



Vitalij Hieronymus-Schmidt

DETERMINATION OF DENSITY AND
STRUCTURAL CHANGES IN DEFORMED
METALLIC GLASSES BY ANALYTICAL
TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY

2018

EXPERIMENTELLE PHYSIK

Dissertationsthema

**Determination of density and structural changes in
deformed metallic glasses by analytical transmission
electron microscopy**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

Vitalij Hieronymus-Schmidt, geb. Schmidt

aus Karaganda

- 2018 -

Dekan:

Prof. Dr. Michael Klasen

Erster Gutachter:

Prof. Dr. Gerhard Wilde

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. Thomas Waitz

Tag der mündlichen Prüfung:

Tag der Promotion:

Contents

1. Introduction	1
2. Metallic glass (MG)	5
2.1. Thermodynamical and mechanical properties	6
2.2. Free volume and shear transformation zones (STZs)	8
2.3. Shear bands	9
2.4. Granular materials	10
3. Methodology	11
3.1. Transmission electron microscopy (TEM)	11
3.1.1. Scattering cross sections	12
3.1.2. High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM)	14
3.1.3. Diffraction and nanobeam diffraction pattern (NBDP)	15
3.1.4. Analytical TEM	16
3.1.5. Fluctuation electron microscopy (FEM)	19
3.1.6. Virtual dark-field images	20
3.2. TEM image simulations	21
4. Sample preparation	23
4.1. Methods	23
4.1.1. TEM sample preparation	25
4.2. Materials	28
4.2.1. Germanium-Silicon: amorphous multi-layers	28
4.2.2. Silver-Cobalt: immiscible multilayers	28
4.2.3. Al-based metallic glass: $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$	29
4.2.4. Pd-based metallic glass: $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ and micro-alloyed derivatives	29
4.2.5. Zr-based metallic glass: Vitreloy 105	29
5. Local density measurement by HAADF-STEM: validation by multilayered structures	31
5.1. Measuring local densities in STEM	31
5.1.1. Direct correlation of HAADF-STEM intensity and density	31
5.1.2. Measurement procedure	32
5.2. Amorphous multilayer: germanium-silicon	33
5.2.1. Linear approximation of HAADF-STEM contrast	34
5.2.2. Thickness determination by EELS	34
5.2.3. Contrast thickness ratios	36

5.2.4. Density ratio	37
5.3. Immiscible multilayer: silver-cobalt	38
5.4. Image simulations	39
5.5. Conclusion	42
6. Metallic glasses by analytical TEM	45
6.1. Continuum dynamics	45
6.2. Aluminum-based glass: $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$	47
6.2.1. Foil thickness	49
6.2.2. Density variation derived from intensity profiles	51
6.2.3. Electron energy properties: Plasmon peak	53
6.2.4. Chemical composition variation in SBs	54
6.2.5. Medium range order (MRO): FEM	55
6.3. Bulk metallic glass: $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	61
6.3.1. Electropolished samples	61
6.3.2. Focused ion beam (FIB) prepared samples	63
6.3.3. Structural comparisons	63
6.4. Zr-based bulk glass: Vitreloy 105	67
6.4.1. EDX & EELS	67
6.5. Summary	69
7. Discussion	71
7.1. Applicability by multilayers and image simulations	71
7.2. Experimental Measurements	71
7.2.1. Number density of shear bands	72
7.2.2. Appearance in HAADF-STEM	73
7.2.3. Topological barriers	74
7.2.4. Eshelby inclusions and the correlation length L	75
7.2.5. Enhanced diffusion during deformation	78
7.2.6. Boson peak	78
7.2.7. Variation in chemistry	79
7.2.8. Radial distribution functions (RDFs)	79
7.2.9. NBDP	80
7.2.10. Plasmon peak enhancement	81
7.3. Resume and Outlook	82
8. Summary	83
A. Appendix	87
A.1. Additional shear bands in $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$	87
A.2. Contrast thickness calculations	88
A.3. DigitalMicrograph (DM) scripts	89
A.3.1. Calculation of the normalized variance profile	89

A.3.2. Extraction of virtual dark field images from diffraction patterns	93
A.3.3. Conversion of micrographs acquired by FEI TIA software	94
A.3.4. Conversion of single binary files extracted from FEI TIA	102
A.4. Original micrographs and background images	105
A.5. Shear band in energy-filtered TEM	111

8. Summary

The aim of this work was to find a way to directly depict and measure shear bands in TEM. In particular, the net free volume or density was of high interest as well as the structure, which are correlated.

The often as invisible declared SBs were identified previously by shear steps or induced crystallization. Therefore, our clear images of SBs by HAADF-STEM are already novel.

