

# Die Rolle von Leerstellen bei der Ausscheidungsbildung von Al-Cu-Legierungen

von  
Iris Kohlbach

Diplomarbeit in Physik  
angefertigt im  
Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik

vorgelegt der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität  
zu Bonn

im April 2007



Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate als solche kenntlich gemacht habe.

Referent: Dr. Habil. Torsten E.M. Staab  
Koreferent: Prof. Dr. K. Maier



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>EINLEITUNG</b>	<b>7</b>
<b>KAPITEL 1 KRISTALLE UND IHRE FEHLER</b>	<b>9</b>
<b>1.1 Festkörper</b>	<b>9</b>
<b>1.2 Gitterfehler</b>	<b>10</b>
1.2.1 Nulldimensionale Fehler – Punktdefekte	10
1.2.2 Eindimensionale Fehler – Liniendefekte	11
1.2.3 Zweidimensionale Kristallfehler – Flächendefekte	13
1.2.4 Dreidimensionale Kristallbaufehler – Ausscheidungsvorgänge	14
1.2.5 Ausscheidungshärtung am Beispiel von Al-Cu-Legierungen	16
<b>KAPITEL 2 THEORETISCHE METHODEN</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Berechnung von Festkörpereigenschaften</b>	<b>20</b>
<b>2.2 Elektronenstrukturrechnung</b>	<b>22</b>
2.2.1 Dichtefunktionaltheorie	22
2.2.2 Quanten-Molekulardynamik – Relaxation der Kernpositionen	25
2.2.3 Pseudopotential Methode	28
<b>KAPITEL 3 SIESTA</b>	<b>30</b>
<b>3.1 Basisfunktionen</b>	<b>30</b>
<b>3.2 Simulations-Parameter</b>	<b>32</b>
3.2.1 Superzelle	32
<b>KAPITEL 4 EXPERIMENTELLE METHODEN</b>	<b>34</b>
<b>4.1 Positronenannihilation</b>	<b>34</b>
4.1.1 Positronendiffusion	35
4.1.2 Positronenlebensdauer	36
4.1.3 Doppler-Spektroskopie	37
<b>4.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie</b>	<b>37</b>
<b>KAPITEL 5 ERGEBNISSE – SIMULATIONSRECHNUNGEN MIT SIESTA</b>	<b>40</b>
<b>5.1 Optimierung der Simulationsparameter</b>	<b>40</b>
5.1.1 Pseudopotentiale	41
5.1.2 Mesh-cutoff und kgrid-cutoff	41
<b>5.2 Rechenzeit in Abhängigkeit von den Gitterauflösungen</b>	<b>50</b>

<b>5.3</b>	<b>Test der Pseudopotentiale für Aluminium und Kupfer</b>	<b>51</b>
5.3.1	Gitterkonstante	52
5.3.2	Kompressionsmodul-Modul (Bulkmodul)	61
5.3.3	Leerstellenbildungsenthalpie	66
<b>5.4</b>	<b>Berechnung von Al<sub>2</sub>Cu</b>	<b>68</b>
5.4.1	Al <sub>2</sub> Cu – $\theta$ -Phase	68
5.4.2	Al <sub>2</sub> Cu – $\theta'$ -Phase	75
<b>5.5</b>	<b>Guinier-Preston-Zonen</b>	<b>80</b>
5.5.1	Mini-GP-Zone – POSNEW (Positronenannihilation)	80
5.5.2	Mini-GP-Zone – FEFF-8 (Röntgenabsorptionsspektroskopie)	81
<b>KAPITEL 6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>83</b>
	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>85</b>
	<b>TABELLENVERZEICHNIS</b>	<b>87</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>89</b>
	<b>DANKSAGUNG</b>	<b>93</b>

# Einleitung

Bereits 1906 entdeckte Alfred Wilm zufällig das Verfahren der Ausscheidungshärtung, als er versuchte, die bei der Stahlherstellung gebräuchlichen Verfahren auf Aluminiumlegierungen anzuwenden. Damit hatte er ein neues Material entdeckt, Duraluminium, das bei einer nur geringfügig höheren Dichte als Reinaluminium einen 4-fach höheren Härtegrad und eine 5-mal höhere Zugfestigkeit besitzt. Durch sein geringes spezifisches Gewicht eignet es sich hervorragend im Leichtbau und stellt damit eine unverzichtbare Ergänzung zu Stahllegierungen dar. Duraluminium besteht bis zu 95% aus reinem Aluminium mit dem Hauptlegierungselement Kupfer (3,5% – 5,5%) sowie geringen Beigaben von Magnesium, Mangan und Silizium. Diese Legierung wird noch bis heute beinahe unverändert im Flugzeugbau (AA2024) verwendet.

Der Herstellungsprozess einer Aluminium-Kupfer Legierung, die Ausscheidungshärtung, ist ein technisch wohlverstandener Prozess. Jedoch verlangt die verarbeitende Industrie nach energie- und materialsparenden technischen Verbesserungen. Voraussetzungen dafür, insb. im Bezug auf die Ausscheidungsmechanismen, ist eine genaue Kenntnis der Materialstrukturen auf der atomaren Ebene. Für die Aluminium-Kupfer Legierung sind die Ausscheidungssequenz und die Struktur der Ausscheidungsphasen sehr gut bekannt. Die Frühstadien der Ausscheidungsbildung, d.h. den ersten Anfang der Bildung der Guinier-Preston Zonen  $I^1$  (GPI-Zonen) aus einzelnen Kupferatomen, sind jedoch noch nicht vollständig verstanden.

Zu ihrer Untersuchung wurden bereits im Jahre 1992 durch Gläser et al [Gla92] Positronenannihilationsmessungen durchgeführt. Dabei wurden in den Frühphasen der Ausscheidungsbildung (direkt nach Lösungsglühen und Abschrecken) bei Aluminium-Kupfer Legierungen Positronensignale von Leerstellen gemessen, die ausschließlich aus den Ausscheidungen stammten und nicht aus der Aluminiummatrix. Daraus musste geschlossen werden, dass die für die Diffusion verantwortlichen Leerstellen mit den ausscheidungsbildenden Kupferatomen der GP-Zonen assoziiert sein müssen. Um diesen Zusammenhang zu vertiefen wurden bereits numerische Untersuchungen der Guinier-Preston-Zonen durch Michael Röbel im Rahmen einer Dissertation [Roe05] durchgeführt, an dessen Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit angeknüpft werden soll.

Die Untersuchungen der Kristallstrukturen werden mit Hilfe des ab-initio-Codes SIESTA vorgenommen. Es wird für SIESTA die Reproduzierbarkeit einiger experimentell wohlbekannter Materialeigenschaften, wie die Gitterkonstante, das Kompressionsmodul und die Leerstellenbildungsenthalpien an reinem Aluminium und Kupfer und an den komplexen  $Al_2Cu$ -Strukturen der intermetallischen  $\theta$ - und  $\theta'$ -

---

<sup>1</sup> Plättchen von Kupferatomen auf {100}-Ebenen in fcc-Aluminium

Phase überprüft. Diese Tests sind notwendig, um sicher zu stellen, dass die mit SIESTA durchgeführten Simulationen Ergebnisse liefern, die realistisch sind.

Kapitel 1 dieser Arbeit gibt einen Überblick über Kristallstrukturen und ihre Defekte sowie den Ausscheidungsmechanismus. Kapitel 2 und 3 erläutern den mathematischen Unterbau der hier angewandten numerischen Methodik und erklären die Funktion des Programmpaketes SIESTA. Experimentelle Methoden, die dem Vergleich mit der Numerik dienen, werden in Kapitel 4 dargestellt. Eine umfassende Zusammenstellung der durchgeführten Rechnungen und entsprechenden Ergebnisse erfolgt in Kapitel 5.



# Kapitel 1

## Kristalle und ihre Fehler

### 1.1 Festkörper

Festkörper bezeichnen Stoffe, die bei Raumtemperatur einen festen Aggregatzustand aufweisen. Ihre Eigenschaften unterscheiden sich abhängig von den Wechselwirkungen ihrer Bausteine, wobei man amorphe und kristalline Festkörper unterscheidet. Als amorphe Festkörper werden solche zusammengefasst, die keine regelmäßige Gitterstruktur besitzen, z.B. Gläser. Kristalline Festkörper können als Einkristall oder in polykristalliner Form vorliegen. Die charakteristische Eigenschaft der Einkristalle ist die regelmäßige Anordnung ihrer Bausteine, eine Gitterstruktur, die die physikalischen und auch chemischen Eigenschaften des Festkörpers maßgeblich mitbestimmt.

Ein kristalliner Festkörper wird durch die sog. Einheitszelle aufgebaut. Durch wiederholte Translation in alle 3 Raumrichtungen kann aus ihr ein Kristallgitter aufgebaut werden. Sie wird durch sechs Gitterparameter (Seitenlänge der Elementarzelle  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ; Winkel zwischen den Kanten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) und erforderlichen Symmetrieelementen charakterisiert. Die primitive Elementarzelle ist eine Elementarzelle kleinstmöglichen Volumens. Es gibt verschiedene Möglichkeiten eine solche primitive Elementarzelle zu bilden: ein Beispiel ist die *Wigner-Seitz-Zelle*. Sie enthält nur einen Gitterpunkt im Zentrum, dem alle Punkte im Inneren der Zelle näher liegen als benachbarte Gitterpunkte. Die Wigner-Seitz-Zelle ist Ausgangspunkt zur Beschreibung zahlreicher mechanischer und elektrischer Eigenschaften von Festkörpern [Ash01].

Unter Verwendung der Elementarzelle ergeben sich sieben Systeme größtmöglicher Symmetrie, die Achsen- bzw. Kristallsysteme, um ein Kristallgitter aufzubauen. Durch Anordnung der primitiven Elementarzelle erhält man insgesamt 14 Bravais-Gitter verschiedener Symmetrie. Sie werden anhand ihrer Symmetriegruppe, der Punktgruppe, den sieben Kristallsystemen zugeordnet.

Eine andere Möglichkeit ein Kristallgitter zu charakterisieren ist die Betrachtung des Fourier-Raums oder auch reziproken Raums. Vergleichbar mit der Wigner-Seitz-Zelle im Realraum existiert eine definierte primitive Zelle im reziproken Raum, die *Brillouin-Zone*, deren Zentrum als  $\Gamma$ -Punkt bezeichnet wird. Aus dem Blochtheorem folgt, dass die Lösungen der Blochwellenfunktionen komplett durch ihr Verhalten in einer einzigen Brillouin-Zone charakterisiert sind. Daher reicht es zur Berechnung der Energie eines System aus, ausschließlich die Eigenwerte der Gitterpunkte des  $k$ -Raums zu betrachten (vgl. Kap 3.2).

## 1.2 Gitterfehler

Das theoretische Modell vom Kristallgitter geht von einem ungestörten Gitter mit einer regelmäßigen Anordnung der Gitteratome aus. Das reale Gitter, so wie man es in der Natur vorfindet, hat jedoch keinesfalls eine solche Struktur. Gitterdefekte bzw. Kristallbaufehler sind in einem realen Gitter die Regel und sind von grundlegender Bedeutung für die chemische Reaktivität, Stofftransport und Diffusion im Kristall. Durch die Existenz von Gitterfehlern erhält ein technologischer Werkstoff erst seine Festigkeit.

Die Einteilung der Gitterfehler erfolgt anhand der räumlichen Ausdehnung des Fehlergebietes. Man kennzeichnet die Zahl der räumlichen Dimensionen, in denen die Gitterfehler mehr als atomare Ausdehnung besitzen. Auf diese Weise werden null- bis dreidimensionale Gitterfehler unterschieden.

### 1.2.1 Nulldimensionale Fehler – Punktdefekte

Punktdefekte sind Defekte, die keine räumliche Ausdehnung besitzen, sie sind auf einen einzelnen Gitterplatz beschränkt. Als Punktdefekte kann man verschiedene Arten unterscheiden: Leerstellen, Zwischengitteratome und Fremdatome entweder auf Gitterplätzen oder im Zwischengitter [Haa05].

Der Leerstelle kommt eine große Bedeutung zu, da sie für die Diffusion im Kristall sehr wichtig ist. Sie entsteht in einem Festkörper dadurch, dass ein oberflächennahes Atom an die Oberfläche springt und einen leeren Gitterplatz zurücklässt. Durch Diffusionsvorgänge wandert diese neu entstandene Leerstelle ins Innere des Kristalls. Falls ein Atom von einem Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz gelangt, so entsteht ein Punktdefektpaar, ein *Frenkel-Defekt*. Das Auftreten eines Leerstellenpaares wird *Schottky-Defekt* genannt [Got98].

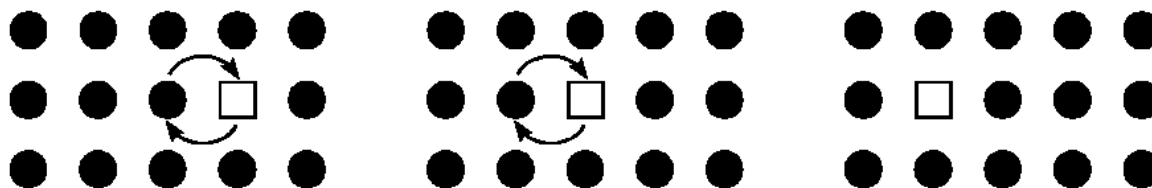
Die Gleichgewichtskonzentration von Leerstellen, also ihre Anzahl im thermodynamischen Gleichgewicht, ist im wesentlichen durch ihre Bildungsenthalpie und auch im geringeren Maße durch ihre Anordnungsvielfalt bestimmt. Auch bei  $T \rightarrow 0$  ist die Leerstellenkonzentration nicht Null, da ihre Bewegungsmöglichkeiten dann soweit eingeschränkt sind, dass sie sich nicht mehr ausheilen lassen. Leerstellen sind also immer im realen Material vorhanden.

Die Bildungsenthalpie für Zwischengitteratome ist in Metallen um einen Faktor 3 höher als für Leerstellen, daher kommen sie im thermodynamischen Gleichgewicht in einer vergleichsweise verschwindenden Konzentration vor [Got98].

#### 1.2.1.1 Diffusion von Punktdefekten im Festkörper

Unter Diffusion in einem Festkörper versteht man den makroskopischen Massetransport über Abstände, die größer sind als Gitterabstände. Die einzelnen Atome oder Fehlstellen führen dabei eine statistische Translationsbewegung aus. In Metallen erfolgt die Diffusion über Zwischengitterplätze oder Leerstellen. Beim Leerstellenmechanismus befinden sich die Atome auf regulären Gitterplätzen. Ein zur Leerstelle benachbartes Atom kann unter Aufwendung einer bestimmten

Aktivierungsenergie in die Leerstelle springen. Die dadurch neu entstandene Leerstelle kann dann wieder von einem anderen Nachbaratom besetzt werden usw. (Abb. 1.1).



**Abbildung 1.1:** Diffusion im Festkörper. Wanderung einer Leerstelle in einem Metallgitter durch Gitterplatztausch [Heu92].

