

Sven Hilke

Fluctuation Electron Microscopy on Complex and Disordered  
Structures: Comparison of Experiment and Simulation

2020

Institut für Materialphysik

Dissertationsthema

**Fluctuation Electron Microscopy on Complex and Disordered  
Structures: Comparison of Experiment and Simulation**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

**Sven Hilke**

aus **Usingen**

- 2020 -

---

Dekan: Prof. Dr. Gerhard Wilde  
Erster Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Wilde  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Christian Kübel  
Tag der mündlichen Prüfung: .....  
*(wird nach der Prüfung handschriftl. eingesetzt)*  
Tag der Promotion: .....  
*(wird nach der Prüfung handschriftl. eingesetzt)*



# Fluctuation Electron Microscopy on Complex and Disordered Structures: Comparison of Experiment and Simulation

## Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)  
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

submitted by Sven Hilke, born in Usingen [sven.hilke@uni-muenster.de]  
Schöppingenweg 66, 48149 Münster  
immatriculation number: 380005

Dekan Prof. Dr. Gerhard Wilde  
advisor Dr. Martin Peterlechner  
1<sup>st</sup> referee Prof. Dr. Gerhard Wilde  
2<sup>nd</sup> referee Prof. Dr. Christian Kübel  
  
Münster Januar 2020

## Contents

<b>Table of Contents</b>	<b>I</b>
<b>Acknowledgments / Danksagung</b>	<b>V</b>
<b>List of Figures</b>	<b>VII</b>
<b>List of Tables</b>	<b>XI</b>
<b>List of Abbreviations</b>	<b>XIII</b>
<b>1 Setting the Scene - an Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Fundamentals</b>	<b>3</b>
<b>2 Metallic Glasses - MGs</b>	<b>3</b>
2.1 Introduction . . . . .	3
2.2 The Riddle of the Glass Transition . . . . .	4
2.3 The Potential Energy Landscape - PEL - and Dynamics . . . . .	6
2.4 Structure in the Amorphous State . . . . .	8
2.4.1 Short Range Order - SRO . . . . .	8
2.4.2 Medium Range Order - MRO . . . . .	9
2.4.3 Microstructure of Metallic Glasses . . . . .	10
2.5 Conjunction of Structure and Deformation . . . . .	12
2.5.1 Free Volume . . . . .	12
2.5.2 Shear Transformation Zones - STZs . . . . .	12
2.5.3 Shear Bands - SBs . . . . .	13
<b>3 Transmission Electron Microscopy - TEM</b>	<b>15</b>
3.1 Scattering Cross Sections . . . . .	17
3.1.1 Elastic . . . . .	17
3.1.2 Inelastic . . . . .	18
3.1.3 Transmission . . . . .	18
3.2 Conventional TEM - cTEM . . . . .	19
3.3 Scanning TEM - STEM . . . . .	21
3.3.1 Gain and Bias of STEM detectors . . . . .	21
3.3.2 Electron Energy-Loss Spectroscopy - EELS . . . . .	21
3.3.3 Thickness Measurement with EELS . . . . .	22
3.3.4 Energy Dispersive X-ray (Spectroscopy) - EDX(S) . . . . .	23
3.3.5 Z-contrast in High-Angle Annular Dark-Field (HAADF)-STEM and Local Densities . . . . .	24
3.3.6 Diffraction, Nano-Beam Diffraction Pattern - NBDP and 4D-STEM .	25
3.4 Fluctuation Electron Microscopy - FEM . . . . .	26
3.4.1 Historical Background - the Normalized Variance . . . . .	26
3.4.2 Access to MRO Length Scale(s) and Models . . . . .	29
3.4.2.1 Pair-Persistence Approach/Analysis - PPA . . . . .	29
3.4.2.2 Nanocrystal/Amorphous Composite Model - NC/A-C Model	30
3.4.2.3 Detecting MROs in Experiments in Terms of Amorphous SRO Units (Motifs) . . . . .	31
3.4.2.4 Hybrid Reverse Monte Carlo and Motif Extraction . . . . .	37

---

3.5	Electron Correlation Microscopy - ECM . . . . .	38
3.5.1	The Idea . . . . .	38
3.5.2	Advantages and Beam Damage . . . . .	38
3.5.3	Setup, Thermodynamic Assumptions and Data Analysis . . . . .	40
<b>II</b>	<b>Methodology</b>	<b>44</b>
<b>4</b>	<b>Simulation of STEM-micrographs</b>	<b>44</b>
4.1	Bloch Waves, Multislice and the Approach in STEMcl . . . . .	44
4.1.1	Multislice Implementation in STEMcl and Benchmarks . . . . .	46
4.1.2	BF-, ADF- and HAADF-STEM Image Simulations . . . . .	49
4.2	Simulated Segmented Ring Detector STEM-images . . . . .	51
4.2.1	General Setup . . . . .	51
4.2.2	Probe Size Control/Change . . . . .	54
4.2.3	Ka-Xi-Plot - Hidden Quantities by Simulation . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Experimental Sample Preparation</b>	<b>58</b>
5.1	General Aspects . . . . .	58
5.2	Electrochemical Polishing . . . . .	58
5.3	Focused Ion Beam - FIB - and Heating Chips . . . . .	59
<b>6</b>	<b>VR-FEM Experiments á la Münster (Themis G3 300)</b>	<b>61</b>
<b>III</b>	<b>Results and Discussion</b>	<b>67</b>
<b>7</b>	<b>Simulation</b>	<b>67</b>
7.1	HAADF-STEM Sensitivity for Density Change Detection . . . . .	67
7.1.1	Validation of STEMcl via $\langle 110 \rangle$ Si HAADF-STEM . . . . .	67
7.1.2	Crystalline Silicon: Vacancy Depth Dependence . . . . .	68
7.1.3	Impurity Atom (C/Ge) in c-Si - Depth Dependence . . . . .	71
7.1.4	Amorphous Cu <sub>64</sub> Zr <sub>36</sub> : Artificial Void Depth Dependence . . . . .	74
7.1.5	Concluding Remarks . . . . .	77
7.2	Detectability and Sensitivity to MRO by Segmented Ring Detectors . . . . .	78
7.2.1	Crystalline Si . . . . .	78
7.2.2	Amorphous Si . . . . .	80
7.2.2.1	Experimental . . . . .	80
7.2.2.2	Preparation of Different Molecular Dynamics Boxes . . . . .	80
7.2.2.3	Experiment and Simulation - Direct Comparison . . . . .	84
7.2.2.4	FEM Simulation of MD Boxes Prepared with Different Protocols and Sizes . . . . .	87
7.2.2.5	VR-FEM Simulation of a-Si and an Embedded Si Crystal in a-Si . . . . .	90
7.2.2.6	Concluding Remarks for a-Si . . . . .	94
7.2.3	CuZr . . . . .	94
7.2.4	NiTi . . . . .	97
7.2.5	NiP . . . . .	99
7.2.6	ZrCuAl . . . . .	103
7.3	Subsumption for Future Work . . . . .	105
7.3.1	Concluding Remarks: General STEM Simulation Using STEMcl . . . . .	105
7.3.2	Concluding Remarks to VR-FEM Simulated by Segmented Ring Detectors	105

