Proben sogar ferromagnetisch [97, 100, 101].

Das magnetische Verhalten der Proben ist also mit dem Ordnungsgrad gekoppelt und sollte sich daher gut eignen, um die Kinetik der Ordnungseinstellung zu verfolgen. Der genaue Zusammenhang zwischen Ordnungsgrad und magnetischen Eigenschaften kann durchaus komplizierter sein, als es in dem einfachen Cluster-Modell benachbarter Fe-Atome dargestellt wird. Die zusätzliche Änderung des Gitterparameters mit dem Ordnungsgrad kann ebenso eine Änderung des magnetischen Moments pro Atom zur Folge haben [102, 103]. Der qualitative Meßeffect wird aber erhalten bleiben, d.h. entordnete Proben sind stärker magnetisch als geordnete.

5.6.1 Meßverfahren

Das Meßverfahren beruht auf der Kraft, die magnetisierte bzw. magnetisierbare Teilchen in einem Magnetfeldgradienten erfahren. Die Anlage ist in [104] beschrieben. Als Meßgröße erhält man eine „effektive“ magnetische Suszeptibilität $\chi_{\text{eff}} = \frac{1}{2}(M/H + \chi)$, die über die differentielle

¹Für das Ausheilen von Antistrukturatomen ergaben sich effektive Aktivierungsenthalpien von 1.2 eV für Abschrecktemperaturen $T_{\text{quench}} > 1130$ K bzw. 2 eV für $T_{\text{quench}} < 1130$ K), was auf verschiedene Defektypen ober- bzw. unterhalb 1130 K hindeutet.

Suszeptibilität χ und die Magnetisierung M mittelt. Bei paramagnetischen Substanzen ist $\chi = M/H$, und man mißt daher die Suszeptibilität. Bei ferromagnetischen Substanzen befindet sich die Probe meist wegen des großen angelegten Magnetfeldes H (entspricht einer magn. Induktion von $B = 1,7\text{ T}$) in der Sättigung ($\chi \approx 0$), so daß im wesentlichen die Magnetisierung $M/2$ gemessen wird. Auch für nanokristallines FeAl sollte dieses Magnetfeld zur Sättigung ausreichen [103].

5.6.2 Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität

Wie erwartet nimmt die effektive Suszeptibilität χ_{eff} mit zunehmender Meßtemperatur bis 500 K ab (Abb. 5.9). Dieser Vorgang ist zum Teil irreversibel (Abb. 5.10), denn nach Abkühlen auf die Ausgangstemperatur 300 K ist die Suszeptibilität $\chi_{\text{eff}}(300\text{ K})$ verringert, weil Antistruktura-tome ausgeheilt sind. Ab 500 K nimmt jedoch χ_{eff} wieder deutlich zu. Kühlt man von 700 K auf 300 K ab, so liegt $\chi_{\text{eff}}(300\text{ K})$ sogar noch ober-

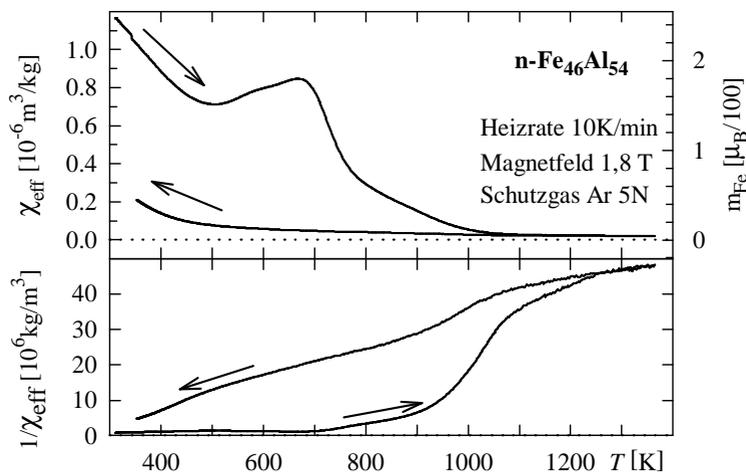


Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit der effektiven Suszeptibilität χ_{eff} und ihres Reziprokwertes $1/\chi_{\text{eff}}$. m_{Fe} gibt das magnetische Moment pro Eisen-Atom in hundertstel Bohrschen Magnetonen (μ_{B}) an, falls die Probe sich in der Sättigung befindet.

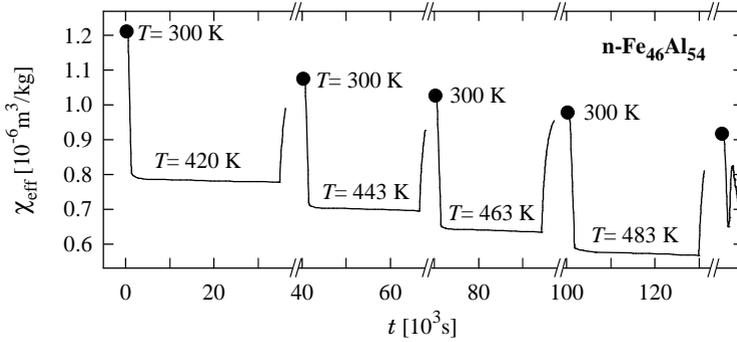


Abbildung 5.10: Isothermen der effektiven Suszeptibilität χ_{eff} . Die Probe wurde von Raumtemperatur (●) schnell auf die Temperatur T aufgeheizt. Nach Beendigung der isothermen Messung, während der die Temperatur T konstant gehalten wird, wird die Probe wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Raumtemperaturwerte ergeben eine Anlaßreihe und sind in Abb. 5.12 eingetragen.

halb des Ausgangswertes von $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$. Aus Röntgenbeugungsspektren konnte nach dieser Temperaturbehandlung eindeutig ein großer Anteil von Oxiden oder Karbiden (Fe_2O_3 , FeAl_2O_3 , $\text{AlFe}_3\text{C}_{0,5}$, evtl. breite Hügel von $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) ermittelt werden. Dies bedeutet, daß das Gasreinigungssystem nicht ausreichend war, um die weitere Oxidation zu verhindern und im Meßbereich oberhalb 550 K Oxide dominieren. Es bedeutet aber auch, daß Verunreinigungen bis ca. 550 K nicht in die Kristallite eindringen — eine Feststellung, die auch dadurch gestützt wird, daß die Masse konstant (Kap. 5.3) bleibt, daß in der Röntgenbeugung (Kap. 5.7) nur B2-Reflexe beobachtet wurden und daß der Gitterparameter von geordnetem nanokristallinem FeAl dem vom grobkristallinen entspricht. Die Ordnungseinstellung findet größtenteils unterhalb von 550 K statt (Kap. 5.7.1, 6.4.1) und wird daher nicht von Verunreinigungen beeinflusst.

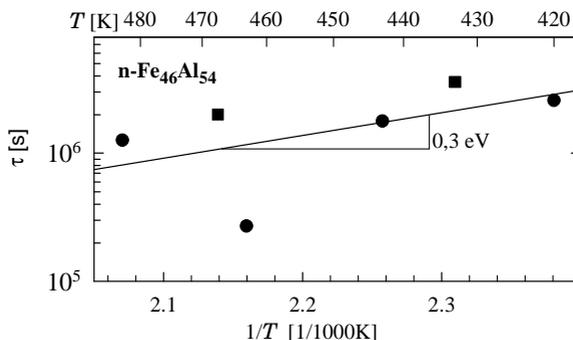


Abbildung 5.11: Arrheniusauftragung der Relaxationszeit τ , die aus der isothermen Abnahme der effektiven Suszeptibilität $\chi_{\text{eff}}(T)$ bei der Temperatur T gewonnen wurde. Die Symbole sind wie in Abb. 5.12 gewählt.

5.6.3 Isothermen und Anlaßverhalten

Um die Kinetik der Ordnungseinstellung näher zu untersuchen, wurden Isothermen bei verschiedenen Temperaturen T gemessen (Abb. 5.10), d.h. die zeitliche Änderung der Suszeptibilität $\chi_{\text{eff}}(T, t)$ wurde bei konstanter Temperatur T gemessen. Die Raumtemperaturmesswerte entsprechen dann dem Probenzustand nach Anlassen bei der Temperatur T , so daß keine getrennten Anlaßmessungen mehr durchgeführt werden müssen. Die Zeitkonstanten $\tau(T)$ der Isothermen wurden unter Annahme einer exponentiellen Einstellung des metastabilen Gleichgewichtswertes bestimmt. Sie liegen bei $\tau \approx 10^6 \text{ s}$ und zeigen – bei großer Streuung – nur eine geringe Temperaturabhängigkeit (Abb. 5.11). Auch die Amplitude der Relaxation ändert sich nur wenig mit der Temperatur T (Abb. 5.10), d.h. die Suszeptibilität $\chi_{\text{eff}}(T, t)$ nimmt während der isothermen Messung kaum ab. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur ist die Suszeptibilität jedoch deutlich geringer als vor dem Aufheizen, d.h. der Probenzustand hat sich durchaus geändert. Setzt man ein Curie-Weiß-Gesetz für die Suszeptibilität an, so heißt das, daß weniger die Curie-Konstante als vielmehr die Curie-Temperatur ($< 300 \text{ K}$) abnimmt. Eine Abnahme der Curie-Konstante würde die Suszeptibilität bei allen Temperaturen gleich absenken. Eine Abnahme der Curie-Temperatur wirkt

sich hingegen am stärksten auf die Werte nahe der Curie-Temperatur aus, die vermutlich nahe der Raumtemperatur liegt.

Das Anlaßverhalten (Abb. 5.12) spiegelt schön die Einstellung des Fernordnungsgrades (Kap. 5.7.1, 6.4.1) wider. Der vollständig geordnete Zustand, der eine wesentlich kleinere Suszeptibilität aufweisen sollte ($\chi_{\text{eff}} < 5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ [98]), kann hier vermutlich wegen der Oxidation nicht erreicht werden.

Für kugelmehles Fe₆₀Al₄₀, bei dem die Oxidation eine deutlich geringere Rolle spielt, ließ sich auch tatsächlich eine deutliche Stufe bei ca. 400 K nachweisen [103]. Dort ist auch die Sättigungsmagnetisierung (die Einmündung in die Sättigung beginnt bei $\approx 0,2 \text{ T}$ [103]) mit $\approx 1 \mu_{\text{B}}$ pro Fe-Atom 50 mal größer als für das hier gemessene Fe₄₆Al₅₄. Teilweise könnte das am Entmagnetisierungsfaktor, teilweise an einer stärkeren Entordnung, die durch den höheren Fe-Gehalt gefördert wird, liegen.

Der Einfluß von Antiphasengrenzen, wie sie nach Verformen von FeAl beobachtet wurden [105], von Korngrenzen oder von Versetzungen sollte sich erst bemerkbar machen, wenn die Volumeneffekte, d.h. die Ände-

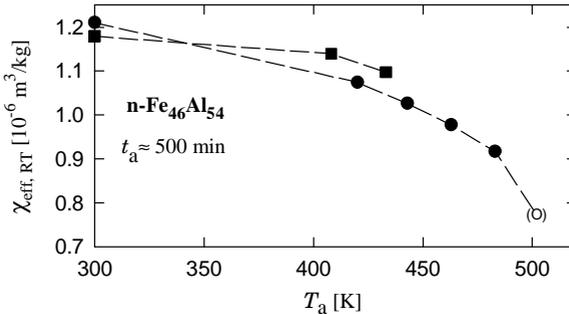


Abbildung 5.12: Abnahme der bei Raumtemperatur gemessenen effektiven Suszeptibilität $\chi_{\text{eff,RT}}$ nach dem Anlassen bei T_a für eine Anlaßdauer t_a von etwa 500 min. Die beiden Symbole bezeichnen zwei Stücke aus derselben Probe (f50-11). Das eingeklammerte offene Symbol ist ein Meßwert, bei dem vermutlich zeitweise die Probe ihre Lage verändert hat und der deshalb unsicherer als die anderen Meßpunkte ist.

rung der mit dem Ordnungszustand korrelierten Magnetisierung, in den Kristalliten nach Einstellung der Ordnung abgenommen haben.

5.6.4 Zusammenfassung der Suszeptibilitätsmessungen

Die effektive magnetische Suszeptibilität χ_{eff} zeigt eine deutliche Abnahme nach Anlassen bei 450 K, d.h. also in dem Bereich, in dem sich die Fernordnung (Kap. 6.4.1) einstellt. Weil χ_{eff} aber empfindlich auf die Nachbarschaftsverhältnisse von Fe-Atomen reagieren sollte, ist dies ein Anzeichen dafür, daß sich auch die Nahordnung in demselben Temperaturbereich ändert.

5.7 Röntgenbeugung

Die folgenden Feststellungen gelten für alle FeAl Zusammensetzungen und Herstellungsmethoden. Die Ergebnisse für NiAl, die ähnlich denen von FeAl sind, werden getrennt im Kapitel 6 behandelt.

5.7.1 Fernordnungsgrad und Gitterparameter von n-FeAl

Der Fernordnungsgrad S_1 nimmt im Temperaturintervall zwischen 400 und 500 K zu und erreicht dann seinen Endwert (siehe dazu auch die Diskussion zum Einfluß von Korngrenzen und Oberflächen, Kap. 6.2). Gitterparameter, Verzerrungen und auch die diffuse Streuung ändern sich schon unterhalb von 400 K (siehe Abb. 5.19). Sowohl der Gitterparameter $a_{\{110\}}$ als auch die anisotrope Gitteraufweitung $\Delta a_{\text{anisotrop}}$ nähern sich linear den Werten, die man für eine grobkristalline Verbindung mit gleicher Zusammensetzung erwarten würde. Der Gitterparameter hat seinen Endwert erreicht, sobald die Kristallite keine Antiphasengrenzen mehr enthalten, d.h. die Ordnungsdomänengröße groß wird. Somit liegt es nahe, die Ursachen der isotropen $\Delta a_{\{110\}}$ und der anisotropen $\Delta a_{\text{anisotrop}}$ Aufweitung in dem Nahordnungszustand in Kristalliten und an Antiphasengrenzen zu suchen. Zu einer Abgrenzung zwischen Nah- und Fernordnung siehe auch Kap. 2 und Kap. 4.4.

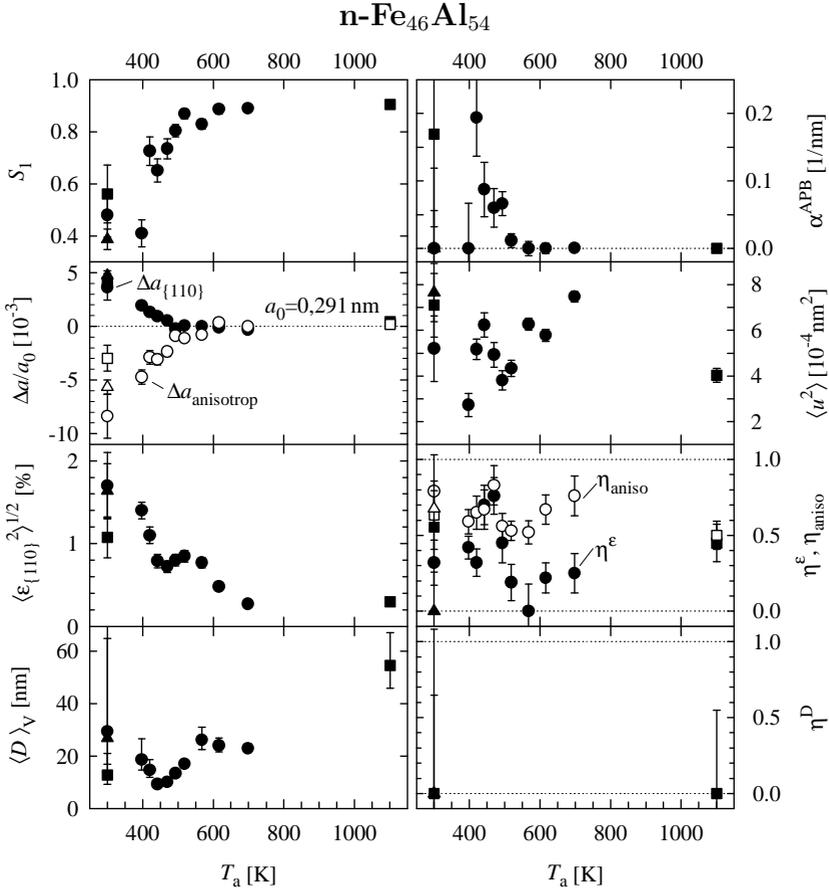


Abbildung 5.13: Die durch Kristallitkondensation hergestellten nanokristallinen Fe₄₆Al₅₄-Proben (Nr. f50-37/38 (●), f50-24 (▲), f50-51 (■)) wurden bei der Temperatur T_a für 1 h angelassen. Die an die Röntgenbeugungsspektren angepaßten Größen (Fernordnungsgrad S_1 , Aufweitung $\Delta a_{\{110\}}$ der $\{110\}$ -Netzebenenabstände, anisotroper Anteil Δa_{aniso} der Gitteraufweitung, mittlere quadratische Verzerrungen $\langle \varepsilon_{\{110\}}^2 \rangle$), volumengewichtete mittlere Kristallitgröße $\langle D \rangle_V$, Antiphasengrenzen-Dichte α^{APB} , mittlere quadratische Auslenkung $\langle u^2 \rangle$ der Atome, Parameter η^ε und η^D für die Breite der Verzerrungs- bzw. Kristallitgrößenverteilung sowie η_{aniso} für die Anisotropie der mittleren quadratischen Verzerrungen) sind in Tab. 4.2 aus Kap. 4.5.4 erläutert.

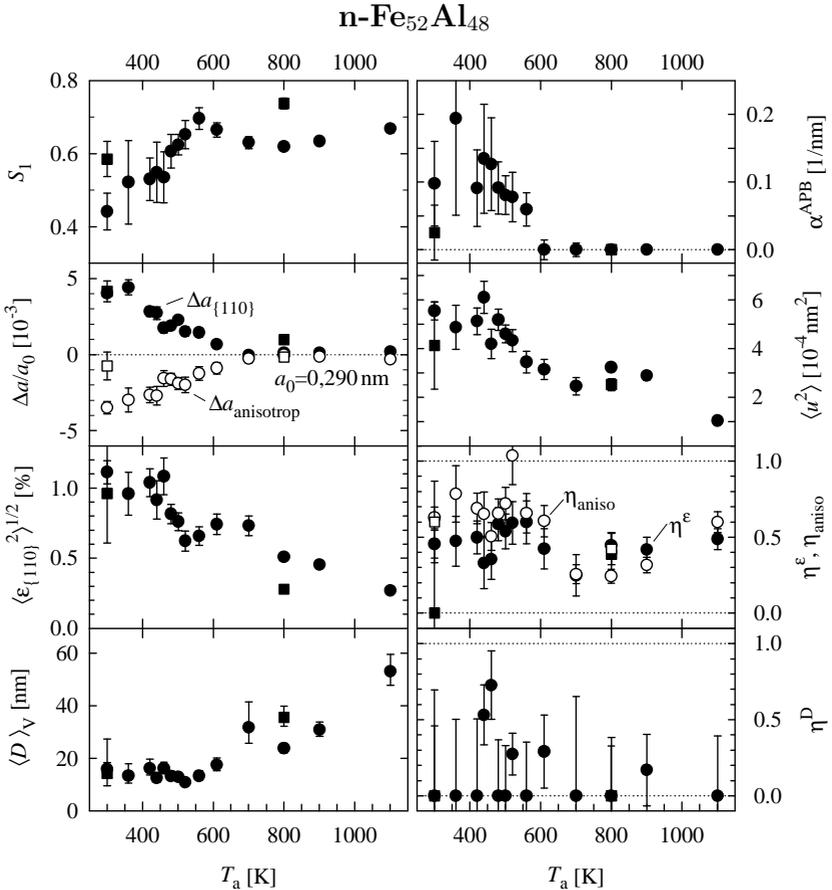


Abbildung 5.14: Ergebnisse der Anpassung an die Röntgenbeugungsspektren der durch Kristallitkondensation und -kompaktion hergestellten nanokristallinen Fe₅₂Al₄₈-Proben (Nr. f60-11 (●), f60-9 (■)), die bei der Temperatur T_a für 1 h angelassen wurden. Die Beschriftungen sind in Abb. 5.13 und in Tab. 4.2 (Kap. 4.5.4) angegeben. Der Ordnungszustand wird durch den Fernordnungsgrad S_1 und die Antiphasengrenzendichte α^{APB} angegeben.

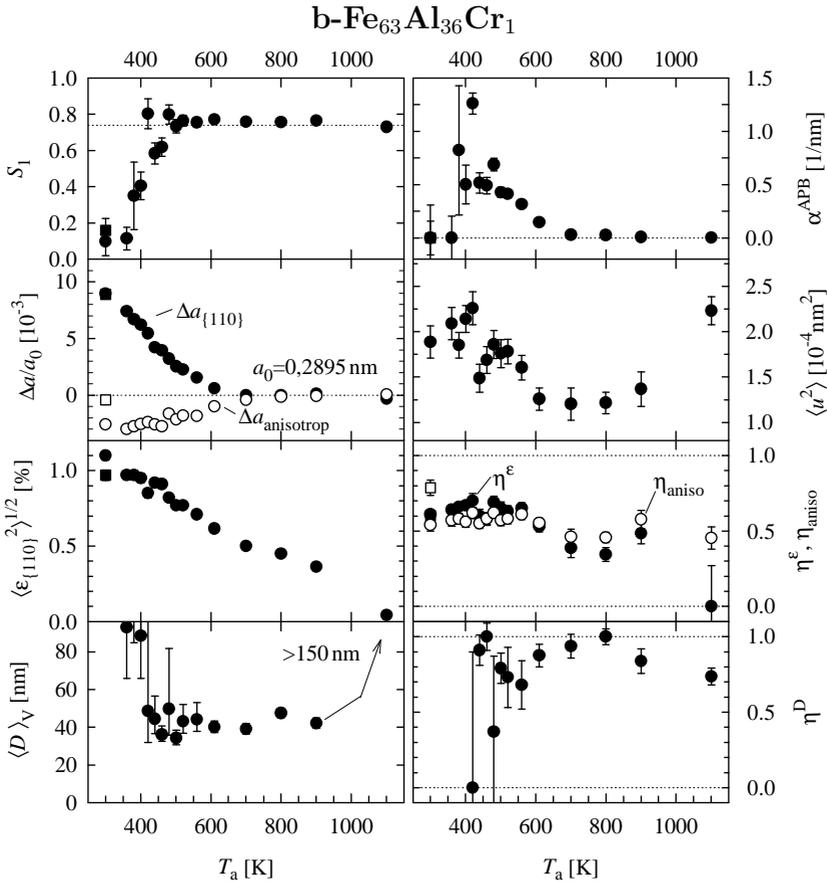


Abbildung 5.15: Ergebnisse der Anpassung an die Röntgenbeugungsspektren der durch Kugelmahlen hergestellten nanokristallinen Fe₆₃Al₃₆Cr₁-Probe (Nr. b60-1 (●)), die bei der Temperatur T_a für 1 h angelassen wurden. Das Quadrat (■) kennzeichnet unverdichtetes Pulver. Die Beschriftungen sind in Abb. 5.13 und in Tab. 4.2 (Kap. 4.5.4) angegeben. Der Ordnungszustand wird durch den Fernordnungsgrad S_1 und die Antiphasengrenzen-Dichte α^{APB} angegeben.