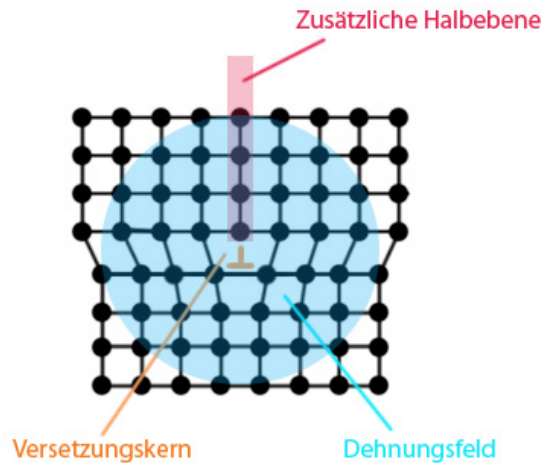
Die Triebkraft für die gerichtete Diffusion (Materietransport) in einem Konzentrationsgefälle ist der Gradient der partiellen freien Energie. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D$  beschreibt die *Arrheniussche Gleichung*:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_{SD}}{RT}\right) \quad (1.1)$$

Dabei ist  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur.  $Q_{SD}$  ist die Aktivierungsenthalpie der Selbstdiffusion, die sich im Falle des Leerstellenmechanismus aus der Leerstellenbildungsenthalpie  $\Delta H_V^F$  und der Aktivierungsenthalpie der Leerstellenwanderung  $\Delta H_V^M$  additiv zusammensetzt. Auch in einem Festkörper gelten für den Materietransport in einem Konzentrationsgefälle die *Fick'schen Gesetze*.

### 1.2.2 Eindimensionale Fehler – Liniendefekte

Eindimensionale Fehler sind linienförmig gestörte Gitterbereiche wie Versetzungen (auch Versetzungslinien genannt). Versetzungslinien entstehen dort, wo Ebenen im Kristall aufeinandertreffen. Einen solchen Defekt kann man sich als zusätzlich eingeschobene Atomlage im Kristall vorstellen. Die entstehende Begrenzungslinie nennt man *Stufenversetzung* (Abb. 1.2). Falls die Begrenzungsflächen nicht senkrecht, sondern parallel zueinander um eine Atomlage verschoben werden spricht man von einer *Schraubenversetzung* [Got98]. Im Allgemeinen treten beide Versetzungsarten gemeinsam auf.

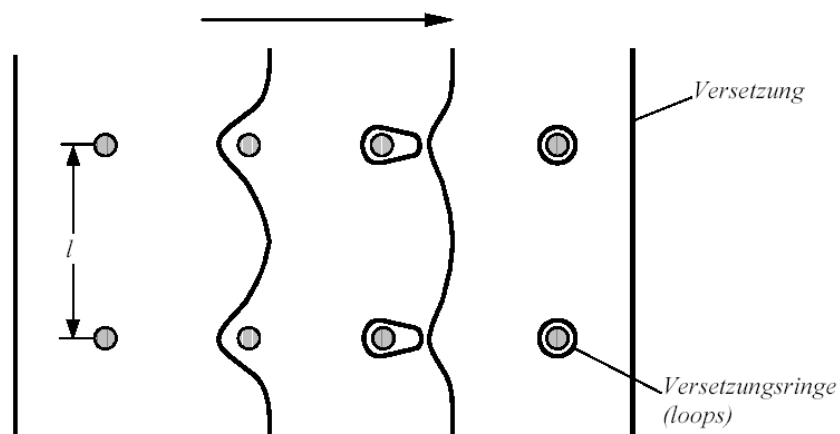


**Abbildung 1.2:** Schematische Darstellung einer Stufenversetzung in einem Kristall. Den Ort der eingeschobenen Halbebene nennt man Versetzungskern. Um das Zentrum der Verzerrung entsteht ein Dehnungsfeld [Man06].

Die Anwesenheit von Versetzungen in einem Kristall hat Auswirkungen auf seine Festigkeit, da sie beweglich sind. Dazu brechen die Atome der benachbarten Halbebene ihre Bindungen aufgrund der vorherrschenden Spannungsfelder kurzzeitig auf und binden sich an die der nächsten Halbebene an. Die Versetzungslinie wandert scheinbar. Dies ist der Mechanismus der plastischen Verformung. Die Ebene, längs der sich die Versetzungslinie verschiebt, wird *Gleitebene* genannt. Die Wanderung der Versetzungslinie kann jedoch durch die Existenz von Partikeln (z.B. Fremdatomen oder Ausscheidungen, (vgl. Kap. 1.2.5) oder auch durch andere Versetzungen behindert werden. Teilchen können die Versetzungsbewegung auf zwei Arten verhindern (Abb. 1.3):

- *Schneidbare Teilchen:* Die Teilchen werden von der gleitenden Versetzung abgeschnitten, wofür Energie aufgebracht werden muss.
- *Nicht schneidbare Teilchen:* Die Versetzungen müssen die Teilchen umgehen.

Es existiert eine kritische Schubspannung, bei der die Versetzungen Teilchen umgehen können. Allerdings bleibt dabei ein Versetzungsring um das Teilchen zurück. Dieser Mechanismus zur Umgehung von Teilchen wird als *Orowan-Mechanismus* bezeichnet [Haa84]. Die kritische Schubspannung nimmt mit abnehmendem Teilchenabstand  $l$  zu. Besonders wirksam ist dieser Effekt bei sehr kleinen Partikeln. Die Spannung zum Durchschneiden der Teilchen nimmt mit  $r$  zu, wenn  $r$  der Radius der Teilchen ist. Sofern sie jedoch die Orowan-Spannung überwiegt, kann die Versetzung das Hindernis leichter umgehen als schneiden. Da also die Anwesenheit von Partikeln den Gleitprozess der Versetzungen behindern, führt dies zu einer Erhöhung der Festigkeit des Materials.



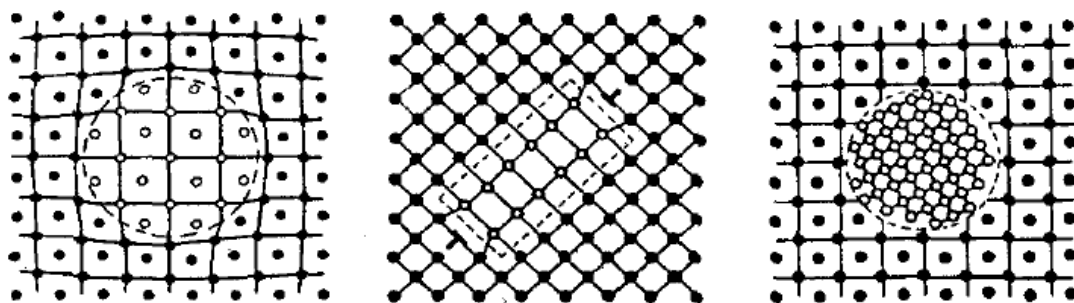
**Abbildung 1.3:** Verschiedene Stadien des Orowan-Mechanismus. Die Versetzungsbewegung im Festkörper wird durch Partikel behindert. Die Versetzungslinie muss die Hindernisse umgehen und bildet dabei Versetzungsringe um die Partikel [Haa84].

### 1.2.3 Zweidimensionale Kristallfehler – Flächendefekte

Als zweidimensionale Fehler gelten sowohl Korn- und Phasengrenzen als auch Stapelfehler. Korn- und Phasengrenzen stellen Senken für diffundierende Leerstellen dar.

Eine Korngrenze trennt Bereiche gleicher Kristallstruktur aber unterschiedlicher Orientierung. Sie können makroskopisch durch die Verdrehung der Kristallite gegeneinander (Drehwinkel – drei notwendige Parameter) und durch die Orientierung der Grenze selbst (Flächennormale – 2 notwendige Parameter) charakterisiert werden. Kleinwinkelkorngrenzen (Drehwinkel  $\varphi < 15^\circ$ ) sind vollständig aus Versetzungen aufgebaut. Die Großwinkelkorngrenzen (Drehwinkel  $\varphi > 15^\circ$ ) bestehen auch aus einer Anordnung struktureller Einheiten, diese sind aber weit weniger bekannt als die der Kleinwinkelkorngrenzen [Got98].

Phasengrenzen trennen benachbarte Gebiete in einem Kristall, die sich nicht nur durch ihre Orientierung, sondern auch durch ihre Kristallstruktur und / oder ihre Zusammensetzung unterscheiden. Sie lassen sich in kohärente, semikohärente und inkohärente Gebiete unterscheiden (Abb 1.4).



**Abbildung 1.4:** Strukturen von Phasengrenzflächen. Kohärent (links): Verzerrungen aufgrund unterschiedlicher Bindungslängen, semikohärent (Mitte): Einbau von Anpassungsversetzungen aufgrund zu hoher Verzerrungsspannungen, inkohärent (rechts): benachbarte Phasen haben unterschiedliche Gitterstruktur [Haa84].

Bei der kohärenten Phasengrenzfläche setzen sich alle Gitterebenen stetig fort. Es unterscheiden sich nur die Bindungslängen zwischen Matrix und eingeschlossener Phase (z.B. Ausscheidung) aufgrund unterschiedlicher Atomgrößen. Mit größer werdendem Unterschied der Gitterkonstanten erhöht sich die elastische Verzerrungsenergie der Phasengrenzen. Irgendwann wird es energetisch günstiger die Fehlpassung durch den Einbau von Stufenversetzungen zu kompensieren und so die Kohärenzspannungen zu senken. Jetzt setzen sich jedoch nicht mehr alle Gitterebenen stetig fort (Abb. 1.4). Diese Phasengrenzfläche wird semikohärent genannt. Sofern beide Phasen eine unterschiedliche Gitterstruktur aufweisen, nennt man die Phasengrenze inkohärent. Die Struktur der Phasengrenzflächen ist von entscheidender Bedeutung bei der Ausscheidungshärtung (vgl. Kap. 1.2.4).

Ein Stapelfehler ist eine Unterbrechung der regelmäßigen Anordnung bei der Stapelung der Kristallebenen. Die Bewegung einer Partialversetzung in einem Kristallgitter führt zur Bildung eines Stapelfehlers [Got98].

#### 1.2.4 Dreidimensionale Kristallbaufehler – Ausscheidungsvorgänge

Dreidimensionale Kristallbaufehler oder auch Volumenfehler sind vollständige Fremdphasen im Inneren des Kristalls. Ausscheidungen sind Beispiele für Fremdphasen, die aus dem Kristall selbst gebildet werden, z.B. bei der Abkühlung einer Bimetallschmelze zur Ausscheidungshärtung. Die Ausscheidungen sind von der Matrix durch Phasengrenzen getrennt, deren Struktur von der Lage der Ausscheidung in der Matrix abhängt. Ausscheidungsphasen bilden sich durch Diffusion von Fremdatomen über einen Leerstellenmechanismus.

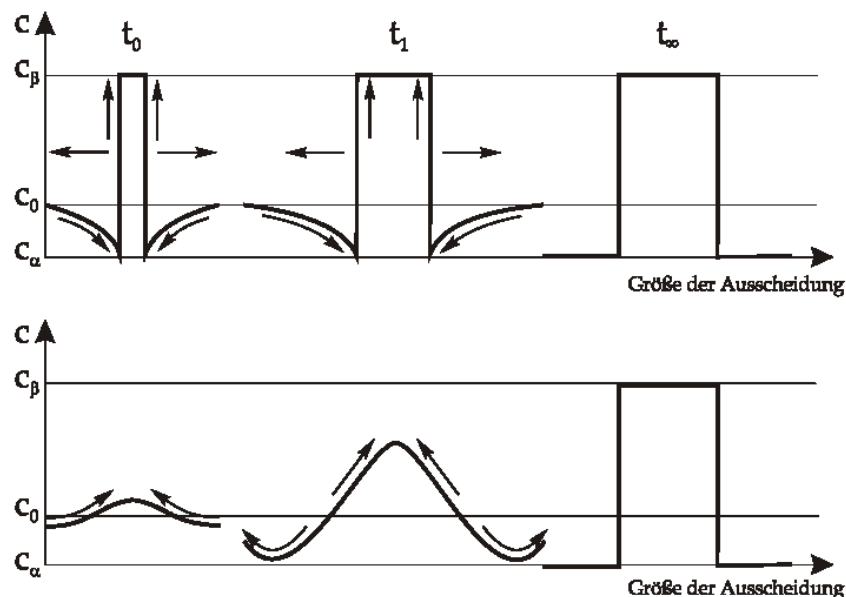
Bei der Ausscheidungsbildung muss zwischen den *kontinuierlichen*, *diskontinuierlichen* und *eutektoiden* Ausscheidungsvorgängen unterschieden werden. Kontinuierliche Ausscheidungen sind dadurch charakterisiert, dass überall in der Matrix Keime gebildet werden, die zur Bildung einer neuen Phase führen. Zur kontinuierlichen Ausscheidung zählen die *Keimbildung* und die *spinodale Entmischung* (Abb. 1.5).

Bei der *Keimbildung* bildet sich durch thermische Fluktuationen ein Keim direkt mit der Gleichgewichtszusammensetzung  $c_\beta$ , der dann durch Diffusionsvorgänge weiter wächst. Die Keimbildung beginnt immer an einzelnen Punkten in der Ausgangsmatrix, die eine Zusammensetzung  $c_\beta$  entsprechend der auszuscheidenden Phase  $\beta$  besitzen. Dabei muss eine kritische Keimgröße überschritten werden, damit der Keim stabil weiter wachsen kann. Da die Zusammensetzung des Keimes von der der Matrix abweicht, kommt es in seiner Nähe zu einer Verarmung an Atomen aus denen der Keim besteht. Die diffundierenden Atome wandern durch die Verarmungszone entlang des Konzentrationsgradienten. Daher spricht man hier von *Bergabdiffusion* [Haa84].

Sofern die Phase eine Zusammensetzung in der Nähe des Maximums der freien Enthalpie besitzt, geschieht *spinodale Entmischung*. Mit jeder Entmischung ist so ein Gewinn an freier Enthalpie verbunden, die mit fortschreitender Entmischung weiter zunimmt. In einem solchen Fall wird eine Konzentrationsfluktuation verstärkt. Das System entmischt sich spontan. Da der Diffusionsstrom bei der spinodalen Entmischung in Richtung Konzentrationserhöhung (Bergaufdiffusion) und nicht in

Richtung Konzentrationsgleichverteilung geht, verläuft er entgegen dem Konzentrationsgradienten (Abb. 1.5).

Der Endzustand ist für beide Vorgänge physikalisch der Gleiche. Jedoch ist die Morphologie des Phasengemenges unterschiedlich. Bei der spinodalen Entmischung erhält man in den Frühstadien schon ein periodisches Muster in Form von Lamellen, während bei der Keimbildung Grenzflächenenergie und elastische Verzerrungsenergie die Morphologie der ausgeschiedenen Phase bestimmt.



**Abbildung 1.5:** Zwei mögliche Abläufe einer Entmischung ( $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_\infty$ ) mittels (oben) Keimbildung und Wachstum (Bergabdiffusion) und (unten) spinodal (Bergaufdiffusion) [Haa84].

Beim diskontinuierlichen und eutektoiden Ausscheidungsmechanismus laufen die Entmischungsvorgänge an einer Reaktionsfront ab. Da diese Entmischungsmechanismen nicht homogen im Korninneren, sondern an einigen wenigen Stellen, zumeist an der Korngrenze stattfinden, nennt man den Vorgang diskontinuierliche Ausscheidung.