---

<b>8 Experiments</b>	<b>108</b>
8.1 Setup of $\mu$ Probe-STEM . . . . .	108
8.1.1 Probe Size and Coherence . . . . .	108
8.1.2 Several Influences on the Normalized Variance Profiles . . . . .	110
8.2 $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ - Vitreloy 105: Statistical NBDP Evaluation via VR-FEM . . . . .	113
8.2.1 Shear Bands and MRO . . . . .	115
8.2.2 Discussion of VR-FEM Data . . . . .	118
8.2.2.1 Hot or Cold SBs - Frictional Heating or Nucleation and Growth of MRO? . . . . .	118
8.2.2.2 Single SBs and Shear Affected Zones? . . . . .	119
8.2.2.3 Extent of SBAZs and Outlook . . . . .	122
8.3 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ : Statistical NBDP Evaluation via VR-FEM and 4D-STEM . . . . .	125
8.3.1 Defining the Scope of Investigations . . . . .	125
8.3.2 Experimental Setups . . . . .	126
8.3.3 Reconstructed Virtual Angular Correlation (rv-AC) Images . . . . .	128
8.3.4 MRO Development in Terms of Thermo-Mechanical History . . . . .	129
8.3.4.1 MRO of the "as-cast" Sample . . . . .	129
8.3.4.2 MRO of the "as-cast + annealed for 2 h @ 561 K" Sample . . . . .	136
8.3.4.3 MRO of the "as-cast + 10 HPT" Sample . . . . .	141
8.3.4.4 MRO of the "as-cast + 10 HPT + annealed for 2 h @ 561 K" Sample . . . . .	142
8.3.4.5 MRO of the "as-cast + 10 HPT + heated to 648 K" Sample . . . . .	143
8.3.4.6 MRO of the "as-cast + 10 HPT + annealed for 2 h @ 561 K + heated to 648 K" Sample . . . . .	148
8.3.5 VR-FEM Data with Respect to the PPA and NC/A-C Model . . . . .	149
8.3.6 Discussion . . . . .	150
8.3.6.1 VR-FEM Data . . . . .	150
8.3.6.2 Connection of VR-FEM Data and DSC . . . . .	151
8.3.6.3 Position Resolved 4D-STEM: v-DF and rv-AC Data . . . . .	151
8.3.6.4 Conclusion and Subsumption for Future Work . . . . .	154
8.3.7 Further observations of different processing routes via statistical VR-FEM	155
8.3.8 Concluding Remarks . . . . .	157
8.3.8.1 Technical Aspects - 4D-STEM . . . . .	157
8.3.8.2 Structural Aspects in the Scope of the PEL . . . . .	158
8.4 $Ni_{49.9}Ti_{50.1}$ - ECM . . . . .	161
8.4.1 Introduction . . . . .	161
8.4.2 Two Independent Experiments and Discussions . . . . .	161
8.4.2.1 Lamella 1 - L1 . . . . .	161
8.4.2.2 Lamella 2 - L2 . . . . .	164
8.4.3 Further Discussion, Concluding Remarks and Outlook . . . . .	167
<b>IV Summary - Zusammenfassung</b>	<b>171</b>
<b>Conclusions, Final Remarks and Outlook</b>	<b>171</b>
<b>Fazit, abschließende Bemerkungen und Ausblick</b>	<b>177</b>
<b>V Appendix</b>	<b>184</b>

<b>A Simulation Bash Scripts</b>	<b>184</b>
A.1 Parameter.dat input for STEMcl	184
A.2 runSTEMcl.sh script for STEMcl	184
<b>B Digital Micrograph Scripts</b>	<b>185</b>
B.1 FEM_seg-detct_analysis_tool_v01	185
B.2 Annular mean of variance image	190
B.3 g2-Maps	193
B.4 TTGF - calculation	195
B.5 Special Binning Routine	195
B.6 Logarithmical Resampling of any data	197
B.7 Tau and Beta map fitting via crossing method	199
B.8 Modified add intensity legend	200
B.9 Angular correlation analysis of azimuthal projected NBDPs	203
<b>C Phase diagrams and lattice parameters of binary phases: Pd-P, Ni-P and Ni-Pd</b>	<b>205</b>
<b>References</b>	<b>206</b>
<b>Curriculum Vitae / Lebenslauf</b>	<b>238</b>

## Part IV

# Summary - Zusammenfassung

### Conclusions, Final Remarks and Outlook

The opening questions (comp. section 1) were stated as *How to tailor a structure on the atomic scale by macroscopic methods to optimize for instance mechanical properties?*, leading to the specific material physics question *What or which atomic mechanism(s) is (are) responsible for a macroscopic property and how is their interplay?*.

In crystalline matter these structural concepts are known to be a result of defects, but the concept of defects do not hold for MGs since their lack of LRO. Thus, in this thesis only monolithic MGs and other disordered systems like a-Si were investigated to exclude the additional parameter of chemical heterogeneity and also different phases. However, the detailed local structure with respect to several thermo-mechanical treatments as well as the investigation of localized SBs with analytical TEM were performed. Therefore, a detailed introduction of MGs (comp. section 2) was given considering the glass transition with respect to the PEL and dynamical aspects (comp. section 2.3). The lack of LRO yield to the detailed estimation of the amorphous structure with respect to SRO and MRO leading to the general term of heterogeneous microstructure of MGs also in terms of composition effects, packing constraints as well as the interplay of SRO with MRO (comp. section 2.4.2). Considering the structure of the amorphous state lead to the “free volume” model (comp. section 2.5) which was able - for the first time - to predict to some extend the behavior of an amorphous state with respect to external stresses (deformation) opening out into the concept of STZs. Finally, plastic deformation lead to the formation of SBs. The picture manifests that MGs are generally heterogeneous in space and time which seems to be the key parameter to manipulate/design MGs in terms of tailored properties. Understanding the interplay of temperature dependent dynamics, structure and possible ways of structure manipulation at different length scales (MRO) are the main aspects this PhD thesis contributes.

The approach to investigate the structure locally is by means of STEM simulations and several experimental techniques in the field of TEM. A short introduction to TEM and important concepts were given such as the concept of scattering cross sections with respect to transmission, conventional parallel illumination in TEM and the concept of BF-, DF- and hollow-cone likewise, followed by STEM with a focused probe (comp. section 3). Using a probe can be used to investigate very locally atomic structures like EELS, EDX, also introducing the concept of annular ring detectors. The excellence of a TEM in particular is diffraction leading also to diffraction from nano-sized volumes called NBDP (comp. section 3.3.6). Thus, the concept of heterogeneous structure lead to fluctuations resulting in the powerful tool of FEM (comp. section 3.4) which is one approach to analyze massive 4D-STEM data sets. Several concepts and models (comp. section 3.4.2) were developed to analyze FEM data and hence from the perspective of TEM a definition of MRO (comp. def. 1) was given illustrating the complexity of such data sets. With respect to models of MRO the concept of MD, HRMC and motif extraction was shortly illustrated. To include possible discussions about dynamics the concept of ECM (comp. section 3.5) has been recently introduced and can be understood as the electron counterpart to XPCS. However, the influence of electron sample interactions in terms of beam damage is worth to carefully entangle in future since in literature there is a lack of discussion because material specific thresholds are expected.

In simulation (comp. section 4) life is easier at least in terms of beam effects which are neglected and calculations are done by treating electrons as waves. Hence, the well known multislice approach and the optimization in STEMcl has been shown including typical STEM

image simulations for large MD boxes in comparable short simulation times. In addition, the simulation of segmented ring detector STEM-images (comp. section 4.2) has been developed by me to extract normalized variance profiles from big MD boxes which has been presented in literature so far just by FEMSIM for very small boxes [380]. Moreover, the quantity of the so-called “Ka-Xi-Plot” (comp. section 4.2.3) from simulation might give further unsolved insights to MRO in MD boxes and suggests similar experimental approaches accessing such information also by TEM. Generally, this section has set the scene for the simulation result section but already showed important results for future work. The next two sections (comp. 5 and 6) described the sample preparation and the detailed setup of the microscope for VR-FEM measurements as used at our TEM.