In the process I introduced an easy method to measure the local density from the HAADF-STEM micrographs with the correlation of additional data gained from EELS. This method was tested on model materials, namely amorphous silicon-germanium-multilayers as well as on polycrystalline silver-cobalt-multilayers. In the first case I could confirm the validity of the method over a wide range of mass thicknesses. In the latter case quite some scatter of the contrast values were found. It became evident that due to contrast contributions of the small grains in their respective orientation the simple approximation is insufficient to take the additional contrast distribution into account. Additional molecular dynamics calculations and subsequent STEM multislice image simulations were in good agreement with the experiments.

In the course of this work, I was able to depict SBs in all three of the examined glasses: $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$, $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ and Vitreloy 105. The brittle glass-former $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ showed by far the highest contrast in the SBs resulting in density variations of $\pm 10\%$ compared to the undeformed matrix. Here the repeated switches from light to dark contrast in single SBs were also a novelty. From EELS and EDX measurements I learned that beside the density also the electronic structure shifts slightly. However, chemically generally almost no change was detectable. Only in occasional measurements a variation in Al-Fe content was detected inside the SBs correlated to the distinct segments. While these results were not reproducible in TEM, M. von Avenarius had some similar results concerning the Al-Fe ratio in atom probe tomography [164]. However, the overall Al content in his measurements were too high with over 91 %.

Although all measured glasses were deformed in compressive way by cold-rolling, the SBs showed densification beside dilation. This feature applies to all glasses presented here, suggesting that it is a universal property. Along with the contrast or density changes come slight deviations in the orientation of the SBs. However, these deviations could only be proven beyond doubt in the case of $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$, since the bulk-forming glasses $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ and Vitreloy 105 exhibit comparatively low density changes of about $\pm 1\%$ at the maximum. At the same time the bands are broader (~ 5 nm in $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$, ~ 15 nm in the bulk glasses). But although individual deflections could not be identified, there is still evidence in form of curvature of the SBs over a larger area in the bulk glasses.

Considering all data, the contrast evolution in the SBs originates primarily in the structural differences of the material. Chemical alterations in respect to the matrix were measured only in occasional samples and were not generally reproducible for any glass. Neither can the chemical shifts cause the

density changes in the measured magnitude. There might be a threshold for accumulated dilation caused by pure structural rearrangements before additional chemical influence comes in. However, this is highly speculative. Detailed, statistical experiments have to show such trends. In addition, the dilated sections show an increase in near and medium range order, while densified sections are ordered more randomly. Thus, a crystallization of the SBs could be excluded.

In summary, I used the observations to formulate the possible formation scenarios of SBs. First, in comparison to known deformation mechanisms of granular media, the varying density regions indicate different propagation velocities in the formation of SBs. Arising from inhomogeneity inherent to the glass, complex topological energy states would give rise to a distribution of activation barriers for continued slip along the SB. Segments approaching a local barrier caused by a topological maximum would propagate slower while the motion speed would increase again after passing such a barrier resulting in a stick-slip motion. In addition to a possible explanation for the density fluctuations, the stick-slip motion also provides an explanation for the deflections in the orientation.

Going a step further, I used the description of Eshelby quadrupoles as stress concentrators inside the glass. The quadrupolar stress fields are correlated with STZs. By subsequent alignment of each two concentrators a percolated area throughout the material can be formed. The stress fields have a changing orientation and strength, depending on where the corresponding concentrators are located. The good accordance between model and experiment strongly suggests that the observed density changes originate from aligned Eshelby-like quadrupolar stress fields.

Furthermore, I have introduced a correlation length representing an average structural length scale of the order of 75 nm for main heterogeneities that control the plastic deformation of metallic glasses. This length seems to have an inverse correlation to the bulk modulus K .

8. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es einen direkten Zugang zur Vermessung von Scherbändern mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskopes zu finden. Insbesondere das freie Volumen und die Dichte sowie die damit verbundene atomare Struktur standen hierbei im Fokus.

Da vormalig nur Scherstufen an der Oberfläche oder induzierte Kristallisation zur Identifikation von Scherbändern genutzt wurden, ist die direkte und deutliche Abbildung von Scherbändern bereits ein Novum.

Um die lokale Dichte aus TEM-Messungen zu extrahieren habe ich eine auf einfacher Streuung basierende Methode vorgeschlagen, welche mit zusätzlichen Daten aus Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) korreliert wurden. Diese Methode wurde an Modellmaterialien, nämlich Silizium-Germanium- sowie Silber-Kobalt-Multischichten getestet. Während die erwarteten Dichten im Fall der amorphen Schichten von Silizium und Germanium sowohl im Experiment als auch bei Molekulardynamikrechnungen mit anschließenden TEM-Simulationen sehr gute Übereinstimmung zeigten, wurde deutlich, dass für polykristalline Strukturen wie Silber und Kobalt die einfache Näherung nicht hinreichend ist, da der zusätzliche Kontrast durch die Orientierung der Körner nicht berücksichtigt wird. Somit wurde die Anwendbarkeit mit der Einschränkung auf amorphe und somit auch gläserne Systeme zweifelsfrei bestätigt.