Bei der eutektoiden Entmischung zerfällt die Phase in zwei andere Phasen  $\alpha \rightarrow \beta + \gamma$ . Da  $\beta$  und  $\gamma$  gleichzeitig entstehen und auch eine verschiedene Zusammensetzung aufweisen, erfolgt die Umwandlung mit lamellenhafter Morphologie, da sich nur durch kurzreichweitige Diffusion die Konzentrationsunterschiede einstellen und die beiden Phasen so nebeneinander entstehen.

Bei der diskontinuierlichen Ausscheidung entsteht an der Umwandlungsfront nur eine neue Phase:  $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ . Die Keimbildung beginnt auch hier an Korngrenzen und es entsteht, wie bei der eutektischen Entmischung, häufig eine lamellenhafte Mikrostruktur, wobei  $\text{Al}_2\text{Cu}$  diese nicht aufweist (vgl. Kap. 5.4).

### Verzerrungsenergie

Mit den Phasengrenzen zwischen den Ausscheidungen und der sie umgebenden Matrix ist immer eine elastische Verzerrungsenergie verbunden (vgl. Kap. 1.2.3). Die mit der Verzerrung der Matrix verbundene elastische Energie nimmt mit steigendem Keimvolumen zu. Die Änderung der freien Enthalpie des Keimes ist abhängig von der spezifischen Oberflächenenergie und der spezifischen Energie der Phasengrenzflächen und muss für die Keimbildung aufgebracht werden. Die Form der Ausscheidung (Kugel, Nadel, Scheibe) ist also eine Konsequenz aus dem Verhältnis zwischen aufzubringender Oberflächen- bzw. Verzerrungsenergie. Ist der Unterschied der Gitterkonstanten groß (z.B. in Al-Cu), so werden plättchenförmige Ausscheidungen auf den elastisch weichen Richtungen ( $\{100\}$ -Ebenen) energetisch bevorzugt. Nach Erreichen der Gleichgewichtskonzentration kommt das Teilchenwachstum jedoch nicht zum Stillstand. Die Ausscheidungen sind bestrebt ihre Gesamtgrenzflächenenergie zu minimieren. Daher lösen sich kleinere Ausscheidungen zu Gunsten von Größeren auf. Dieser Vorgang wird *Ostwald-Reifung* genannt [Haa84].

Die Präsenz von Ausscheidungen in der Matrix erhöht die Festigkeit des Materials, da diese Hindernisse für Versetzungen darstellen (vgl. Kap. 1.2.2). Kohärente Phasengrenzen können durch Versetzungen durchschnitten werden, die dabei allerdings elastische Kräfte überwinden müssen. Die *parelastische Wechselwirkung* (Gitterparameter-Effekt) resultiert aus der unterschiedlichen Atomgröße zwischen Ausscheidungsatomen und Matrix. Der Einbau von Atomen mit verschiedener Größe verursacht Druck- oder Zugspannungen, die beim Durchschneiden überwunden werden müssen. Die *dielastische Wechselwirkung* (Schubmodul-Effekt) beruht darauf, dass die Energie der Versetzung dem Schubmodul  $G$  proportional ist. Falls das Fremdatom (oder die Fremdatome der Ausscheidung) ein anderes Schubmodul hat, so trägt das Volumen, das vom Fremdatom eingenommen wird, anders zur Gesamtenergie der Versetzung bei und erzeugt daher einen Energieunterschied zum reinen Metall. Ausscheidungen mit inkohärenten Phasengrenzen können von Versetzungen nicht durchschnitten werden, sie werden mit dem *Orowan-Mechanismus* umgangen. Für die Festigkeit ist die Teilchengröße der Ausscheidungen entscheidend. Inkohärente Ausscheidungen sind i.A. sehr groß und haben daher eine geringere Wirkung auf die Erhöhung der Festigkeit als feine kohärente Ausscheidungen. Zudem sind die Spannungsfelder um kohärente Ausscheidungen schwerer zu überwinden.

### 1.2.5 Ausscheidungshärtung am Beispiel von Al-Cu-Legierungen

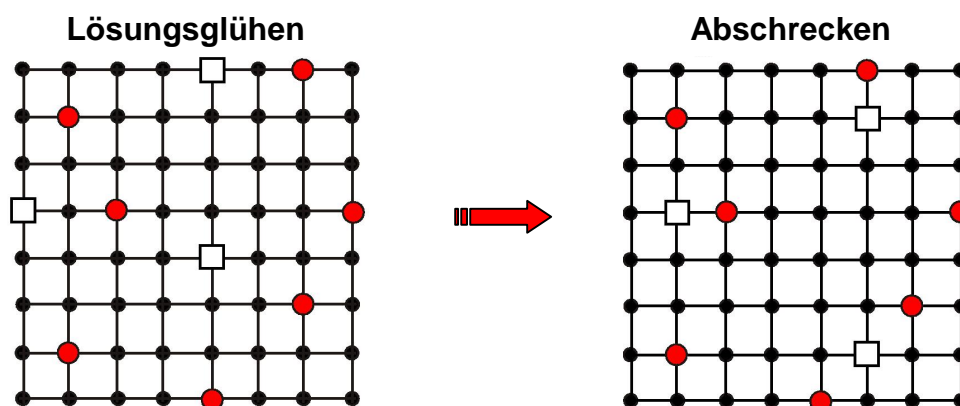
Als Ausscheidungshärtung bezeichnet man einen Vorgang, durch den die Festigkeit eines Materials (i.A. Legierungen) erhöht wird. Dabei wird der Mechanismus der Keimbildung und –Wachstum ausgenutzt und v.a. deren Bedeutung als Hindernisse für Versetzungsbewegungen (vgl. Kap. 1.2.4 und 1.2.2).

Allgemein müssen für die Aushärtung eines Materials folgende Voraussetzungen erfüllt sein [Haa84]:



- Beschränkte Mischkristallbildung der beiden Legierungskomponenten
- Sinkende Löslichkeit der Komponenten mit abnehmender Temperatur
- Bildung kohärenter, metastabiler Zwischenphasen

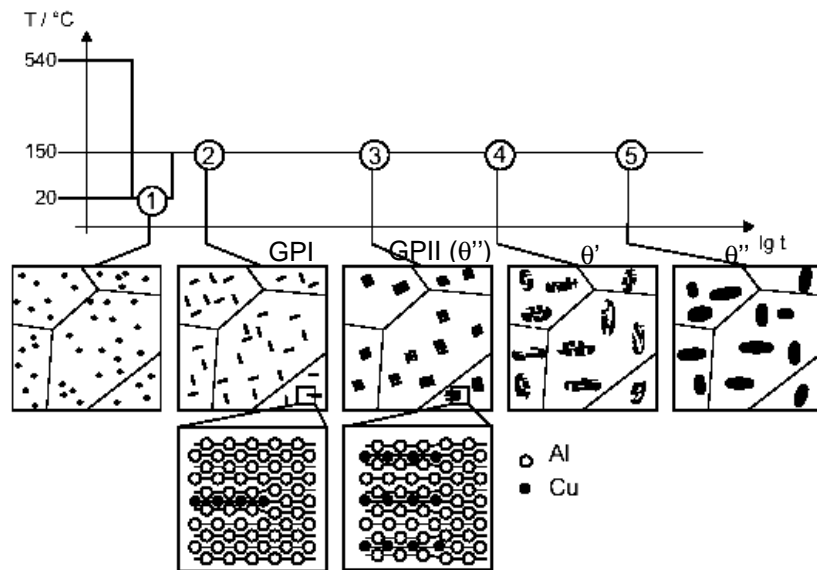
Zunächst wird das Matrixelement Aluminium mit seinem Legierungselement Kupfer oberhalb der eutektischen Temperatur zusammengeschmolzen, wobei ein an Kupferatomen übersättigter Mischkristall entsteht. In diesem Zustand erfolgt die Formgebung z.B. als Blech. Im nächsten Schritt folgt das Lösungsglühen. Dabei wird die Legierung bis zu einer Temperatur oberhalb der Liquiduslinie aufgeheizt (typischerweise bei  $T = 490^{\circ}\text{C}$ ) und dort solange gehalten, bis ein stabiler, homogener Mischkristall entstanden ist. Im Anschluss wird das Material auf Raumtemperatur abgeschreckt, wodurch die Kupferatome auf Ihren Positionen eingefroren werden. Abbildung 1.8 zeigt die Situation im übersättigten Mischkristall vor und nach dem Abschrecken.



**Abbildung 1.6:** Schematische Darstellung der Anordnung und Verteilung der Leerstellen im Kristallgitter während des Lösungsglühens und nach dem Abschrecken [Sta05].

Beim Lösungsglühen sind die Kupferatome statistisch im Aluminiumgitter verteilt und es sind auch Leerstellen im thermodynamischen Gleichgewicht vorhanden. Durch das Abschrecken werden die Kupferatome auf ihren Positionen eingefroren, während sich die Leerstellen jedoch bei Raumtemperatur frei bewegen können. Nach dem Abschrecken haben sich die Leerstellen an die Kupferatome gekoppelt und sind nun mit ihnen assoziiert. Über diese Leerstellen ist es den Kupferatomen leicht möglich, zu diffundieren, und so Ausscheidungen zu bilden. Ob und warum die Leerstellen mit den Kupferatomen und damit mit den Ausscheidungen während der Diffusionsvorgänge im Gitter assoziiert bleiben, soll in dieser Arbeit untersucht werden.

Abbildung 1.7 zeigt schematisch die vollständige Ausscheidungssequenz einer Al-Cu-Legierung.



**Abbildung 1.7:** Alterungsprozess einer Al-Cu-Legierung; Lösungsglügen, Abschrecken (1) und anschließendes Auslagern (2-5) bei 150°C.

Durch das Abschrecken nach dem Lösungsglügen auf Raumtemperatur erhält man einen Mischkristall, der an Legierungsatomen übersättigt ist (1). Dadurch werden Diffusionsvorgänge verhindert und somit die Ausscheidung einer Gleichgewichtsphase ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) als Korngrenzensegregat. Um die endgültige Festigkeit der Legierung zu erreichen, müssen Diffusionsvorgänge ablaufen, die zur Bildung von Ausscheidungen führen. Dazu wird der übersättigte Mischkristall bei einer Temperatur ausgelagert, die wesentlich unter der Homogenisierungsglühung liegt, Al-Cu-Legierungen werden bei Raumtemperatur ausgelagert. Diffusionsprozesse zu einer stabilen Phase werden damit zwar möglich, laufen aber sehr langsam ab. Zunächst werden nur einige Kupferatome ausgeschieden, die eine scheibchenförmige Ansammlung bilden, die sog. Guinier-Preston-Zone I (GPI)(2). Sie bilden eine monoatomare Schicht auf  $\{100\}$ -Ebenen der Aluminiummatrix mit einem Durchmesser bis zu 100 Å. Diese Ausscheidungen liegen kohärent in der Aluminiummatrix. Durch weitere Diffusionsprozesse vergrößern sich die Kupfer-Scheibchen und bilden mit der Aluminiummatrix eine periodische Struktur aus (3): Guinier-Preston-Zonen II (GPII) entstehen. Sie bilden eine abwechselnde Folge von monoatomaren Kupferlagen auf den  $\{100\}$ -Ebenen des Aluminiums und drei Aluminium-Lagen. Die Dicke dieser Ausscheidungen kann bis zu 100 Å betragen und einen Durchmesser von 1500 Å erreichen. Mit der kohärenten Struktur dieser Ausscheidung sind tetragonale Verzerrungen des Gitters verknüpft. Da die GPII-Zone eine periodische Struktur aufweist, wird sie auch  $\theta''$ -Phase genannt. Danach entsteht die  $\theta'$ -Phase (4). Die  $\theta'$ -Phase ist eine plättchenförmige Nichtgleichgewichtsphase. Die Dicke dieser semikohärenten Ausscheidung erreicht Werte von ca. 300 Å. Zuletzt bildet sich die stabile und inkohärente Endphase der Al-Cu-Legierung (5). Die kohärenten Guinier-Preston-Zonen entstehen durch Keimbildung und -Wachstum. Die semi- und inkohärenten Phasen  $\theta'$  und  $\theta''$  entstehen durch diskontinuierliche Ausscheidung an Versetzungen ( $\theta'$ ) bzw. als Korngrenzensegregate ( $\theta''$ ) [Haa84].

Es entsteht so die typische Ausscheidungssequenz für Aluminium-Kupfer-Legierungen:

SSS (engl.: super saturated solution)  $\rightarrow$  GPI  $\rightarrow$  GPII ( $\theta''$ -Phase)  $\rightarrow$   $\theta'$ -Phase  $\rightarrow$   $\theta$ -Phase.

Nach Entstehung der semikohärenten Phase nennt man eine Legierung überaltert, da die Festigkeit nach Auflösungen der kohärenten Phasen deutlich nachlässt.

## Kapitel 2

### Theoretische Methoden

Die zentrale Schwierigkeit bei der Berechnung von Festkörpereigenschaften liegt darin, eine Lösung der Vielteilchen-Schrödingergleichung für ein System wechselwirkender Elektronen und Ionen zu finden.

#### 2.1 Berechnung von Festkörpereigenschaften

Die aus der Lösung der Schrödingergleichung (SG) gewonnenen Größen können zur Bestimmung aller Eigenschaften eines vielatomigen Systems dienen. Die Lösung der Vielteilchen-Schrödingergleichung (3N-dimensionales System gekoppelter Differentialgleichungen 2. Ordnung) führt zu einer Vielteilchenwellenfunktion  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ . Diese ist sehr komplex und nur für kleine Systeme mit einer geringen Anzahl von Gleichungssystemen exakt zu lösen.

Ein System aus N Elektronen und  $N_K$  Atomkernen wird durch die zeitabhängige Wellenfunktion

$$\psi(R_1, R_2, \dots, R_{N_K}, x_1, x_2, \dots, x_N, t) \quad (2.1)$$

beschrieben. Hierbei sind  $R_i$  die Atompositionen und  $x_i = (r_i, s)$  die Elektronenkoordinaten mit den Ortsvariablen  $r_i$  und den Spinvariablen  $s$ . Die Schrödingergleichung lautet:

$$H\psi = -\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi \quad (2.2)$$

wobei H den Hamiltonoperator darstellt.

Durch Separation von  $\psi$  in einen Zeit- und Ortsanteil erhält man die sog. stationäre Schrödingergleichung:

$$H\psi' = E\psi' \quad (2.3)$$

E als Gesamtenergie des Systems ist hier Eigenwert des Hamiltonoperators H.