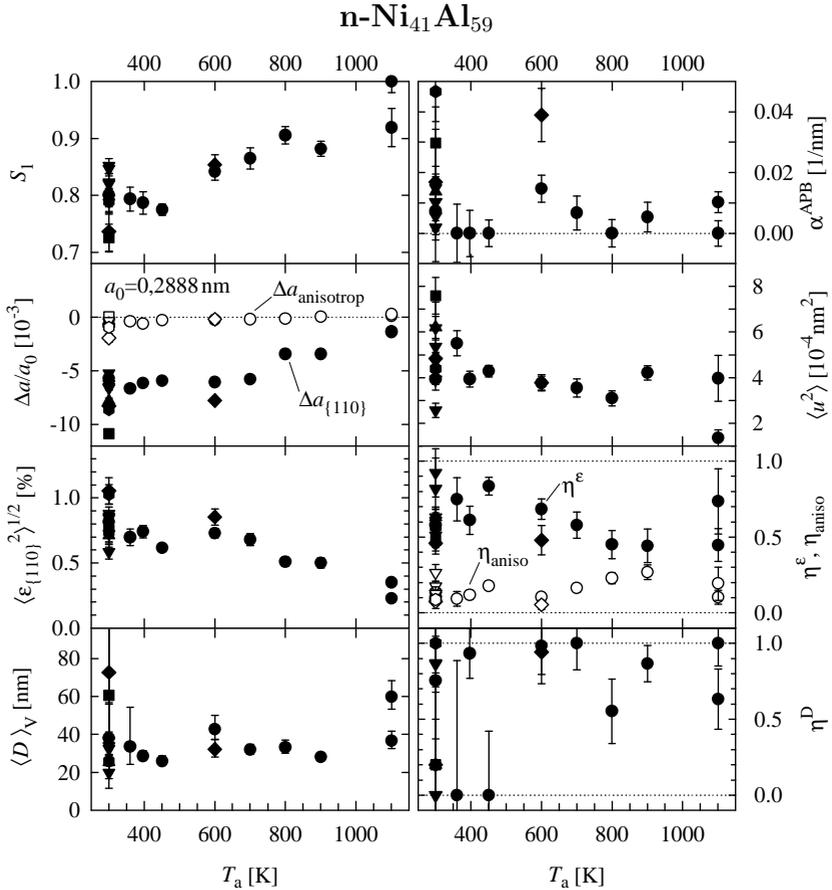


Abbildung 5.16: Ergebnisse der Anpassung an die Röntgenbeugungsspektren der durch Kristallitkondensation und -kompaktion hergestellten nanokristallinen Ni₄₁Al₄₉-Proben (Nr. n50-5 (●), n50-1 (■), n50-2 (▲), n50-3 (▼), n50-8 (◆), n50-10 (⬢)), die bei der Temperatur T_a für 1 h angelassen wurden. Die Beschriftungen sind in Abb. 5.13 und in Tab. 4.2 (Kap. 4.5.4) angegeben. Der Ordnungszustand wird durch den Fernordnungsgrad S_1 und die Antiphasengrenzen-Dichte α^{APB} angegeben.

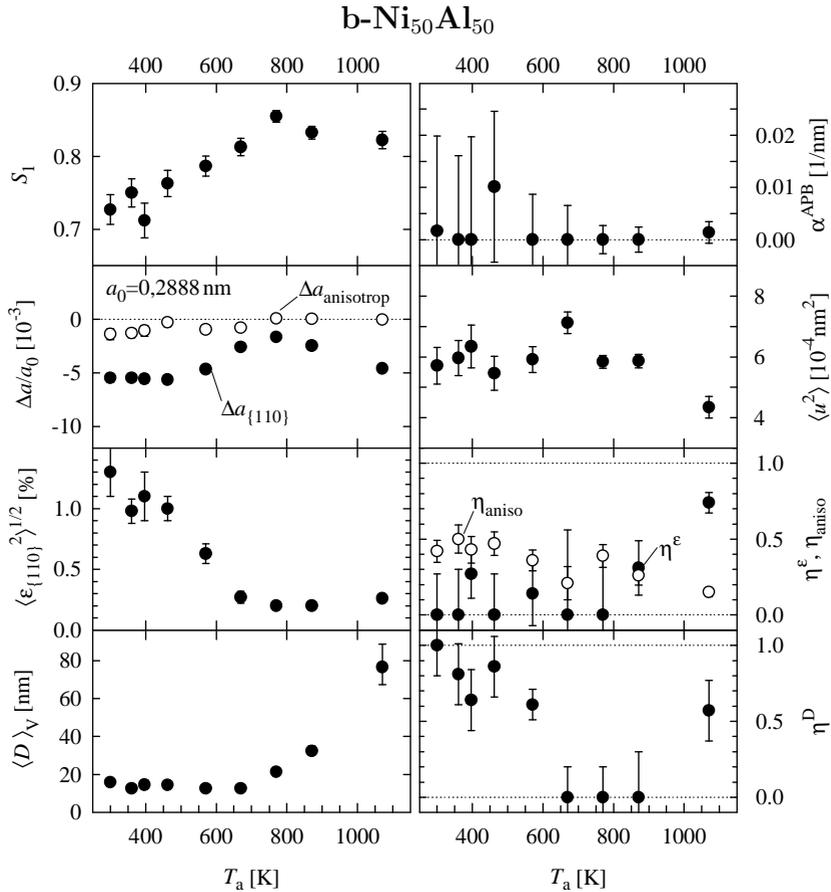


Abbildung 5.17: Ergebnisse der Anpassung an die Röntgenbeugungsspektren der durch Kugelmahlen hergestellten nanokristallinen Ni₅₀Al₅₀-Probe (Nr. b50-2 (●)), die bei der Temperatur T_a für 1 h angeglutet wurden. Die Beschriftungen sind in Abb. 5.13 und in Tab. 4.2 (Kap. 4.5.4) angegeben. Der Ordnungszustand wird durch den Fernordnungsgrad S_1 und die Antiphasengrenzen-Dichte α^{APB} angegeben.

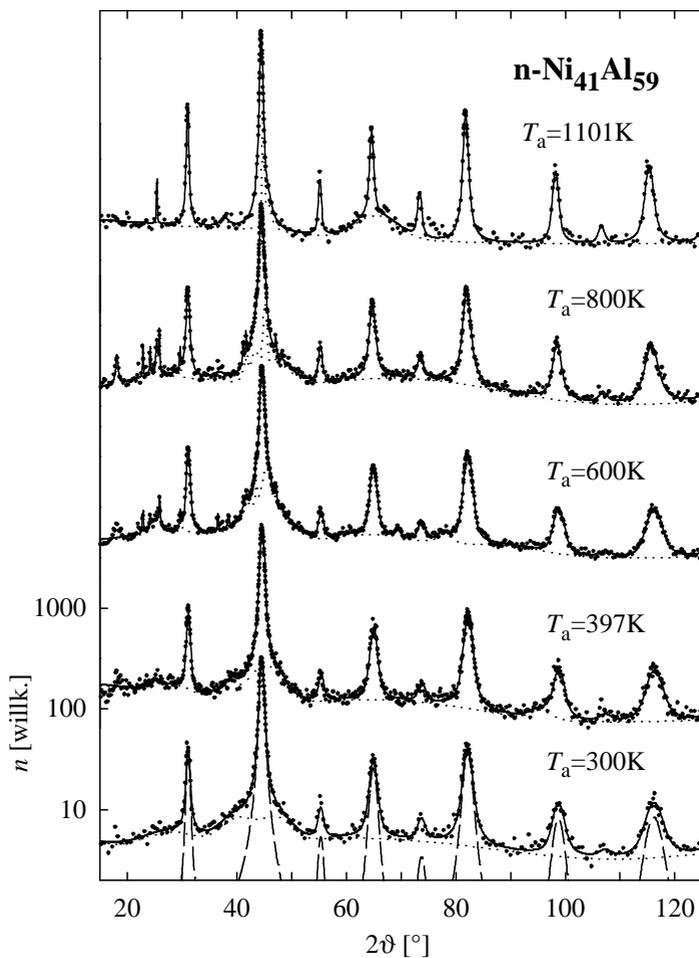


Abbildung 5.18: Röntgenbeugungsspektren von n-Ni₄₁Al₅₉ (Probe n50-5) nach Anlassen bei T_a (s.a. Kap. 6.1). Die Intensität n wurde in Abhängigkeit vom Streuwinkel ϑ mit Cu-K α -Strahlung gemessen. Die Messwerte sind als Punkte dargestellt, die Anpassung als Kurven. Die durchgezogene Kurve gibt die gesamte Anpassung, die gestrichelte Kurve die zu B2-NiAl gehörigen Reflexe und die gepunktete Kurve den Anteil des Untergrundes wieder. Der scharfe Reflex bei ca. 27° stammt vom Si-Probenhalter.

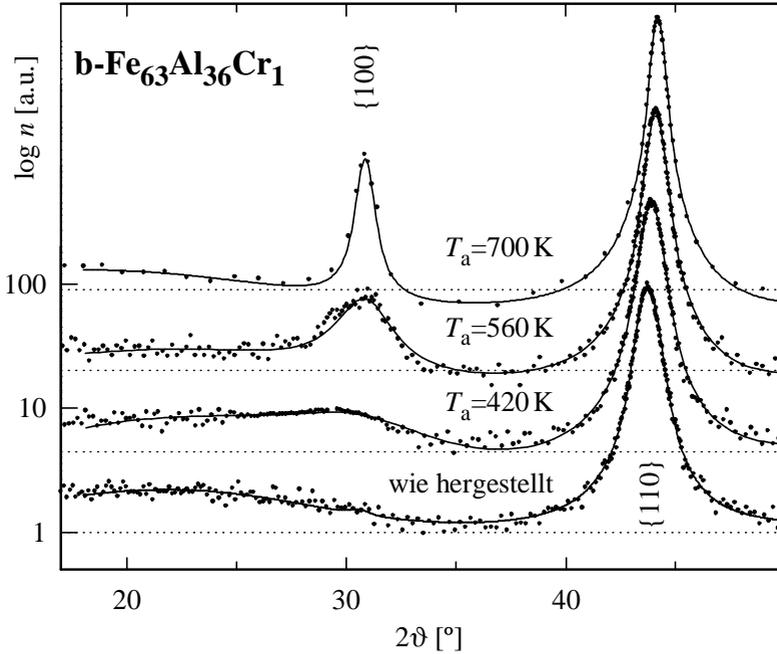


Abbildung 5.19: Entwicklung des Überstrukturreflexes {100} von kugelmahlenem $\text{Fe}_{63}\text{Al}_{36}\text{Cr}_1$. Die Probe wurde jeweils für 1 h bei der Temperatur T_a angelassen. Die durchgezogene Linie ist die Anpassung an die Meßpunkte.

5.7.2 Verzerrungen und Kristallitgröße

Auch die mittleren quadratischen Verzerrungen $\langle \varepsilon_{\{110\}}^2 \rangle$, die im Herstellungszustand mit bis zu 1,6 % recht hoch sind, nehmen während der Ordnungseinstellung ab, sie verschwinden jedoch nicht völlig. Die restlichen Verzerrungen sind mit $\langle \varepsilon_{\{110\}}^2 \rangle^{1/2} \approx 0,5\%$ in einer Größenordnung, wie man sie für nanokristalline Materialien mit 20 nm Kristallitgröße erwartet [60]. Da die Korngrenzen als Quellen der Verzerrungen vermutet werden [60] oder die Korngrenzen zumindest einige Versetzungen in den Kristalliten verankern, können diese Verzerrungen erst ausheilen, wenn die Kristallite wachsen. Gleichzeitig bedeutet die starke Abnahme von $\langle \varepsilon_{\{110\}}^2 \rangle$ unterhalb von 600 K aber auch, daß ein Großteil der Verzerrungen von Defekten in den Kristalliten, beispielweise von Versetzungen oder Antiphasengrenzen herrührt.

Weil die Verbreiterung durch die kleine Kristallitgröße bei $\langle \varepsilon_{\{110\}}^2 \rangle^{1/2} > 0,8\%$ weniger als 25 % an der Gesamtverbreiterung ausmacht, konnte die Kristallitgröße $\langle D \rangle_V$ bei hohen Verzerrungen ($\langle \varepsilon_{\{110\}}^2 \rangle^{1/2} > 0,8\%$) nicht zuverlässig bestimmt werden und ergab systematisch höhere Werte als nach dem Anlassen bei höheren Temperaturen. Das heißt vermutlich nicht, daß die Kristallite beim Anlassen geschrumpft sind, sondern daß wohl das Modell, das die Linienverbreiterung in Verzerrungs- und Kristallitgrößenanteil aufteilt, für eine präzisere Analyse unzureichend ist. Für kleinere Verzerrungen, z.B. nach dem Anlassen oder bei geringer Entordnung, stimmt die aus der Röntgenbeugung ermittelte Kristallitgröße mit der aus der Transmissionselektronenmikroskopie (Kap. 5.2) überein. Für unverdichtetes n-Fe₄₆Al₅₄-Pulver, das durch Kristallitkondensation hergestellt wurde, erhält man aus der Röntgenbeugung eine Kristallitgröße von $\langle D \rangle_V = 15 \pm 2$ nm.

In kugeligem Fe₆₃Al₃₆Cr₁ steigt die Kristallitgröße zwischen 900 und 1100 K rapide an (Abb. 5.15). In reinem, in Schutzgas gehandhabten Fe₄₆Al₅₄ nimmt sie schon ab 750 K zu (Abb. 5.20), während sie in an Luft gehandhabten Proben bis über 1000 K klein bleibt (Abb. 5.13, 5.14). Die stabile Kristallitgröße ist in Einklang mit der Transmissionselektronenmikroskopie und der stabilen Dichte beim Sintern [95], wo erst ab 1400 K eine meßbare Dickenreduktion ($\geq 4\%$, entspricht ca. 12 % Volumenreduktion) feststellbar ist.

5.7.3 Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Linienbreite

Um die Änderung des Probenzustands zeitaufgelöst zu messen, wurden Röntgenbeugungsspektren einer nanokristallinen $\text{Fe}_{46}\text{Al}_{54}$ -Probe (f50-42) bei verschiedenen Temperaturen an einem Synchrotron in schneller Folge aufgezeichnet (Kap. 4.3.2). Nach Abschätzungen aus den Linienbreiten betrug die Kristallitgröße $\langle D \rangle_V \approx 20 \text{ nm}$ und die mittl. quadratischen Verzerrungen $\langle \varepsilon_{\{110\}}^2 \rangle^{1/2} \approx 0,7 \%$. Die geringen Verzerrungen lassen den Schluß zu, daß die Probe im Herstellungszustand relativ stark geordnet war ($S_1 > 0.7$), was wohl an der geringen Verformung durch exakte Preßstempelführung und geringem Kompaktionsdruck (1 GPa) lag. Wegen der starken apparativen Verbreiterung und des hohen Untergrundes durch die Kapillarwände ließ sich jedoch keine so detaillierte Analyse wie im vorherigen Kapitel vornehmen, so daß als sicherster Indikator für Änderungen während der isothermen Messungen in Abb. 5.20 die $\{110\}$ -Linienbreite aufgetragen ist.

Bis zu einer Meßtemperatur von 600 K ($t \approx 32.000 \text{ s}$) ist die Abnahme der $\{110\}$ -Linienbreite auf die Relaxation von Verzerrungen, die Stufe bei 750 K ($t \approx 33.000 \text{ s}$) auf gleichzeitiges Kristallitwachstum und drastischen Abbau der mittleren quadratischen Verzerrungen zurückzuführen. Diese Ergebnisse erhält man aus einer Analyse der $\{110\}$ und $\{211\}$ -Linienbreiten analog zu Kap. 4.5.2. Nach einer schnellen Relaxation beim ersten Aufheizen, die evtl. etwas mit einer Beseitigung der (geringen) Unordnung zu tun haben könnte, scheinen die mittleren quadratischen Verzerrungen mit steigender Temperatur immer schneller abgebaut zu werden, wie die höhere Relaxationsrate von b nach jedem Temperatursprung zeigt (Abb. 5.20). Der Sprung der $\{110\}$ -Linienbreite bei 40.000 s liegt an der Änderung der thermischen Ausdehnung beim schnellen Abkühlen, die Zunahme bei 38.000 s an dem Verschwinden einer Phase mit Fe_2Al_5 -Struktur, die sich während des Kristallitwachstums gebildet hat.

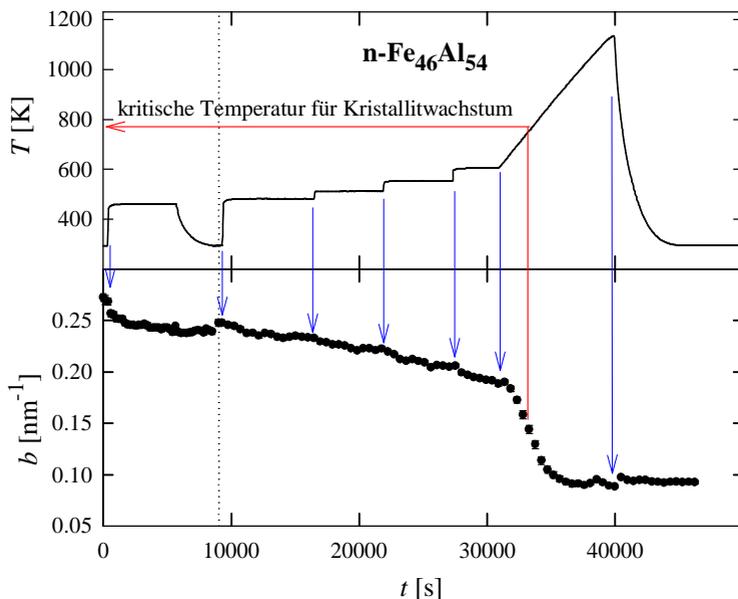


Abbildung 5.20: Anlaßverhalten der integralen Linienbreite des $\{110\}$ Reflexes einer ausschließlich in Vakuum oder Schutzgas gehandhabten nanokristallinen $\text{Fe}_{46}\text{Al}_{54}$ Probe (f50-42). Die Temperatur T wurde schrittweise erhöht (oberer Teil). Der untere Teil gibt den Abfall der Linienbreite b mit der Zeit t an. Nach 9000 s wurde die Bildplatte gewechselt. Die apparative Verbreiterung (Breite bei ca. 50.000 s) ist mit $b \approx 0,08 \text{ nm}^{-1}$ recht groß.

5.7.4 Zusätzliche Phasen in Al-reichen FeAl und NiAl Proben

Nanokristallines, Al-reiches $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{59}$ liegt nach der Herstellung in der B2-Phase vor (Abb. 5.18). Weil der B2-Existenzbereich im Phasendiagramm (Abb. B.4 auf S. 124) jedoch bei tiefen Temperaturen nicht zu so hohen Al-Gehalten ausgedehnt ist, scheidet sich ab $T_a = 600 \text{ K}$ eine Al-reiche Phase aus (Abb. 5.18), die wieder verschwindet ($T_a = 1101 \text{ K}$), weil sich der Existenzbereich der B2-Phase bei hohen Temperaturen erweitert. Die Ausscheidung einer Al-reichen Phase kann jedoch nur

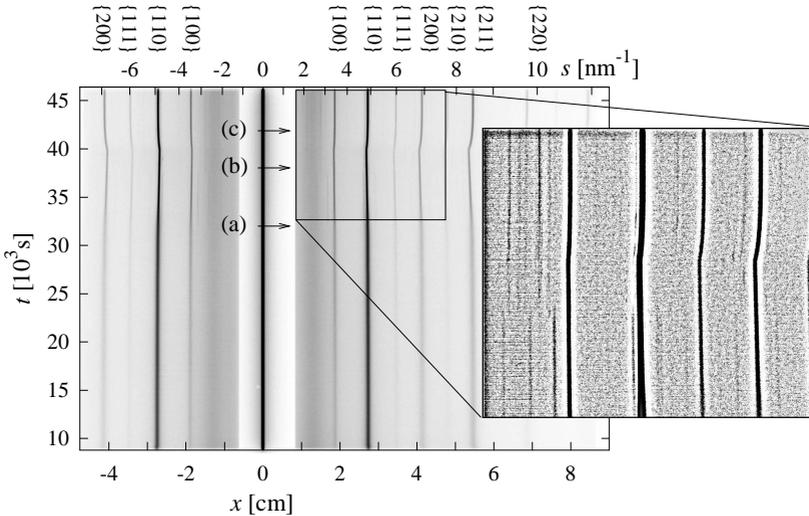


Abbildung 5.21: Die Röntgenbeugungsspektren der 6.5 cm entfernten n-Fe₄₆Al₅₄-Probe (f50-42) wurden am Synchrotron LURE auf der abgebildeten Bildplatte in 3 mm hohen horizontalen Streifen aufgezeichnet. Um die Position $x=0$ cm herum wurde zur Abdeckung des Primärstrahls eine 2 cm breite Bleiblende eingebaut. Die Wellenlänge betrug 0,0807 nm. Mit der Zeit t wurde die Bildplatte nach unten verschoben und die Temperatur T wie in Abb. 5.20 angegeben erhöht. Bei (a) setzt Kristallitwachstum ein und es scheidet sich eine Al-reiche Phase aus (zusätzliche Reflexe im Bereich zwischen 0 und {110}). Diese wandelt sich zwischen (b) und (c) in eine andere Phase um.

erfolgen, wenn die Diffusionslänge mindestens der Größe der Ausscheidung entspricht, denn sonst kann die Zusammensetzung nicht eingestellt werden.