Thus, in the following enumeration main take-home messages from the individual simulations and experiments are chronologically summarized in a point-by-point manner:

- (1) The benchmarks (comp. Tab. 4.1) show that simulation clusters with commodity and explicitly different hardware configurations can be achieved with STEMcl resulting in 10 to 100 times faster simulations (comp. section 4). Furthermore, it should be noted that in STEMcl the  $(x = 0|y = 0)$  position is located in the top left corner whereas Ovito [447] typically exhibits the zero position in the left bottom corner. However, the usage of scan areas and pixel resolutions optimized for FFT calculations ( $128^2$ ,  $256^2$ ,  $512^2$  ...) is recommended. The “Ka-Xi-Plot” received by segmented ring detector simulations (comp. section 4.2) reveal plots similar to  $g_4^r(r, \theta)$  graphs presented in [327] using the pair-pair separation distance and pair-pair angle  $\theta$ . In general the probe size control is performed by changing the defocus value although this induces several errors [469]. Experimentally the change of probe size is performed by changing the semi-convergence angle confirming a previous stated dependence shown in Eq. 3.28 and Fig. 8.2. However, the error of probe sizes in simulation are thus larger than in experiment. Nevertheless, especially in terms of the “Ka-Xi-Plot” there remain several open questions such as “*Can one receive a “Ka-Xi-Plot” also from experiment?*” and “*Which additional quantities with respect to the normalized variance profiles might be hidden in the “Ka-Xi-Plot”?*”, since the inversion problem to directly measure the pair-pair correlations and higher orders remain unsolved up to date.
- (2) The validity of STEMcl (comp. section 7.1) has been examined using crystalline  $\langle 110 \rangle$  Si HAADF-STEM simulations and experiments. For the HAADF-STEM excellent qualitative agreement between simulation and experiment is achieved. It is concluded that STEMcl is in agreement with previous multislice codes and yields results that are in qualitative agreement with the experimental findings. However, scan noise, temperature effects and energy spread are not taken into account in the presented simulation and all further simulations of this thesis such that slight quantitative differences are expected. Moreover, the concept of relative density changes estimated via HAADF-STEM was tested with respect to a vacancy in c- $\langle 100 \rangle$ -Si and impurity atoms like carbon and germanium (comp. sections 7.1.2 and 7.1.3). It turned out that although the presented approach of relative density changes was developed for amorphous systems and not for crystalline materials, it can apparently hold for those structures as well. It should be emphasized, that qualitatively the function of contrast variation is different for ADF and HAADF, which might be used to identify the absolute vacancy position by correlating these signals and comparing the experiment with the simulations (attempting literature in this direction e.g. [455, 457]). The results of the impurity atoms show a higher degree of complexity which can not be interpreted straight forward anymore. Since the density change detection was developed for amorphous materials an artificial void has been introduced to a CuZr supercell and was subsequently analyzed (comp. section 7.1.4).

It turned out that the more complicated amorphous structures need to be analyzed statistically since individual relative density changes do not account the complexity of the surrounding using comparably large supercells. In summary, the recent approach to measure relative density changes arising by voids/free-volume using HAADF is a powerful method for comparing experimental data with simulations implying a noise border of about 0.7 %. Moreover, the estimated relative density changes in the amorphous system showed no correlation with the z-position, the local surrounding via VIs or CNs (SRO) nor the amount of the void volume, which indicates that the result of a relative density change need to be manifested in local characteristic MRO. This argument is additionally supported by the fact, that even a removed atom and thus “free volume” can lead to a positive relative density change although this is not intuitive.

- (3) All observations suggest to search for effects of MRO in amorphous MD boxes and are hence discussed with respect to its detectability and sensitivity by the segmented ring detector simulation approach (comp. section 7.2). The simulation of crystalline Si (comp. section 7.2.1) with different orientations to the electron beam indicate that the relative peak intensities of the individual simulations suggest a possible interpretation with respect to the relative orientation of the crystal to the incident electron beam. In other words, I believe that it might be possible to extract texture of MRO by correlating the relative peak heights and As' to each other. Moreover, the case of crystalline silicon showed that the simulation approach by segmented ring detectors and the presented analysis yields expected “order” of a crystal. The detailed analysis of the amorphous silicon (comp. section 7.2.2) revealed that the main advantage is that the simulations of the STEM images and the simulation of the atomic structure by MD are completely separated. There are excellent agreements of simulation and experiment in the presented data. It has been shown that FEM simulation can measure relaxation phenomena in sufficiently large boxes. To obtain reasonable FEM profiles, it is recommended to have at least a MD box with  $120 \times 120 \times 50 \text{ \AA}$ . Furthermore, it is concluded that the SWV potential used for simulating melt quenching mimics the structure of a-Si obtained after amorphization by ion-implantation in a good manner. Additionally, the flexibility volume (of the SWV - comp. section 7.2.2.4) is slightly smaller then proposed previously and it can be announced that the SWV potential has a critical cooling rate for crystallization. The pair-persistence approach yields slightly smaller characteristic length scales as compared to literature. However, relating the characteristic length scale to any topological order or MRO is more complicated, as already noted previously and recently proposed for a-Si in more detail [138]. Nevertheless, the model and the simulation method might connect these in further investigations because large boxes can be simulated. In summary, the recent approach of segmented ring detector STEM images is a powerful tool to investigate MRO in amorphous solids and to compare FEM profiles received by experiment with separately simulated MD boxes. Furthermore, it is supposed that the simulation of electron correlation microscopy (ECM) data using different MD time steps (as well as different temperatures) is feasible with the current approach.
- (4) Thus, three binary systems, CuZr in section 7.2.3, NiTi in section 7.2.4 and NiP in section 7.2.5, has been investigated with respect to effects of composition and deformation. It has been shown that *all* simulated normalized variance profiles agree qualitatively with experimental data. However, small differences with respect to deformation were observed for CuZr and composition has mainly an effect on the peak positions and additionally slight effects on the shape (shoulders at respective k-values/  $\xi_{\text{STEM}}$ -values). From the NiTi it is concluded that even “simple and fast” produced MD boxes already

represent the experimental findings in a good manner. It is suggested that VR-FEM simulations of MD boxes (and thus additional consideration MRO - not just SRO via  $g_{rdf}$ ) can contribute to the optimization of respective potentials. Furthermore, the NiP revealed differences in MRO after deformation of a densified and diluted region of a SB suggesting a varying change of population of motifs in certain areas of a SB which is now under further investigation. The preliminary results of the motif extraction suggest that the metal-metalloid MGs are strongly influenced by covalency which is connected to topological order (MRO sizes, volume fractions and structures) and might be tailored accordingly. In the last section 7.2.6 a ternary ZrCuAl MD box has been investigated which supports the interpretations from literature and is in line with it concerning icosahedral-like and crystal-like MRO. Furthermore, the investigations in [158] in combination with the presented MRO developments of MRO due to deformation suggest that differences in MRO might be addressed by a change of motifs (comp. section 7.2.5 and [108, 379]) as well as (*and/or*) a certain “tempering”. Thus, the presented data suggests that any treatment (thermal or mechanical) - now termed thermo-mechanical history - changes the topological order of MRO which should be manifested in local arrangements of motifs, and should be measurable by respective VR-FEM simulations of MD boxes, but on the other hand just as well in experiments (see point 7).

- (5) The validity and plausibility of the setup used at our TEM has been shown in the beginning of section 8. The presented setup and estimation in section 6 is a reasonable and valuable setup such that effects of coherence to the normalized variance can be excluded (comp. section 8.1.1). In other words if the effective source width remains the same, the coherence is unchanged. Finally, Li et al. [349] summarized this concisely: “The convergence angle of the probe has only a small effect on variance magnitude. A small compromise in convergence angle is acceptable if one encounters difficulty in obtaining the desired probe size and coherence.”. In section 8.1.2 possible influences on the normalized variance are discussed and in Tab. 8.1 a short guide to identify and avoid common artifacts has been given. In general a good SNR has been stated with at least 1000 to 1500 electrons in mean in the first ring of a NBDP [138, 330]. The final optimization for VR-FEM is the increase of numbers of NBDPs to obtain statistics. In order to save time the microscopist is referred to realize, identify and avoid possible errors by carefully setting up the experiment and to analyze properly the ROI on a sample by EELS, EDX, HAADF-STEM etc. beforehand.
- (6) The medium-range order (MRO) of both as-cast and deformed states of a Zr-based bulk metallic glass ( $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$  (at.-%) - Vitreloy 105) were analyzed using VR-FEM (comp. section 8.2). After deformation significant structural changes in the MRO were observed inside the shear bands and the adjacent matrix; the MRO was altered in terms of types, size and volume fractions. The changes in the matrix MRO confirm the existence of a shear affected zone around the shear band in our deformed sample. Since the MRO correlation length was larger inside the shear bands compared to the surrounding matrix, it is concluded that either frictional heat dissipation or shear induced nucleation and growth also plays a role in the alteration of MRO. The current work illustrates the significance of MRO in deformation of metallic glasses and suggests that the plasticity of monolithic BMGs can be improved by tailoring topological order based on MRO types, sizes and volume fractions. However, the experiments in literature agree in showing an increase of the SBAZ with increasing deformation [210, 263, 265] supporting the argument of multiple shear bands operating which is in line with Fig. 8.7. In essence, the observation of softening in deformed metallic glasses is in itself conclusive since the deformation introduced to the material needs to be accommodated