Der Hamiltonian eines Vielteilchensystems setzt sich aus folgenden Beiträgen zusammen:

$$H = H_e + H_K + V_K^{(j)} + V_{e-K} \quad (2.4)$$

$H_e$  steht hier für den Elektron-Elektron Wechselwirkungsanteil:

$$H_e = \sum_{v=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_v^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{\mu, v} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_v - r_\mu} \quad (2.5)$$

$H_K$  ist der Kern-Kern-Wechselwirkungsanteil:

$$H_K = \sum_{j=1}^{N_K} \left( -\frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 + V_K^{(j)} \right) \quad (2.6)$$

$V_K^{(j)}$  stellt das Coulomb-Potential der Kerne dar:

$$V_K^{(j)} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 R_i - R_j} \quad (2.7)$$

$V_{e-K}$  schließlich stellt das Elektron-Kern-Wechselwirkungspotential dar:

$$V_{e-K} = - \sum_{v,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_v - R_j} \quad (2.8)$$

Da die Elektronenmasse nur ca. 1/2000 der Kernmasse entspricht, lässt sich annehmen, dass sich die Bewegung der Elektronen instantan an die des Kernes anpasst, sodass die Bewegung des Kernes und die elektronische Bewegung entkoppelt betrachtet werden kann. Somit kann man die Schrödingergleichung für das rein elektronische Problem in einem durch die Kerne erzeugten Coulombpotential lösen (Born-Oppenheimer-Näherung). Wendet man diese Näherung auf ein quantenmechanisches Vielteilchensystem mit unbewegten Atomen an, so reduziert sich die Gleichung 2.3 mit Gleichung 2.4 zu

$$\left( H_e + V_{e-K} \right) \psi_e^{(a)} = E_\alpha \psi_e^{(a)} \quad (2.9)$$

wobei  $\psi_e = (x_1, x_2, \dots, x_N, R_1, R_2, \dots, R_{N_K})$  die elektronische Wellenfunktion ist, und die  $E_\alpha$  die von den Kernpositionen abhängigen Eigenwerte sind [Roe05].

Auch mit diesem Ansatz sind ausgedehnte Systeme mit vielen Atomen (einigen 10 bis 100) nur näherungsweise lösbar. Um eine adäquate Genauigkeit bei einer realistischen Systemgröße mit einer zur Verfügung stehenden Hardware in einem vernünftigen Zeitrahmen zu erreichen, wurde in den Anfangszeiten der numerischen Rechnungen (70er und 80er Jahre) versucht, die quantenmechanischen Effekte der Bindung in sog. Zwei-Körper-Potentialen zu erfassen. Diese Potentiale beschreiben die paarweise Wechselwirkung der nächsten Nachbaratome untereinander und können auch zur Berechnung der Gesamtenergie dienen. Das führt zur folgenden Näherung für die Gesamtenergie des Systems:

$$E_{\text{exakt}}[\{\mathbf{R}_I\}; \{r_i\}] \rightarrow E_{\text{approx}}[\{\mathbf{R}_I\}] \quad (2.10)$$

wobei  $\{\mathbf{R}_I\}$  die Positionen der Kerne (Ionen) und  $\{r_i\}$  die Positionen der Elektronen sind. Ein Beispiel hierfür ist das Lennard-Jones-Potential [Jon27]:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.11)$$

Hier ist  $\sigma$  ein Maß für die Stärke der Anziehung (oder Bindungslänge der Gleichgewichtslage) und  $r$  für den Radius des abstoßenden Kerns (oder Tiefe der Potentialmulde).

Um die elektronische Struktur eines Vielteilchensystems besser erfassen zu können orientieren sich die Methoden wie die Tight-Binding-Methode oder die Dichtefunktionaltheorie, auf die im folgenden genauer eingegangen werden soll, am vollständigen Hamiltonoperator [Sta05].

## 2.2 Elektronenstrukturrechnung

### 2.2.1 Dichtefunktionaltheorie

Die Grundidee der Dichtefunktionaltheorie beruht auf der Arbeit von Hohenberg und Kohn [Hoh64], in der sie zeigen konnten, dass die Grundzustandsenergie eines inhomogenen Gases ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  ist:

$$E_{\text{exakt}}[\{\mathbf{R}_I\}; \{r_i\}] \rightarrow E_{\text{approx}}[\{\mathbf{R}_I\}; \{n(\mathbf{r})\}] \quad (2.12)$$

Im Weiteren werden atomare Einheiten für die Länge (Bohr'scher Radius  $a_B$ ) und die Energie (Hartree  $H$ ) verwendet:

$$1a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0,52918 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (2.13)$$

$$1H = m_e \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2 = 4,3598 \times 10^{-18} \text{ J} \quad (2.14)$$

Somit ergibt sich die Gesamtenergie als ein Funktional der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  zu:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d\mathbf{r} V_K n(\mathbf{r}) + E_K(\{\mathbf{R}_I\}) + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.15)$$

Der erste Term beschreibt die kinetische Energie der nicht wechselwirkenden Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Dichte. Der zweite Term stellt die Hartree-Energie der Coulombwechselwirkung der Elektronen dar. Der dritte Term stammt aus der Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen und Kernpotential, wobei der

vierte die Coulombenergie der Kern-Kern-Wechselwirkung beschreibt. Der letzte Term stellt die sog. Austausch-Korrelations-Energie (XC: eXchange Correlation Energy) dar [Phi01].

Der Austausch-Korrelationsterm setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: Zum einen der Exchange-Energie  $E_x$ , deren Beitrag aus dem Antisymmetrieprinzip für Fermionen resultiert. Zum anderen die Korrelationsenergie  $E_c$ , die die Differenz zwischen der exakten Energie und der Hartree-Fock-Energie darstellt. Zusammen betrachtet ergibt sich ein Term  $E_{xc}$ , der sämtliche quantenmechanische Vielteilchenbeiträge beinhaltet, die nicht genau bekannt sind und damit die Differentialgleichungen nicht exakt lösbar machen. Zu seiner Bestimmung bedient man sich Näherungsmethoden wie der Lokalen-Dichte-Näherung, auf die später genauer eingegangen werden soll.

Auf Basis des Theorems von Hohenberg und Kohn entwickelten Kohn und Sham 1965 [Koh65] einen Lösungsansatz zur Bestimmung der Elektronendichte. Dazu werden  $N$  Eielektronen-Wellenfunktionen, die sog. Kohn-Sham-Wellenfunktionen  $\varphi_i$ , angesetzt, die  $N$  Lösungen der Schrödingergleichungen in einem effektiven Potential  $V_{\text{eff}}$  darstellen, wobei die Wellenfunktionen ein Orthonormalsystem bilden müssen.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_j\right)\varphi_j(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.16)$$

Diese Eielektronen-Schrödingergleichungen werden auch als Kohn-Sham-Gleichungen bezeichnet. Aufgrund der Reduktion des Vielteilchenproblems auf  $N$  Eiteilchenprobleme, lässt sich der Ansatz in eine effizientere Rechenmethode umsetzen.

Die Dichte erhält man aus der Summe der Elektronendichten der Kohn-Sham-Funktionen:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N f_j |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (2.17)$$

wobei  $f_i$  die Besetzungszahl des Zustandes  $i$  darstellt und die Summe über alle besetzten Zustände läuft.

Das effektive Potential  $V_{\text{eff}}$  enthält sämtliche Wechselwirkungsterme des Vielteilchenproblems:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = -V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta[n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.18)$$

Hierbei ist der erste Term das externe Potential, das im Wesentlichen die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernpotential beschreibt. Der zweite Term stellt den Hartree-Term dar, also die Wechselwirkung zwischen den Elektronen untereinander. Der dritte Term ist wieder das sog. Austauschkorrelationspotential,

das, wie oben schon angedeutet, für eine korrekte Behandlung des Vielelektronensystems sorgen soll.

Da das effektive Potential  $V_{\text{eff}}$  einerseits in den Kohn-Sham-Gleichungen vorkommt, andererseits von der Dichte  $n(\mathbf{r})$  und somit von den Lösungen dieser Gleichungen abhängt, müssen die Lösungen iterativ, d.h. selbstkonsistent gefunden werden. Die Abbruchbedingung bestimmt, dass sich zwei aufeinanderfolgende Dichten nur um einen vorgegebenen Wert unterscheiden dürfen [Phi01].

Streng genommen stellen die Kohn-Sham-Einteilchenwellenfunktionen und ihre zugehörigen Energieeigenwerte keine physikalische Größen dar, sie sind hier nur als Hilfsgrößen anzusehen. Die einzigen Größen mit einer physikalischen Relevanz sind die Elektronendichte und die Gesamtenergie.

### 2.2.1.1 Das Austausch-Korrelations-Potential

Mit dem Kohn-Sham-Formalismus wurde das Problem des Vielelektronensystems eigentlich nur auf den Austausch-Korrelations-Term verlagert und noch nicht gelöst. Streng genommen hängt  $V_{\text{xc}}$  von der Elektronendichte an allen Orten und nicht nur am Punkt  $\mathbf{r}$  ab, und lässt sich nur für sehr wenige triviale Fälle genau berechnen. Es zeigt sich aber, dass es oft ausreicht, eine näherungsweise Lösung für diesen Term zu finden:

*Lokale-Dichte-Näherung (engl.: Local Density Approximation, LDA)*

Bei der Lokalen-Dichte-Näherung wird die Austausch-Korrelations-Energie für ein Elektron in einem wechselwirkenden, inhomogenen Elektronengas der Dichte  $n(\mathbf{r})$  durch die eines Elektrons in einem homogenen Elektronengas derselben Dichte ersetzt:

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n] = \int \varepsilon_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.18)$$

Die lokale Austausch-Energie für ein homogenes Elektronengas ist durch die Dirac'sche Austausch-Energie Funktion

$$\varepsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3(3\pi^2 n(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}}}{4\pi} \quad (2.19)$$

beschrieben. Für die numerische Auswertung von Gleichung (2.18) haben Vosko et al. [Vos80] bzw. Ceperley und Alder [Cep80] Einteilchenenergien für konkrete Dichten berechnet. Hierzu benutzten sie Quanten-Monte-Carlo-Methoden, an deren Ergebnisse ein universeller, für alle Dichten gültiger parameterisierter Ausdruck angepasst wurde. Diese Parameterisierungen sind keine empirischen Anpassungen an experimentelle oder aus genäherten Berechnungen gewonnenen Daten. Die Anpassung bezieht sich nur auf das homogene Elektronengas, dessen Formulierung exakt ist. Somit ist die Bestimmung von  $\varepsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}$  ab-initio, also parameterfrei [Phi01].



Die LDA liefert in vielen Fällen bereits eine ausreichend genaue Lösung, sofern sich die elektronische Dichte langsam ändert und vor allem dann, wenn die Dichte ohnehin überall näherungsweise gleich ist, z.B. das Elektronengas in einem Metall. Die Ursache dafür ist, dass im Austausch-Korrelations-Term die Effekte und Fehler resultierend aus den einzelnen Beiträgen aus  $E_x$  und  $E_c$  kompensiert werden [Cep80]. Daher ist die LDA auch in nichtmetallischen Festkörpern, an Oberflächen oder Molekülen ein gut geeignetes Mittel. Sofern Atome mit lokalisierten d-Elektronen in den zu berechnenden Systemen vorhanden sind, erzielt die GGA oft sehr viel bessere Ergebnisse.

### *Gradienten-Näherung (engl.: Generalized Gradient Approximation, GGA)*

Es werden nicht nur die Dichte, sondern auch der Gradient der Dichteverteilung, und damit dessen räumliche Änderung berücksichtigt. Es gibt dafür mehrere unterschiedliche Verfahren, die meist nach den Autoren der Methode benannt sind, z.B. PW91 für das von Perdew und Wang 1991 vorgestellte Verfahren [Per91].

LDA-Rechnungen führen oft zu einer Überschätzung der Bindungsstärken, die berechneten Bindungslängen sind um ca. 1-2% zu kurz (overbinding); mit GGA ergeben sich jedoch oft zu große Bindungslängen.

### *Hybrid-Methoden*

Bei der Hybrid-Methode wird nur ein Teil des Austausch-Korrelations-Potentials entsprechend der Dichtefunktionaltheorie berechnet, ein Teil wird als Austausch-Energie der Kohn-Sham-Funktionen wie in der Hartree-Fock-Methode berechnet. Diese Verfahren sind vor allem bei Molekülen genauer als reine GGA-Rechnungen, allerdings ist der Aufwand für die Rechnungen wesentlich höher als bei GGA. Das verbreitetste Hybrid-Verfahren ist als B3LYP bekannt.

Die meisten Einschränkungen und Probleme bei der Verwendung der Dichtefunktionaltheorie hängen mit dem Austausch-Korrelations-Potential zusammen. So liefern beispielsweise die verschiedenen GGA-Potentiale Bindungsenergien von einfachen Molekülen, die sich voneinander von den experimentellen Werten um mehr als 20% unterscheiden können. Van-der-Waals-Bindungen werden von den semilokalen Funktionen wie GGA überhaupt nicht korrekt beschrieben, da sie auf langreichweitigen Korrelationen der Ladungsverteilung beruhen. Ein weiteres Problem liegt darin, dass die Bandlücke und HOMO-LUMO-Energiedifferenzen (Highest Occupied Molecular Orbital / Lowest Unoccupied Molecular Orbital), die aus den Kohn-Sham-Funktionen berechnet werden, bei LDA und GGA generell zu niedrig sind, z.B. 0,6 eV statt 1,0 eV für Silizium [Cap02].

## 2.2.2 Quanten-Molekulardynamik – Relaxation der Kernpositionen

Mit Hilfe der Molekular Dynamik (MD) ist es möglich, atomare oder molekulare Bewegungen zu simulieren, sowie thermodynamische und statistische Eigenschaften eines Materials zu berechnen.

Sofern die Kräfte  $\mathbf{F}_i$ , die zwischen den einzelnen Teilchen wirken, zu einem bestimmten Zeitpunkt bekannt sind, ist es möglich, den Zustand des Systems zu einem bestimmten Zeitpunkt vorherzusagen.

Für ein klassisches System müssen dafür die Newton'schen Bewegungsgleichungen gelöst werden:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N); \quad \text{für } i = 1, \dots, N \quad (2.20)$$

Diese stellen  $N$  gekoppelte Differentialgleichungen dar, deren Lösung ohne Näherungen kaum möglich ist. Man bedient sich deshalb häufig eines genäherten Potentials, das die zu berechnende Situation annähernd gut beschreibt, z.B. das Lennard-Jones-Potential [Jon24]. Durch die Berechnung der Kräfte zwischen den entsprechenden Atomen aus dem Potential erhält man für jeden Molekular-Dynamik-Schritt (MD-Schritt) der Atome Positionen und Geschwindigkeiten.