Für nanokristallines Fe₄₆Al₅₄ lassen sich im Herstellungszustand sowohl in Röntgen- und Elektronenbeugungsbildern als auch in der Transmissionselektronenmikroskopie Strukturen finden, die nicht der B2-Struktur zugeordnet werden können. Insbesondere fallen relativ große Netzebenenabstände (>0.3 nm) auf (Abb. 5.22, 5.21). Wahrscheinlich handelt es

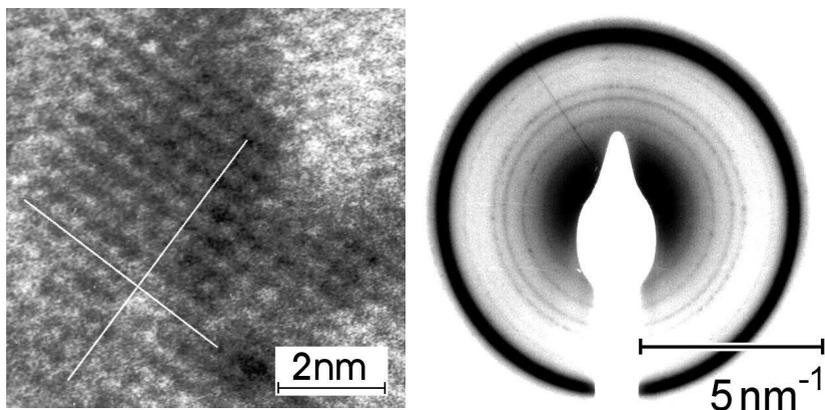


Abbildung 5.22: Überstrukturen in einer Al-reichen, nicht angelassenen nanokristallinen $\text{Fe}_{46}\text{Al}_{54}$ -Probe (f50-14). Links: hochaufgelöstes TEM Bild. Das Achsenkreuz markiert zwei Netzebenen, die in einem Winkel von $90 \pm 5^\circ$ zueinander stehen und eine Gitterzelle von $(0,49 \pm 0,02) \times (0,44 \pm 0,02) \text{ nm}^2$ aufspannen. Der gesamte Kristallit ist ca. 90 nm groß. Rechts: Beugungsbild an derselben Probe. Der äußere, starke Ring ist der $\{110\}$ -Reflex.

sich um eine metastabile Fe_2Al_5 -Struktur (Abb. 5.23). Die Fe_2Al_5 -Linien verschwanden sogar beim Anlassen während der Ordnungseinstellung. Bei starker Verformung (Kap. 6.3) während der Herstellung entsteht jedoch eine schwach geordnete B2-Struktur (Abb. 5.6b) ohne Hinweise auf eine Fe_2Al_5 -Struktur. Weil weder während der Ordnungseinstellung noch während der Verformung langreichweitiger Materietransport zu erwarten ist, der eine Al-reiche Phase auflösen könnte, muß die Zusammensetzung der B2-Phase der Zusammensetzung der Phase mit Fe_2Al_5 -Struktur entsprechen. Weiterhin scheint nach der Ordnungseinstellung nur eine homogene B2-Phase vorzuliegen, so daß die Zusammensetzung der Phase mit Fe_2Al_5 -Struktur genausoviel Al enthalten sollte, wie es der durchschnittlichen Probenzusammensetzung entspricht. Die Fe_2Al_5 -Struktur sollte also mit einem Al-Gehalt von 54 % stark unter-stöchiometrisch sein.

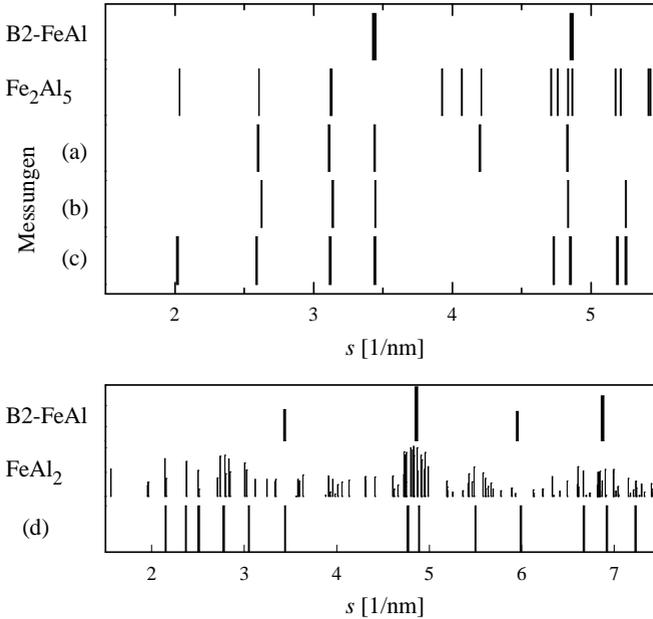


Abbildung 5.23: Vergleich von berechneten Linienpositionen s für B2-FeAl, Fe_2Al_5 und FeAl_2 (Strukturdaten aus Pearson [106]) mit an nanokristallinen $\text{Fe}_{46}\text{Al}_{54}$ -Proben gemessenen Linienpositionen (a)-(d). Die Linienpositionen in (a) stammen aus dem Elektronenbeugungsspektrum Abb. 5.22, in (b) aus einem Röntgenbeugungsspektrum derselben Probe, in (c) aus den Röntgenbeugungsspektren aus Abb. 5.21 unterhalb von 1070K und in (d) oberhalb von 1070K.

Oberhalb von 600 K bilden sich wieder Fe_2Al_5 -Strukturen, diesmal vermutlich mit Al-Anreicherung durch langreichweitige Diffusion. Zudem sind die durch Anlassen gebildeten Fe_2Al_5 -Linien schmal, was auf größere Körner hindeutet. Bei noch höheren Temperaturen (1070 K) bildet sich schließlich eine andere Ausscheidung (Abb. 5.21), die von den Linienpositionen her der aus dem Phasendiagramm (Abb. B.3) erwarteten Gleichgewichtsstruktur FeAl_2 entsprechen könnte.

Diskussion

Ziel dieses Kapitels ist es, mithilfe des atomistischen Modells aus Kap. 2.3 die Prozesse bei der Ordnungseinstellung sowie den Einfluß des Ordnungsgrades und der Kristallitgröße auf Defekteigenschaften zu ermitteln.

6.1 Erweiterung des Existenzbereichs der B2-Struktur in nanokristallinem FeAl und NiAl

In nanokristallinem FeAl läßt sich der Existenzbereich der B2-Phase, der für grobkristallines FeAl bis zu einem Al-Gehalt von ca. 50 % reicht (siehe Phasendiagramm Abb. B.3), erweitern. Denn auch vollständig geordnete Proben ($T_a \approx 550$ K) zeigen für die Al-reiche Zusammensetzung $\text{Fe}_{46}\text{Al}_{54}$ nur Reflexe der B2-Struktur (Abb. 4.2, 5.19). Diese Al-reiche B2-Phase ist metastabil und scheidet ab 600 K eine Al-reiche Fe_2Al_5 -Phase aus. Die Kristallite der ausgeschiedenen Phase sind deutlich größer als die der restlichen B2-Phase, wie man an der geringen Linienbreite der Röntgenbeugungsreflexe feststellt. Man kann daher vermuten, daß die kleine Kristallitgröße die einphasige Al-reiche B2-Struktur stabilisiert, die bei höheren Temperaturen (1365 K) ja auch bis 54 % Al die Gleichgewichtsstruktur ist (Abb. B.3). Beispielsweise könnte ein Al-Überschuß durch Segregation an die Korngrenzen gebunden werden und die Keimbildung für eine Al-reiche Phase erschweren. Ich vermute jedoch, daß eher kinetische Faktoren die Phasenseparation verzögern. Denn zur Ausscheidung Al-reicher Phasen müssen Al-Atome über größere Entfernungen diffundieren. Die Bewegung von Korngrenzen könnte das erleichtern. Die Korngrenzen sind aber gut verankert (Kap. 5.2.2). Deswegen ist es kein Zufall, daß Ausscheidungen und Kristallitwachstum bei etwa gleichen Temperaturen auftreten, bei denen auch ausreichend thermische Leerstellen in den Kristalliten vorhanden sind. Deshalb findet auch die Ordnungseinstellung in der B2-Struktur vor der Ausscheidung von Al-reichen Phasen statt, weil für die Ordnungseinstellung die

Atome nur kurze Wege zurücklegen müssen, d.h. nur einzelne Platzwechsel vornehmen müssen.

In weniger verformtem (=weniger entordnetem) Al-reichem $\text{Fe}_{46}\text{Al}_{54}$ kann man auch im Herstellungszustand eine Fe_2Al_5 -Struktur mit dem Transmissionselektronenmikroskop (Abb. 5.22) und mit der Röntgenbeugung beobachten (Kap. 5.7.4). Bei stärker verformten Proben tritt anstelle der Reflexe im Bereich $2\vartheta \approx 25^\circ$ ($s \approx 2,8 \text{ nm}^{-1}$) ein diffuser Hügel (Abb. 4.2, 5.6), der übrigens auch in ungeordnetem Fe-reichem FeAl beobachtet wird (Abb. 5.19). Er könnte auf eine gewisse Nahordnungstendenz der Atome im ungeordnetem Zustand hindeuten.

In nanokristallinem NiAl ist die Situation ähnlich zu der oben beschriebenen in FeAl. Durch Kugelmahlen kann der B2-Bereich erweitert werden [107]. Die hier erzeugten Al-reichen nanokristallinen $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{59}$ -Proben zeigen im wesentlichen die B2-Reflexe (Abb. 5.18), wenn auch schon mit Andeutungen einer Al-reichen Phase, deren Anteil ab $T_a = 600 \text{ K}$ deutlich zunimmt und bei 1101 K wieder verschwindet. Dieses Verhalten kann gut mit dem temperaturabhängigem Existenzbereich von B2-NiAl im Phasendiagramm erklärt werden (Kap. 6.4.4). Evtl. spielt auch die Abreicherung von Al in den Kristalliten durch Bildung von Al-reichen Oxidschichten an den Grenzflächen eine kleine Rolle.

6.2 Einfluß der Kristallitgröße auf den Ordnungsgrad

Es ist anzunehmen, daß sich die Atome bei der Kristallitkondensation zufällig zusammenfinden. Die Zahl N_i jeder Atomsorte i sollte dann um $\sqrt{N_i}$ schwanken. Bei 20 nm großen Kristalliten ($300\text{--}600.000$ Atome) schwankt dann die Zusammensetzung um maximal $0,4\%$. Dies ist zu wenig für einen meßbaren Effekt auf den Ordnungsgrad.

Den größten Einfluß könnten dann Grenzflächen ausüben. Selbst wenn nur nächste-Nachbar-Wechselwirkungen angenommen werden, kann die Reichweite einer Störung, z.B. einer Oberfläche, doch erheblich weiter als ein Atomabstand reichen [11, 16]. An einer Korngrenze könnte in ei-

ner geordneten Legierung z.B. eine ungeordnete Schicht stabilisiert werden, weil die Atome wegen der unterschiedlichen Kristallorientierung nicht die richtigen nächsten Nachbarn haben können (Abb. 6.1). Diese Unordnung würde dann über eine Korrelationslänge in die Kristalle hineinreichen.

Nimmt man eine ungeordnete Schicht der Dicke d an, so muß dadurch der Ordnungsgrad S_1 um den Anteil des Schichtvolumens sinken. Bei kugelförmigen Nanokristallen (kleinster Anteil von Randatomen) ergibt sich ein Anteil von $6d/\langle D \rangle_A$ an Atomen in der Randschicht der Dicke d . Der mittlere Ordnungsgrad ist dann

$$\bar{S}_1 = \left(1 - \frac{6d}{\langle D \rangle_A}\right) S_{\max}, \quad \text{bzw.} \quad \frac{S_{\max} - \bar{S}_1}{S_{\max}} = \frac{6d}{\langle D \rangle_A} \quad (6.1)$$

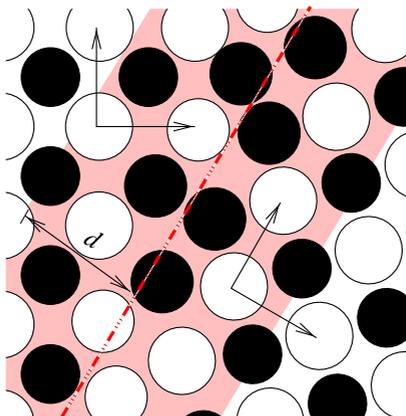


Abbildung 6.1: Störung der Ordnung durch Korngrenzen. Die gestrichelte Linie gibt die Lage der Korngrenze an. Durch die Verdrehung der beiden Kristallhälften, die durch die Zweibeine angegeben ist, stimmt die nächste-Nachbar-Konfiguration an der Korngrenze nicht mehr. Z.B. stoßen zwei „schwarze“ Atome zusammen. Zusätzlich können die Atome etwas relaxieren. Schattiert unterlegt ist der Bereich mit der Dicke $2d$, von dem im Modell (Gl. (6.1)) angenommen wird, daß er auch noch durch den Einfluß der Korngrenze entordnet werden könne.

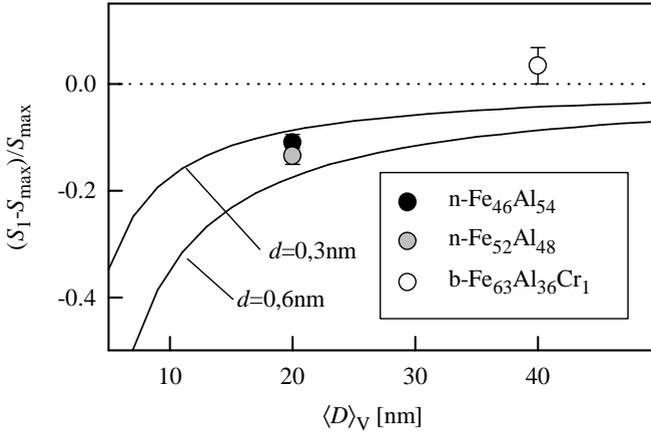


Abbildung 6.2: Entordnung durch Grenzflächen in nanokristallinem FeAl. Die Kreise sind aus gemessenen Werten S_1 ($T_a > 600$ K) berechnet. Der von der Zusammensetzung abhängige maximale Ordnungsgrad S_{\max} wurde wie in Kap. 6.4 gewählt. Die durchgezogenen Kurven sind nach dem Modell Gl. (6.1) für zwei Dicken d einer ungeordneten Randschicht um die Kristallite berechnet.

für sonst vollständig geordnete (S_{\max}) Kristallite. In Abb. 6.2 ist das Modell (Gl. (6.1)) für verschiedene Dicken d zusammen mit den Meßwerten für geordnete ($T_a > 600$ K) nanokristalline FeAl-Proben aufgetragen. Anstelle der flächengewichteten mittleren Kristallitgröße $\langle D \rangle_A$ wurde die aus den Linienbreiten ermittelte volumengewichtete mittlere Kristallitgröße $\langle D \rangle_V$ aufgetragen, die je nach Breite der Kristallitgrößenverteilung etwa ($\times 1,2 \dots 2$) größer ist [50, 75]. Dies führt jedoch zu noch geringeren Dicken d . Wenn es also eine vollständig ungeordnete Schicht gibt, dann ist sie sicherlich dünner als 1 nm. Die Absenkung von S_1 bei den 20 nm großen Kristalliten könnte nicht nur auf einen Einfluß der Korngrenzen zurückzuführen sein, sondern auch auf die Sauerstofflage an der Oberfläche (siehe Kap. 3.4), die evtl. auch die Anreicherung einer Atomsorte an der Oberfläche (Segregation) begünstigen könnte.

Der Einfluß von Grenzflächen auf den Ordnungsgrad in den Kristalliten in FeAl (und auch NiAl) ist also gering. Dies war insofern zu erwarten,

als FeAl und NiAl eine starke Ordnungstendenz haben. Für Cu_3Au mit deutlich niedriger Ordnungs-Unordnungstemperatur wurde eine deutliche Absenkung des Ordnungsgrades bei kleiner Kristallitgröße bzw. eine ungeordnete Randschicht gemessen [108, 109].

6.3 Entordnung nanokristalliner Legierungen durch plastische Verformung bei der Herstellung

Die nanokristallinen FeAl-Legierungen werden durch die plastische Verformung beim Kompaktieren entordnet (Abb. 6.3). Unverdichtetes, d.h. unverformtes, Pulver ist noch fast vollständig geordnet. Dieses Ergebnis war zu erwarten, denn die Auswirkungen von Grenzflächen auf den Ordnungsgrad sind gering (Kap. 6.2), und in grobkristallinem $\text{Fe}_{60..48}\text{Al}_{40..52}$ erzeugt Abschrecken mehr Leerstellen als Antistrukturatome, wie ein erniedrigter Gitterparameter nach Abschrecken zeigt [110]. Kugelgemahlene $\text{Fe}_{63}\text{Al}_{36}\text{Cr}_1$ ist am stärksten entordnet, weil die plastische Verformung beim Kugelmahlen höher als beim Kompaktieren ist und weil die Ordnungsenergie mit steigendem Fe-Gehalt abnimmt.

Wegen der hohen Ordnungsenergie¹ läßt sich wohl auch NiAl nur sehr wenig entordnen. Der Gitterparameter ist in NiAl nach der Herstellung erniedrigt (Abb. 5.16, 5.17), während er in FeAl erhöht ist (Abb. 5.13–5.15). Dieses Verhalten, das schon früher an kugelgemahlenem FeAl und NiAl beobachtet wurde [111], bedeutet, daß bei der Herstellung von n-NiAl mehr Leerstellen (negatives Relaxationsvolumen) als Antistrukturatome (positives Relaxationsvolumen) eingeführt werden. In FeAl überwiegen hingegen die Antistrukturatome. Die Bildung von Fehlstellen in FeAl und NiAl bei der plastischen Verformung verhält sich offenbar ähnlich wie die Bildung thermischer Fehlstellen, bei der in FeAl Antistrukturatome und in NiAl Tripeldefekte überwiegen [112].

¹Die Ordnungsenergie ist im Bragg-Williams-Modell mit der Temperatur des Ordnungs-Unordnungsphasenübergangs verknüpft. Weil NiAl bis zum Schmelzpunkt geordnet ist (Abb. B.4), muß die Ordnungsenergie hoch sein.

Die Beobachtung, daß nanokristalline FeAl Proben durch plastische Verformung entordnet werden können, bedeutet gleichzeitig, daß noch plastische Verformung und Versetzungsbewegung *in* den ca. 20 nm großen Kristalliten stattfindet. Dies ist nicht selbstverständlich, weil die elastische Energie von Versetzungen in kleinen Kristallen ansteigt und die Versetzungen an den Korngrenzen verankert werden [113]. Neuere Computersimulationen an nanokristallinem Cu bestätigen [114], daß die makroskopische plastische Verformung erst für sehr kleine Kristallite (≤ 3 nm) über andere Mechanismen als Versetzungsbewegung, z.B. Korngrenzgleiten, erfolgt. Wertet man die Literatur zur Entordnung von FeAl durch Kugelmahlen [115,116,117] in Abhängigkeit von der Kristallitgröße aus, so scheinen kleinere Kristallite besser entordnet zu werden [117]. Der Übergang zwischen dem geordneten und dem ungeordneten Zustand erfolgt dabei teilweise sprunghaft [115]. Vielleicht hat der Einfluß der

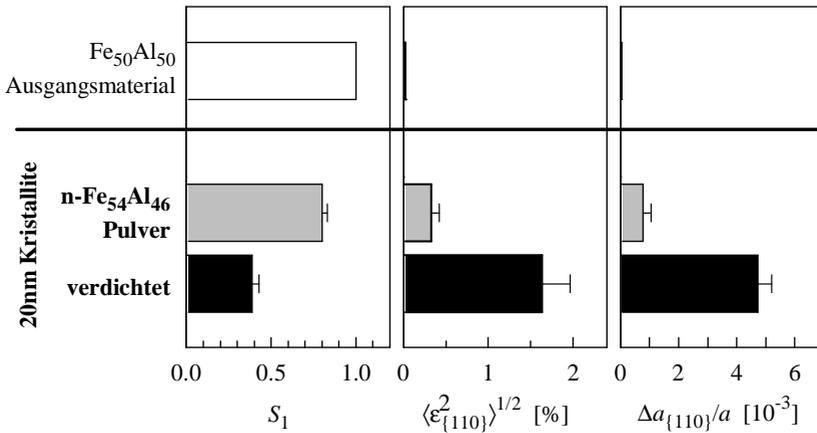


Abbildung 6.3: Entordnung durch plastische Verformung. Der Fernordnungsgrad S_1 , die mittleren quadratischen Verzerrungen $\langle \epsilon_{\{110\}}^2 \rangle$ und die Aufweitung $\Delta a_{\{110\}}$ des Gitterparameters a ändern sich erst deutlich bei der plastischen Verformung während der Verdichtung von nanokristallinem Pulver zu größeren Proben. Die durch Kristallitkondensation hergestellten, isolierten, 20 nm großen Kristallite haben also fast die perfekte Kristallstruktur von Einkristallen.

Kristallitgröße auf die Entordnung durch plastische Verformung etwas mit dem Gleichgewichtsabstand von Partialversetzungen, zwischen denen sich eine Antiphasengrenze befindet, zu tun.