in the extended soft zones. However, the correlation to single shear bands in literature [210, 263, 265, 266] is **questionable** because the superposition of softening processes in the early deformation stages and subsequently the shear band formation/propagation as well as branching are coupled. The changes in the matrix MRO observed in this study confirm the existence of shear affected zones around the presented shear bands (comp. Figs. 8.4 and 8.7). Yet, a published experimental proof for the lateral extent of SBAZs by TEM is currently missing. Since our observations suggest a transition between deformed and as-cast matrix in terms of MRO changes, the lateral extent of SBAZs should principally be accessible by tracking MRO changes across shear bands using VR-FEM (see Fig. 8.6a,b) line profiles. The complete set of experiments has been achieved for  $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$  as well as for  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  (not shown here) revealing that the regions around shear bands evolving from the compression side (comp. Fig. 8.8c) showed significant changes in the MRO extending up to  $1\mu m$ , whereas regions around shear bands from the tension side showed no significant MRO changes [486]. Additionally, a significant difference between SBAZs from tension and compression side (also termed as asymmetry and discussed already in [487]) was observed for both BMGs which is interpreted as a consequence of shear localization, which is narrower under tensile conditions, and thus results in lesser affected zones next to the shear band [486].

- (7) In  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  (comp. section 8.3) the MRO was investigated in two different ways: 1) the statistical 4D-STEM method via VR-FEM, and 2) position resolved via Reconstructed Virtual Angular Correlation (rv-AC) maps revealing in real space angle- and  $|\vec{k}|$ -dependent structures. Both methods result in the same interpretations. However, the use of the auto-correlation in Digital Micrograph requires a nearly perfect center definition throughout the stack such that the projected stack is well aligned. The auto-correlation yields a correlation factor  $\bar{\rho}$  (comp. Eq. 8.2) at which  $\bar{\rho}^2$  is the quantity for the similarity of the speckles at the respective  $k$ -values. However, absolute values are just comparable for identical experimental conditions and the individual signal is hardly dependent on the SNR. Furthermore, the results showed that experiments without a beam stop are preferable to yield information about the full angle range. Generally, the rv-AC images so far show as proof-of-principle that locally dominant motifs via 4D-STEM can be uncovered and finally might be the approach to estimate 1) with large data sets (in order to have statistics) distinct occurring motifs (“zoo of motifs”), and 2) experimentally populations of these motifs (volume fraction) for any sample state in the same way like machine learning algorithms have been reported via *motif extraction* for MD [379]. Thus, the discussed picture can be schematically sketched by the PEL in connection with its DSC curve as well as the schematic enthalpy curve as illustrated in Fig. 8.31 explaining the observed exothermic peak in DSC after HPT deformation for the first time by the combination of DSC, TEM and PPMS methods [490]. The observed exothermic peak is thus attributed to HPT induced “crystal-like” nucleation sites that causes a reordering of MRO towards the supercooled liquid which is probably accompanied with growth of pre-nucleation sites within the supercooled liquid. This has the consequence that although a glassy system has reached the supercooled liquid, it probably remembers its thermo-mechanical history just as discussed recently in [496]. Moreover, this implies that the full liquidation of thermo-mechanical history can just be achieved by re-quenching from the melt. On the other hand this furthermore implies that the definition of a metastable thermodynamic equilibrium in the supercooled and time scales of typical relaxations are not per se independent of the starting point which is used as definition for the analysis of ECM data. Recent data fully indicate similar interpretations by ab-initio MD on composition dependent investigations of the Pd-Ni-P system [498].

In conclusion, this work shows that in the picture of a PEL each metabasin (either reached by heat treatment or deformation) can be identified by its unique MRO microstructure (different correlation lengths, substructures, volume fractions and population of motifs) which is summarized in Fig. 8.32. Furthermore, this investigation showed for the first time that polyamorphism can also be found in a BMG and thus a BMG might be tailored according the MRO microstructure to change/enhance and effectively control its materials properties which is the future aspect [496]. This can be labeled as MRO engineering.

- (8) In the last section 8.4 ECM of RCR amorphized  $\text{Ni}_{49.9}\text{Ti}_{50.1}$  reveals complex dynamics for a wide range of temperatures and activation energies in line with literature although no glass transition is observed and the measurement is thus always out of equilibrium. However, other literature of SD NiTi films report that a glass transition occurs at about  $400^\circ\text{C}$  [506] which considering the discussion of the  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  implies that amorphized  $\text{Ni}_{49.9}\text{Ti}_{50.1}$  via RCR exhibits MRO that is kinetically that stable that it does not traverse into the supercooled liquid, but crystallizes directly such that  $T_{poly}$  is higher than  $T_x$  (comp. Fig. 8.31). These results indicate that the amorphous state of  $\text{Ni}_{49.9}\text{Ti}_{50.1}$  might be a MG although no glass transition is found by DSC since  $T_g$  might just be larger than  $T_x$  for the highly deformed RCR (and therefore rejuvenated)  $\text{Ni}_{49.9}\text{Ti}_{50.1}$  structure. This concept is schematically sketched in Fig. 8.39. Moreover, the interplay of temperature dependent superposition of dynamics and structure of many different interacting (non-independent) processes of non-equilibrium dynamics shows the complex field of investigation. In summary, the non-equilibrium ECM measurements might hence be used for a more detailed characterization of glassy structures by considering also TTGFs revealing new physical observations of different and superimposed interacting time scales. However, further experiments are necessary to clarify the speculative statements discussed here.

Although the properties of metallic glasses and their connection to microscopic structure has just begun to be investigated experimentally, it is believed that the concepts submitted in this work add a valuable contribution to the understanding of various of SRO and MRO at the microscopic scale.

## Fazit, abschließende Bemerkungen und Ausblick

Die einleitenden Fragen (vgl. Abschnitt 1) lauteten: *“Wie kann eine Struktur auf atomarer Ebene mit makroskopischen Methoden manipuliert werden, um beispielsweise mechanische Eigenschaften zu optimieren?”*, was zu der spezifischen Frage der Materialphysik führt: *“Was oder welche atomaren Mechanismen sind für eine makroskopische Eigenschaft verantwortlich und wie hängen diese zusammen?”*.