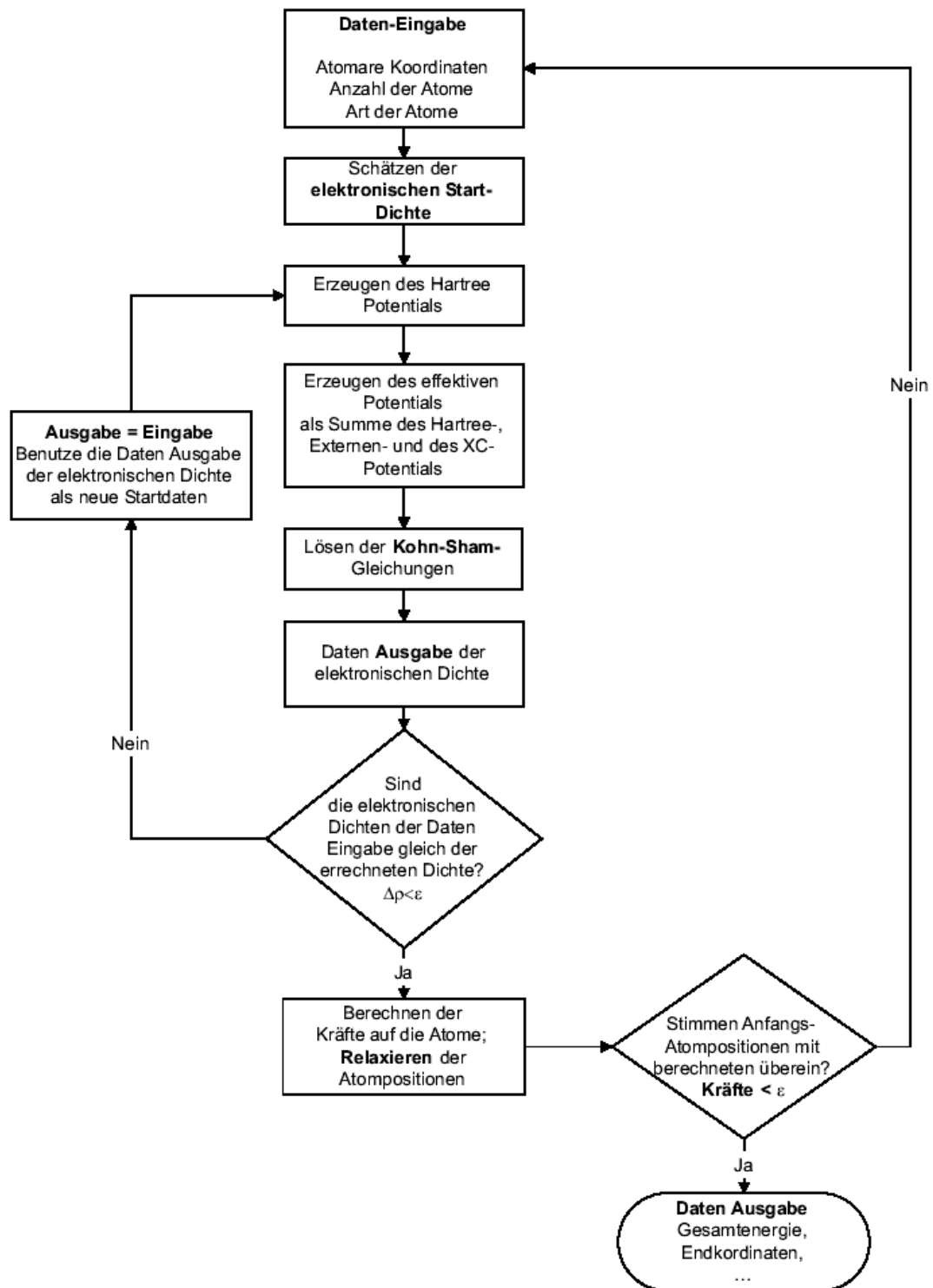
Im Unterschied dazu benötigt die Quanten-Molekulardynamik kein empirisches Potential zur Berechnung der Kräfte und damit zur Bestimmung der Geschwindigkeiten. Das interatomare Potential des Grundzustandes  $V(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$  wird aus quantenmechanischen Grundprinzipien berechnet (ab-initio Methodik), d.h. aus der Gesamtenergie des Systems für eine gegebene Konfiguration von Kernen  $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$  (Hellmann-Feynman-Theorems [Hel37, Fey39])

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \mathbf{R}_i} \quad (2.21)$$

Der Vorteil dieses Theorems liegt darin, dass hier nicht mehr  $6N$  Energiegleichungen für jede Raumrichtung gelöst werden müssen, sondern nur noch eine Energiegleichung für jedes Atom im Grundzustand berücksichtigt werden muss. Da das Hellmann-Feynman-Theorem nur eine Abschätzung darstellt müssen für lokale Basen Korrekturen durchgeführt werden.

Innerhalb der Dichtefunktionaltheorie werden die Kräfte aus dem Minimum der Gesamtenergie, die aus der Elektronendichte für die gegebenen Kernpositionen bestimmt wird, nach Formel 2.21 berechnet. In Abhängigkeit dieser Kräfte werden die Atome verrückt, um eine Minimierung der Kräfte zwischen den Atomen zu erreichen. Im nächsten Molekulardynamikschritt wird mit den neuen Atompositionen wieder eine neue Elektronendichte berechnet, die die Gesamtenergie minimiert, aus welchen dann wieder die resultierenden Kräfte berechnet und die Atome zu deren Minimierung erneut relaxiert werden. Diese Gitterrelaxation wird so lange wiederholt, bis die Kräfte auf die Atome kleiner ist als ein vorgegebener Grenzwert.

Abbildung 2.1 zeigt das Schema des numerischen Verfahrens zur Berechnung der Elektronendichte, der Grundzustandsenergie und der relaxierten Koordinaten einer gegebenen Konfiguration.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung des SIESTA-Programmablaufs [Roe05]

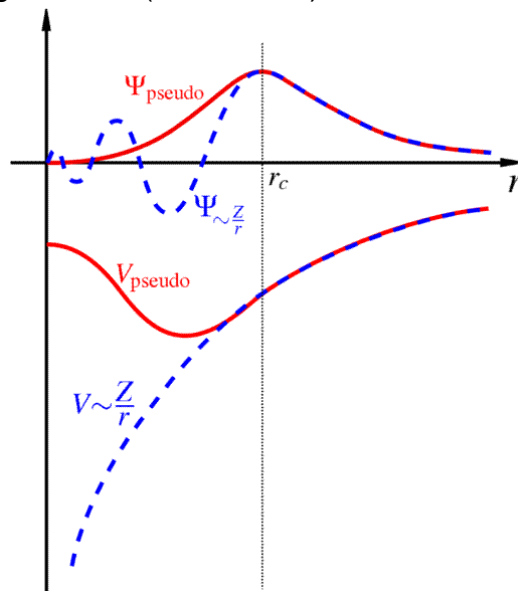
Als Startwerte für die Iterationen dienen die idealen Atompositionen, z.B. auf Basis der experimentell bekannten Gitterstruktur. Auf dieser Grundlage erfolgt zunächst eine Abschätzung der elektronischen Dichte, woraufhin das Hartree-Potential berechnet wird. Damit wird das effektive Potential generiert, das zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen benötigt wird. Aus diesen Lösungen ergeben sich die neuen elektronischen Dichten der vorgegebenen Elektronenkonfiguration, die erneut

als Startwerte in die Rechnung zurückfließen. Dieser Vorgang wiederholt sich solange (selbstkonsistent), bis die Differenz der aktuellen N-ten und der vorherigen N-1-ten berechneten Elektronendichte hinreichend klein ( $\leq \epsilon$ ) ist.

Sofern eine Relaxation der Atomkoordinaten erforderlich bzw. gewünscht ist, werden die interatomaren Kräfte nach Gleichung 2.21 für die gegebene Konfiguration berechnet und es wird auf deren Grundlage die Relaxation der Atompositionen durchgeführt. Sofern die resultierenden Kräfte zwischen den Atomen einen vorgegebenen minimalen Wert (Abbruchbedingung) unterschreiten, erfolgt der Abbruch der Rechnung und es erfolgt die Ausgabe der Gesamtenergie und der Endkoordinaten.

### 2.2.3 Pseudopotential Methode

Die Berücksichtigung sämtlicher Elektronen der Atome im Festkörper bedeutet einen sehr hohen Rechenaufwand. Da jedoch die chemischen Eigenschaften und Bindungen eines Festkörpers im Wesentlichen von den Valenzelektronen der Atome bestimmt werden, reicht es oft vollkommen aus, nur diese zu betrachten und die kernnahen Elektronen zu vernachlässigen. Bei der Pseudopotentialmethode bilden die Atomkerne gemeinsam mit ihren Rumpfelektronen ein effektives Potential, welches dem externen Potential in Gleichung 2.15 entspricht. Das Pseudopotential ist derart konstruiert, dass die Pseudowellenfunktionen der Valenzelektronen im Inneren des Kerns, bzw. außerhalb eines bestimmten cutoff-Radius, der von der Atomsorte und vom Drehimpuls abhängig ist, keine radialen Knoten aufweisen (Abb. 2.2). Gleichzeitig muss das Pseudopotential außerhalb des cutoff-Radius  $r_c$  dem Potential entsprechen, dass für einen Ansatz gelten würde, bei dem sämtliche Elektronen berücksichtigt werden (all-electron).



**Abbildung 2.2:** Vergleich des realen Potentials und der realen Wellenfunktion  $\psi$  mit dem Pseudopotential  $V_{\text{pseudo}}$  bzw. Pseudowellenfunktion  $\psi_{\text{pseudo}}$ . Es ist zu erkennen, dass im kernnahen Bereich der Verlauf des Pseudopotentials deutlich von dem des realen abweicht. Die Pseudowellenfunktion verschwindet im Bereich des Pseudopotentials [Sta05].

Der Einsatz eines Pseudopotentials reduziert die Rechenzeit sehr stark, da sich dadurch die Anzahl der explizit behandelten Elektronen erniedrigt, wodurch sehr viel weniger Basisfunktionen zur Entwicklung der Wellenfunktion der Valenzelektronen benötigt werden.

Da die Berechnungen auf einem realen Gitter ausgeführt werden, kommen standard normerhaltende Troullier-Martins [Tro91] Pseudopotentiale zum Einsatz. Die Pseudopotentiale werden in ihre Kleinman-Bylander Form [Kle82] umgewandelt um eine höhere Einfachheit und Effizienz zu erreichen. Das hat zur Folge, dass, um den nichtlokalen Anteil der Matrixelemente des Pseudopotentials zu bestimmen, nur noch „zwei-Zentren“ Integrale zur Berechnung benötigt werden.

## Kapitel 3

### SIESTA

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) ist gleichzeitig die Implementierung einer Methode und ihre Umsetzung als Computerprogramm. Sie dient der Durchführung von sowohl Elektronenstrukturrechnung als auch von ab-initio Molekulardynamik Simulationen von Molekülen und Festkörpern. Mit diesem Programmpaket wurden die hier vorgestellten Berechnungen der Gesamtenergie und der relaxierten Koordinaten der Systeme durchgeführt [Sol02].

Der SIESTA-Code benutzt die selbstkonsistente Kohn-Sham Dichtefunktionalmethode (vgl. Kap. 2.2.1) in der lokalen Dichtenäherung (LDA) bzw. der generalisierten Gradientennäherung (GGA). Dabei gebraucht es normerhaltende Pseudopotentiale in ihrer nichtlokalen Form (Kleinman-Bylander [Kle82]). Es kommen flexible Linearkombinationen von atomaren Orbitalen (engl.: Linear Combination of Atomic Orbitals LCAO) als Basissätze zum Einsatz, die linear mit der Anzahl der Atome skalieren (Order-N). Die elektronische Wellenfunktionen und –dichten werden dabei auf ein reales Gitter projiziert um das Hartree- und Austausch-Korrelations-Potential und ihre Matrixelemente zu berechnen [Sol02].

Als Ergebnis der Berechnungen erhält man die Gesamtenergie des Systems, sowie die Elektronendichte und damit auch die Ladungsverteilung der Atome. Mit Hilfe der Berechnung der Kräfte nach Hellmann-Feynman erhält man zusätzlich die relaxierten Koordinaten der Atome, die auf die einzelnen Atome wirken und deren Geschwindigkeiten (MD).

Die erste Version SIESTA 0.15 wurde im Jahr 2000 von der Fundación General Universidad Autónoma de Madrid veröffentlicht, dessen Programmcode noch komplett in Fortran 77 geschrieben war. Mit der Version SIESTA 1.13 erschien im Jahre 2003 eine Fortran 90 Version, die durch die Implementierung von MPI (Message Passing Interface) auch die Nutzung paralleler Systeme möglich und damit auf Großrechnern, wie dem Supercomputer JUMP im Forschungszentrum Jülich, anwendbar macht. 2006 wurde die bisher aktuellste Version SIESTA 2.0 veröffentlicht; Bei dieser Arbeit kam jedoch noch die Version SIESTA 1.13 zum Einsatz, da die Aktualisierung keine nennenswerten Verbesserungen für diese Berechnungen gezeigt hätten.

#### 3.1 Basisfunktionen

Zur Entwicklung von Molekülorbitalen kommt in herkömmlichen Dichtefunktional-Codes ein Ebenen-Wellen Basissatz zum Einsatz, der aufgrund seiner Orthogonalität, Vollständigkeit und Einfachheit für die Berechnung der kinetischen Energie gut geeignet ist. Für Systeme mit einer großen Anzahl von Atomen ist die Benutzung eines solchen Basissatzes sehr rechenintensiv und daher eher

ungeeignet, da zur Beschreibung von lokalen Wellenfunktionen sehr viele Basisfunktionen benötigt werden.

Innerhalb der SIESTA-Methode werden allgemeine und flexible Linearkombinationen von numerischen Atomorbitalen verwendet. Dazu benutzt man an den Atomen lokalisierte Funktionen, die den exakt bekannten Atomorbitalen des Wasserstoffatoms ähneln. Somit erhält man aus der Linearkombination von Atomorbitalen Molekülorbitale, die lokalisiert sind, sodass der Hamiltonian auch für große System relativ einfach bleibt und mit wenigen Matrixoperationen diagonalisiert werden kann.

Eigentlich sind diese atomaren Orbitale typischerweise Slater-Orbitale, die einem Satz von Funktionen entsprechen, die mit zunehmendem Abstand vom Kern exponentiell abfallen. Jedoch ist es möglich, diese Slater-Typ-Orbitale durch Linearkombinationen von Gaussorbitalen anzunähern. Da es einfacher ist, Überlapp- und andere Integrale mit einem Gauss-Basissatz zu berechnen, bedeutet dies eine große Ersparnis bzgl. des Speicherplatzes und Rechenzeit [Sol02].

Heutzutage gibt es Hunderte von Basissätzen die aus Gauss-Typ-Orbitalen zusammengesetzt sind. Die kleinste von ihnen ist der sog. Minimale Basissatz und sie sind typischerweise aus einer minimalen Anzahl von benötigten Basisfunktionen zusammengesetzt, um alle Elektronen in jedem Atom zu repräsentieren.

Eine typische Ergänzung zum minimalen Basissatz sind die polarisierten Funktionen. Diese sind Hilfsfunktionen, die die räumliche Verteilung der Molekülorbitale mitberücksichtigen. Die Hinzunahme der Polarisierung zum Basissatz bedeutet mehr Flexibilität für die molekularen Orbitale, da die Anwesenheit von gebundenen Atomen die energetische Umgebung der Elektronen sphärisch asymmetrisch erscheinen lässt.

Ein minimaler Basissatz wurde nach der Methode von Sankey und Niklewski [San89] gefunden. Ihre Basisfunktionen sind numerische, drehimpulsabhängige Eigenfunktionen des atomaren Pseudopotentials für eine gewählte Energie, sodass der erste Knoten beim gewünschten cut-off Radius  $r_c$  liegt [Sol02].

### *Split-Valence Basissatz*

Im Rahmen des Pseudopotentialansatzes werden in den atomaren Bindungen nur die Valenzelektronen berücksichtigt. Daher bietet es sich an, die Valenzorbitale durch mehr als eine Basisfunktion darzustellen. Die Split-Valence-Methode stellt eine Erweiterung des minimalen Basissatzes dar. Die atomaren Kernorbital-Basisfunktionen werden dabei durch primitive Gauss-Funktionen mit fixen Koeffizienten (sog. kontrahierte Gauss-Funktionen) dargestellt. Die Gauss-Funktionen zur Beschreibung der Valenzelektronen bestehen dagegen aus einer wählbaren Anzahl flexibler, primitiver Gaußfunktionen, dem sog. multiple- $\zeta$ -Basissatz, die außerhalb eines vorgegebenen cutoff-Radius  $r_c$  verschwinden, wobei die Genauigkeit der Beschreibung mit zunehmender Anzahl steigt. Abhängig von ihrer Anzahl der Gaussfunktionen werden diese Basisätze single- $\zeta$  (SZ), double- $\zeta$  (DZ) usw. genannt. Falls die o.g. Polarisierung der Elektronen berücksichtigt wird, spricht man von single- $\zeta$  polarized (SZP), double- $\zeta$  polarized (DZP) usw. [Sol02].