6.4 Ordnungseinstellung in den Kristalliten

6.4.1 Ordnungseinstellung in FeAl durch Wanderung von Leerstellen

Wie Abb. 5.13–5.15 zeigen, stellt sich der Fernordnungsgrad S_1 in geordnetem nanokristallinem FeAl bei allen Zusammensetzungen im Temperaturbereich zwischen 350 und 550 K ein. Zur Beschreibung wird das Modell Gl. 2.3 aus Kap. 2.3 mit einem Fehler unter 1 % numerisch integriert. Der Anlauffaktor ν_0 wurde näherungsweise gleich der Debye-Schwingungsfrequenz $\nu_D = 1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ der Atome gesetzt (zum Zusammenhang zwischen Gitterschwingungen und atomaren Sprungprozessen siehe z.B. die Zitate [11,118]), die im Rahmen der Debye-Näherung über die Beziehung $h\nu_D = k_B\theta_D$ mit der Debye-Temperatur $\theta_D = 514 \text{ K}$ für $\text{Fe}_{59,9}\text{Al}_{40,1}$ (Tab. 63 in [119]) verknüpft ist.

Die Leerstellenkonzentration c_V wurde für alle Zusammensetzungen auf $c_V = 1 \cdot 10^{-2}$ gesetzt. In n- $\text{Fe}_{46}\text{Al}_{54}$ könnten strukturelle Leerstellen [14] durchaus eine Leerstellenkonzentration dieser Größenordnung erreichen. Für $\text{Fe}_{52}\text{Al}_{48}$ entspricht dieser Wert der thermischen Leerstellenkonzentration bei 1000 K [120]. Diese Temperatur kann als eine Art „Einschrecktemperatur“ gedeutet werden, die bei der Herstellung durch Kristallitkondensation vielleicht durch die Kondensationsbedingungen gegeben ist. Die obere Grenze ist in $\text{Fe}_{63}\text{Al}_{36}\text{Cr}_1$ $c_V = 3 \cdot 10^{-2}$ (Kap. 3.3). Leerstellenbildung durch Verformen wurde für $\text{Fe}_{73}\text{Al}_{27}$ ab 5 % Verformung beobachtet [121]. Die Leerstellenkonzentration sollte in Fe-reichem, kugelmahlenem FeAl niedriger als $1 \cdot 10^{-2}$ sein, weil durch die Verformung beim Kugelmahlen nicht nur Leerstellen gebildet sondern auch vernichtet werden können. Tatsächlich sind die Meßpunkte für Fe-reiches FeAl in Abb. 6.4 etwas zu höheren Temperaturen verschoben. Eine realistische Abschätzung dürfte daher zwischen $c_V = 10^{-4}$ (Nachweis von Leer-

stellen nach Verformung) und 10^{-2} (obere Grenze aus Dichtemessungen) liegen. Unterschiede der Leerstellenkonzentration innerhalb dieser Spanne wirken sich auf die numerische Bestimmung der Leerstellenwanderungsenthalpie H_V^M kaum aus.

Der maximale Ordnungsgrad S_{\max} ist gleich dem Ordnungsgrad nach Anlassen bei höheren Temperaturen $S_1(T_a \geq 600 \text{ K})$. Der Startwert $S_1(T_a=300 \text{ K}, t_a=0 \text{ h})$ ist der Ordnungsgrad im Herstellungszustand.

Die noch freien Parameter a und H_V^M in der integrierten Gleichung 2.3, die die ordnungsgradabhängige Wanderungsenthalpie bestimmen, wurden in $0,1 \text{ eV}$ -Schritten variiert, bis die Meßwerte gut mit den berechneten Werten übereinstimmten (Abb. 6.4). Zum Vergleich sind die Kurven für eine konstante Wanderungsenthalpie von $H_V^M=1,7 \text{ eV}$, wie sie für geordnetes $\text{Fe}_{61}\text{Al}_{39}$ gemessen wurde [63, 122], und für eine angenomme-

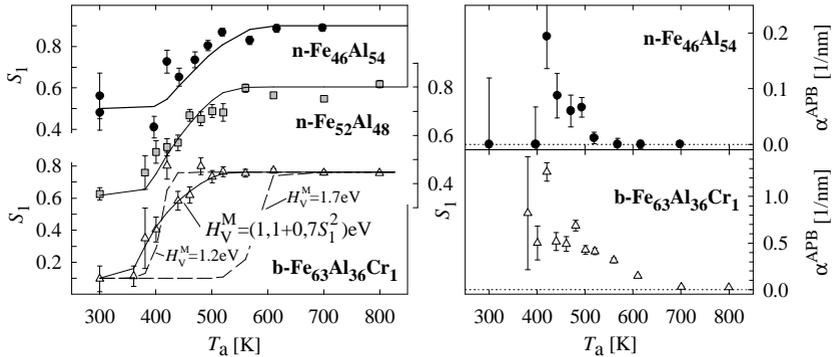


Abbildung 6.4: Das linke Diagramm enthält die Anpassung (durchgezogene Kurven) des Modells nach Gl. 2.3 mit einer ordnungsgradabhängigen Leerstellenwanderungsenthalpien $H_V^M(S_1)$ an die Einstellung des Ordnungsgrades S_1 in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur T_a . Alle drei Kurven konnten mit derselben Abhängigkeit $H_V^M(S_1) = (1,1 + 0,7S_1^2) \text{ eV}$ angepaßt werden. Gestrichelt eingezeichnet sind die für konstante Leerstellenwanderungsenthalpien $H_V^M=1,1 \text{ eV}$ und $H_V^M=1,7 \text{ eV}$ berechneten Kurven. Die rechte Seite zeigt, wie die Dichte α^{APB} der Antiphasengrenzen mit der Anlaßtemperatur abnimmt. Die Meßdaten stammen in beiden Diagrammen aus Abb. 5.13–5.15.

ne, kleine Wanderungsenthalpie von $H_V^M=1,2\text{ eV}$ gezeigt. Deutlich zu erkennen ist, daß ein Anstieg der Wanderungsenthalpie $H_V^M(S_1)$ mit dem Ordnungsgrad für eine gute Beschreibung der Daten nötig ist. Die gute Anpassung stützt auch das atomistische Modell, das auf einem Leerstellenmechanismus beruht. Die Abhängigkeit der Wanderungsenthalpie $H_V^M(S_1)$ vom Ordnungsgrad S_1 kann anschaulich durch die Änderung der Bindungen zu den nächsten Nachbarn erklärt werden (Kap. 2.3).

Gleichzeitig mit der Ordnungseinstellung in den Kristalliten bilden sich Ordnungsdomänen, die bei dem am stärksten entordneten Material (b-Fe₆₃Al₃₆Cr₁) am kleinsten ($\geq 2\text{ nm}$) sind (Abb. 6.4). Bei den teilentordneten Proben (n-Fe₄₆Al₅₄, n-Fe₅₂Al₄₈) sind die Domänen größer, weil vermutlich die Verformung durch Verdichten nur einen Teil der Kristallite entordnet hat und die Röntgenbeugungsmessung die inverse Domänengröße über alle Kristallite mittelt. Alternative Erklärungsmöglichkeiten wären im Fall von Keimbildung und Wachstum, daß die Dichte von Keimen für die Ordnungsdomänen mit stärkerer Entordnung zunimmt. Im Fall von homogener Ordnungseinstellung könnte eine Restordnung in Eindomänen-Kristalliten die Polarität des Ordnungsgrades vorgeben. Für das Modell der Mittelung spricht, daß beim mechanischen Verformen durch kontrolliertes Kugelmahlen eine scharfe Schwelle in der Mahldauer für die Entordnung beobachtet wurde [115], die die Auswirkungen einer ungleichmäßigen Verformung stark verstärken würde, daß herstellungsbedingt die Verformung ungleichmäßig ist (Kap. 3.3) und daß auch Mößbauerspektren während des Kugelmahlens ein derartiges Verhalten aufzeigen [117]. Eine Domänenbildung wird auch in Monte-Carlo-Simulationen [43] erzielt, die einen Leerstellenmechanismus zugrundelegen.

Das am Anfang dieses Kapitels angenommene Modell einer homogenen Ordnungseinstellung muß daher als eine Art „effektives“ Modell verstanden werden, das über die Leerstelleneigenschaften in verschiedenen Umgebungen mittelt, also auch über räumliche Schwankungen im Ordnungsgrad, aus denen später die Domänen entstehen. Die Eigenschaften von Leerstellen in Domänen oder am Rand von Domänen werden zwischen denen des geordneten und des ungeordneten Zustand liegen, weil die lokale Konfiguration der Atome um eine Leerstelle herum zwischen diesen Zuständen liegt. Das hier angewandte Modell einer vom (middle-

ren) Ordnungsgrad S_1 abhängigen Wanderungsenthalpie $H_V^M(S_1)$ sollte daher auch bei der Ausbildung von Domänen geeignet sein. Allein der Weg der Leerstellen bei der Ordnungseinstellung wird stärker korreliert sein, weil Leerstellen in geordnete Bereiche wegen der dort höheren Wanderungsenthalpie praktisch nicht eindringen können. Diese Korrelation sollte in den effektiven Parametern a und $H_{V,0}^M$ der Abhängigkeit Gl. 2.2 enthalten sein. Am meisten zu der Ordnungseinstellung werden die am besten beweglichen Leerstellen beitragen, die sich in ungeordnetem Gebiet oder an Antiphasengrenzen befinden. Doch auch diese müssen irgendwann besser geordnete Bereiche durchqueren, so daß in vielen Fällen eine Mittelung angemessen sein kann.

Die Leerstellen müssen nicht durch geordnete Gebiete wandern, wenn sie sich immer am Rand der geordneten Gebiete, d.h. an den Domänen-grenzen bewegen. Es sollten sich dann kleine, vollständig geordnete Domänen ausbilden und wachsen. Die Auflösung mit den in dieser Arbeit gemessenen Röntgenbeugungsspektren liegt jedoch über 2 nm, so daß die beiden Fälle (Leerstellen nur an Antiphasengrenzen oder homogene Verteilung) nicht zu unterscheiden sind. Jedenfalls ist eine ausgeprägte Nahordnung zu beobachten. Der einzelne Messpunkt für $b\text{-Fe}_{63}\text{Al}_{36}\text{Cr}_1$ in Abb. 6.4 mit dem großen $S_1 \approx 0.7 \text{ eV}$ bei $T_a = 420 \text{ K}$ ist darauf zurückzuführen, daß hier die diffuse Streuung mitangepaßt wurde, d.h. die gesamte Steuintensität liegt in der Nahordnung, die alternativ auch als 1 nm große Domänen zu interpretieren ist. Nun werden aber auch Domänenwände, insbesondere bei sehr kleinen Domänen auf unterschiedliche Umgebungen stoßen, so daß auch die Leerstellenwanderungsenthalpie in den Domänenwänden sich ändern könnte. Die Änderung der treibenden Kraft (der Krümmung) sollte keine so starke Temperaturabhängigkeit der Ordnungseinstellung zur Folge haben, wie sie hier gemessen wurde.

Insgesamt bleibt festzuhalten, daß in beiden Fällen, der Ordnungseinstellung durch homogene Wanderung von Leerstellen oder durch Wanderung in den Antiphasengrenzen, die Leerstellenumgebung sich während der ersten Stufen der Ordnungseinstellung stark ändern wird. Sie wird sich immer besser ordnen, so daß das vorgeschlagene atomistische Modell, das auf der Änderung der lokalen Umgebung der Leerstellen beruht, vernünftig erscheint und als Näherung verwendet werden kann.

6.4.2 Beitrag von Zwischengitteratomen

Zwischengitteratome können auch als Diffusionsvehikel dienen oder einen Platztausch von Atomen beispielsweise über einen „Kick-Out“-Mechanismus bewirken [123]. Sie können daher ebenso zur Ordnungseinstellung beitragen wie Leerstellen. Auch wenn sie z.B. durch plastische Verformung oder Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen erzeugt werden können, so weisen die meisten Experimente auf ein Ausheilen unterhalb von Raumtemperatur hin. Bestrahlungsexperimente, bei denen auch der Ordnungsgrad gemessen wurde, ergaben in Ni_3Al nur einen geringen Beitrag von Zwischengitteratomen zur Ordnungseinstellung. Eine deutliche Erholungsstufe bei 500 K im Widerstand von elektronenbestrahltem $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ wurde jedoch als Ausheilen von Zwischengitteratomen interpretiert [124]. Die Autoren schließen eine signifikante Entordnung aufgrund der geringen Dosis ($2,5 \text{ MeV}$, $10^{19} e^-/\text{cm}^2$) aus, die Dichte an Frenkelpaaren wurde mit $6 \cdot 10^{-4}$ abgeschätzt. Die Erholungsstufe könnte im Licht der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse auch als Ausheilen von Antistrukturatomen durch Sprünge von benachbarten Leerstellen, insbesondere wohl denen, die auf dem Al-Untergitter erzeugt wurden, interpretiert werden. Antistrukturatome sind in der Zusammensetzung $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ genug vorhanden (mindestens 10 % der Atome) und die Sprungbarriere wäre für eine derartige Konfiguration stark gegenüber einer „vollständig geordneten“ Konfiguration abgesenkt.

Sicher ist, daß im thermischen Gleichgewicht mehr Leerstellen als Zwischengitteratome vorhanden sind, weil die Kombination aus Dilatometrie und Röntgenbeugung weniger als 2 Atome je Gitterzelle liefert [120]. Nach der Herstellung der nanokristallinen Materialien würde man einen drastisch erhöhten Gitterparameter erwarten, wenn Zwischengitteratome in großer Zahl vorhanden wären, denn das Bildungsvolumen der Zwischengitteratome sollte das eines Antistrukturatompaars ($0,12a^3$ [25]) deutlich übersteigen. Tatsächlich ist die Erhöhung des Gitterparameters nach der Entordnung aber sogar noch kleiner als die lineare Extrapolation mit dem Bildungsvolumen des Antistrukturatompaars ergibt. Nehmen wir hier ein Bildungsvolumen für Zwischengitteratome von $0,5a^3$ an, so liegt das Detektionslimit für die Konzentration der Zwischengitteratome aus der Änderung des Gitterparameters $\Delta a/a \leq 5 \cdot 10^{-3}$ (Abb. 5.15) unter $1 \cdot 10^{-2}$. Deswegen ist bei entsprechend hoher Leerstellen-

konzentration (wie z.B. im Al-reichem FeAl) zu erwarten, daß, selbst wenn viele Zwischengitteratome vorhanden wären, die Zwischengitteratome mit den Leerstellen annihilieren, bevor der Ordnungsgrad wesentlich geändert wird.

Insgesamt ist eine Beteiligung von Zwischengitteratomen an der Ordnungseinstellung unwahrscheinlich, hauptsächlich weil Zwischengitteratome schon vor der Ordnungseinstellung ausgeheilt sein sollten.

6.4.3 Ausheilen von Leerstellen während der Ordnungseinstellung

Die Leerstellenkonzentration wurde in Gl. (2.3) als konstant angenommen. Dies ist insofern vernünftig, als eine Absenkung z.B. um den Faktor 10 während der Ordnungseinstellung die aus den Meßdaten bestimmte Wanderungsenthalpie nur um ca. 0,1 eV erhöhen würde. Nach Gl. (2.3) muß jede Leerstelle etwa $1/c_V$ mal springen, um die Ordnung einzustellen. Sie könnte dabei eine Diffusionslänge von $a/2\sqrt{1/c_V}$ (bei unkorrelierten Nächsten-Nachbar-Sprüngen) zurücklegen [125]. Bei $c_V=1\%$ sind das $\approx 1,5$ nm, bei $c_V=10^{-4} \approx 15$ nm. Dies reicht kaum zum Ausheilen an Korngrenzen und ist auch konsistent mit den Meßergebnissen: In dem Al-reichen n-Fe₄₆Al₅₄ sollten viele strukturelle Leerstellen vorhanden sein [14], so daß die Antiphasengrenzen schon unterhalb von 550 K ausgeheilt sind (α_{APB} in Abb. 6.4). In Fe-reichem b-Fe₆₃Al₃₆Cr₁ heilen die Antiphasengrenzen erst bei 700 K aus, wo thermische Leerstellenbildung einsetzt [122, 126]. Hier scheint also, bei wahrscheinlich kleinerer Anfangs-Leerstellenkonzentration und größerer Kristallitgröße ($\langle D \rangle \approx 40$ nm), die Leerstellenmenge für den Ordnungsprozeß auszureichen, aber vor Abschluß des Antiphasengrenzenwachstums auszuheilen.

In nanokristallinem Fe₃Si [127, 128] ist die Situation anders, weil die Leerstellen sich auf dem Fe-Untergitter über nächstbenachbarte Fe-Plätze in der DO₃-Struktur sehr schnell bewegen [129, 130] und daher auch schnell ausheilen können. Um eine Si-Schicht an der Korngrenze zu verhindern, müssen sich wegen der kurzen Wege zur nächsten Leerstellensenke (beispielsweise eine Korngrenze) nur wenige (<10 %) der Si-Atome bewegen, so daß hier die Leerstellen ausheilen, bevor sich die Ordnung durch Platzwechsel von Si-Atomen vollständig einstellen kann.

In Fe_3Si werden daher thermische Leerstellen zur weiteren Ordnungseinstellung benötigt, die bei der Herstellung eingeführten reichen nicht aus.

In grobkristallinem Ni_3Al mit $L1_2$ -Struktur, das durch Bestrahlung mit $300\text{ keV } ^{58}\text{Ni}$ in die kubisch flächenzentrierte Struktur entordnet wurde, wurde eine Ordnungskinetik beobachtet [131], die wohl zwischen den beiden Fällen FeAl und Fe_3Si liegt. Der Ordnungsparameter stellt sich auf einen Plateauwert ein, der von der Temperatur abhängt. Die Autoren interpretieren dieses Verhalten mit dem Ausheilen von Leerstellen während der Ordnungseinstellung. Vielleicht spielt auch die Domänenbildung noch eine Rolle bei der Auswertung der Linienintensitäten.

Der Unterschied der Ordnungseinstellung zwischen Fe_3Si und FeAl liegt vermutlich daran, daß in Fe_3Si sich ausschließlich auf einem zusammenhängenden Untergitter von benachbarten Fe-Atomen bewegen. In FeAl sind hingegen die Sprünge von Fe- und Al-Atomen gekoppelt (für geordnete Legierungen siehe [30]), und die Leerstellen werden durch geordnete Bereiche an der Bewegung gehindert und nicht wie in Fe_3Si beschleunigt. In FeAl könnten die Leerstellen zudem in geordneten Bereichen [132] oder an Antiphasengrenzen [43, 45] eingefangen werden, so daß das Ausheilen so weit verzögert wird, bis die Probe fast geordnet ist. Vielleicht ließen sich obige Argumente auf die unterschiedliche Abhängigkeit $H_V^M(S_1)$ der Leerstellenwanderungsenthalpie vom Ordnungsgrad zurückführen.

6.4.4 Ordnungseinstellung in NiAl durch Leerstellen

In NiAl ändern sich der Ordnungsgrad S_1 und der Gitterparameter a erst oberhalb von 600 K meßbar (Abb. 5.16, 5.17), d.h. bei deutlich höheren Temperaturen als in FeAl ($350\text{--}550\text{ K}$). Zum einen liegt das an dem wesentlich höheren Ordnungsgrad von NiAl nach der Herstellung, der keine Absenkung der Wanderungsenthalpie der Leerstellen erlaubt. Zum anderen wurde in geordnetem $\text{Ni}_{47}\text{Al}_{53}$ eine ca. 0.3 eV höhere Wanderungsenthalpie als für $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ gemessen [6, 133]. Die Abnahme der Verzerrungen $\langle \varepsilon^2 \rangle$ unterhalb von 600 K kann beispielsweise von atomaren Relaxationen in den Korngrenzen herrühren.

Es liegt wohl Übereinstimmung darüber vor, daß Leerstellen in NiAl ein negatives Relaxationsvolumen [24], das aus der Subtraktion des Atomvolumens vom Bildungsvolumen bestimmt wird, aufweisen und damit eine Absenkung des Gitterparameters bewirken. Antistrukturatompaa-re erhöhen für Ni-reiches NiAl wegen ihres positiven Bildungsvolumens [24] den Gitterparameter. Im Falle von Al-reichem NiAl mit einem hohen Anteil von strukturellen Leerstellen ist das jedoch nicht mehr so sicher [24]. Interessant ist deshalb eine detailliertere Auswertung der Streuintensitäten der Überstrukturreflexe, für die bisher nur Antistrukturatome (Ordnungsparameter S_1) in einer Ni₅₀Al₅₀ Zusammensetzung berücksichtigt wurden (Kap. 4.5.1).

Ginge man davon aus, daß nur Leerstellen auf dem Ni-Untergitter gebildet würden (Ordnungsparameter S_2), wie es dem postulierten Gleichgewichtszustand entspricht [24], erhielte man aus einer Anpassung der Intensitäten von kristallitkondensiertem Ni₄₁Al₅₉ im Herstellungszustand eine Zusammensetzung mit maximal 54% Al. Bei den höheren Al-Gehalten, wie sie für diese Probencharge gemessen (59% Al) wurden, müßten die Linienintensitäten der Überstrukturreflexe deutlich kleiner sein. Entweder ist also der Al-Gehalt der NiAl-Kristallite kleiner als die durchschnittliche Zusammensetzung. Die fehlenden Al-Atome müßten dann amorph verteilt, z.B. an den Grenzflächen, sitzen. Oder es befinden sich Al-Antistrukturatome auf dem Ni-Untergitter, die die Streuamplitude der Ni-Atome verstärken.

Der Anstieg der Linienintensitäten der Überstrukturreflexe nach Anlassen über 600 K, die in Abb. 5.16 durch den Anstieg von S_1 angezeigt wird, kann für Werte größer als $S_1=0,82$ nur noch mit Al-Gehalten kleiner als 0,59 erklärt werden². Dieses Ergebnis paßt auch sehr gut zu der Beobachtung, daß zusammen mit dem Anstieg von S_1 zusätzliche Beugungsreflexe auftauchen (Abb. 5.18), die sehr wahrscheinlich einer Al-reichen Phase zuzuordnen sind. Die Reflexpositionen passen zu einer Al₃Ni-Struktur, die sich bei $T_a=900$ K in die Al₃Ni₂-Struktur, die im Phasendiagramm der B2-Phase benachbart ist, umwandelt. Wegen der

²Theoretisch wäre auch noch denkbar, Leerstellen auf dem Al-Untergitter und Al-Antistrukturatome auf dem Ni-Untergitter zu bilden („Anti“-Tripeldefekte). Diese Annahme widerspricht jedoch vollkommen dem gemessenen Gleichgewichtszustand bei grobkristallinem Ni_{50..46}Al_{50..54} [134].