In kristalliner Materie sind diese Strukturkonzepte als Folge von Defekten bekannt, aber das Konzept der Defekte funktioniert bei metallischen Gläsern (*engl.: Metallic Glasses - MGs*) nicht, da sie keine lang-reichweite Ordnung (*engl. Long Range Order - LRO*) aufweisen. In dieser Arbeit wurden daher nur monolithische MGs und andere ungeordnete Systeme wie amorphes Silizium (a-Si) untersucht, um den zusätzlichen Parameter des chemischen Beitrages und möglicher unterschiedlicher Phasen auszuschließen. Die detaillierte lokale Struktur in Bezug auf unterschiedliche thermomechanische Behandlungen sowie die Untersuchung lokalisierter Scherbänder (*engl. Shear Bands - SBs*) wurden mit Hilfe der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie (*engl. Transmission Electron Microscopy - TEM*) durchgeführt. Daher wurde zunächst eine detaillierte Einführung in MGs (vgl. Abschnitt 2) mit ausführlicher Beschreibung des Glasübergangs in Bezug auf die potenzielle Energielandschaft (*engl. Potential Energy Landscape - PEL*) und die dynamischen Aspekte gegeben (vgl. Abschnitt 2.3). Das Fehlen der LRO führt zur detaillierten Diskussion der amorphen Struktur in Bezug auf kurz-reichweite Ordnungen (*engl. Short Range Order - SRO*) und mittel-reichweite Ordnungen (*engl. Medium Range Order - MRO*) und damit zu dem allgemeinen Begriff der heterogenen Mikrostruktur von metallischen Gläsern, auch in Bezug auf Zusammensetzungseffekte, Packungsbeschränkungen sowie das Zusammenspiel von SRO und MRO (vgl. Abschnitt 2.4.2). Betrachtet man die Struktur des amorphen Zustands, so ergibt sich das Modell des “freien Volumens” (vgl. Abschnitt 2.5), das erstmals - mit gewissen Randbedingungen - das Verhalten eines amorphen Zustands in Bezug auf äußere Spannungen (Verformungen) vorhersagen konnte, die in das Konzept der Schertransformationsszenen (*engl. Shear Transformation Zones - STZs*) einfließen. Schließlich führen plastische Verformungen zur Bildung von SBs. Es entsteht das Bild, dass metallische Gläser im Allgemeinen räumlich und zeitlich heterogen sind. Dies scheint der Schlüsselpunkt zu sein, um MGs in Bezug maßgeschneiderter Eigenschaften zu entwickeln und konzipieren. Das Zusammenspiel von temperaturabhängiger Dynamik, Struktur und möglichen Arten der Strukturmanipulation auf unterschiedlichen Längenskalen (MROs) detaillierter beschreiben zu können, sind die Hauptaspekte, zu denen diese Doktorarbeit beiträgt.

Der Ansatz, die Struktur lokal zu untersuchen, beruht auf Simulationen und verschiedenen experimentellen Techniken u.a. der des TEMs. Eine kurze Einführung in die Transmissionselektronenmikroskopie sowie Zusammenfassung der wichtigsten Aspekte beinhaltet das Konzept der Streuquerschnitte in Bezug auf Transmission, konventionelle parallele Beleuchtung sowie die Konzepte von Hell-, Dunkelfeld und Hollow-cone “Beleuchtung”, gefolgt vom Prinzip der Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (*engl. Scanning TEM - STEM*) mittels eines fokussierten Elektronenstrahls (vgl. Abschnitt 3). Durch einen fokussierten Elektronenstrahl können sehr lokal atomare Strukturen durch Elektronen Energie Verlustspektroskopie (*engl. Electron Energy Loss Spectroscopy - EELS*) sowie energiedispersiver Röntgenstrahlspektroskopie (*engl. Energy Dispersive X-ray - EDX*) untersucht werden, wobei auch das Konzept der ringförmigen Detektoren eingeführt wird. Die besondere Stärke des TEMs ist die Beugung, die auch das Konzept der Beugung von nanoskaligen Volumina (*engl. Nano Beam Diffraction Pattern - NBDP*) berücksichtigt (vgl. Abschnitt 3.3.6). Das Konzept der heterogenen Struktur führt daher zu Fluktuationen, was zu dem herausragenden Werkzeug der s.g. Fluktuationselektronenmikroskopie (*engl. Fluctuation Electron Microscopy - FEM*) (vgl. Abschnitt 3.4) führt, mit dem große 4D-STEM-Datensätze statistisch analysiert werden können. Es wurden

verschiedene Konzepte und Modelle (vgl. Abschnitt 3.4.2) entwickelt, um FEM-Daten zu analysieren, und aus der Sicht der Elektronenmikroskopie wurde eine Definition von MRO (vgl. Def. 1) gegeben, die die Komplexität solcher Datensätze darstellt. In Bezug auf MRO-Modelle wurden die Konzepte der Molekulardynamik (*engl. Molecular Dynamics - MD*), (*engl. Hybrid Reverse Monte Carlo - HRMC*) und Motivextraktion Simulationen kurz erläutert. Um mögliche Diskussionen über die Dynamik zu berücksichtigen, wurde kürzlich das Konzept der Elektronenkorrelationsmikroskopie (*engl. Electron Correlation Microscopy - ECM*) (vgl. Abschnitt 3.5) eingeführt, das als Gegenstück zur Röntgenquant-Korrelationsspektroskopie (*engl. X-ray Photo Correlation Spectroscopy - XPCS*) für Elektronen verstanden werden kann. In Zukunft muss man jedoch den Einfluss der Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Proben in Hinblick auf irreversible Strahlschädigungen sorgfältig zu untersuchen, da die Literatur hinsichtlich dahingehender Diskussionen überschaubar ist und materialspezifische Grenzwerte für Elektronendosen zu erwarten sind.

In der Simulation (vgl. Abschnitt 4) ist das Leben vergleichsweise einfach, zumindest in Bezug auf Strahleffekte, die (in STEMcl) vernachlässigt werden, sowie der Tatsache, dass Elektronen als Wellen behandelt werden. So wurde der bekannte Multislice-Ansatz gezeigt und die Optimierung via STEMcl, einschließlich typischer STEM-Bildsimulationen für große MD-Boxen in vergleichsweise kurzen Simulationszeiten, diskutiert. Zusätzlich wurde von mir die Simulation segmentierter Ringdetektor-STEM-Bilder (vgl. Abschnitt 4.2) entwickelt, um normierte Varianzprofile aus großen MD-Boxen zu extrahieren, die bisher nur via "FEMSIM" in der Literatur für sehr kleine MD-Boxen vorgestellt wurden [380]. Darüber hinaus konnte aus der Simulation durch die Darstellung des eingeführten "Ka-Xi-Plots" (vgl. Abschnitt 4.2.3) tiefere - teils noch nicht komplett verstandene - Einblicke in die MRO von MD-Boxen geben. Diese bedürfen jedoch weiterer Forschung, sodass unter anderem ähnliche experimentelle Ansätze zu neuen unentdeckten Erkenntnissen führen könnten. Im Allgemeinen wurde in diesem Abschnitt der Grundstein für den Abschnitt mit den Simulationsergebnissen gelegt, es wurden jedoch bereits wichtige Ergebnisse für zukünftige Ansätze erörtert. Die folgenden beiden Abschnitte (vgl. 5 und 6) haben die Probenvorbereitung und die detaillierten Einstellungen des Mikroskops für variable Elektronenstrahlgrößen (*engl. Variable Resolution - VR*)-FEM Messungen beschrieben, wie sie an unserem TEM verwendet werden.

Um den Überblick zu behalten, sind in der folgenden Aufzählung die wichtigsten Ergebnisse chronologisch aus den einzelnen Simulationen und Experimenten Punkt für Punkt zusammengefasst:

- (1) Die Benchmarks (vgl. Tab. 4.1) zeigen, dass mit STEMcl ein Simulationscluster mit Standard- und explizit unterschiedlichen Hardwarekonfigurationen erstellt werden können, die zu 10- bis 100-mal schnelleren Simulationen führen (vgl. Abschnitt 4). Generell sollte beachtet werden, dass in STEMcl die Ursprungsposition ( $x = 0 | y = 0$ ) in der oberen linken Ecke liegt, während Ovito [447] typischerweise die Nullposition in der linken unteren Ecke aufweist. Des Weiteren ist zu empfehlen, für FFT-Berechnungen optimierte Scansbereiche und Pixelauflösungen ( $128^2, 256^2, 512^2 \dots$ ) zu verwenden. Der "Ka-Xi-Plot", der durch die segmentierten Ringdetektorsimulationen erhalten wird (vgl. Abschnitt 4.2), zeigt Diagramme, die den in [327] dargestellten  $g_4^r(r, \theta)$  - Diagrammen ähneln, welche den Paar-Paar-Abstand gegen die Paar-Paar-Winkel  $\theta$  auftragen. Im Allgemeinen wird die Größe des Elektronenstrahls durch das Ändern des Defokussierungswerts durchgeführt, obwohl dies mehrere Fehler verursacht [469]. Experimentell wird die Änderung der Größe des Elektronenstrahls erreicht, indem der Halbkonvergenzwinkel geändert wird, was eine aus der Literatur bekannte Abhängigkeit bestätigt, die in Gl. 3.28 und Abb. 8.2 dargestellt ist. Der Fehler der Größe des Elektronenstrahls in der Simulation ist jedoch größer als im Experiment. Trotzdem bleiben gerade im Hinblick auf den "Ka-Xi-Plot" noch einige Fragen offen, wie beispielweise "Kann man einen

“*Ka-Xi-Plot*“ auch aus Experimenten erhalten?” und “Welche zusätzlichen Größen könnten im “*Ka-Xi-Plot*” versteckt sein, die durch das normalisierte Varianzprofil verborgen bleiben?”, da das Inversionsproblem zur direkten Messung der Paar-Paar-Korrelationen und höherer Ordnungen bis heute ungelöst ist.