## 3.2 Simulations-Parameter

Innerhalb des festgelegten Iterationsalgorithmus bietet SIESTA diverse Möglichkeiten, Einfluss auf die Genauigkeit und damit auch der Rechenzeit zu nehmen.

Zur Berechnung des externen Potentials und der Elektronendichte benutzt SIESTA ein reales Gitter, deren Auflösung durch den mesh-cut-off variiert werden kann. Vor der Simulation einer Kristallstruktur muss für jede beteiligte Atomsorte der passende mesh-cut-off bestimmt werden.

Die Kräfte und Energien werden im reziproken Raum, also im k-Raum, berechnet. Das Bloch-Theorem besagt, dass die Eigenwerte des Hamiltonians von einer zu einer anderen Zelle mit einem Phasenfaktor  $e^{ikr}$  variieren, wobei k der zur anderen Zelle gehörende k-Punkt ist. Jeder k-Punkt außerhalb der Zelle gehört genau zu einem k-Punkt in der Brillouin-Zone, sodass der Mittelwert der Energie der besetzten Eigenzustände aller k-Punkte innerhalb der Brillouin-Zone die Gesamtenergie eines unendlichen Kristalls pro Einheitszelle darstellt. Zu dieser Berechnung müssen jedoch nicht sämtliche k-Punkte betrachtet werden, wenige k-Punkten innerhalb der Brillouin-Zone sind ausreichend diesen Mittelwert anzunähern. SIESTA benutzt dazu die durch Mokhorst und Pack [Mon76] beschriebene Methode zur Auswahl der k-Punkte. Hierbei sind die k-Punkte gegeben durch:

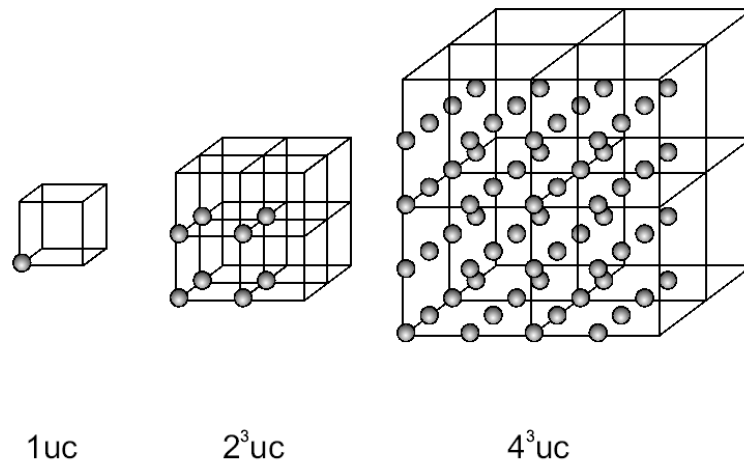
$$k(n_1, n_2, n_3) = \sum_1^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} G_i \quad (3.1)$$

mit  $G_i$  als reziproke Gittervektoren und  $n_i = 0, \dots, N_i$ .  $N_i \in \mathbb{N}$  kann als k-grid-cutoff, der die Auflösung des reziproken Gitters beschreibt, durch den Benutzer definiert werden. Durch diese Anordnung liegen die Gitterpunkte gleichmäßig in der Brillouin-Zone verteilt, wobei deren Gesamtzahl durch  $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$  gegeben ist. Falls k-Punkte dieselben Eigenzustände durch vorhandene Symmetrien haben, kann SIESTA einen k-Punkt auswählen, und ihn im Vergleich zu den anderen gewichten.

### 3.2.1 Superzelle

Der Ausgangspunkt der SIESTA Berechnungen sind die Gitterkoordinaten jedes einzelnen Atoms der betrachteten Kristallstruktur. Das Programm benötigt die Angabe der Gitterkonstanten und der Atompositionen der Atome in der jeweiligen Zelle. Die betrachtete Zelle wird aus der Einheitszelle (engl.: unit cell, uc) aufgebaut. Aus ihr lässt sich durch Aneinanderreihung jede beliebige sog. Superzelle zusammensetzen (Abb 3.1).





**Abbildung 3.1:** Aufbau einer Superzelle am Beispiel eines einfach kubischen Gitters. Links sieht man die Einheitszelle, mittig eine Superzelle aufgebaut aus  $2^3 = 8$  Einheitszellen. Rechts eine Superzelle bestehend aus  $4^3 = 64$  Einheitszellen [Roe05].

Aus  $2^3$  kubischen Einheitszellen wird eine neue Superzelle erzeugt, die nächstgrößere Superzelle hat eine Kantenlänge von 3 Einheitszellen und besteht aus  $2^3 = 27$  Einheitszellen. Eine solche Superzelle kann nun den entsprechenden Bedürfnissen angepasst werden, indem man z.B. durch Wegnahme eines Atoms eine Leerstelle erzeugt und durch Hinzunahme eines weiteren Atoms ein interstitielles Atom betrachten kann.

Bei der Berechnung benutzt SIESTA das Prinzip der periodischen Fortsetzung, wobei sich das Programm immer an der vorgegebenen Superzelle orientiert. Daher ist es wichtig, z.B. bei der Berechnung einer Struktur mit vorhandenen Leerstellen, die Superzelle entsprechend groß zu wählen, da SIESTA die durch die Störung auftretenden Kräfte durch Relaxation der Atompositionen kompensiert. Durch die Wahl einer zu kleinen Superzelle würden sich die Gitterverzerrungen einer Zelle weiter in die benachbarten fortsetzen und zu unerwünschten Ergebnissen führen (finite-size-Effekt).

## Kapitel 4

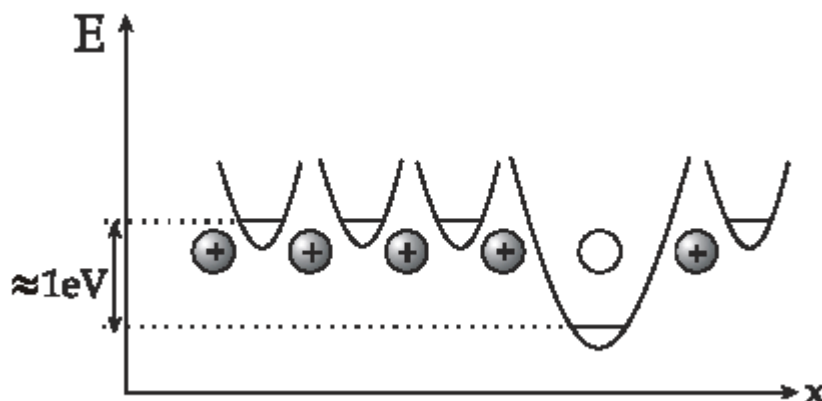
### Experimentelle Methoden

Die Simulation der verschiedenen Ausscheidungen einer Legierung hat ohne entsprechende experimentelle Vergleichsreferenzen nur eine beschränkte Aussagekraft. Zur Untersuchung von Ausscheidungssequenzen, Zusammensetzungen der Ausscheidungen und ihrer Lage in der Matrix bieten sich verschiedene experimentelle Methoden an. Die Positronenannihilation gibt Aufschluss über Art und Dichte von leerstellenartigen Gitterbaufehlern in einem Gefüge und offenbart deren chemische Umgebung. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie ermöglicht die Untersuchung der Atomanordnungen um spezifische Elemente in einer Legierung.

#### 4.1 Positronenannihilation

Bei der Positronenspektroskopie annihiliert ein in einen Festkörper implantiertes Positron mit einem Elektron zu  $\gamma$ -Quanten. Als Quellen dienen Positronen aus dem radioaktiven Zerfall oder ein Positronenstrahl. Über die Analyse der Annihilationsparameter, die Impulsverteilung der Zerstrahlungsquanten und die direkte Messung der Positronenlebensdauer, erhält man detaillierte Informationen über die Defekte selbst und deren Nachbaratome im untersuchten Material. Diese Messmethoden haben den Vorteil der hohen Empfindlichkeit (ca.  $10^{-6}$  Leerstellen pro Atom) und der Tatsache, dass sie zerstörungsfrei sind [Kra99].

Die implantierten Positronen können entweder auf einem Zwischengitterplatz oder nach dem Einfang in eine Leerstelle mit einem Elektron annihilieren. Bis zur Zerstrahlung diffundieren die Positronen durch den Festkörper und sondieren damit das Gefüge nach Leerstellen ab, da sie bei einer genügend hohen Leerstellenkonzentration mit großer Wahrscheinlichkeit eingefangen werden und dort zerstrahlen. Die Leerstelle stellt für das Positron ein attraktives Potential dar, wie in Abb. 4.1 dargestellt.

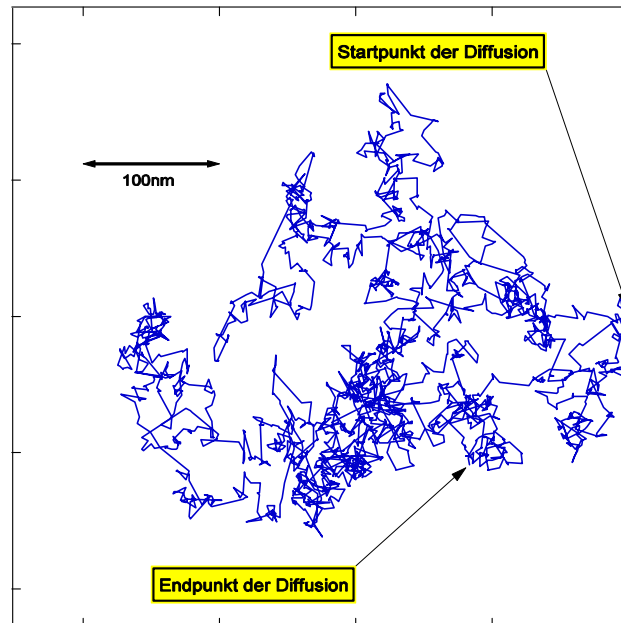


**Abbildung 4.1:** Potentialverlauf in der Nähe einer Leerstelle. Der Positroneneinfang ist mit einer Einfangrate von ca.  $10^{15} \text{ s}^{-1}$  sehr effizient [Sta05].

Die Annihilationsparameter aus der Zerstrahlung auf einer Zwischengitterposition oder in einer Leerstelle zeigen charakteristische Unterschiede, aus denen Informationen über die Leerstellen und deren chemische Umgebung abgeleitet werden können.

#### 4.1.1 Positronendiffusion

Nachdem das Positron auf thermische Energien abgebremst worden ist, entspricht seine Geschwindigkeit der Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Als freies Teilchen ist es nun in der Lage durch das Kristallgitter zu diffundieren. Es wandert dabei unter zufälliger Richtungsänderung durch Phononenstreuung durch den Festkörper, bewegt sich also durch random-walk durch das Gefüge, bis es mit einem Elektron annihiliert. Während des Diffusionsvorganges legt das Positron eine Diffusionslänge von  $L_+ = \sqrt{2dD_+\tau_{eff}} \approx 0,2 - 0,4 \mu\text{m}$  zurück [SCH88]; Die mittlere freie Weglänge beträgt dabei ca. 5nm. Das Positron erfährt bei Raumtemperatur bis zur Zerstrahlung ca. 1000 Zusammenstöße pro 100 ps Lebensdauer. Aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit und ihrer Wechselwirkung mit Fehlstellen sind Positronen aktive Sonden, die sehr empfindlich auf geringste Leerstellenkonzentrationen ( $10^{-7}$  bis  $10^{-6}$  pro Atom) sind, wobei die mittlere Diffusionsweglänge den Empfindlichkeitsbereich bestimmt. Es ergeben sich Nachweisschwellen, innerhalb derer die Annihilationsparameter Aussagekraft besitzen. Die untere Nachweisschwelle beschreibt die Mindestkonzentration an Leerstellen, sodass diese innerhalb des Diffusionsweges der Positronen von diesen gerade noch erreicht werden können. Die obere Nachweisschwelle markiert eine Leerstellenkonzentration, bei der sämtliche Positronen eingefangen werden. Innerhalb dieser Grenzen können die Annihilationsparameter der Zerstrahlung aus einem Zwischengitterplatz mit denen aus einer Leerstelle miteinander verglichen werden. Abbildung 4.2 zeigt den simulierten random-walk des Diffusionsweges eines Positrons in GaAs.



**Abbildung 4.2:** Dreidimensionale Diffusion (Random-Walk) eines Positrons durch das GaAs Kristallgitter dargestellt als Projektion in der xy-Ebene [Sta05]. Nach der Thermalisation diffundiert das Positron bis es an einer Fehlstelle eingefangen wird oder im ungestörten Gitter zerstrahlt.

Die Weglängen der Thermalisation und der Diffusion unterscheiden sich erheblich aufgrund der sehr unterschiedlichen kinetischen Energien.

#### 4.1.2 Positronenlebensdauer

In einer Leerstelle herrscht aufgrund des fehlenden Atomrumpfes eine geringere Elektronendichte als an einem Zwischengitterplatz. Die geringe Dichte hat zur Folge, dass die Lebensdauer eines in eine Leerstelle eingefangenen Positrons gegenüber dem delokalisierten Zustand verlängert ist. Gleichung (4.1) zeigt den funktionalen Zusammenhang zwischen Lebensdauer und Annihilationsrate.

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \pi r_0^2 c \int n_+(\mathbf{r}) n_-(\mathbf{r}) g[n_-] d\mathbf{r} \quad (4.1)$$

Die mittlere Lebensdauer ist gleich der reziproken Annihilationsrate, die mit Hilfe von Gleichung (4.1) aus den Elektronendichten der Elektronen  $n_-$  und der Positronen  $n_+$  berechnet werden kann.

Daher ist es möglich, über die Lebensdauerermessung Rückschlüsse über Art und Konzentration der Fehlstellen zu ziehen.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Valenzelektronen, also der impuls- bzw. energieärmeren Elektronen, sind in der Fehlstelle viel größer als im Bulk. Dadurch, dass die Dopplerverschiebung der Impulsverteilung geringer als bei den Positronen der Zwischengitterplätze ist, werden die mit größerer Wahrscheinlichkeit mit kernnahen, energiereicheren Elektronen zerstrahlen. Da die Impulsverteilung von der Elektronenkonfiguration abhängt, können Rückschlüsse über die atomare Umgebung der Fehlstelle gezogen werden.