Im Zuge dieser Arbeit konnte ich in allen drei untersuchten Gläsern, $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$, $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ und Vitreloy 105, Scherbänder darstellend abbilden. Im annularen Großwinkel-Dunkelfeld-Rasterelektronenmikroskopie (HAADF-STEM)-Modus kann der schwache Kontrast aufgenommen werden. Dabei hat das als instabil zählende $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ mit Abstand den besten Kontrast bei den Scherbändern gezeigt. In Bezug auf die Dichte habe ich in diesem Glas Werte von teilweise über $\pm 10\%$ gegenüber der nicht deformierten Matrix festgestellt. Darüberhinaus war die wiederholte Kontraständerung von hellen zu dunklen Bereich in einem Scherband eine Neuheit. Obwohl es sich bei allen vermessenen Gläsern um in Kompression deformierte Proben handelte, habe ich immer neben der Dilation auch Kompression festgestellt. Diese Eigenschaft gilt für alle hier vorgestellten Gläser, was darauf deuten lässt, dass es sich um eine universelle Eigenschaft handelt. Einhergehend mit den Kontrast- bzw. Dichteänderungen sind die leichten Abweichungen in der Orientierung der Scherbänder. Diese Abweichungen konnten aber nur im Fall von $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ zweifelsfrei nachgewiesen werden, da die Massivgläser $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ und Vitreloy 105 vergleichsweise niedrige Dichteänderungen von im Maximum etwa 1% und gleichzeitig breitere Scherbänder aufweisen ($\sim 5\text{ nm}$ in $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$, $\sim 15\text{ nm}$ in den Massivgläsern). Somit konnten nicht die einzelnen Ablenkungen vermessen werden, wobei Orientierungsänderungen im Allgemeinen, wie z.B. durch die Krümmung der Scherbänder, auch in den Massivgläsern nachweisbar sind.

Der Ursprung der Kontrastunterschiede im Scherband scheinen allen Daten nach in erster Linie die strukturellen Unterschiede zu sein. Obwohl in einigen wenigen Proben chemische Änderungen gegenüber der Matrix gemessen wurden, war dies weder allgemeingültig noch könnten die chemischen

Unterschiede die Dichteänderungen gänzlich verursachen. Hinzu kommt, dass die verdichteten Abschnitte weniger während die weniger dichten Abschnitte mehr strukturelle Ordnung im Nah- und Mittelbereich aufweisen. Eigentlich erwartet man von Kristallen, also maximal geordneten Strukturen, auch die größte Dichte. Somit konnte auch hier wieder eine Kristallisation der Scherbänder ausgeschlossen werden.

Zusammenführend habe ich die Beobachtungen genutzt, um mögliche Entstehungsabläufe von Scherbändern zu formulieren. Zunächst deuten die unterschiedlich dichten Bereiche bei einem Vergleich mit bekannten Deformationsmechanismen von granularen Medien auf variierende Propagationsgeschwindigkeiten bei der Formation von Scherbändern hin. Dies ist vornehmlich auf die komplexe Topologie der Energiezustände, welche durch die lokalen Konfigurationen im Glas entstehen, zurückzuführen. Neben einer möglichen Erklärung für die Dichtefluktuationen wird durch die Geschwindigkeitsänderungen auch eine Erklärung für die Ablenkungen in der Orientierung aufgezeigt. Einen Schritt weiter geht der Ansatz der Eshelby-Quadrupole. Stresskonzentratoren innerhalb des Glases, welche mit den Schertransformationszonen korrelieren, zeigen eine vierachsige Symmetrie. Nun können die Stressfelder von je zwei Konzentratoren überlappen und so durch das gesamte Material eine perkolierte Fläche bilden. Die Stressfelder haben dabei eine wechselnde Orientierung und Stärke, je nachdem, wo sich die entsprechenden Konzentratoren befinden. Solch ein durchgehendes Stressfeld kann dann durch die Entstehung eines Scherbandes (teilweise) abgebaut werden. Das Besondere hierbei ist, dass durch die Eshelby-Quadrupole eine direkte Erklärung für die Dichteoszillationen innerhalb der Scherbänder aufgezeigt wird. Weiterhin habe ich über die Länge der Oszillationen eine Korrelationslänge eingeführt, welche als Maß für die (mechanische) Stabilität des Glases genutzt werden kann. Diese scheint mit dem Kompressionsmodell invers gekoppelt zu sein.