- (2) Die Gültigkeit von STEMcl (vgl. Abschnitt 7.1) wurde mit kristallinen  $\langle 110 \rangle$  Si Großwinkel-Dunkelfeld- oder (*engl. High Angle Annular Dark Field*) HAADF-STEM-Simulationen und -Experimenten untersucht. Für die HAADF-STEM Aufnahmen wurde eine hervorragende qualitative Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment gezeigt. Es wird der Schluss gezogen, dass STEMcl mit früheren Multislice-Codes übereinstimmt und Ergebnisse liefert, die qualitativ mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Abtast-Rauschen, Temperatureffekte und eine gewisse Energiebreite der primären Elektronenenergie werden in der vorgestellten Simulation und allen weiteren Simulationen dieser Arbeit jedoch nicht berücksichtigt, sodass geringfügige quantitative Unterschiede zu erwarten sind. Darüber hinaus wurde das mit HAADF-STEM vorgestellte Konzept der relativen Dichteänderungen in Bezug auf eine Leerstelle in c- $\langle 100 \rangle$ -Si und Verunreinigungsatomen wie Kohlenstoff und Germanium (vgl. Abschnitte 7.1.2 und 7.1.3) erforscht. Es stellte sich heraus, dass der vorgestellte Ansatz der relativen Dichteänderungen zwar für amorphe Systeme und daher explizit nicht für kristalline Materialien entwickelt wurde, aber anscheinend auch unter gewissen Einschränkungen für diese Strukturen gelten kann. Hervorzuheben ist, dass die qualitative Funktion der Kontrastvariation für ADF und HAADF unterschiedlich ist, was die Identifizierung der absoluten Leerstellenposition durch Korrelation dieser Signale ermöglicht und den Vergleich des Experiments mit den Simulationen nahe legt (Literaturansätze in dieser Richtung, z.B. [455, 457]). Die Ergebnisse der Verunreinigungsatome zeigen einen höheren Komplexitätsgrad, der nicht mehr ohne Weiteres interpretiert werden kann. Da die Dichteänderungssensitivität für amorphe Materialien entwickelt wurde, wurde ein künstlicher Hohlraum (durch die Herausnahme eines dort befindlichen Atoms) in eine CuZr-Superzelle eingebracht und anschließend mit dem gleichen Konzept analysiert (vgl. Abschnitt 7.1.4). Es stellte sich heraus, dass die komplizierteren amorphen Strukturen statistisch analysiert werden müssen, da einzelne relative Dichteänderungen die Komplexität der Umgebung in vergleichsweise großen Superzellen nicht berücksichtigen. Zusammenfassend ist der jüngste Ansatz zur Messung der relativen Dichteänderungen, die durch Hohlräume / freies Volumen unter Verwendung von HAADF entstehen, eine leistungsstarke Methode zum Vergleichen von experimentellen Daten mit Simulationen, die eine Rauschgrenze von etwa 0,7 % implizieren. Darüber hinaus zeigten die bestimmten relativen Dichteänderungen im amorphen System keine Korrelation mit der z-Position, noch der lokalen Umgebung charaktisiert via Voronoi Indizes sowie nächsten Nachbarn (SRO) oder der Größe des Hohlraumvolumens, was darauf hinweist, dass das Ergebnis einer relativen Dichteänderung in der **lokalen charakteristischen MRO** manifestiert sein muss. Dieses Argument wird zusätzlich dadurch unterstützt, dass sogar ein entferntes Atom und damit “freies Volumen” zu einer positiven relativen Dichteänderung führen kann, obwohl dies nicht intuitiv ist.
- (3) Alle Beobachtungen legen nahe, nach den Effekten von MRO in amorphen MD-Boxen zu suchen, und werden daher im Hinblick auf ihre Nachweisbarkeit und Empfindlichkeit durch den Simulationsansatz für segmentierte Ringdetektoren diskutiert (vgl. Abschnitt 7.2). Die Simulationen von kristallinem Silizium (vgl. Abschnitt 7.2.1) mit unterschiedlichen Orientierungen relativ zum Elektronenstrahl zeigt, dass die relativen Peakintensitäten der einzelnen Simulationen eine mögliche experimentelle Rekonstruktion hinsichtlich der relativen Orientierung des Kristalls nahelegen. Mit anderen Wor-

ten, ich glaube, dass es möglich sein könnte, die "Textur" relativ zum Elektronenstrahl von MRO zu extrahieren, indem die relativen Peakhöhen und  $\Delta s$  miteinander korreliert würden. Darüber hinaus zeigten die Ergebnisse des kristallinen Siliziums, dass der Simulationsansatz mittels segmentierter Ringdetektoren und die vorgestellte Analyse die erwartete "Ordnung" eines Kristalls ergeben. Die detaillierte Analyse des amorphen Siliziums (vgl. Abschnitt 7.2.2) ergab, dass der Hauptvorteil darin besteht, dass die Simulationen der STEM-Bilder und die Simulation der Atomstruktur durch MD vollständig unabhängig voneinander sind. In den präsentierten Daten gibt es ausgezeichnete Übereinstimmungen von Simulation und Experiment. Es wurde gezeigt, dass die FEM-Simulation Relaxationsphänomene in ausreichend großen Boxen messen kann. Um sinnvoll auswertbare Varianzprofile zu erhalten, wird empfohlen, mindestens eine MD-Box mit  $120 \times 120 \times 50 \text{ \AA}$  zu benutzen. Weiterhin wird der Schluss gezogen, dass das zur Simulation des Abschreckens der Schmelze verwendete SWV-Potential die Struktur von a-Si, das nach der Amorphisierung durch Ionenimplantation erhalten wurde, in guter Weise reproduziert. Zusätzlich ist das Flexibilitätsvolumen (für SWV - vgl. Abschnitt 7.2.2.4) etwas kleiner als zuvor berichtet und es kann mit Sicherheit geschlussfolgert werden, dass das SWV-Potential eine kritische Abkühlungsrate für die Kristallisation aufweist. Der Paar-Beständigkeit-Ansatz (engl. *Pair-Persistence Approach* - PPA) liefert im Vergleich zur Literatur etwas kleinere charakteristische Längenskalen. Es ist jedoch komplizierter, die charakteristische Längenskala mit einer beliebigen topologischen Ordnung oder MRO in eine einfache Beziehung zu setzen, wie bereits anderweitig beobachtet und kürzlich für a-Si genauer analysiert wurde [138]. Das Modell und die Simulationsmethode könnten diese jedoch in weiteren Untersuchungen miteinander verbinden, da große MD-Boxen simuliert werden können. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der jüngste Ansatz segmentierter Ringdetektor-STEM-Bilder ein leistungsfähiges Werkzeug zur Untersuchung von MRO in amorphen Festkörpern und zum Vergleich von experimentellen Varianzprofilen darstellt, die mit separat simulierten MD-Boxen erhalten wurden. Darüber hinaus wird interpretiert, dass die Simulation hinsichtlich der Elektronenkorrelationsmikroskopie (ECM) mit unterschiedlichen MD-Zeitschritten (sowie unterschiedlichen Temperaturen) mit dem gegenwärtigen Ansatz möglich ist.