### 4.1.3 Doppler-Spektroskopie

Bei der Positron-Elektron-Annihilation wird deren Ruheenergie in elektromagnetische Strahlung umgewandelt. In den meisten Fällen geschieht dies unter Emission zweier  $\gamma$ -Quanten, die der Impulserhaltung folgend, unter einem Winkel von  $180^\circ$  (im Schwerpunktsystem) emittiert werden. Die Zerstrahlung in 3  $\gamma$ -Quanten ist um den Faktor der Feinstrukturkonstante  $\alpha = 1/137$  unterdrückt. Die gesamte Ruheenergie von  $2m_0c^2 = 1022 \text{ keV}$  wird dabei symmetrisch auf beide  $\gamma$ -Quanten verteilt. Liegt allerdings eine Annihilation im Festkörper vor, muss die Bindungsenergie  $E_B$  zwischen Positron bzw. Elektron an den Festkörper mitberücksichtigt werden. Die Gesamtenergie ergibt sich dann zu:

$$E_{\text{total}} = 2m_0c^2 - E_B. \quad (4.2)$$

Transformiert ins Laborsystem ergibt für die Gesamtenergie der  $\gamma$ -Quanten:

$$E'_{\text{total}} = \frac{E_{\text{total}}}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad (4.3)$$

mit  $v$  als Schwerpunktschwindigkeit. Die Geschwindigkeit in Emissionsrichtung der  $\gamma$ -Quanten trägt aufgrund des Dopplereffektes zur Energie der  $\gamma$ -Quanten bei.

$$E = \frac{1}{2} E'_{\text{total}} \left( 1 \pm \frac{v_L}{2c} \right) \quad (4.4)$$

Durch die Bindungsenergie  $E_B$  kommt es zu einer Verschiebung der Annihilationslinie und zu ihrer Verbreiterung durch die Longitudinalgeschwindigkeit  $v_L$  des Elektron-Positron-Paares (4.4). Die Bewegung des Positrons kann allerdings vernachlässigt werden, da es aufgrund seiner geringen kinetischen Energie als ruhend gegenüber dem Elektron angesehen werden kann [Haa03].

Da die Elektronen des Valenzbandes eine geringere Geschwindigkeit haben als die kernnahen Elektronen hat die Annihilation mit ihnen eine geringere Verbreiterung der Annihilationslinie zur Folge. Eine hohe Defektkonzentration führt aufgrund der stärkeren Annihilation mit Valenzelektronen in Leerstellen eingefangener Positronen zu einer geringeren Dopplerverbreiterung.

## 4.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

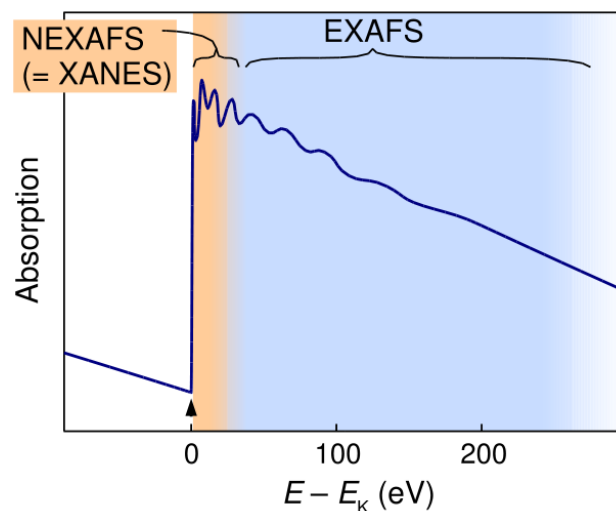
Röntgenabsorptionsspektroskopie fasst mehrere Messmethoden zusammen, die sämtlich auf der Röntgenbeugung beruhen:

- Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl.: x-ray absorption near edge structure , XANES oder near edge x-ray absorption fine structure; NEXAFS)  
Mit dieser Methode lassen sich Aussagen über unbesetzte Elektronenzustände für ein chemisches Element im Nahbereich der absorbierenden Atome machen und damit über die chemische Umgebung der Absorber.

- EXAFS (engl.: extended x-ray absorption fine structure)  
Mit dieser Methode sind Aussagen über die Bindungsabstände um eine absorbierende Atomsorte möglich.

Die Verfahren beruhen darauf, dass ein Atom bei der Absorption eines Röntgen-Quants ionisiert wird. Es wird also ein Elektron freigesetzt, dessen kinetische Energie von der Energie der Röntgenstrahlung abhängt. Das freigesetzte Elektron breitet sich als Materiewelle aus und wird von den benachbarten Atomen gestreut. Je nach Wellenlänge des Elektrons kommt es zur konstruktiven oder destruktiven Interferenz zwischen der auslaufenden Welle und den zurückgestreuten Wellen. Diese Interferenz beeinflusst die Wahrscheinlichkeit, dass ein Röntgenquant absorbiert wird.

Variiert man die Energie der Röntgenstrahlung, so ändert sich auch die Energie der freigesetzten Elektronen, und damit die dazugehörige Wellenlänge der Elektronen. Es kommt daher abwechselnd zur konstruktiven und destruktiven Interferenz, und damit zu einer Änderung der Röntgenabsorption in Abhängigkeit von der Energie. Diese Änderungen der Absorption sind im Energiebereich von knapp oberhalb der Absorptionskante bis zu einigen hundert eV darüber messbar; also im „nahen“ (NEXAFS) und auch im „weiteren“ (EXAFS) Bereich der Absorptionskante (Abb. 4.3). Da die Änderung der Absorption relativ gering ist (maximal ca. 10%), bei Energien weit über der Absorptionskante weniger als 1%), werden diese Änderungen als Feinstruktur im Absorptionsspektrum bezeichnet.



**Abbildung 4.3:** Schematisches Röntgenabsorptionsspektrum im Bereich einer Absorptionskante. NEXAFS bezeichnet den Nahkantenbereich (rot unterlegt), EXAFS bezeichnet den Fernkantenbereich (blau unterlegt) [Sch02].

Aus der Form und Stärke der Änderungen der Absorption kann darauf geschlossen werden, in welchem Abstand vom ionisierten Atom dieses Elektron wie stark gestreut wird. Man erhält also eine sog. radiale Verteilungsfunktion. Daraus lässt sich grob abschätzen, in welchem Abstand welche oder (wenn die Atomsorten der Nachbaratome bekannt sind) wie viele Atome sich dort befinden. Durch Vergleich mit Simulationsrechnungen der Streuung der Elektronen an und zwischen den Nachbaratomen kann festgestellt werden, ob eine angenommene Struktur zu den experimentellen Daten passt: Wenn das der Fall ist, können die Atomabstände (Bindungslängen) mit hoher Genauigkeit bestimmt werden.

Da jedes Element eine andere Energie der Absorptionskante hat, kann die Umgebung der Atome jedes chemischen Elementes getrennt untersucht werden. Allerdings kann nicht zwischen mehreren Atomen des gleichen Elementes unterschieden werden. Daher werden diese Methoden normalerweise nur für Elemente verwendet, von denen nur eines in jedem Molekül vorkommt. Im Gegensatz zu den auf Röntgenbeugung basierenden Verfahren wird hier keine Kristallstruktur benötigt. Es können auch Spektren von räumlich völlig ungeordneten Molekülen der gleichen Art untersucht werden.

## Kapitel 5

# Ergebnisse – Simulationsrechnungen mit SIESTA

Das Ziel jeder Simulationsrechnung ist es, der Realität so nah wie möglich zu kommen. Dies setzt einerseits voraus, dass die benutzte Software ein adäquates Maß an Genauigkeit mitbringt, aber auch, und das ist das Wichtige für die Vorbereitung einer Simulationsrechnung, die zu untersuchenden Größen in einem entsprechend optimierten Zustand vorliegen. Die entsprechenden Simulationsparameter müssen für das betrachtete System entsprechend angepasst und optimiert werden. Bei ihrer endgültigen Auswahl muss dabei oft ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und benötigter Rechenzeit gemacht werden.

SIESTA bietet dem Anwender eine Reihe von Variationsmöglichkeiten der Simulationsparameter. Die wohl wichtigsten sind neben der Festlegung des Basissatzes die Auflösung des realen und des reziproken Gitters durch die Bestimmung des optimalen mesh- und kgrid-cutoffs.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Betrachtung der an einer Mini-Guinier-Preston-Zone assoziierten Leerstellen. Um vertrauenswürdige Daten durch die Berechnungen mit SIESTA zu erhalten, muss die Zuverlässigkeit der Simulationsparameter erst an gut bekannten Strukturen getestet werden. Zu diesem Zweck wurden die generierten Pseudopotentiale und die Wechselwirkung der Atomsorten Aluminium und Kupfer in den  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Strukturen  $\theta$  und  $\theta'$  getestet. Dazu wurden für die entsprechenden Systeme experimentell zugängliche Größen wie Gitterkonstante, Kompressionsmodul (Bulk-Modul) und Leerstellenbildungsenthalpie berechnet, um sie mit den experimentellen Referenzwerten zu vergleichen, da diese für Metalle sehr gut bekannt sind. Diese Rechnungen wurden für verschiedene Basen durchgeführt um die optimalste für die weiteren Rechnungen zu bestimmen. Zur Näherung des Austausch-Korrelationspotentials kam hier ausschließlich die lokale Dichtenäherung (LDA) zum Einsatz.

### 5.1 Optimierung der Simulationsparameter

Zur Optimierung der Simulationsparameter ist es zunächst notwendig, die besten softwarespezifische Parameter für jede Atomsorte zu finden, um eine genügende Genauigkeit für die Rechnungen zu gewährleisten. Für jede Atomsorte muss das am meisten geeignete Pseudopotential und der optimalste mesh-cutoff und kgrid-cutoff gefunden werden (vgl. Kap. 3.2). Zur Berechnung der Systemeigenschaften wie Gitterkonstante, Kompressionsmodul und Leerstellenbildungsenthalpie qualifizieren sich nur Simulationsparameter, die eine adäquate Genauigkeit garantieren, aber gleichzeitig Berechnungen in einem erträglichen Zeitrahmen ermöglichen.



### 5.1.1 Pseudopotentiale

Für genaue und vertrauenswürdige Ergebnisse ist die richtige Wahl der Pseudopotentiale von entscheidender Bedeutung. Mit dem Programm „Atom“ bietet das SIESTA-Paket die Möglichkeit Pseudopotentiale entsprechend ihres Einsatzes zu generieren. Dabei stehen dem Anwender mehrere Möglichkeiten zur Verfügung, die zur Erstellung des Pseudopotentials nötigen Parameter anzupassen: Der cutoff-Radius des Pseudopotentials ist prinzipiell frei wählbar, *Atom* stellt dazu passende Pseudopotentiale zur Wahl: das Troullier-Martins-Pseudopotential aber auch nach Hamann-Schluter-Chiang [Ham79] und nach Kerker [Ker80]. Das Programm bietet mehrere Typen für das Austausch-Korrelations-Potential an (Ceperley-Alder, Wigner, Hedin-Lundqvist usw.), unter denen man wählen kann. Zudem bietet es die Nutzung von GGA nach Perdew, Burke und Ernzerhof [Per91]. Wahlweise können die Rechnungen relativistisch und / oder unter Einbeziehung der Spinpolarisation durchgeführt werden [SIESTA manual].

Für einige Atomsorten stellt sich auch die Frage nach der Anzahl der zu wählenden Valenzelektronen (vgl. Kap. 2.2.3). Die Elektronenkonfiguration von Aluminium ist der  $[\text{Ne}]3s^23p^1$ , d.h. zur Generierung des Pseudopotentials werden hier drei Valenzelektronen gewählt. Bei Kupfer ist die Situation nicht ganz so trivial. Die Elektronenkonfiguration von Kupfer lautet  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ , es ergeben sich also auf den ersten Blick 11 Valenzelektronen. Da das 4s-Niveau jedoch tiefer liegt als das 3d-Niveau und die 3d-Schale mit 10 Elektronen abgeschlossen ist, gäbe es auch die Möglichkeit von nur einem Valenzelektron auszugehen. Zudem wäre es aufgrund der Größe des Kupferatoms hier durchaus realistisch die Rechnung relativistisch anzusetzen. Zum Test werden Rechnungen unter Einbeziehung aller Elektronen (*all-electron*) und Rechnungen mit einem Pseudopotential miteinander verglichen. Für einen erfolgreichen Test dürfen sich die berechneten Energien nur um maximal 1 mRy unterscheiden. Die Testrechnungen für Kupfer ergaben ein Pseudopotential unter Verwendung von 11 Valenzelektronen mit einem nichtrelativistischen Ansatz.

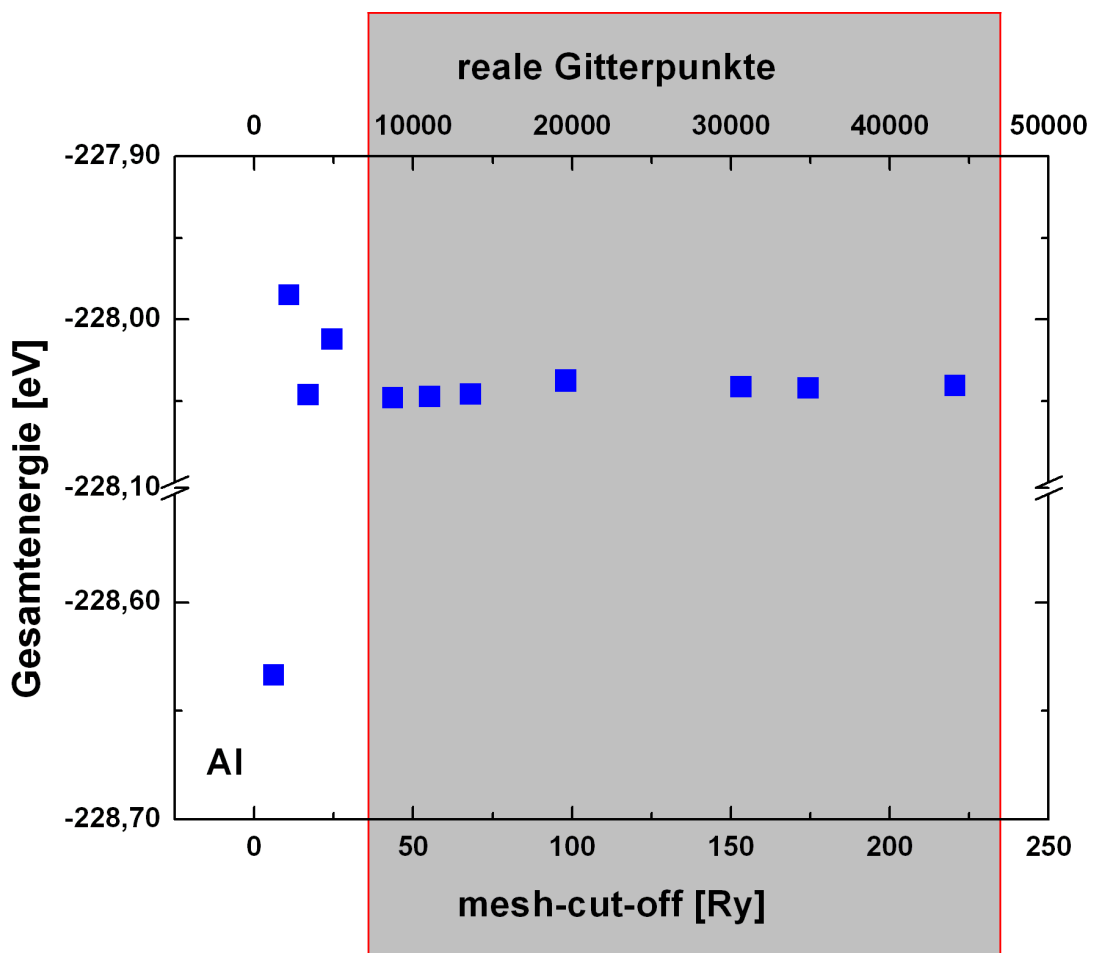
### 5.1.2 Mesh-cutoff und kgrid-cutoff

Der mesh-cutoff bestimmt die Feinheit des realen Gitters, der kgrid-cutoff der des reziproken Gitters der zu berechnenden Gitterstruktur. Bei der Berechnung der Gesamtenergie unter Variation des mesh-cutoffs, aber konstantem kgrid-cutoff (und umgekehrt) zeigt die Energie zunächst ein uneinheitliches, sprunghaftes Verhalten, da hier das Gitter eine zu kleine Auflösung hat um genaue Werte zu liefern, pendelt sich dann jedoch bei einem nahezu konstanten Wert ein, sie konvergiert. Zur Optimierung der cutoff-Parameter ist es also notwendig, genau diesen Konvergenzbereich zu bestimmen, um daraus einen geeigneten Wert für die weiteren Rechnungen auszuwählen. Zur Bestimmung wählt man stets dieselbe Zelle mit konstanten Parametern (Gitterkonstante  $a$ , kgrid-cutoff bzw. mesh-cutoff, keine Relaxation der Atompositionen). Für diese Optimierung genügt es, die Berechnungen an der Elementarzelle durchzuführen, da der mesh- und auch der kgrid-cutoff unabhängig von der Anzahl der Atome sind. Dies hat den Vorteil, dass sich die Rechenzeit in einem sehr kleinen Rahmen bewegt. Zudem sind die cutoff-Parameter unabhängig von der Wahl der Basis. Da Aluminium und Kupfer fcc-Gitter bilden, wurde eine Zelle aus 4 Atomen zusammengestellt. Für beide Atomsorten wurde