Al-reichen Ausscheidungen ist für die hier betrachteten Proben eine Zusammensetzung mit mehr als 54% Al sehr plausibel, d.h. außerhalb der Existenzgrenze der B2-Phase bei 600 K (Abb. B.4).

Der Probenzustand nach der Herstellung durch Kristallitkondensation ist also mit einiger Wahrscheinlichkeit wie folgt. Die Al-reichen ($c_{\text{Al}} > 0.54$) Nano-Kristallite besitzen eine B2-Struktur, die einige Al-Antistrukturatome auf dem Ni-Untergitter enthält. Angesichts der kontroversen Diskussionen um den Grundzustand von Al-reichem NiAl im Gleichgewicht [134, 135] soll hier angemerkt werden, daß nanokristallines, metastabiles $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{59}$ sich nicht in thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Sobald die Leerstellen beweglich werden (ab 600 K) scheidet sich eine Al-reiche Phase aus. Bei höheren Temperaturen $T_a \approx 1101$ K, wo der Existenzbereich der B2-Phase bis $c_{\text{Al}} \approx 0.565$ reicht, bildet sich wieder eine homogene B2-Phase aus. Die geringfügige Abweichung dieser Phasengrenze von der gemessenen mittleren Zusammensetzung der Probe kann durch Meßunsicherheiten oder durch eine Anreicherung von Al an den Grenzflächen der immer noch kleinen Kristallite (60 nm) erklärt werden.

Zusammenfassung

Die nanokristallinen intermetallischen Übergangsmetallaluminide FeAl und NiAl werden von der Herstellung im ungeordneten, nanokristallinen Zustand bis zum grobkristallinen Zustand, der durch Anlassen bei Temperaturen oberhalb von 800 K erreicht wird, untersucht. Elektronenmikroskopie und chemische Analyse dienen zur Charakterisierung der Proben. Mittels Röntgenbeugung und magnetischer Suszeptibilität wird die Entordnung während der Herstellung und die Ordnungseinstellung während des Anlassens verfolgt. Von theoretischer Seite her werden ein einfaches atomistisches Modell zur Ordnungseinstellung entwickelt und die Analysemethoden für die Röntgenbeugungsspektren knapp zusammengetragen und bewertet.

Die Ordnungseinstellung in 20–40 nm großen Kristalliten erfolgt für die nanokristallinen intermetallischen Verbindungen FeAl und NiAl über die Bewegung von Leerstellen, die bei der Herstellung erzeugt werden.

Die von der grobkristallinen Verbindung NiAl im Vergleich zu FeAl her bekannte höhere Ordnungsenergie und Wanderungsenthalpie der Leerstellen bewirkt auch in der nanokristallinen Form eine geringere Entordnung während der Herstellung und eine langsamere Ordnungseinstellung beim Anlassen. Bei der Ordnungseinstellung in FeAl ist die Absenkung der Leerstellenwanderungsenthalpie durch Entordnung entscheidend, so daß sich dieses Material schon bei 350–550 K ordnet. Verstanden werden kann diese Absenkung von 1,7 eV im geordneten Zustand auf 1,1 eV im ungeordnetem Zustand in Rahmen eines einfachen nächste-Nachbar-Bindungsmodell für den Sattelpunkt und die Gleichgewichtslage der springenden Atome.

Spezifisch für den nanokristallinen Zustand ist die gute Entordnung, die erst bei der plastischen Verformung von Nanometer-großen Kristalliten erfolgt, wahrscheinlich weil erst dort eine homogene Versetzungsbewegung auftritt. Zudem wird in den vorliegenden Nanostrukturen eine Erweiterung des Existenzbereiches der B2-Phase gefunden. Nanokristallines FeAl und NiAl bieten daher die Möglichkeit, die Leerstelleneigenschaften über wesentlich größere Bereiche im Ordnungsgrad und in der Zusammensetzung als für grobkristallines Material zu untersuchen.

Summary

The objective of this work is to study the interplay between nanocrystalline structure, chemical ordering, and point defects in nanocrystalline intermetallic aluminides.

The intermetallic aluminides FeAl and NiAl are prepared as disordered nanocrystalline alloys by cluster condensation and subsequent compaction of the powder or by ball milling. The specimens obtained are characterized regarding to composition and crystallite size by transmission electron microscopy and chemical analysis. X-ray diffraction and magnetic susceptibility are used to investigate the ordering process during annealing. The theory required for X-ray diffraction is concisely explained and evaluated.

A basic atomistic model can explain the ordering kinetics within the 20–40 nm sized crystallites via jumps of vacancies introduced during preparation of the nanocrystalline specimens. Thereby the most important kinetic factor is the vacancy migration enthalpy. Nanocrystalline NiAl orders at higher temperatures (600 K) than nanocrystalline FeAl (350–550 K). This behaviour is reasonable because coarse grained NiAl exhibits a higher vacancy migration enthalpy than FeAl. However, the onset of ordering in nanocrystalline FeAl at fairly low temperatures can be explained by a further decrease of the vacancy migration enthalpy from 1.7 eV in the fully ordered state to 1.1 eV in the completely disordered state. This decrease is reasonable in terms of a nearest-neighbour binding model for the saddle-point and the starting point of a jumping atom.

Specific to nanometer-sized FeAl is the easy disordering by plastic deformation during preparation. This could point to a more homogeneous dislocation movement within the nanocrystals than in coarse grained crystals. Furthermore, the homogeneity region of the B2 phase of FeAl and NiAl can be extended to higher Al contents. Therefore, nanocrystalline intermetallic aluminides offer the prospect to investigate point defect properties (e.g. vacancies) through a much wider range of order parameter and composition than coarse grained materials do.

Anhang

A Details der Röntgenbeugungsauswertung

A.1 Algorithmus zur Anpassung der Röntgenspektren

Zur Anpassung der Röntgenbeugungsspektren wurde ein Marquard-Levenberg-Algorithmus [136] in der schnellen Interpretersprache `yorick` [137] implementiert, die bereits fertige Module für Fourier-Transformationen und graphische Ausgabe besitzt. Eine eigene Implementierung bietet eine größere Flexibilität als fertige Programme, wie z.B. GSAS [138], bei denen spezielle Stapelfehler oder orientierungsabhängige Verzerrungen ebenfalls neu programmiert werden müssten. Daß es noch keine vollständigen Komplettpakete gibt, zeigen auch neuere Veröffentlichungen über einen erweiterten Satz von Anpassungsparametern [139].

Die gemessenen Spektren $n(2\vartheta)$ wurden mit den Intensitätsfaktoren *KL GPA* (Kap. 4.5.1) in den reziproken Raum $I(s)$ umgerechnet und dort mit Voigt-Funktionen angepaßt, weil die Theorie der Linienverbreiterungen durch Kristallitgröße und mittlere quadratische Verzerrungen symmetrische (siehe nachfolgende Kapitel) Spektren im reziproken Raum vorhersagt. Nur das Polynom für den Untergrund wurde im Meßraum $N(2\vartheta)$ berechnet, um den Untergrund des Meßdetektors gut zu beschreiben. Die teilweise beobachtete diffuse Streuung konnte mit breiten Voigt-Funktionen angepaßt werden. Die verwendete numerische Näherung für die Voigt-Funktionen ist genauer als 10^{-4} [140].

Die statistischen Unsicherheiten σ_i der Daten wurden in einem ersten Schritt nach der Poisson-Statistik $\sigma_i = \max(1, \sqrt{N_i})$ aus den Ereigniszahlen N je Meßpunkt berechnet. In einem zweiten Schritt wurden sie aus der Anpassung oder aus den geglätteten Datenpunkten mit einem „optimalen Filter“ nach Wiener [136] neu berechnet und die Anpassung noch einmal an die Originaldaten durchgeführt. Diese Prozedur führt zu einer genaueren Berechnung der statistischen Unsicherheiten σ_i von Datenpunkten mit kleinen Ereigniszahlen. Die Auswirkungen dieser Korrektur können bei kurzer Meßdauer auf den Untergrund und Profilform-

parameter erheblich sein. Auf Größen, die aus den Linienbreiten gewonnen werden, wirkt sich diese Korrektur in der Regel kaum aus.

Wichtiger, als die statistischen Unsicherheiten der Datenpunkte richtig abzuschätzen, ist es jedoch, die anzupassenden Parameter so zu wählen, daß die Anpassung gut konvergiert. Beispielsweise verschwindet die lineare Abhängigkeit der Anpassung f von dem Gauß-Anteil b_G der Linienbreite b für kleine $b_G \ll b$, denn die Ableitung, aus der die Krümmungsmatrix bestimmt wird, hängt quadratisch $df/db_G|_{b_G \ll b} \sim b_G^2$ von b_G ab. Das hat zur Folge, daß zum einen die Anpassung für alle Parameter nur noch in sehr kleinen Schritten vorankommt und daß zum anderen die Unsicherheiten der Parameter nach der Anpassung viel zu groß abgeschätzt werden, weil die Kovarianzmatrix als Inverse der Krümmungsmatrix berechnet wird. Hier ist es also sinnvoll, b_G^2 anstelle von b_G anzupassen.

Bei den ersten Anpassungsschritten der Anpassung, bei denen die Parametervariation noch groß ist, empfiehlt es sich, die Parameter zu begrenzen. Es wurden zum Teil absolute Grenzen gesetzt (Intensität > 0), zum Teil relative. Beispielsweise darf sich die Linienbreite maximal um den Faktor 2 ändern. Die Krümmungsmatrix wird bei der Parameterschätzung für den nächsten Anpassungsschritt neu berechnet, wobei die Parameter festgehalten werden, die eine Grenze überschritten haben. Das lineare Gleichungssystem, aus dem die neuen Parameter des Anpassungsschritts berechnet werden, wurde i.d.R. mittels Singulärwertzerlegung („singular value decomposition“) gelöst, was auch bei stark abhängigen Parametern zuverlässig funktioniert.

Durch obige Maßnahmen wurde eine gute Konvergenz und eine robuste Anpassung erzielt.

Am Rande anzumerken ist noch, daß während der Anpassung die zur Berechnung der Voigt-Profile benötigten Breitenparameter

$$b_L^D \approx b^D(1 - (\eta^D)^2) \quad \text{und} \quad b_G^D = b^D \eta^D, \quad (\text{A.1})$$

aus den Anpassungs-Parametern η^D und b^D näherungsweise (Halder und Wagner, Formel (9-89) in [66]) berechnet wurden, weil die exakte Beziehung A.8 analytisch nicht invertierbar ist. Die Näherung liefert etwas zu kleine b_L^D , so daß aus den Anpassungsparametern b^D und η^D eine geringfügig zu kleine volumengewichtete mittlerer Kristallitgröße $\langle D \rangle_V$

(relativer Fehler <10 %) und ein geringfügig zu kleines η^D (absoluter Fehler <0,05) berechnet würde. Deshalb wurde die integrale Breite b^D nach der Anpassung gemäß Gl. A.8 aus den für die Anpassung benutzten b_L^D und b_G^D (Gl. A.1) neu und damit exakt berechnet.

A.2 Voigt-Profilform und Kristallitgrößenverteilungen

In diesem Kapitel soll geklärt werden, in wie weit die Voigt-Funktion, die in der Anpassung verwendet wird, die tatsächliche Verbreiterung durch kleine Kristallite beschreiben kann.

Kleine Kristallite bewirken eine Verbreiterung der Röntgenreflexe, die zur Kristallitgröße umgekehrt proportional ist. Die genaue Profilform der Verbreiterung folgt aus der sogenannten „Säulenlängenverteilung“ $p_A(l)$. Dabei werden die Kristallite gedanklich parallel zum Streuvektor, d.h. senkrecht zur Probenoberfläche, in dünne Stäbe (=Säulen) gleichen Querschnitts zerlegt, analog wie man eine Kartoffel in Streifen zum Fritieren zerlegt. Die Häufigkeit, eine bestimmte Stablänge l anzutreffen, ist mit $p_A(l)$ bezeichnet. Meist wird die Kristallitform unabhängig von der Kristallitgröße angenommen, so daß sich die Mittelwerte von Säulenlängen- und Kristallitgrößenverteilung nur um einen Faktor unterscheiden. Dabei muß jeder Kristall entsprechend seiner Querschnittsfläche senkrecht zum Streuvektor gewichtet werden. Aus der Theorie nach Warren–Averbach [61, 66] folgt

$$p_A(l) = \langle l \rangle_A \frac{d^2 A(l)}{dl^2} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\langle l \rangle_A} = - \left. \frac{dA}{dl} \right|_{l \rightarrow 0_+}. \quad (\text{A.2})$$

$\langle l \rangle_A$ ist die flächengewichtete mittlere Säulenlänge. Die auf $A(0)=1$ normierten Fourier-Koeffizienten der Profilform

$$I(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(l) \exp(-i2\pi sl) dl \quad (\text{A.3})$$

lassen sich also aus der Säulenlängenverteilung $p_A(l)$ bestimmen, wenn man die Symmetrie $A(l) = A(-l)$ und die Randbedingungen $A(l \rightarrow \infty) =$

$dA/dl|_{l \rightarrow \infty} = 0$ berücksichtigt. Der Vollständigkeit halber sei hier noch die volumengewichtete mittlere Säulenlänge

$$\langle l \rangle_V = \langle l^2 \rangle_A / \langle l \rangle_A = 2 \int_0^{\infty} A(l) dl \quad (\text{A.4})$$

angegeben, die umgekehrt proportional zur integralen Linienbreite

$$b = \int_{-\infty}^{+\infty} I(s) ds / \max(I(s)) = 1 / \langle l \rangle_V \quad (\text{A.5})$$

ist.

A.2.1 Voigt-Funktion

Eine Voigt-Funktion ist die Faltung¹ einer Gauß- mit einer Lorentz-Funktion mit den integralen Breiten b_G bzw. b_L . Die Fourier-Koeffizienten

$$A_{\text{Voigt}}(l) = e^{-\pi(b_G l)^2} \cdot e^{-2b_L l} \quad (\text{A.6})$$

sind dann das Produkt aus den Koeffizienten der beiden Funktionen. Die nach (A.2) zugehörige Säulenlängenverteilung

$$p_{A, \text{Voigt}}(l) = \frac{(-\pi b_G^2 + 2b_L^2 + 4\pi b_G^2 b_L l + 2\pi^2 b_G^4 l^2)}{b_L} e^{-2b_L l - \pi(b_G l)^2} \quad (\text{A.7})$$

weist negative Werte bei kleinen Längen l auf, wenn $b_G \geq b_L \sqrt{2/\pi}$ ist. Bezogen auf die integrale Linienbreite

$$b = \frac{b_G}{\exp\left(\frac{b_L^2}{\pi b_G^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{b_L}{\sqrt{\pi} b_G}\right)} \quad (\text{A.8})$$

ist das für $\eta^D = b_G/b \geq \sqrt{e} \operatorname{erfc}(1/\sqrt{2}) \approx 0,52$ der Fall. Tatsächliche Verteilungen dürfen aber keine negativen Häufigkeiten enthalten, so daß die Voigt-Profilform für $\eta^D < 0,52$ als eine Näherung anzusehen ist (siehe Kap. A.2.3).

¹Das Faltungsintegral läßt sich im Gegensatz zu den Fourier-Koeffizienten $A_{\text{Voigt}}(l)$ nicht durch einfache analytische Funktionen ersetzen. In dieser Arbeit wurde daher eine numerische Näherung verwendet [140].

A.2.2 Lognormalverteilung

Experimentell wurde nach Herstellung durch Kristallitkondensation eine Lognormalverteilung

$$p(r) = \frac{1}{r} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln s_{\text{LN}}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(r/r_0)}{\ln s_{\text{LN}}} \right)^2 \right] \quad (\text{A.9})$$

von Kristallitradien $r=D/2$ festgestellt [47], wobei der logarithmische Breitenparameter s_{LN} ca. $1,48 \pm 0,12$ ist. Der mittlere Radius $\langle r \rangle = r_0 \exp(\frac{1}{2} \ln^2 s_{\text{LN}})$ skaliert mit dem Größenparameter r_0 . Für sphärische Kristallite ergibt sich die Säulenlängenverteilung [60]

$$p_{\text{A}}^{\text{lognormal}}(l) = \frac{l}{(2r_0)^2} \exp(-2 \ln^2 s_{\text{LN}}) \operatorname{erfc} \left[\frac{\ln(l/(2r_0))}{\sqrt{2} \ln s_{\text{LN}}} \right], \quad (\text{A.10})$$

und die mittlere volumengewichtete Säulenlänge ist

$$\langle l \rangle_{\text{V}}^{\text{lognormal}} = \frac{3}{4} \langle 2r \rangle \exp(3 \ln^2 s_{\text{LN}}) = \frac{3}{4} \langle D \rangle_{\text{V}}. \quad (\text{A.11})$$

A.2.3 Zusammenhang zwischen lognormalverteilter Kristallitgröße und Voigt-Profilform

Abbildung A.1 zeigt, welche Voigt-Linienparameter man erhält, wenn man Voigt-Linien an ein Spektrum anpaßt, das für lognormalverteilte, sphärische Kristallite berechnet wurde. Die Breiten b , b_{G} und b_{L} entsprechen den Breiten b^{D} , b_{G}^{D} und b_{L}^{D} aus Kap. 4.5.2.1. Zur Berechnung wird die Verteilung A.10 in Gl. A.2 eingesetzt, zweimal integriert, mit den Fourier-Koeffizienten für ein ideales K_{α} -Dublett multipliziert und in ein Profil $I(s)$ durch diskrete Fourier-Transformation (2048 Stützstellen) umgewandelt. Schließlich wird noch ein konstanter Untergrund hinzuaddiert. Die Intensitäten entsprechen im Anpaßbereich von $3,8$ bis $5,8 \text{ nm}^{-1}$ einer Zahl von 250 Röntgen-Photonen in der Linie und 37 im Untergrund. Die Linienposition der $\text{K}_{\alpha 1}$ Linie wurde auf $4,8 \text{ nm}^{-1}$ festgesetzt und die integrale Breite auf $b=1/(20 \text{ nm})$. Niedrigere Untergründe ändern das Ergebnis fast nicht, höhere verschieben die Kurven ein wenig zu größeren Weiten s_{LN} . Die gewählte Linienposition und die

Breite b haben keinen Einfluß auf die relativen Größen $\eta^D = b_G/b, b_L/b$ und b/b_0 .

Wichtig sind also nur die relativen Breiten, d.h. man erhält eine Abhängigkeit der Voigt-Profilform, ausgedrückt durch den Parameter $\eta^D = b_G/b$, von dem Breitenparameter s_{LN} der Lognormalverteilung. Die Voigt-Profilform ist eine brauchbare Näherung für $1,2 < s_{LN} < 2,2$, wie das Gütemaß χ^2 zeigt. Eine fast optimale Anpassung erhält man für $s_{LN} \approx 1,42$, d.h. für die experimentell erwarteten Werte. Der Gauß-Anteil $\eta^D = b_G/b$ übersteigt 0,52 nicht wesentlich, d.h. die Säulenlängenverteilung $p_A(l)$ (siehe Kap. A.2.1) bleibt positiv. Der Abfall von $\eta^D = b_G/b$ für breitere Verteilungen ist ebenfalls erwartet, weil die Lorentz-Profilform einer breiteren Verteilung entspricht. Erst ab $s_{LN} > 2,0$ ist die Lognormalverteilung zu breit, um durch eine Lorentz-Profilform noch beschrieben werden zu können. Die angepaßte integrale Breite b übersteigt dann

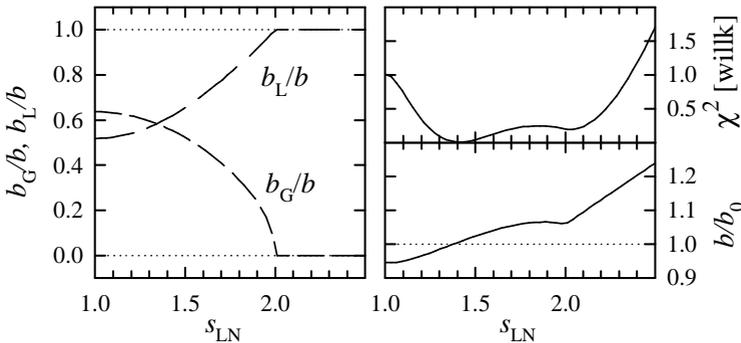


Abbildung A.1: Anpassung eines Voigt-Profiles (Gl. A.6) an ein Röntgenbeugungsspektrum, das aus einer Lognormal-Verteilung von sphärischen Kristalliten mit dem logarithmischen Breitenparameter s_{LN} berechnet wurde (Gl. A.10,A.2,A.3). Die Profilform des angepaßten Voigt-Profiles ist durch den Gauß- oder Lorentz-Anteil b_G/b bzw. b_L/b an der gesamten integralen Breite b gegeben. Das Verhältnis b/b_0 der Breite b der angepaßten Voigt-Funktion zu der Breite b_0 des berechneten Spektrums der lognormalverteilten Kristallite ist auf der rechten Seite zusammen mit der mittleren quadratischen Abweichung χ^2 zwischen beiden Funktionen aufgetragen.

deutlich die tatsächliche Breite b_0 , wie im nächsten Kapitel (A.3) dargestellt wird.

A.3 Effektive integrale Breite bei breiten Kristallitgrößenverteilungen

Bei breiter Kristallitgrößenverteilung oder bi-, bzw. multimodalen Verteilungen liefert die Anpassung einer Voigt-Funktion als Profilform eine Lorentz-Kurve, die ja als Anpassung die breiteste Verteilung ergibt, wobei die kleinen Kristallite stärker als die großen gewichtet werden. Die Anpassung liefert dann zu kleine volumengewichtete Kristallitgrößen. Der Zusammenhang soll anhand der folgenden Rechnung demonstriert werden. Die zu kleinen Werte müssen nicht unbedingt nachteilig sein, weil die Werte dann näher an dem mittleren (anzahlgewichteten) Durchmesser liegen, den man mithilfe der Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt.