- (4) Aufgrund der vorherigen Beobachtungen wurden drei binäre Systeme, CuZr im Abschnitt 7.2.3, NiTi im Abschnitt 7.2.4 und NiP im Abschnitt 7.2.5, in Bezug auf die Auswirkungen chemischer Zusammensetzung und sowie Verformung untersucht. Es wurde gezeigt, dass *alle* simulierten normalisierten Varianzprofile qualitativ mit experimentellen Daten übereinstimmen. Es wurden jedoch kleine Unterschiede in Bezug auf die Verformung für CuZr beobachtet. Dabei wirkt sich die Zusammensetzung hauptsächlich auf die Maximumspositionen und zusätzlich auf die Form der Varianzprofile aus (Schultern bei den jeweiligen  $k$ -Werten /  $\xi_{\text{STEM}}$ -Werten). Aus den NiTi Simulationen wird der Schluss gezogen, dass auch "einfach und schnell" hergestellte MD-Boxen die experimentellen Befunde bereits gut wiedergeben können. Daraus folgernd wird vorgeschlagen, dass VR-FEM-Simulationen von MD-Boxen (und damit die zusätzliche Berücksichtigung von MRO - und damit nicht nur SRO dominierte Größen bspw. über  $g_{\text{rdf}}$ ) zur Optimierung der jeweiligen Potenziale beitragen könnten. Darüber hinaus zeigte das NiP Unterschiede in der MRO nach Verformung eines "verdichteten" und "verdünnten" Bereichs eines Scherbandes, was auf eine unterschiedliche Änderung der Motivpopulation in bestimmten Bereichen eines SBs hinweist, die derzeit weiter untersucht werden. Die vorläufigen Ergebnisse der Motivextraktion deuten darauf hin, dass die Metall-Metalloid metallischen Gläser stark von der Kovalenz wie bspw. Phosphor oder Silizium beeinflusst werden, die mit der topologischen Ordnung (MRO - Größen, Volumenanteile und Strukturen) zusammenhängt und möglicherweise entsprechend manipuliert werden können.

nen. Im letzten Abschnitt 7.2.6 wurde eine ternäre ZrCuAl-MD-Box untersucht, die die Beobachtungen aus der Literatur unterstützt und in Bezug auf ikosaedrische und kristallartige MROs mit dieser übereinstimmt. Darüber hinaus legen die Untersuchungen in [158] in Kombination mit den vorgestellten MRO-Entwicklungen aufgrund von Verformungen sowie (*und / oder*) eine bestimmte “Temperierung” nahe, dass Unterschiede in der MRO durch einen Motivwechsel erklärt werden könnten (vgl. Abschnitt 7.2.5 und [108, 379]). Die präsentierten Daten legen daher nahe, dass jede Behandlung (thermisch oder mechanisch), jetzt als **thermo-mechanische Geschichte** bezeichnet, die topologische Ordnung vor allem in der MRO ändert, die sich in lokalen Anordnungen von Motiven manifestieren sollte und mit den jeweiligen VR-FEM Simulationen aber auch experimentell messbar sein sollte (siehe Punkt 7).

- (5) Die Gültigkeit und Plausibilität des in unserem TEM verwendeten Aufbaus wurde am Anfang von Abschnitt 8 gezeigt. Die vorgestellte Messvorbereitung und die Bewertung dessen wurde in Abschnitt 6 vorgestellt, wie beispielsweise Auswirkungen der Kohärenz auf die normalisierte Varianz ausgeschlossen werden können (vgl. Abschnitt 8.1.1). Mit anderen Worten, wenn die effektive Quellenbreite der Elektronen gleich bleibt, bleibt die Kohärenz unverändert. Schließlich haben Li et al. [349] kurz zusammengefasst: Der Konvergenzwinkel des Elektronenstrahls hat nur einen geringen Einfluss auf die Varianzgröße. Ein kleiner Kompromiss beim Konvergenzwinkel ist akzeptabel, wenn man auf Schwierigkeiten stößt, die gewünschte Elektronenstrahlgröße und -kohärenz zu erhalten. In Abschnitt 8.1.2 werden mögliche Einflüsse auf die normalisierte Varianz diskutiert und in Tab. 8.1 gibt eine kurze Anleitung zum Erkennen und Vermeiden häufiger Artefakte. Im Allgemeinen kann ein gutes Signal zu Rausch Verhältnis mit mindestens 1000 bis 1500 im Mittel befindlichen Elektronen im ersten Ring eines NBDP angegeben werden [138, 330]. Die letzte Optimierung für VR-FEM ist die Erhöhung der Anzahl der NBDPs, da diese Methode einen statistischen Ansatz darstellt. Um Zeit zu sparen, ist dem/der Mikroskopiker/in zu empfehlen, mögliche Fehler schon vor dem Auswerten zu erkennen, identifizieren und schlussendlich zu vermeiden, indem das Experiment sorgfältig vorbereitet wird und die interessante Probenstelle vorab mit EELS, EDX, HAADF-STEM usw. vollständig charakterisiert wird.
- (6) Die MRO von undefinierten und deformierten Zuständen eines metallischen Glases auf Zr-Basis ( $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$  (at.-%) - Vitreloy 105) wurde mit VR-FEM analysiert (vgl. Abschnitt 8.2). Nach der Verformung wurden signifikante strukturelle Veränderungen in der MRO innerhalb der Scherbänder und der angrenzenden Matrix beobachtet. Die MRO wurde in Bezug auf Typen, Größe und Volumenfraktionen geändert. Die Änderungen in der MRO der Matrix bestätigen das Vorhandensein einer durch Scherung beeinflussten Zone um das Scherband in der deformierten Probe. Da die MRO-Korrelationslänge innerhalb der Scherbänder im Vergleich zur umgebenden Matrix größer war, wird der Schluss gezogen, dass entweder Reibungswärme oder scher-induzierte Keimbildung und Wachstum eine Rolle bei der Veränderung der MRO spielen. Die aktuelle Arbeit zeigt die Bedeutung von MRO bei der Verformung von metallischen Gläsern auf und legt nahe, dass die Plastizität von monolithischen BMGs verbessert werden kann, indem die topologische Ordnung basierend auf MRO-Typen, Größen und Volumenanteilen angepasst wird. Die Experimente in der Literatur stimmen damit überein [210, 263, 265], dass eine Zunahme der Scherband beeinflussten Zone (*engl. Shear Band Affected Zone - SBAZ*) mit zunehmender Verformung beobachtet wurde, was das Argument des Agierens mehrerer Scherbänder unterstützt, das mit Abb. 8.7 übereinstimmt. Im Wesentlichen ist die Beobachtung des Erweichens in deformierten metallischen Gläsern an sich schlüssig, da die in das Material eingebrachte Deformation in

den ausgedehnten weichen Zonen untergebracht werden muss. Die Schlussfolgerung zu einzelnen Scherbändern in der Literatur [210, 263, 265, 266] ist jedoch **fraglich**, da die Überlagerung von Erweichungsprozessen in den frühen Verformungsstadien und anschließend die Scherbandbildung / -ausbreitung sowie die Verzweigung gekoppelt sind. Die in dieser Studie beobachteten Änderungen in der MRO der Matrix bestätigen das Vorhandensein von scher-empfindlichen Zonen um die dargestellten Scherbänder (vgl. Abb. 8.4 und 8.7). Ein veröffentlichter experimenteller Nachweis für die laterale Ausdehnung von SBAZs mittels TEM fehlt derzeit. Da unsere Beobachtungen einen Übergang zwischen deformierter und undeformierter Matrix in Bezug auf Änderungen der MRO nahe legen, sollte die laterale Ausdehnung von diesen Zonen durch das Bestimmen von MRO-Änderungen senkrecht zu Scherbändern durch FEM-Linienprofile zugänglich sein (siehe Abb. 8.6a,b). Die gesamte Versuchsreihe wurde sowohl für  $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$  als auch für  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  (nicht in dieser Arbeit gezeigt) durchgeführt und ergab, dass sich die Bereiche um die Scherbänder eines kompressions-dominierten Spannungszustandes (vgl. Abb. 8.8c) signifikante Änderungen in der MRO zeigen, die sich bis zu  $1 \mu\text{m}$  senkrecht zu den Scherbändern erstrecken, während Regionen um Scherbänder von zug-dominierten Spannungszuständen keine signifikanten Änderungen der MRO zeigen [486]. Zusätzlich wurde für beide metallischen Gläser ein signifikanter Unterschied zwischen SBAZs von der zug- und kompressionsdominierten Seite (auch als Asymmetrie bezeichnet und bereits in [487] diskutiert) beobachtet, der als Folge der unter Zugbedingungen engeren Scherlokalisierung interpretiert wird, was zu weniger ausgedehnten Zonen neben dem Scherband führt [486].

- (7) In  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  (vgl. Abschnitt 8.3) wurde die MRO auf zwei verschiedene Arten untersucht: 1) die statistische 4D-STEM-Methode mittels VR-FEM und 2) über ortsaufgelöste rekonstruierte virtuelle Winkelkorrelations Bilder (*engl. Reconstructed Virtual Angular Correlation - rv-AC*), die raumwinkel- und  $|\vec{k}|$ -abhängige Strukturen ortsaufgelöst erforschen können. Beide Methoden führen zu identischen Interpretationen. Die Verwendung der Autokorrelation in Digital Micrograph erfordert jedoch eine nahezu perfekte Zentrumsfindung eines Datensatzes, sodass der projizierte Stapel gut ausgerichtet ist. Die Autokorrelation ergibt einen Korrelationsfaktor  $\bar{\rho}$  (vgl. Formel 8.2), bei dem  $\bar{\rho}^2$  die Größe für die Ähnlichkeit von Speckles bei den jeweiligen  $k$ -Werten ist. Dabei sind Absolutwerte nur bei identischen experimentellen Bedingungen vergleichbar und ebenfalls durch das individuelle Signal-zu-Rausch Verhältnis der NBDPs bedingt. Darüber hinaus zeigten die Ergebnisse, dass Experimente ohne Strahlstopp vorzuziehen sind, um Informationen über den gesamten Winkelbereich zu erhalten. Im Allgemeinen dienen die bisherigen rv-AC-Bilder als prinzipieller Beweis, dass lokal dominante Motive über 4D-STEM aufgedeckt werden können und dies schließlich der experimentelle Ansatz sein könnte, 1) mit großen Datensätzen (um Statistik zu erhalten) eindeutig zu bestimmende Motive ("Zoo an Motiven") und 2) Populationen dieser Motive (Volumenanteil) für jeden Probenzustand auf die gleiche Weise zu erhalten, wie bei Algorithmen durch maschinelles Lernen über die *Motivextraktion* für MD Boxen [379].

Des Weiteren konnte das skizzierte Bild der PEL in Verbindung mit DSC-Kurven sowie schematischer Enthalpiekurven, wie in Abb. 8.31 dargestellt, abgeleitet werden, die den beobachteten exothermen Peak in DSC nach HPT-Verformung erstmals durch die Kombination von DSC-, TEM- und PPMS-Methoden erklärt [490]. Der beobachtete exotherme Peak wird somit HPT-induzierten "kristallartigen" Keimbildungsstellen zugeschrieben, die eine Neuordnung der MRO in Richtung der unterkühlten Schmelze verursachen, was wahrscheinlich mit einem Wachstum von Vorkeimbildungsstellen in der unterkühlten Schmelze einhergeht. Diese Aussage hat zur Folge, dass ein glasartiges System zwar die unterkühlte Flüssigkeit erreicht hat, sich aber wahrscheinlich

an seine thermomechanische Vergangenheit erinnert wie kürzlich in [496] beschrieben. Darüber hinaus bedeutet dies, dass das vollständige Löschen der thermomechanischen Vergangenheit nur durch erneutes Abschrecken aus der Schmelze erreicht werden kann. Außerdem impliziert dies weiterhin, dass die Definition eines metastabilen thermodynamischen Gleichgewichts im unterkühlten und im Zeitmaßstab typischer Relaxationen an sich nicht unabhängig von dem Startzeitpunkt ist, der u.a. als Definition für die Analyse von ECM-Daten verwendet wird. Jüngste Daten deuten ebenfalls auf ähnliche Interpretationen mittels ab-initio MD über zusammensetzungsabhängige Untersuchungen des Pd-Ni-P-Systems hin [498].

Zusammenfassend zeigt diese Arbeit, dass im Bild des PEL jedes Zwischenminima (entweder durch thermische Behandlung oder Verformung erreicht) durch seine einzigartige MRO-Mikrostruktur (unterschiedliche Korrelationslängen, Substrukturen, Volumenanteile und Motivpopulation) identifiziert werden kann und ist in Abb. 8.32 zusammengefasst. Darüber hinaus hat diese Untersuchung zum ersten Mal gezeigt, dass "Polyamorphismus" auch in einem BMG gefunden werden kann und daher ein BMG gemäß der MRO-Mikrostruktur kontrolliert werden könnte, um seine Materialeigenschaften zu ändern / zu verbessern und effektiv zu steuern, was der zukünftige Aspekt sein wird, wie neuerdings auch in der Literatur beschrieben [496]. Man kann diesen Ansatz als **MRO Engineering** bezeichnen.

- (8) Im letzten Abschnitt 8.4 hat ECM von amorphisiertem RCR  $\text{Ni}_{49.9}\text{Ti}_{50.1}$  komplexe Dynamiken für einen weiten Bereich von Temperaturen gezeigt und Aktivierungsenergien konnten bestimmt werden, die durch Literatur eingeordnet werden konnten, obwohl kein Glasübergang für dieses Material beobachtet wurde und die Messung somit immer von Nicht-Gleichgewichtsdynamiken beeinflusst wird. Andere Literatur zu sputterdeponierten NiTi Filmen zeigt jedoch, dass ein Glasübergang bei etwa  $400^\circ\text{C}$  [506] auftritt, was unter Berücksichtigung der Diskussion des  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  das Szenario impliziert, dass amorphisiertes  $\text{Ni}_{49.9}\text{Ti}_{50.1}$  via RCR eine MRO aufweist, die kinetisch so stabil ist, dass diese nicht in die unterkühlte Schmelze übergehen kann, jedoch direkt kristallisiert, sodass  $T_{poly}$  höher als  $T_x$  (vgl. Abb. 8.31) sein könnte. Diese Ergebnisse deuten ebenfalls darauf hin, dass der amorphe Zustand von  $\text{Ni}_{49.9}\text{Ti}_{50.1}$  ein MG sein könnte, obwohl im DSC kein Glasübergang beobachtet wird, da  $T_g$  für die stark deformierte RCR- (und damit verjüngte)  $\text{Ni}_{49.9}\text{Ti}_{50.1}$  -Struktur möglicherweise nur größer als  $T_x$  ist. Diese Hypothese ist in Abb. 8.39 schematisch skizziert. Darüber hinaus zeigt das Zusammenspiel von temperaturabhängigen Überlagerungen von Dynamik und Struktur vieler verschiedener wechselwirkender (nicht unabhängiger) Prozesse der Nichtgleichgewichtsdynamik die Komplexität dieses Forschungsfeldes. Zusammenfassend lässt sich dennoch sagen, dass die Nichtgleichgewichts-ECM-Messungen für eine detailliertere Charakterisierung glasartiger Strukturen verwendet werden könnten, indem auch Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen berücksichtigt werden, die neue physikalische Beobachtungen unterschiedlicher und überlagerter Zeitskalen für Wechselwirkungen aufzeigen. Es sind jedoch weitere Experimente erforderlich, um die hier diskutierten spekulativen Aussagen systematisch aufzuklären.

Obwohl gerade erst begonnen wurde, die Eigenschaften von metallischen Gläsern und ihre Verbindung zur mikroskopischen Struktur experimentell detaillierter zu untersuchen, wird angenommen, dass die in dieser Arbeit vorgelegten Konzepte einen wertvollen Beitrag zum Verständnis von SRO und vor allem MRO auf mikroskopischer Ebene leisten.