Der Einfachheit halber sei die Profilform $N(s)$ aus Lorentz-Linien $L(b_i, s)$ der Breiten b_i und den Anteilen η_i zusammengesetzt. Die Anpassung $A(b, s)$ soll mit einer Lorentz-Linie $L(b^{\text{anp}}, s)$ der Breite b^{anp} erfolgen. Der Untergrund N_0 sei konstant. Die Anpassung minimiert die Funktion

$$\chi^2(b^{\text{anp}}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(N(s) - A(b^{\text{anp}}, s))^2}{N(s)} ds \stackrel{!}{=} \min \quad (\text{A.12})$$

$$\text{mit } N(s) = N_0 + \sum_i \eta_i L(b_i, s) \quad \text{und} \quad A(s) = N_0 + L(b^{\text{anp}}, s),$$

d.h. für die Ableitung $d\chi^2/db^{\text{anp}}$ soll

$$d\chi^2/db^{\text{anp}} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{-2(\sum_i \eta_i L(b_i, s) - L(b^{\text{anp}}, s))}{N(s)} \frac{\partial L(b^{\text{anp}}, s)}{\partial b^{\text{anp}}} ds \stackrel{!}{=} 0 \quad (\text{A.13})$$

gelten. Näherungsweise, d.h. für nicht zu extreme Kristallitgrößenunterschiede, lassen sich die Lorentz-Funktionen

$$L(b_i, s) \approx L(b^{\text{anp}}, s) + (b_i - b^{\text{anp}}) \frac{\partial L(b^{\text{anp}}, s)}{\partial b^{\text{anp}}} \quad (\text{A.14})$$

nach b_i um b^{anp} herum linear entwickeln. Nach Einsetzen von A.14 in A.13 sieht man leicht, daß die Extremalbedingung A.13 durch

$$b^{\text{anp}} = \sum_i \eta_i b_i, \quad \text{d.h.} \quad \frac{1}{\langle D \rangle_V^{\text{anp}}} = \sum_i \frac{\eta_i}{\langle D_i \rangle_V} \quad (\text{A.15})$$

erfüllt ist. Anders ausgedrückt: Bei der Anpassung mit *einer* Lorentz-Funktion (oder auch Voigt-Funktion) ergibt sich die Kristallitgröße $\langle D \rangle_V^{\text{anp}}$ aus der *Anpassung* durch Mitteln der reziproken Kristallitgrößen, wenn sich die gesamte Kristallitgrößenverteilung aus mehreren Einzelverteilungen zusammensetzt. Durch diesen inversen Zusammenhang werden die kleinen Kristallite bei breiten Verteilungen bevorzugt.

Die Beziehung A.15 wurde numerisch für eine bimodale Verteilung getestet [141]. Detaillierte experimentelle Ergebnisse mit gezielt eingestellten bimodalen Kristallitgrößenverteilungen sind in der Habilitation von Klimanek [142] zu finden.

A.4 Einfluß von Verzerrungen auf die Profilform

Verzerrungen verändern den Netzebenenabstand und bewirken daher eine Linienverschiebung. Gibt es verschieden starke Verzerrungen in der Probe, so überlagern sich die verschieden verschobenen Linien und ergeben eine breite Linie. Aus dieser einfachen Betrachtung ergibt sich auch die Hauptcharakteristik für Verzerrungsverbreiterungen: Der Anteil der aus den Verzerrungsschwankungen resultierenden Verbreiterung nimmt proportional mit der Ordnung des Reflexes, d.h. mit dem Betrag des Streuvektors s_{hkl} zu. Von dieser einfachen Betrachtung abgesehen enthalten die Verzerrungen alle Effekte, die zu Verschiebungen von Atomen führen. Nicht zu betrachten brauchen wir hier sehr kurzreichweitige Verzerrungsfelder, z.B. von Punktdefekten. Sie führen zu diffuser Streuung und Absenkung der Linienintensitäten, aber nicht zu einer Verbreiterung [77]. Ebenso sind flächenartige Defekte (z.B. Stapelfehler) ausgenommen, auch wenn man sie mit δ -funktionsartigen Verzerrungen beschreiben könnte. Wir betrachten also nur Verzerrungen, die endlich sind und die sich nicht zu kurzreichweitig (Punktdefekte, thermische Bewegung, etc.) ändern.

Die Linienverbreiterung kann man als Faltung der einzelnen Verbreiterungsmechanismen beschreiben [61, 73], wobei sich die Fourier-Koeffizienten $A^\varepsilon(l)$

$$\ln A^\varepsilon(l) = -2\pi^2 s_{hkl}^2 l^2 \text{Var } \varepsilon(l) \quad (\text{A.16})$$

für die Verzerrungsverbreiterung aus der Linienposition s_{hkl} und dem über die Länge l gemittelten Verzerrungsfeld $\varepsilon(l)$ ergeben [61]. In anderen Worten gibt $\varepsilon(l)$ die relative Abstandsänderung gegenüber der unverzerrten Lage von zwei Atomen im Abstand l an.

Sind die Verzerrungen $\varepsilon(l)$ innerhalb eines Kristallites konstant ($\varepsilon(l)$ ist nicht von l abhängig), so resultiert nach Gl. A.16 ein Gauß-förmiges Profil, weil für Gl. A.16 eine Gauß-förmige Mikroverzerrungsverteilung angenommen wurde [61]. Die Mikroverzerrungsverteilung gibt die Wahrscheinlichkeit an, die Verzerrung $\varepsilon(l)$ anzutreffen. Im Prinzip könnte man die Mikroverzerrungsverteilung bestimmen, wenn man viele Reflexe einer Netzebenenschar messen würde. Praktisch läßt sich das Vorhaben aber nur in Ausnahmefällen durchführen [73].

Die Varianz $\text{Var}(\varepsilon) = \text{Var}(\varepsilon(l))|_{l \rightarrow 0}$ der Verzerrungen, die man aus der Linienbreite unter Annahme einer Gauß-förmigen Mikroverzerrungsverteilung [61] ermittelt (siehe Gleichung 4.17), ist daher nur als Anhaltspunkt für die tatsächliche Varianz zu sehen, die auch die Verzerrungsenergie bestimmt. Nichtsdestotrotz läßt sich die angepaßte Varianz als ein Maß für die Verzerrungen benutzen, die einen bedeutenden Anteil an der Linienbreite haben.

Qualitativ läßt sich aus der Profilform (Gauß-Anteil) ein Maß für die Reichweite der Verzerrungen gewinnen. Ein Gauß-förmiges Profil bedeutet hierbei Verzerrungen mit langer Reichweite, ein Lorentz-förmiges Verzerrungen mit kurzer Reichweite. Nach Warren-Averbach folgt für ein Voigt-Profil (Gl. A.6) mit dem Parametern b_G^ε und b_L^ε für die Gauß- und Lorentz- Breite:

$$\text{Var } \varepsilon(l) = \frac{1}{2\pi s_{hkl}^2} \left(b_G^\varepsilon + \frac{2}{\pi l} b_L^\varepsilon \right). \quad (\text{A.17})$$

Die Voigt-Funktion kann daher nur eine Näherung sein, weil für $l \rightarrow 0$ die Varianz divergiert. Aber immerhin kann man qualitativ eine Aussage über die Reichweite der Korrelationen in den Verzerrungsfeldern treffen.

Für den Fall, daß die Verzerrungen durch Versetzungen erzeugt werden, wird die Annahme einer Gauß-förmigen Mikroverzerrungsverteilung nicht benötigt und man erhält für die Fourier-Koeffizienten [89, 77]

$$\ln A(l) = -\frac{\pi}{2} s_{hkl}^2 \bar{C} \bar{\rho} l^2 \ln \left(\frac{\bar{c}}{s_{hkl} b R_e} \frac{l}{R_e} \right). \quad (\text{A.18})$$

Die mit einem Überstrich gekennzeichneten Größen sind über die vorhandenen Versetzungslinienrichtungen gemittelt. Der Orientierungsfaktor \bar{C} wird auch „Streukontrast“ genannt und hängt vom Typ der Versetzung, den elastischen Konstanten und der Richtung des Streuvektors s_{hkl} ab (siehe auch Kap. 4.5.2.3). Die Größe $\bar{\rho}$ ist die mittlere Versetzungsdichte und b der Betrag des Burgers-Vektors. Der effektive äußere Abschneideradius R_e ist bei vollkommen zufälliger Verteilung der Versetzungen gleich der Probengröße. Eine solche Verteilung würde jedoch auch eine mit der Probengröße divergierende Verzerrungsenergie aufweisen, so daß R_e den Radius angibt, innerhalb dessen die Versetzungen zufällig angeordnet sind und außerhalb dessen sich die Verzerrungsfelder der inneren Verzerrungen durch Überlagerung mit denen anderer Bereiche aufheben (beschränkt zufällige Verteilung [89]). Der Faktor \bar{c} ist von der Größenordnung 1 und hängt von den selben Größen wie \bar{C} ab. Weil die Korrelationslänge l für wesentliche Teile des Profils wesentlich kleiner als R_e ist, ändert $\bar{c}/(s_{hkl} b)$ den Logarithmus nur wenig und wird daher oft vernachlässigt.

Für zufällige Versetzungsanordnungen kann man zeigen [86], daß die Ausläufer der Profilform mit $1/|s - s_{hkl}|^3$ oder schneller abfallen. Aus der Asymmetrie oder Termen höherer Ordnung erhält man weitere Informationen über die räumlichen Schwankungen der Versetzungsdichte. In dieser Arbeit konnte jedoch keine Asymmetrie gefunden werden, so daß die Näherung (Gl. A.18) für eine beschränkt zufällige Verteilung hier ausreichend ist. Nichtsdestotrotz hängt die Linienform bei den hohen Intensitäten, d.h. nahe des Maximums, stark von der Anordnung der Versetzungen ab. Die entscheidende Größe ist ρR_e^2 , die ungefähr die Anzahl der Versetzungen innerhalb des Abscheideradius R_e angibt. Für große $\sqrt{\rho} R_e$ (>20) erhält man ungefähr eine Gauß-förmige Profilform, für kleinere wird die Profilform spitzer [89]. Die integrale Linienbreite läßt sich für große $\sqrt{\rho} R_e$ nach Krivoglaz (Formel 5.1.8 in [77]) näher-

rungsweise bestimmen, weil der Logarithmus näherungsweise konstant ist. Gleichung 4.21 wurde so abgeleitet. Für kleine $\sqrt{\rho}R_e$ nimmt die integrale Linienbreite nicht mehr mit der Wurzel von $\ln \sqrt{\rho}R_e$ (Gln. 4.21 und 4.17) zu, sondern linear [89]. Diese Unterschiede würden sich auf die ermittelte Versetzungsdichte auswirken, haben aber hier keine große Bedeutung, weil nur die Größenordnung der Versetzungsdichte von Interesse ist.

A.5 Intensitätsfaktor Probenform

Kleine Proben sind bei kleinen Streuwinkeln oft kürzer als die bestrahlte Fläche des Probenhalters. Die Intensität $I(\{hkl\})$ verringert sich daher im Verhältnis η_{PF} von der bestrahlten Probenfläche zu der gesamten bestrahlten Fläche des Probenhalters. Die gesamte bestrahlte Fläche berechnet sich aus der bestrahlten Länge $l = R\delta/\sin\vartheta$ und der Breite des Röntgenstrahls B (siehe Abb. A.2) mit dem Meßkreisradius R und der Strahldivergenz δ (im Bogenmaß).

Es empfiehlt sich, die reduzierten Parameter

$$a = D_1/l, \quad b_0 = \min(D_2/B, 1) \quad \text{und} \quad b = \max(D_2/B, 1)$$

einzuführen. Der Faktor η_{PF} , um den sich die Streuintensität verändert, ist im folgenden für ein Rechteck, eine Ellipse und eine Raute angegeben.

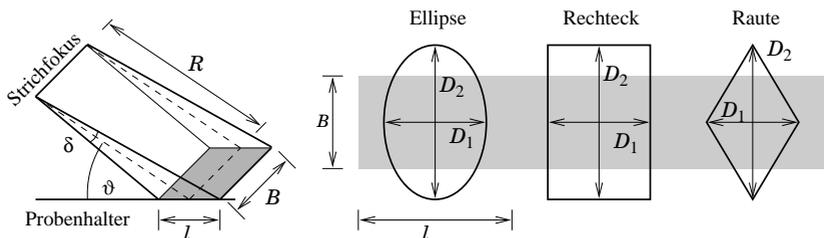


Abbildung A.2: Strahlgeometrie und einige Probenformen, für die der Intensitätsfaktor η_{PF} berechnet wurde.

Rechteck

$$\eta_{\text{PF}} = b_0 \begin{cases} a & \text{für } a < 1 \\ 1 & \text{für } 1 \leq a \end{cases}$$

Ellipse

$$\eta_{\text{PF}} = b_0 \begin{cases} \frac{1}{2}ab\left(\frac{\pi}{2} - \arccos \frac{1}{b} + \frac{1}{b}\sqrt{1-b^{-2}}\right) & a \leq 1 \\ \frac{1}{2}ab\left(\frac{\pi}{2} - \arccos \frac{1}{b} + \frac{1}{b}\sqrt{1-b^{-2}} - \arccos \frac{1}{a} + \frac{1}{a}\sqrt{1-a^{-2}}\right) & \text{für } 1 < a < 1/\sqrt{1-b^{-2}} \\ 1 & 1/\sqrt{1-b^{-2}} \leq a \end{cases}$$

Raute

$$\eta_{\text{PF}} = b_0 \begin{cases} \frac{1}{2}ab\left(1 - \left(1 - \frac{1}{b}\right)^2\right) & a < 1 \\ \frac{1}{2}ab\left(1 - \left(1 - \frac{1}{b}\right)^2 - \left(1 - \frac{1}{a}\right)^2\right) & \text{für } 1 < a < \left(1 - \frac{1}{b}\right)^{-1} \\ 1 & \left(1 - \frac{1}{b}\right)^{-1} \leq a \end{cases}$$

B Datensammlung**Tabelle B.1:** *Elastische Konstanten c_{ij} und Moduln s_{ij} 2. Ordnung in Voigt-Notation.*

Material	c_{11}	c_{12}	c_{44}	s_{11}	s_{12}	s_{44}	Zitat
	[GPa]			$[10^{-3}/\text{GPa}]$			
Fe ₆₀ Al ₄₀	181,0	127,1	113,7	10,71	-4,12	7,87	[85]
Ni ₅₀ Al ₅₀	199	137	116	11,5	-4,7	6,62	[144] S. 5

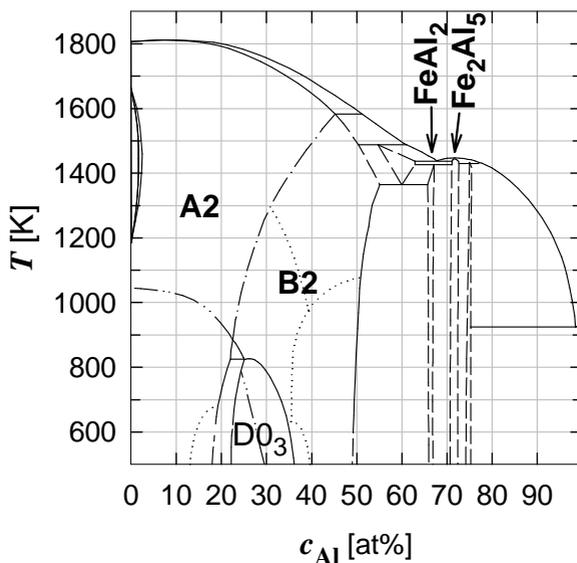


Abbildung B.3: Phasendiagramm von FeAl in Abhängigkeit von der Temperatur T und dem Al-Gehalt c_{Al} nach [143]

Tabelle B.2: Mittlere quadratische Auslenkungen der Atome bei 300 K. In den Literaturzitaten ist in der Regel der Debye-Parameter $B = 8\pi^2\langle u^2 \rangle/3$ angegeben (siehe auch Gl. 4.6 in Kap. 4.5.1).

Material	$\langle u^2(\text{Fe}) \rangle$	$\langle u^2(\text{Al}) \rangle$	$\overline{\langle u^2 \rangle}$	Zitat
	[10^{-4} nm^2]			
Fe ₅₀ Al ₅₀	1,9	1,5		[69]
Fe ₄₉ Al ₅₁			1,3	[145] ^a
Ni ₅₄ Al ₄₆			2,2	[146]
Ni ₄₆ Al ₅₄			2,9	[146]

^aEigene Auswertung von Abb. 4 unter der Annahme einer \log_{10} -Skala auf der Ordinaten.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Sauthoff, *Intermetallics*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995.
- [2] H. Gleiter, *Nanocrystalline Materials*, Progress in Materials Science **33**, 223–315 (1989).
- [3] H. Gleiter, *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*, Acta Mater. **48**, 1–29 (2000).
- [4] H.-E. Schaefer, B. Damson, M. Weller, E. Arzt und E. P. George, *Thermal vacancies and high-temperature mechanical properties of FeAl*, phys. stat. sol. (a) **160**, 531–540 (1997).
- [5] D. Schaible, M. Hirscher und H. Kronmüller, *Divacancy reorientation in Al-rich B2 NiAl compounds*, Intermetallics **7**, 309–314 (1999).
- [6] H.-E. Schaefer, K. Frenner und R. Würschum, *High-temperature atomic defect properties and diffusion processes in intermetallic compounds*, Intermetallics **7**, 277–287 (1999).
- [7] C. C. Koch, D. G. Morris, K. Lu und A. Inoue, *Ductility of Nanostructured Materials*, Mat. Res. Soc. Bulletin/Feb., S. 54–57 (1999).
- [8] J. H. Schneibel, C. A. Carmichael, E. D. Specht und R. Subramanian, *Liquid-phase sintered iron aluminide-ceramic composites*, Intermetallics **5**, 61–67 (1997).
- [9] J. M. Ziman, *Models of disorder*, Cambridge University Press, Cambridge, 1979.
- [10] H. Dosch, *Disordered surface sheets in solid matter near bulk instabilities*, Applied Physics A **61**, 475–490 (1995).
- [11] K. Heinz und L. Hammer, *Surface structure and segregation of bimetallic bcc-type alloys*, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 8377–8396 (1999).
- [12] K. Hilfrich, W. Petry, O. Schärpf und E. Nembach, *Phase diagram, superlattices and antiphase domains of Fe₃Al_x, 0.75 ≤ x ≤ 1.3, investigated by neutron scattering*, Acta metall. mater. **42**, 731–741 (1994).

- [13] R. W. Cahn, *The place of order in the physics of solids and in metallurgy*, in *Physics of New Materials*, Band 27 aus *Series in Materials Science*, Hrsg. E. Fujita, Springer, Berlin, Heidelberg, 1994, Kap. 7, S. 179–225.
- [14] Y. A. Chang und J. P. Neumann, *Thermodynamics and defect structure of intermetallic phases with the B2 (CsCl) structure*, *Prog. Solid State Chemistry* **14**, 221–301 (1982).
- [15] J. W. Cahn und A. Novick-Cohen, *Motion by curvature and impurity drag: Resolution of a mobility paradox*, *Acta Mater.* **48**, 3425–3440 (2000).
- [16] H. Dosch und H. Reichert, *Ordering, disordering and segregation at binary interfaces: model system $Cu_3Au(001)$* , *Acta Mater.* **48**, 4387–4393 (2000).
- [17] S. Lay und A. R. Yavari, *Evidence for disordered character of grain boundaries in a Ni_3Al -based alloy during reordering*, *Acta Mater.* **44**, 35–41 (1996).
- [18] A. I. Olemskoi und V. F. Klepikov, *The theory of spatiotemporal pattern in nonequilibrium systems*, *Physics Reports* **338**, 571–677 (2000).
- [19] W. L. Bragg und E. J. Williams, *The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys*, *Proceedings of the Royal Society of London A* **145**, 699–730 (1934).
- [20] K. A. Badura und H.-E. Schaefer, *Considerations on thermal equilibrium defect formation in intermetallic compounds within a nearest-neighbour bond model*, *Z. f. Metallkunde* **84**, 405–409 (1993).
- [21] J. M. Roussel, A. Saul, L. Rubinovich und M. Polak, *On the estimation of SRO effects on surface segregation*, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 9901–9906 (1999).
- [22] R. Drautz, M. Fähnle und J. M. Sanchez, *Oberflächensegregation im System NiAl: Eine ab-initio Untersuchung*, *Verhandlungen der DPG (VI)* 36, 1/M23.4, Frühjahrstag Hamburg, 2001.

- [23] F. Lechermann und M. Fähnle, *Ab initio statistical mechanics for alloy phase diagrams and ordering phenomena including the effect of vacancies*, Phys. Rev. B **63**, 012104 (2001), (4 pages).
- [24] B. Meyer und M. Fähnle, *Atomic defects in the ordered compound B2-NiAl: A combination of ab-initio electron theory and statistical mechanics*, Phys. Rev. B **59**, 6072–6082 (1999).
- [25] M. Fähnle, J. Mayer und B. Meyer, *Theory of atomic defects and diffusion in ordered compounds, and application to B2-FeAl*, Intermetallics **7**, 315–323 (1999).
- [26] G. Bester, B. Meyer und M. Fähnle, *Atomic defects in the ordered compound B2-CoAl: A combination of ab initio electron theory and statistical mechanics*, Phys. Rev. B **60**, 14492–14495 (1999).
- [27] N. Börnsen, G. Bester, B. Meyer und M. Fähnle, *Analysis of the electronic structure of intermetallic compounds, and application to structural defects in B2 phases*, Journal of Alloys and Compounds **308**, 1–14 (2000).
- [28] M. Müller, W. Sprengel, J. Major und H.-E. Schaefer, *Activation volume and chemical environment of atomic vacancies in intermetallic compounds*, in *Positron Annihilation – ICPA-12*, Band 363-365 aus *Materials Science Forum*, Hrsg. W. Triftshäuser, G. Kögel und P. Sperr, Trans Tech Publications, Ütikon-Zürich, 2001, S. 85–87.
- [29] H.-E. Schaefer und K. Badura-Gergen, *Systematics of thermal defect formation, migration and of self-diffusion in intermetallic compounds*, Def. Diff. Forum **143–147**, 193–208 (1997).
- [30] M. Eggersmann und H. Mehrer, *Diffusion in intermetallic phases of the Fe-Al system*, Phil. Mag. A **80**, 1219–1244 (2000).
- [31] E. Kentzinger, M. C. Cadeville, V. P.-B. W. Petry und B. Hennion, *Lattice dynamics and migration enthalpies in iron-rich Fe-Al alloys and ordered D0₃ and B2 compounds*, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 5535–5553 (1996).
- [32] E. Kentzinger und H. R. Schober, *Migration energies in L1₂ intermetallic compounds*, Journal of Physics: Condensed Matter **12**, 8145–8158 (2000).

- [33] E. Kentzinger, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville, M. Zemirli, H. Bouzar, M. Benakki und M. A. Kahn, *Monte Carlo Simulations of Long Range Order Kinetics in B2 and D0₃ Phases*, Def. Diff. Forum **143–147**, 333–338 (1997).
- [34] L. A. Girifalco, *Vacancy concentration and diffusion in order-disorder alloys*, J. Phys. Chem. Solids **24**, 323–333 (1964).
- [35] G. H. Vineyard, *Theory of Order-Disorder Kinetics*, Physical Review **102**, 981–992 (1956).
- [36] S. Divinski und C. Herzig, *On the six-jump cycle mechanism of self-diffusion in NiAl*, Intermetallics **8**, 1357–1368 (2000).
- [37] H. Bakker, N. A. Stolwijk, L. van der Meij und T. J. Zuurendonk, *Computer simulation of diffusion in concentrated binary alloys with short and long range order*, Nucl. Metall. **20**, 96–108 (1976).
- [38] Z. Tôkei, J. Bernardini, G. Erdélyi, I. Gôdény und D. L. Beke, *Pressure and temperature dependence of nickel diffusion in Fe₃Al: Effect of ordering*, Acta Mater. **46**, 4821–4825 (1998).
- [39] J. P. Rivière und J. Grillhé, *Influence de la concentration en aluminium sur l'énergie de migration des lacunes de trempe dans les alliages ordonnés*, phys. stat. sol. (a) **25**, 429–436 (1974).
- [40] K. Gschwend, H. Sato und R. Kikuchi, *Kinetics of order-disorder transformations in alloys. II*, J. Chem. Phys. **69**, 5006–5019 (1978).
- [41] B. Fultz, *Kinetics of short- and long-range B2 ordering in the pair approximation*, J. Mater. Res. **5**, 1419–1430 (1990).
- [42] Z. Qin, A. R. Allnatt und E. L. Allnatt, *Approximate expressions for the phenomenological coefficients of a binary alloy with short range order*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 5295–5308 (1998).
- [43] D. Le Floch, P. Bellon und M. Athenes, *Slow coarsening of B2-ordered domains at low temperatures: A kinetic Monte Carlo study*, Phys. Rev. B **62**, 3142–3152 (2000).

- [44] K. D. Belashchenko und V. G. Vaks, *The master equation approach to configurational kinetics of alloys via the vacancy exchange mechanism: general relations and features of microstructural evolution*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 1965–1983 (1998).
- [45] M. Porta, C. Frontera, E. Vives und T. Castán, *Effect of the vacancy interaction on antiphase domain growth in a two-dimensional binary alloy*, Phys. Rev. B **56**, 5261–5270 (1997).
- [46] L. I. Maissel und R. Glang, in *Handbook of thin film technology*, Hrsg. L. I. Maissel und R. Glang, MacGraw-Hill, Düsseldorf, 1970.
- [47] C. G. Granqvist und R. A. Buhrman, *Ultrafine metal particles*, J. Appl. Phys. **47**, 2200–2219 (1976).
- [48] V. Haas und R. Birringer, *The morphology and size of nanostructured Cu, Pd and W generated by sputtering*, Nanostructured Materials **1**, 491–504 (1992).
- [49] A. C. Xenoulis, G. Doukellis und T. Tsakalakos, *Cluster growth in plasma*, Nanostructured Materials **10**, 1347–1353 (1998).
- [50] K. Reimann, *Diffusionsuntersuchungen in nanokristallinen Festkörpern*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1995.
- [51] E. Taglauer, J. du Plessis und G. N. van Wyk, *Surface Segregation and Preferential Sputtering of Binary Alloys*, in *Surface Science, Principles and Current Applications*, Hrsg. R. J. MacDonald, E. C. Taglauer und K. R. Wandelt, Springer, Berlin, Heidelberg, 1996, Kap. III. Surface Composition Analysis, S. 136–145.
- [52] T. Haubold, R. Bohn, R. Birringer und H. Gleiter, *Nanocrystalline intermetallic compounds — structure and mechanical properties*, Materials Science and Engineering A **153**, 679–683 (1992).
- [53] R. Würschum, *Struktur und Diffusionseigenschaften nanokristalliner Metalle und Legierungen*, Habilitation, Universität Stuttgart, 1997.
- [54] A. Tschöpe und J. Y. Ying, *Synthesis of nanostructured catalytic materials using a modified magnetron sputtering technique*, Nanostructured Materials **4**, 617–623 (1994).

- [55] H. J. Fecht, *Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition*, *Nanostructured Materials* **1**, 125–130 (1992).
- [56] C. C. Koch und J. D. Whittenberger, *Mechanical milling/alloying of intermetallics*, *Intermetallics* **4**, 339–355 (1996).
- [57] R. Würschum, K. Reimann, S. Grub, A. Kübler, P. Scharwaechter, W. Frank, O. Kruse, H. D. Carstanjen und H.-E. Schaefer, *Structure and diffusional properties of nanocrystalline Pd*, *Phil. Mag. B* **76**, 407–417 (1997).
- [58] R. A. Varin, J. Bystrzycki und A. Calka, *Characterization of nanocrystalline Fe-45 at% Al intermetallic powders obtained by controlled ball milling and the influence of annealing*, *Intermetallics* **7**, 917–930 (1999).
- [59] W. Parrish, *Powder and related techniques: X-Ray techniques*, in *International Tables for Crystallography*, Hrsg. A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1992, Band C, Kap. 2.3, S. 42–79.
- [60] K. Reimann und R. Würschum, *Distribution of internal strains in nanocrystalline Pd studied by x-ray diffraction*, *J. Appl. Phys.* **81**, 7186–7192 (1997).
- [61] B. E. Warren und B. L. Averbach, *The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns*, *J. Appl. Phys.* **21**, 595–599 (1950).
- [62] H. M. Rietveld, *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65–71 (1969).
- [63] H.-E. Schaefer, K. Reimann, W. Straub, F. Phillipp, H. Tanimoto, U. Brossmann und R. Würschum, *Interface structure studies by atomic resolution electron microscopy, order-disorder phenomena and atomic diffusion in gas-phase synthesized nanocrystalline solids*, *Materials Science and Engineering A* **286**, 24–33 (2000).
- [64] E. N. Maslen, A. G. Fox und M. A. O’Keefe, *Intensity of diffracted intensities, Trigonometric intensity factors*, in *International Tables for Crystallography*, Hrsg. A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1992, Band C, Kap. 6.1–2, S. 476–519.

- [65] A. Guinier, *X-Ray Diffraction*, W. H. Freeman and Company, San Francisco and London, 1963.
- [66] H. P. Klug und L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures, second edition*, John Wiley & Sons, New York, 1974, Chapter 9: Crystallite Size and Lattice Strains from Line Broadening.
- [67] H. Krischner und B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode: eine Einführung*, 5. Aufl., Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 1994.
- [68] *International Tables for Crystallography*, Hrsg. A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1992, Band C.
- [69] M. Kogachi, T. Haraguchi und S. M. Kim, *Point defect behavior in high temperature region in the B2-type intermetallic compound FeAl*, *Intermetallics* **6**, 499–510 (1998).
- [70] A. I. Gusev und A. A. Rempel, *Superstructures of non-stoichiometric interstitial compounds and the distribution functions of interstitial atoms*, *phys. stat. sol. (a)* **135**, 15–58 (1993).
- [71] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, in *Statistische Physik - Teil 1*, Band V aus *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, 6. Aufl., Hrsg. R. Lenk und P. Ziesche, Akademie-Verlag, Berlin, 1984.
- [72] M. A. Krivoglaz, in *Theory of X-Ray and Thermal-Neutron Scattering by Real Crystals*, Hrsg. S. C. Moss, Plenum Press, New York, 1969.
- [73] C. N. J. Wagner, *Analysis of the Broadening and Changes in Position of Peaks in an X-Ray Powder Pattern*, in *Local Atomic Arrangements studied by X-Ray Diffraction*, Band 36 aus *metallurgical society conferences*, The Metallurgical Society, Hrsg. J. B. Cohen und J. E. Hilliard, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1966, S. 217–268.
- [74] G. K. Williamson und W. H. Hall, *X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram*, *Acta Metal.* **1**, 22–31 (1953).

- [75] C. E. Krill und R. Birringer, *Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis*, Phil. Mag. A **77**, 621–640 (1998).
- [76] M. S. Paterson, *X-Ray Diffraction by Face-Centered Cubic Crystals with Deformation Faults*, J. Appl. Phys. **23**, 805–811 (1952).
- [77] M. A. Krivoglaz, in *X-ray and neutron diffraction in nonideal crystals*, Hrsg. V. G. Baryakhtar, S. C. Moss, M. A. Ivanov und J. Peisl, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996.
- [78] B. E. Warren, *X-ray diffraction*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1969.
- [79] C. Vaill e und D. Farkas, *Shear faults and dislocation core structure simulations in B2 FeAl*, Acta Mater. **45**, 4463–4473 (1997).
- [80] C. S. Smith und E. E. Stickley, *The Width of X-Ray Diffraction Lines From Cold-Worked Tungsten and α -Brass*, The Physical Review **64**, 191–198 (1943).
- [81] B. E. Warren, *X-ray studies of deformed metals*, Progress in Metal Physics **8**, 147–202 (1959).
- [82] P. G. Sanders, A. B. Whitney, J. R. Weertman, R. Z. Valiev und R. W. Siegel, *Residual stress, strain and faults in nanocrystalline palladium and copper*, Materials Science and Engineering A **204**, 7–11 (1995).
- [83] A. R. Stokes und A. J. C. Wilson, *The diffraction of x rays by distorted crystal aggregates—I*, Proceedings of the Physical Society (London) **56**, 174–181 (1944).
- [84] T. Ung r, I. Dragomir, A. R v sz und A. Borb ly, *The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice*, J. Appl. Cryst. **32**, 992–1002 (1999).
- [85] H. J. Leamy, E. D. Gibson und F. X. Kayser, *The elastic stiffness coefficients of iron-aluminium alloys — I. Experimental results and thermodynamic analysis*, Acta Metal. **15**, 1827–1838 (1967).
- [86] I. Groma, *X-ray line broadening due to an inhomogeneous dislocation distribution*, Phys. Rev. B **57**, 7535–7542 (1998).

- [87] A. A. Nazarov, *Stress fields of disordered dislocation arrays: a double wall consisting of dislocation dipoles*, Phil. Mag. Lett. **72**, 49–53 (1995).
- [88] A. A. Nazarov, A. E. Romanov und R. Z. Valiev, *Random dislocation ensembles in ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation*, Scripta materialia **34**, 729–734 (1996).
- [89] M. Wilkens, *The Determination of Density and Distribution of Dislocations in Deformed Single Crystals from Broadened X-Ray Diffraction Profiles*, phys. stat. sol. (a) **2**, 359–370 (1970).
- [90] R. Bechmann und R. F. S. Hearmon, *Elastizitätskonstanten dritter Ordnung*, in *Landolt-Börnstein*, Band III/2 aus *Neue Serie*, Hrsg. K.-H. Hellwege und A. M. Hellwege, Springer, Berlin, Heidelberg, 1969, Kap. 3, S. 102–125.
- [91] A. S. Edelstein, G. M. Chow, E. I. Altman, R. J. Colton und D. M. Hwang, *Self-arrangement of molybdenum particles into cubes*, Science **251**, 1590–1594 (1991).
- [92] W. M. Straub, unveröffentlicht.
- [93] B. Huang, R. J. Perez und E. J. Lavernia, *Grain growth impediment of Fe-based nanocomposites during heat treatment at elevated temperature*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **400**, 37–42 (1996).
- [94] K. Wolski, F. Thévenot und J. L. Coze, *Oxide transformations during sintering of in situ oxidized FeAl powders*, Materials Science and Engineering A **207**, 105–114 (1996).
- [95] B. Damson, *Präparation und Eigenschaften nanokristalliner Metalle und intermetallischer Verbindungen*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1995.
- [96] I. Rommerskirchen und V. Kolarik, *Oxidation of β -NiAl, undoped and doped with Ce, Y, Hf*, Materials and Corrosion **47**, 625–630 (1996).
- [97] G. P. Huffman und R. M. Fisher, *Mössbauer studies of ordered and cold-worked Fe–Al alloys containing 30 to 50 at.% aluminium*, J. Appl. Phys. **38**, 735–742 (1967).

- [98] W. Frantz, *Untersuchungen zu Fehlstellenreaktionen in intermetallischen Verbindungen*, Dissertation, 1994, Universität Stuttgart.
- [99] W. Frantz, R. Lück und B. Predel, *Kinetics of defect reaction in Fe₅₂Al₄₈ investigated by magnetothermal analysis*, Journal of Alloys and Compounds **247**, 206–209 (1997).
- [100] A. Taylor und R. M. Jones, *Constitution and magnetic properties of iron-rich iron-aluminum alloys*, J. Phys. Chem. Solids **6**, 16–37 (1958).
- [101] C. Kuhrt und L. Schultz, *Magnetic Properties of Nanocrystalline Mechanically Alloyed Fe-M (M = Al, Si, Cu)*, IEEE Trans. Magn. **29**, 2667–2669 (1993).
- [102] C. Elsässer, J. Zhu, S. G. Louie, B. Meyer, M. Fähnle und C. T. Chan, *Ab initio study of iron and iron hydride: II. Structural and magnetic properties of close-packed Fe and FeH*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 5113–5129 (1998).
- [103] A. Hernando, X. Amils, J. Nogués, S. Suriñach, M. D. Baró und M. R. Ibarra, *Influence of magnetization on the reordering of nanostructured ball-milled Fe-40 at.% Al powders*, Phys. Rev. B **58**, R11864–R11867 (1998).
- [104] H. Beißwenger und E. Wachtel, *Magnetische Waage zur Messung der Suszeptibilität*, Z. f. Metallkunde **46**, 504 (1955).
- [105] S. Takahashi und Y. Umakoshi, *Superlattice dislocations and magnetic transition in Fe-Al alloys with the B2-type ordered structure*, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 5805–5816 (1991).
- [106] P. Villars und L. D. Calvert, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*, 2. Aufl., American Soc. for Metals, Materials Park, Ohio, 1991.
- [107] S. K. Pabi und B. S. Murty, *Synthesis of nanocrystalline alloys and intermetallics by mechanical alloying*, Bull. Mater. Sci. **19**, 939–956 (1996).
- [108] U. Herr, M. Pollack, D. L. Olynick, J. M. Gibson und R. S. Averback, *Studies of ordering in small particles*, in *Thermodynamics and Kinetics of Phase Transformations*. Boston, MA, USA, 27

- Nov-1 Dec 1995*, Mater. Res. Soc., Hrsg. J. Im, B. Park, A. L. Greer und G. B. Stephenson, MRS, Pittsburgh, PA, USA, 1996, S. 575–580.
- [109] H. Dosch, *Ordnungsphänomene treffen Nanostrukturen*, Verhandlungen der DPG 4/2000, Frühjahrstagung Regensburg, 2000.
- [110] Y. A. Chang, L. M. Pike, C. T. Liu, A. R. Bilbrey und D. S. Stone, *Correlation of the hardness and vacancy concentration in FeAl*, Intermetallics **1**, 107–115 (1993).
- [111] H. Schröpf, C. Kuhrt, E. Arzt und L. Schultz, *Ordering versus disordering tendencies in mechanically alloyed (Ni_xFe_{1-x})Al alloys*, Scripta metallurgica et materialia **30**, 1569–1574 (1994).
- [112] K. Badura-Gergen, *Untersuchung thermischer Fehlstellen in geordneten intermetallischen Verbindungen mit der Positronenzerstrahlung und mit Paarbindungsmodellen*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1995.
- [113] E. Arzt, *Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: A comparative review*, Acta Mater. **46**, 5611–5626 (1998).
- [114] H. van Swygenhoven, A. Caro und D. Farkas, *Grain boundary structure and its influence on plastic deformation of polycrystalline fcc metals at the nanoscale. A molecular dynamics study*, Scripta materialia **44**, 1513–1516 (2001).
- [115] P. Pochet, E. Tominez, L. Chaffron und G. Martin, *Order-disorder transformation in Fe-Al under ball milling*, Phys. Rev. B **52**, 4006–4016 (1995).
- [116] S. Gialanella, X. Amils, M. D. Barò, P. Delacroix, G. L. Caër, L. Lutterotti und S. Suriñach, *Microstructural and kinetic aspects of the transformations induced in a FeAl alloy by ball-milling and thermal treatments*, Acta Mater. **46**, 3305–3316 (1998).
- [117] D. Negri, A. R. Yavari und A. Deriu, *Deformation induced transformation and grain boundary thickness in nanocrystalline B2 FeAl*, Acta Mater. **47**, 4545–4554 (1999).

- [118] C. P. Flynn, *Point defects and diffusion*, Clarendon press, Oxford, 1972.
- [119] J. G. Booth, H. P. J. Wijn und G. Zibold, *Magnetische Eigenschaften von Metallen*, in *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*, Band III/19b aus *Neue Serie*, Hrsg. O. Madelung, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987.
- [120] R. Kerl, J. Wolff und T. Hehenkamp, *Equilibrium vacancy concentration in FeAl and FeSi investigated with an absolute technique*, *Intermetallics* **7**, 301–308 (1999).
- [121] J. Wolff, M. Franz, R. Kerl, M. Weinhagen, B. Köhler, M. Brauer, F. Faupel und T. Hehenkamp, *Point defects and their properties in FeAl and FeSi alloys*, *Intermetallics* **7**, 289–300 (1999).
- [122] R. Würschum, C. Grupp und H.-E. Schaefer, *Simultaneous study of vacancy formation and migration at high temperatures in B2-type Fe-aluminides*, *Phys. Rev. Letters* **75**, 97–100 (1995).
- [123] U. Gösele, W. Frank und A. Seeger, *Mechanism and kinetics of the diffusion of gold in silicon*, *Ann. Phys.* **23**, 361–368 (1980).
- [124] J. P. Rivière, J. F. Dinhut und J. Dural, *Defect-production and recovery in an electron-irradiated Fe-40 at.% Al ordered alloy.*, *Radiation Effects* **69**, 47–60 (1983).
- [125] J. Philibert, *Atom movements, diffusion and mass transport in solids*, Les éditions de physique, Les Ulis Cedex A, France, 1991.
- [126] R. Würschum, K. Badura-Gergen, E. A. Kümmerle, C. Grupp und H. Schaefer, *Characterization of radiation-induced lattice vacancies in intermetallic compounds by means of positron-lifetime studies*, *Phys. Rev. B* **54**, 849–855 (1996).
- [127] L. Pasquini, A. A. Rempel, R. Würschum, K. Reimann, M. Müller, B. Fultz und H.-E. Schaefer, *Thermal vacancy formation and D0₃-ordering in nanocrystalline intermetallic (Fe₃Si)₉₅Nb₅*, *Phys. Rev. B* **63**, 134114/1–7 (2001).

- [128] R. Würschum, P. Farber, R. Dittmar, P. Scharwaechter, W. Frank und H.-E. Schaefer, *Thermal vacancy formation and self-diffusion in intermetallic Fe_3Si nanocrystallites of nanocomposite alloys*, Phys. Rev. Letters **79**, 4918–4921 (1997).
- [129] E. A. Kümmerle, K. Badura, B. Sepiol, H. Mehrer und H.-E. Schaefer, *Thermal formation of vacancies in Fe_3Si* , Phys. Rev. B **52**, R6947–R6950 (1995).
- [130] A. Gude und H. Mehrer, *Diffusion in the DO_3 -type intermetallic phase Fe_3Si* , Phil. Mag. A **76**, 1–29 (1997).
- [131] J. C. Ewert und G. Schmitz, *Reordering kinetics of ion-disordered Ni_3Al* , Eur. Phys. J. B **17**, 391–403 (2000).
- [132] L. B. Hong und B. Fultz, *Effects of ballistic atom movements on ordering transitions of binary alloys*, Phys. Rev. B **51**, 2687–2693 (1995).
- [133] H.-E. Schaefer, K. Frenner und R. Würschum, *Time-differential length change measurements for thermal defect investigations: Intermetallic $B2$ - $FeAl$ and $B2$ - $NiAl$ compounds, a case study*, Phys. Rev. Letters **85**, 948–951 (1999).
- [134] M. Kogachi und T. Haraguchi, *Point defects in $B2$ -type intermetallic compounds*, Materials Science and Engineering A **312**, 118–127 (2001).
- [135] B. Meyer, G. Bester und M. Fähnle, *Structural vacancies in $B2$ $CoAl$ and $NiAl$* , Scripta materialia **44**, 2485–2488 (2001).
- [136] W. H. Press, W. T. Vetterling, S. A. Teukolsky und B. P. Flannery, *Numerical recipes in C: the art of scientific computing*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [137] D. H. Munroe, *Yorick: An interpreted language*, ftp://ftp-icf.llnl.gov/pub/Yorick, 1997, Version 1.4, © The regents of the university of california.
- [138] A. C. Larson und R. B. V. Dreele, *GSAS*, Los Alamos National Laboratory, University of California, <http://public.lanl.gov/gsas/>, 1985-2000.

- [139] P. Scardi und M. Leoni, *Fourier modelling of the anisotropic line broadening of X-ray diffraction profiles due to line and plane lattice defects*, J. Appl. Cryst. **32**, 671–682 (1999).
- [140] J. Puerta und P. Martin, *Three and four generalized Lorentian approximations for the Voigt line shape*, Applied Optics **20**, 3923–29 (1981), *ibid.* vol. 22, no. 1, p. 19, Jan. 1983, Errata.
- [141] R. Dittmar, *Herstellung und Struktur von nanokristallinem Fe und nanokristallinen Fe-Legierungen*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1996.
- [142] P. Klimanek, *Röntgendiffraktometrische Subgefügeanalyse an realen Vielkristallen*, Habilitation, TU Bergakademie Freiberg, Fakultät für Technische Wissenschaft, 1992.
- [143] B. Predel, *Phasengleichgewichte, kristallographische und thermodynamische Eigenschaften der Materie, in Landolt–Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*, Band IV/5a aus *Neue Serie*, Hrsg. O. Madelung, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991.
- [144] A. S. Bhalla, W. R. Cook, R. F. S. Hearmon, J. Jerphagnon, S. K. Kurtz, S. T. Liu, D. Nelson und J.-L. Oudar, *Elastische, piezoelektrische, pyroelektrische, piezooptische, elektrooptische Konstanten und nichtlineare dielektrische Suszeptibilitäten von Kristallen*, in *Landolt–Börnstein*, Band III/18 aus *Neue Serie*, Hrsg. K.-H. Hellwege und A. M. Hellwege, Springer, Berlin, Heidelberg, 1984.
- [145] H. Xiao und I. Baker, *The relationship between point defects and mechanical properties in Fe-Al at room temperature*, Acta metall. mater. **43**, 391–396 (1995).
- [146] M. Kogachi, S. Minamigawa und K. Nakahigashi, *Determination of long range order and vacancy content in the NiAl β' -phase alloys by x-ray diffractometry*, Acta metall. mater. **40**, 1113–1120 (1992).
- [147] U. W. Arndt, P. J. Brown, C. Colliex, J. M. Cowley, D. C. Creagh, G. Dolling, M. Fink, A. K. Freund, R. Hildebrandt, A. Howie, J. H. Hubbell, J. Gjønnes, G. Lander, D. F. Lynch, A. W. Ross, J. M. Rowe, V. F. Sears, J. C. H. Spence, J. W. Steeds, V. Valvoda, B. T. Willis, A. J. C. Wilson und B. B. Zvyagin, *Intensity*

of diffracted intensities, Trigonometric intensity factors, in *International Tables for Crystallography*, Hrsg. A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1992, Band C, Kap. 4, S. 162.

- [148] H. Xiao und I. Baker, *Long range order and defect concentrations in NiAl and CoAl*, Acta metall. mater. **42**, 1535–1540 (1994).

Stichwortverzeichnis

- A2-Struktur 28
- Absorptionsfaktor 36
- Al₃Ni₂-Struktur 104
- Al₃Ni-Struktur 104
- Al-reiche Phase 87, 91, 105
 - „Ausscheidung einer 87, 91
- Anisotropie
 - der Linienverschiebungen 52, 53
 - der Verbreiterungen 50
 - der Verzerrungen 41, 49, 58
 - durch Stapelfehler 49
 - „elastische 46
- Anisotropieparameter 51
- Anlaßbehandlung 61
- Anlauffaktor 97
- Anlauffrequenz 8
- Anpassung 35, 111, 112, 117
- Anpassungsparameter 33, 60, 111
- anti-site atom 4
- Antiphasengrenze 4, 5, 56, 77, 85, 102
- Antiphasengrenzen 44, 55, 100
- Antiphasengrenzendichte 58
- Antistrukturatom 4, 28, 72, 101, 104, 105
- APB *siehe* Antiphasengrenze
- Atomformfaktor 27, 37
- Auflösung 41
- Auslenkungen
 - „mittlere quadratische 37, 123
- B2-Struktur 28, 38, 88, 91, 105
- Besetzungswahrscheinlichkeit 10
- Bestrahlung mit Elektronen 101
- Bindungsenergie 6, 8
- Bragg-Williams-Modell 6
- Breite
 - „integrale *siehe* Verbreiterung oder Linienbreite
- Debye
 - Frequenz 8, 97
 - Temperatur 8, 97
- Debye-Waller-Parameter 38
- Defekt
 - im Ordnungszustand 4
 - „Tripel- *siehe* Tripel-Defekt
- Defekte
 - „flächenartige 43
- Dichte 16–19, 124
 - Änderung beim Anlassen 70
- Diffraktometer 30
- Diffusion 8, 9
- Diffusionslänge 88, 102
- Domänengröße 44, 45
- elastische Konstanten und Moduln 122
- Elastizitätsmodul 47
- Elastizitätsmoduln
 - „anharmonische (3. Ordnung) 53
- Elektronenbeugung 67
- Entordnung
 - durch plastische Verformung 95, 97
 - durch Verformen 99
- Existenzbereich 87, 91, 92, 105
- Extinktion 36
- Fe₂Al₅-Struktur 89, 91, 92
- FeAl₂-Struktur 90
- Fehljustage 51, 58
- Fernordnung 4, 6
- Festkörper
 - „nanokristalline 1
- Flächenhäufigkeit 36
- Fluktuationen
 - „statische oder thermische *siehe* Auslenkungen
- Fourier-Analyse nach Warren-Averbach 32

- Fundamentalreflex 44
- Gauß-Funktion 32, 114
- Ginzburg–Landau-Theorie 6
- Gitterparameter 51, 52, 58, 72, 77, 95, 101, 103, 124
- Grenzfläche 92
 - „Einfluß auf den Ordnungsgrad 94
- Herstellung nanokristalliner Materialien 13–25
- Isotherme
 - der Suszeptibilität 74, 75
- Kathodenzerstäubung 13
- Keimbildung
 - von Ordnungsdomänen 99
- Kinetik *siehe* Ordnungseinstellung
- Korngrenze 85, 93
- Korrelation
 - der Anpassungsparameter 59
- Korrelationsfaktor 9
- Kovarianzmatrix
 - der Anpassung 59, 112
- Kovarianzmatrix der Anpassung 59
- Kristallitform 43, 113
- Kristallitgröße 14, 43, 58, 85, 92, 94, 97
 - „volumengewichtete 43
- Kristallitgrößenverteilung 32, 43, 66, 94, 113, 116–118
- Kristallitkondensation 13
- Kristallitwachstum 67, 85, 86, 91
- Kugelmahlen 16
- Länge
 - „kritische 4
- Leerstellen 1, 5, 28, 95, 99, 100
 - „thermische 91, 102
 - mechanismus 7
 - wanderung 8, 9, 97–100
 - wanderungsenthalpie 8, 102, 103
- Leerstellenkonzentration 6, 40, 97, 101, 102
- Leerstellenmechanismus 99
- Leerstellenverteilung 39
- Linienbreite 41, 114, 115, 117, 118
 - „Isothermen der 86
- Linienintensität 29, 35, 121
 - der Überstruktureffekte 104
- Linienposition 51, 57
- Linienverbreiterung 46
- Linienverschiebung 44, 51, 55
 - „anisotrope 77
 - der Überstruktureffekte 56
- Lognormalverteilung 43, 115, 116
- Lorentz-Faktor 36
- Lorentz-Funktion 32, 114, 117
- Magnetisierung 73
- Massenänderung 68
- Massendichte *siehe* Dichte
- Massenschwächungskoeffizienten 36
- Mikroskopie
 - „Transmissionselektronen- 61, 117
 - „optische 21–23
- Mikroverzerrungsverteilung 32, 119
- Modell
 - „Cluster-Variations- 7
 - „ab-initio-Theorie 7
 - „atomistisches 100
 - „der Ordnungseinstellung 3, 7
- Näherung
 - „mean-field 6
- Nahordnung 4, 6
- Oberfläche 5, 92
- Oberflächenrauigkeit 37
- Ordnung 3, 5

- ,chemische 3
 - ,substitutionelle 3
- Ordnungs-Unordnungs-
 - Phasenübergang 4, 6
- Ordnungsdomäne 4, 10, 99
- Ordnungsdomänengrenze 43
- Ordnungsdomänengröße 77
- Ordnungseinstellung 68, 74, 91,
 - 97, 99, 101, 102
 - ,Kinetik der 7–12, 75
 - ,atomistisches Modell 7–12
 - ,homogene 11
 - nach Anlassen 76
- Ordnungsgrad 3–12, 28, 29, 38,
 - 72, 77, 92, 93, 99, 103
 - ,Definition des 38
 - ,Zeitabhängigkeit des 11
 - nach Anlassen 98
- Ordnungsparameter *siehe*
 - Ordnungsgrad
- Orientierungsabhängigkeit 46, 47
 - der Linienverschiebungen 54
- Paarverteilungsfunktion 27
- Plasma 13
- Polarisationsfaktor 36
- Porosität 17, 18, 21, 22
- Probenform 37, 40, 121
- Produktionsrate 14, 15
- Profilform 32
 - ,Gauß- *siehe* Gauß-Funktion
 - ,Lorentz- *siehe*
 - Lorentz-Funktion
 - ,Voigt- *siehe* Voigt-Funktion
- durch Verzerrungen 50, 118
- Pulver 16, 21–23, 85, 95
- Ratengleichung 10
- Reinheit *siehe* Verunreinigung
- Relaxationsvolumen 95
- Rietveld-Verfeinerung 35
- Röntgenbeugung 27–60, 77–90
 - Röntgenbeugungsspektrum 35
 - Röntgenfluoreszenzanalyse 70
 - Säulenlängenverteilung 113–115
 - Sattelpunktsenergie 8
 - Sauerstoff *siehe* Verunreinigung
 - Schraubenversetzung 48, 49
 - spacing faults *siehe*
 - Stapelfehleraufweitung
 - Spannungsverteilung 47
 - Spannungszustand 47
 - Sprungbarriere 8
 - Sprungfrequenz 8, 9
 - Sprungrate 8
 - Stapelfehler 43–45, 55
 - Stapelfehleraufweitung 55
 - Streuintensität *siehe*
 - Linienintensität
 - Streuung
 - ,diffuse 33, 40, 58, 68, 92
 - Streuvektor 28
 - Streuwinkel 28
 - Struktur
 - ,A2- 3
 - ,B2- 3
 - Strukturfaktor 35, 37
 - Stufenversetzung 48, 49
 - Suszeptibilität
 - ,effektive magnetische 72
 - ,magnetische 72–77
 - Synchrotronmessungen 86, 88
 - Synchrotronstrahlung 31
 - Temperatur
 - ,kritische 6
 - Temperaturfaktor 37
 - Textur 40
 - Tripel-Defekt 5, 28, 29, 40, 95
 - Überstruktureflex 28, 29, 35, 44,
 - 104
 - Unordnung 3
 - Untergitter 4, 28, 104

- Untergrund 32, 33, 58, 111
- Verbindung
 - „intermetallische 1
- Verbreiterung
 - „apparative 30, 41
 - durch kleine Kristallite 43
 - durch Verzerrungen 51, 118
- Verdichtung 22, 95
- Verformung
 - „plastische 67, 89, 92, 95, 99, 101
- Verschiebungsvektor 5
- Versetzung 48, 50, 85, 120
- Versetzungsanordnung 120
- Verunreinigung 16, 25, 68
 - Kohlenstoff 20, 71, 74
 - Sauerstoff 16, 18–20, 25, 69, 71, 74, 94
 - Stickstoff 19, 20
- Verzerrungen 32
 - „Relaxation der 86
 - „mittlere quadratische 46, 51, 58, 85, 103, 118
- Voigt-Funktion 32, 33, 41, 111–116, 119
- Wachstum
 - von Kristalliten *siehe* Kristallitwachstum
 - von Ordnungsdomänen 99
- Wanderungsenthalpie *siehe* Leerstellenwanderungsenthalpie
- Williamson–Hall-Verfahren 42
- Zusammensetzung 14, 19, 39, 104
- Zwillinge 43, 45
- Zwischengitteratome 101

Symbolverzeichnis

α	Stapelfehlerhäufigkeit pro möglicher Stapelfehlerebene
α^F	Dichte von Flächendefekten pro Längeneinheit (1/Abstand der Defektebenen)
α^{APB}	Dichte von Antiphasengrenzen
β	Verzwilligungshäufigkeit pro möglicher Stapelfehlerebene
ε	Aufweitung der Atomabstände senkrecht zu einem Stapelfehler
ε_{ij}	Komponenten des Verzerrungstensors
$\varepsilon(l)$	über die Länge l gemittelte Verzerrung
$\varepsilon_{\{hkl\}}$	Verzerrung des $\{hkl\}$ -Netzebenenabstands
$\langle \varepsilon_{\{hkl\}}^2 \rangle$	mittlere quadratische Verzerrungen des $\{hkl\}$ -Netzebenenabstands
$\Delta 2\vartheta_0$	Nullpunktabweichung des Diffraktometers
η	= b_G/b Profilformparameter einer Voigt-Funktion
$\eta_{\text{anisotrop}}$	Parameter der Anisotropie der mittleren quadratischen Verzerrungen
ϑ	Streuwinkel (Pulverdiffraktometrie)
λ	Wellenlänge
μ	Absorptionskoeffizient
μ_i^m	Massenschwächungskoeffizient der Atomsorte i
μ_B	Bohrsches Magneton $(9,274\,008\,99(37) \cdot 10^{-24} \text{ J/T})$
ν	T -abhängige Sprungfrequenz von Atomen oder Leerstellen
ν_0	Anlauffaktor (Sprungfrequenz $T \rightarrow \infty$)
π	3,14159265...
ρ	Massendichte
ρ	Versetzungsdichte
ρ_0	Massendichte des Einkristalls ohne Poren und Defekte
σ_{ij}	Komponenten des Spannungstensors
τ	Relaxationszeit der magnetischen Suszeptibilität
χ	differentielle magnetische Suszeptibilität

χ^2	gewichtete, mittlere quadratische Abweichung zwischen Anpassung und Meßwerten (Güteparameter der Anpassung)
χ_{eff}	effektive magnetische Suszeptibilität
a	Gitterparameter
a	Koeffizient, der die quadratische Abhängigkeit $H_V^M(S_1)$ (Gl. 2.2, S. 8) beschreibt.
a_{ij}^0, a_{ijn}^1	Koeffizienten, die Ordnungsgrade S_n und Besetzungswahrscheinlichkeiten p_{ij} korrelieren (Gl. 4.8, S. 38)
$a_{\{hkl\}}$	Gitterparameter, aus dem $\{hkl\}$ -Netzebenenabstand ermittelt
A	Absorptionsfaktor (Streuintensität)
$A(l)$	Fourier-Koeffizienten eines Beugungsreflexes
$A^\varepsilon(l)$	Fourier-Koeffizienten der Verbreiterung durch Verzerrungen
\mathbf{b}, b	Burgers-Vektor, Betrag $b = \mathbf{b} $
b, b^{gesamt}	integrale Breite eines Streureflexes (Linienbreite)
b^0	apparative Verbreiterung (Gl. 4.2, S. 30)
b^ε	Verbreiterung durch mittlere quadratische Verzerrungen
b^D	Verbreiterung durch kleine Kristallite
b^F	Verbreiterung durch Flächendefekte (Stapelfehler, Antiphasengrenzen)
b^{SF}	Verbreiterung durch Stapelfehler
b_G	integrale Breite des Gauß-Anteils einer Voigt-Funktion
b_L	integrale Breite des Lorentz-Anteils einer Voigt-Funktion
c_V	Leerstellenkonzentration
\bar{C}	mittlerer Streukontrast von Versetzungen
\bar{C}_{00h}	mittlerer Streukontrast in $\{00h\}$ -Richtung
d	Dicke einer ungeordneten Schicht an Grenzflächen
\mathbf{d}	Aufweitungsvektor an einer Antiphasengrenze
D	Durchmesser

$\langle D \rangle_A$	mittlere flächengewichtete Kristallitgröße
$\langle D \rangle_V$	mittlere volumengewichtete Kristallitgröße
E_{hkl}	Elastizitätsmodul
f	Korrelationsfaktor bei atomaren Sprungprozessen
f_i	Atomformfaktor der Atomsorte i
$F(hkl)$	Strukturfaktor
$G_{\{hkl\}}$	Koeffizienten der Linienverschiebungen durch Stapelfehler
h	Miller-Index (Netzebene)
(hkl)	Miller-Indices einer Netzebenenchar
$\{hkl\}$	Miller-Indices aller symmetrieäquivalenten Netzebenencharen
H	orientierungsabhängiger Faktor der Verzerrungen (Gl. 4.18, 4.20, S. 47f)
H	magnetisches Feld
H_V^M	Leerstellenwanderungsenthalpie
$H_{V,0}^M$	Wanderungsenthalpie im ungeordneten Zustand
$H_{\{hkl\}}$	Flächenhäufigkeit (Anzahl symmetrieäquivalenter Netzebenencharen)
I	Intensität eines Beugungsreflexes
$J'_{\{hkl\}}$	Koeffizienten der Linienverschiebungen durch aufgeweitete Stapelfehler
k	Miller-Index (Netzebene)
k_B	Boltzmann-Konstante ($1,380\,6503(24) \cdot 10^{-23}$ J/K)
K	Skalierungsfaktor für die Streuintensitäten
l	Miller-Index (Netzebene)
l	Korrelationslänge bei Verzerrungen (Abstand zweier Atome im Kristallit), Säulenlänge (Atomkette der Länge l)
$\langle l \rangle_A$	mittlere flächengewichtete Säulenlänge
$\langle l \rangle_V$	mittlere volumengewichtete Säulenlänge
LGP	Lorentzfaktor, geometrischer Faktor, Polarisationsfaktor

m	Masse
\mathbf{m}_i	Normalenvektor einer Stapelfehlerebene für einen Stapelfehlertyp i
M	Magnetisierung (bezogen auf die Massendichte)
n	Zählrate bei Röntgenspektren
p_{ij}	Besetzungswahrscheinlichkeit des Platzes \mathbf{r}_j mit der Atomsorte i
$p_A(l)$	flächengewichtete Säulenlängenverteilung
q	Koeffizient der Anisotropie der Linienverbreiterungen durch Versetzungen
r	Kristallitradius ($= D/2$)
r_0	Skalierungsparameter für die Kristallitgrößen bei einer Lognormal-Verteilung
\mathbf{r}_j	j -ter Ortsvektor in der Basiszelle
R	Meßkreisradius des Diffraktometers
R_e	effektiver äußerer Abschneideradius einer Versetzungsanordnung
\mathbf{s}	Streuvektor im reziproken Raum
s	$= 2 \sin \vartheta / \lambda$ Betrag des Streuvektors
Δs	Linienverschiebung
s_{ij}	elastische Moduln
s_{LN}	logarithmischer Breitenparameter der Lognormal-Verteilung
S_1	Fernordnungsgrad
S_n	verallgemeinerte Fernordnungsgrade (Gl. 4.8, S. 38)
S_{\max}	Ordnungsgrad (S_1) des vollständig geordneten Zustands
t	Zeit
t_a	Zeitdauer einer Anlaßbehandlung
T	Temperatur der Linienintensitäten (Gl. 4.6)
T_a	Anlaßtemperatur
T_{ij}	Temperaturfaktor

\mathbf{u}, \mathbf{u}_i	Verschiebungsvektor eines Stapelfehlers oder einer Antiphasengrenze
$\langle u^2 \rangle$	isotrope mittlere quadratische Auslenkung
$\langle u_{\text{Al}}^2 \rangle$	isotrope mittlere quadratische Auslenkung eines Al-Atoms
$\langle u_{\text{Fe}}^2 \rangle$	isotrope mittlere quadratische Auslenkung eines Fe-Atoms
$\langle u_{ij}^2 \rangle$	isotrope mittlere quadratische Auslenkung des Atoms i um die Ruhelage \mathbf{r}_j
$V_{\{hkl\}}^{\text{F}}$	Verbreiterungskoeffizient für Flächendefekte
$V_{\{hkl\}}^{\text{AP}}$	Verbreiterungskoeffizient für Antiphasengrenzen
z	Fehljustage der Probe in Richtung des Streuvektors

Ich danke

meinen Eltern, die mich immer unterstützt haben

Prof. Dr. H.-E. Schaefer, Inst. für Theroetische und Angewandte Physik (ITAP), Universität Stuttgart, für die Betreuung dieser Arbeit und für viele Ideen, die dieser Arbeit die Richtung gewiesen haben.

Prof. Dr. M. Mehring für die Übernahme des Mitberichtes.

Dr. R. Lück, D. Lang und Dr. M. Scheffer, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, für die Messungen der magnetischen Suszeptibilität

M. Kelsch, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, für die Transmissionselektronenmikroskopie

A. Weißhardt, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, für die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Prof. N. Karl, S. Hirschmann, 3. Phys. Inst., Universität Stuttgart, für die Betreuung und die Erlaubnis zur Benutzung des Röntgengeräts

P. Keppler, R. Henes und W. Maisch, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, für die Herstellung einiger Targets

F. Mehner, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, für die Einweisung in die Glovebox

Dr. A. Meyer, E. Grallath und S. Hammoud, Pulvermetallurgisches Laboratorium, Stuttgart, für die chemischen Analysen.

G. Wiederoder, M. Schäfer, Feinmechanische Werkstatt, ITAP, Universität Stuttgart, für die fachmännische Beratung und Ausführung vieler Sonderkonstruktionen, besonders im Vakuumbereich.

Dr. L. Pasquini, Dipartimento di Fisica dell' Universita' di Bologna, für die Bereitstellung von Synchrotronstrahlzeit am LURE

D. Durand, LURE, Orsay, Paris, für die technische Unterstützung während der Synchrotronmessungen, und dem CNRS für die finanzielle Unterstützung, Projekt DG103-99

W. Zeiger, Dr. M. Schneider, Prof. H. Worch, TU Dresden, für die Rasterelektronenmikroskopie und ein Fe-8 gew.%Al-Target

Dr. C. H. Moelle, Prof. H.-J. Fecht, ehemals Fachbereich 6, TU Berlin
für das kugelgemahlene $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$

Prof. B. S. Murty und J. Joardar, Indian Inst. of Technology, Kharagpur,
Indien, für das kugelgemahlene $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$

Dr. S. M. Schlitter, für das kompetente und gründliche Korrekturlesen
dieser Arbeit.

der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Inst. für Theoretische
und Angewandte Physik, für die Finanzierung dieser Arbeit.

meinen derzeitigen und ehemaligen Kollegen am Institut, für die her-
vorragende dienstliche und private gemeinsame Zeit