zunächst der mesh-cutoff optimiert. Dazu wurde die entsprechende experimentelle Gitterkonstante benutzt ( $a(\text{Al}) = 4,05 \text{ \AA}$ ,  $a(\text{Cu}) = 3,6 \text{ \AA}$ ). Für den kgrid-cutoff wurde ein Wert gewählt, von dem man auch ohne weitere Tests ausgehen konnte, dass dort die Gesamtenergie konvergiert sein wird (kgrid-cutoff =  $15 \text{ \AA}$ ) (vgl. Dissertation Michael Röbel, 2005 [Roe05]). Zur anschließenden Optimierung des kgrid-cutoffs wurden die optimierten Werte der mesh-cutoff-Variation gewählt. Die Eingabe des mesh-cutoffs im Inputfile bedeutet für SIESTA nur eine Orientierung. Aufgrund der bestimmten Abstände zwischen den Gitterpunkten in Abhängigkeit von der gewählten Gitterkonstante wählt SIESTA, ausgehend von dem im Inputfile vorgegebenen Wert, den nächsten passenden cutoff für die Größe der Zelle aus. Das hat zur Folge, dass für verschiedene vorgeschlagene cutoff-Werte dieselben Energien berechnet werden, da SIESTA intern jeweils einen anderen cutoff gewählt hat. Daher wurden in allen folgenden Abbildungen der von SIESTA tatsächlich benutzte cutoff-Wert eingesetzt (für mesh- und kgrid-cutoff).

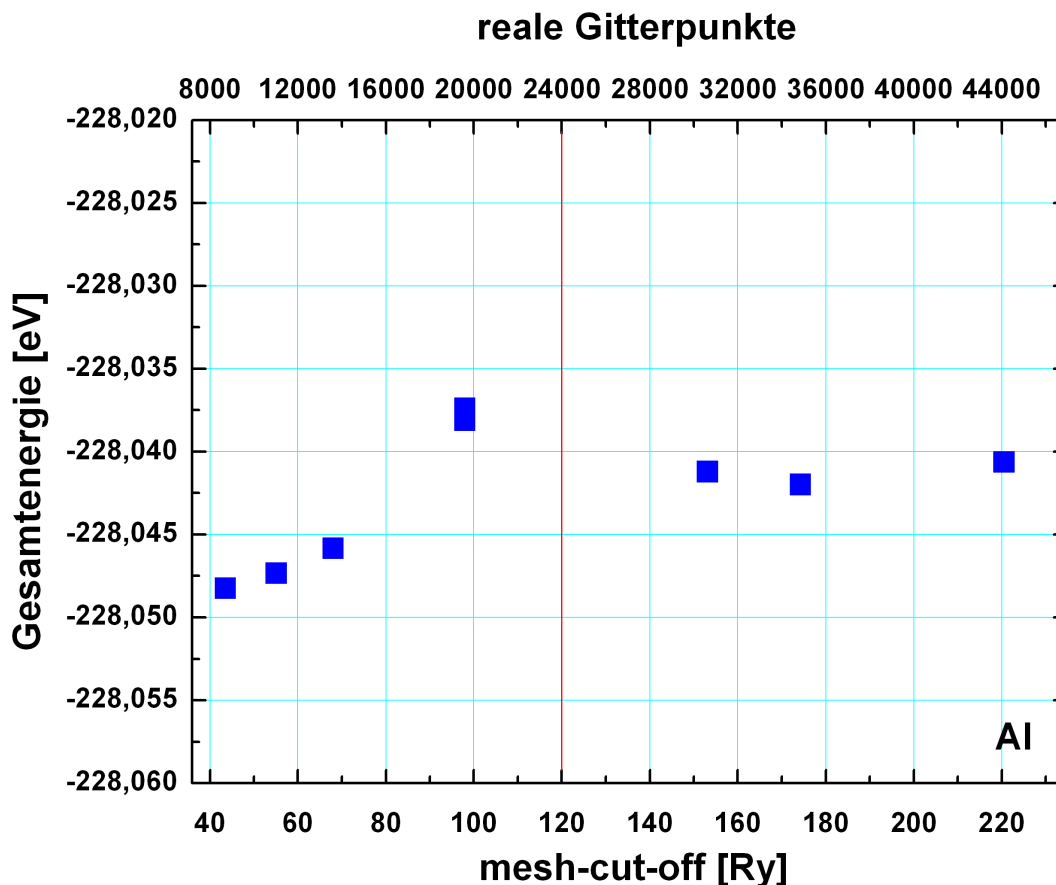
### 5.1.2.1 Mesh-cutoff

Abbildung 5.1 zeigt die Optimierung des mesh-cutoffs für Aluminium:



**Abbildung 5.1:** Optimierung des mesh-cutoffs für Aluminium. Die Gesamtenergie der 4-atomigen Zelle zeigt ab einem mesh-cut-off von ca. 50 Ry ein konvergentes Verhalten. Die Anzahl der jeweils benötigten realen Gitterpunkte ist proportional zum mesh-cut-off. Der konvergierte Bereich ist grau unterlegt.

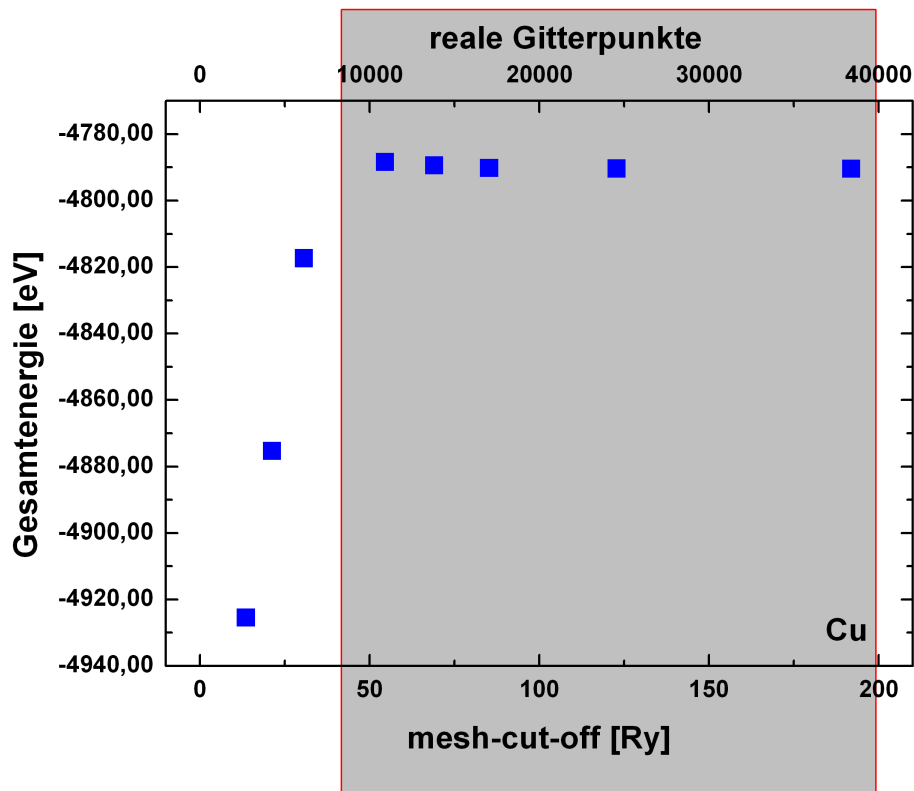
Der mesh-cut-off wurde von 1 Ry bis 200 Ry (vorgeschlagene Werte) variiert. Wie erwartet zeigt die Gesamtenergie bei niedrigen cutoff-Werten Sprünge von bis zu 0,7 eV, das sind nur 0,3% der Gesamtenergie. Erst bei einem mesh-cut-off größer als 50 Ry konvergiert die Gesamtenergie. Zur genaueren Untersuchung des konvergierten Bereichs (grau unterlegt) wurde dieser vergrößert (Abb. 5.2), sodass der Beginn der Konvergenz besser zu erkennen ist.



**Abbildung 5.2:** Optimierung des mesh-cutoffs für Aluminium. Vergrößerung des konvergierten Bereichs aus Abb. 5.1. Der gewählte mesh-cut-off für Aluminium liegt bei 120 Ry (rote Markierung).

Abbildung 5.2 zeigt die Vergrößerung des konvergierten Bereichs der Gesamtenergie in Abhängigkeit vom mesh-cut-off bei Aluminium. Erst hier wird deutlich, dass die Energie bis zu einem mesh-cut-off von 100 Ry noch um 0,01 eV variiert. Im Vergleich mit dem Absolutwert der Gesamtenergie ist das eine verschwindend geringe Zahl, da jedoch die Genauigkeit im Vordergrund steht, wurde die Konvergenzgrenze bei 120 Ry gesetzt, da bei höheren mesh-cut-off-Werten kaum noch Änderungen der Gesamtenergie zu erkennen sind. Die Wahl eines höheren mesh-cutoffs würde demnach die Genauigkeit nicht mehr verbessern können, wohl aber die Rechenzeit erhöhen.

Abbildung 5.3 zeigt die mesh-cut-off-Optimierung für Kupfer:

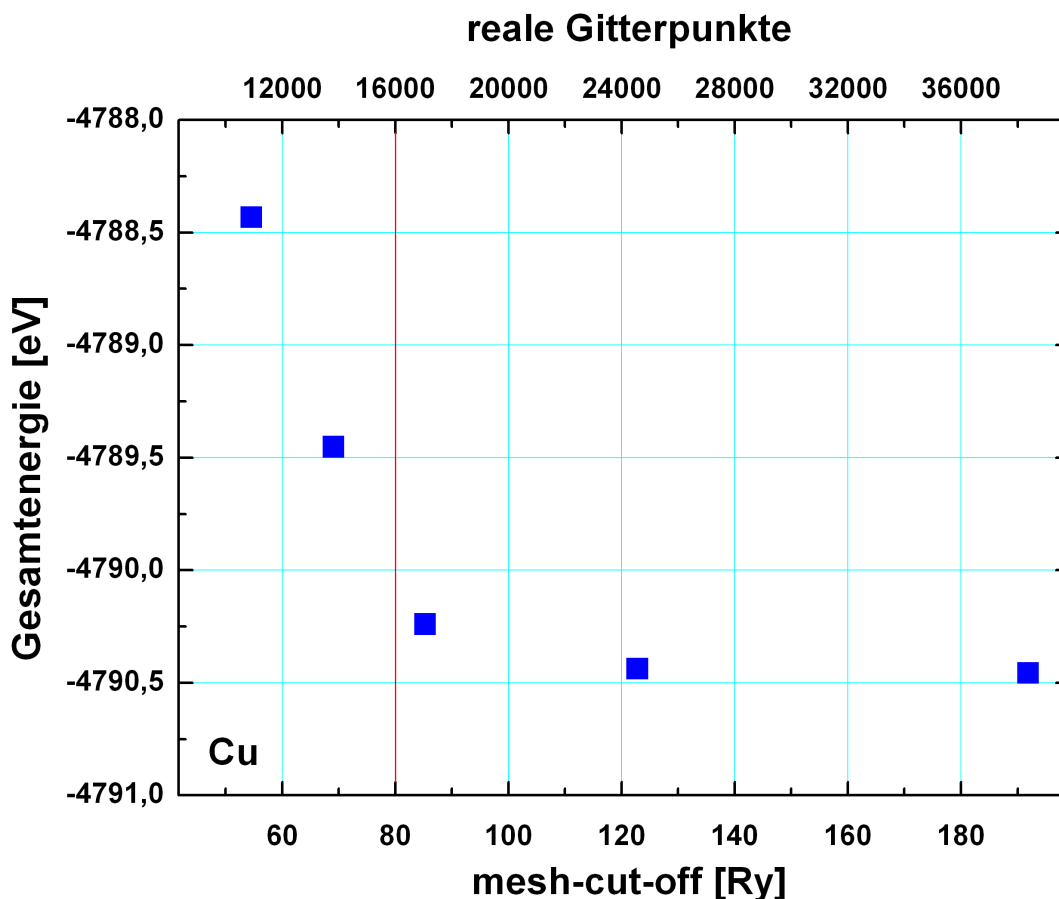


**Abbildung 5.3:** Optimierung des mesh-cut-offs für Kupfer. Die Gesamtenergie der 4-atomigen Zelle zeigt ab einem mesh-cut-off von ca. 50 Ry ein konvergentes Verhalten. Die Anzahl der jeweils benötigten realen Gitterpunkte ist proportional zum mesh-cut-off. Der konvergierte Bereich ist grau unterlegt.

Bei Kupfer zeigt sich das gleiche Verhalten wie beim Aluminium. Die Gesamtenergie variiert bei kleinen Werten für den mesh-cut-off um 140 eV. Im Vergleich zur Gesamtenergie ist das jedoch nur eine Variation von ca. 2,9%. Auch hier zeigt sich Konvergenz bei einem mesh-cut-off größer als 50 Ry.

Was hier im direkten Vergleich zwischen Aluminium und Kupfer sofort auffällt sind die enormen Unterschiede in der Gesamtenergie. Für Kupfer ergibt sich im Mittel eine Gesamtenergie von ca. 4790 eV, für Aluminium jedoch nur von ca. 228 eV, jeweils für eine Zelle von 4 Atomen. Der große Unterschied der Energien liegt darin begründet, dass Kupfer sehr viel mehr Valenzelektronen (11) besitzt als ein Aluminiumatom und diese auch noch stärker gebunden sind. Wie noch später zu sehen sein wird spielt diese Tatsache und vor allem auch die unterschiedliche Anzahl der Valenzelektronen in Bezug auf die Rechenzeit eine große Rolle.

Zur genaueren Betrachtung des konvergierten Bereiches (grau unterlegt) aus Abb. 5.3 wurde dieser auch hier vergrößert dargestellt (Abb. 5.4).



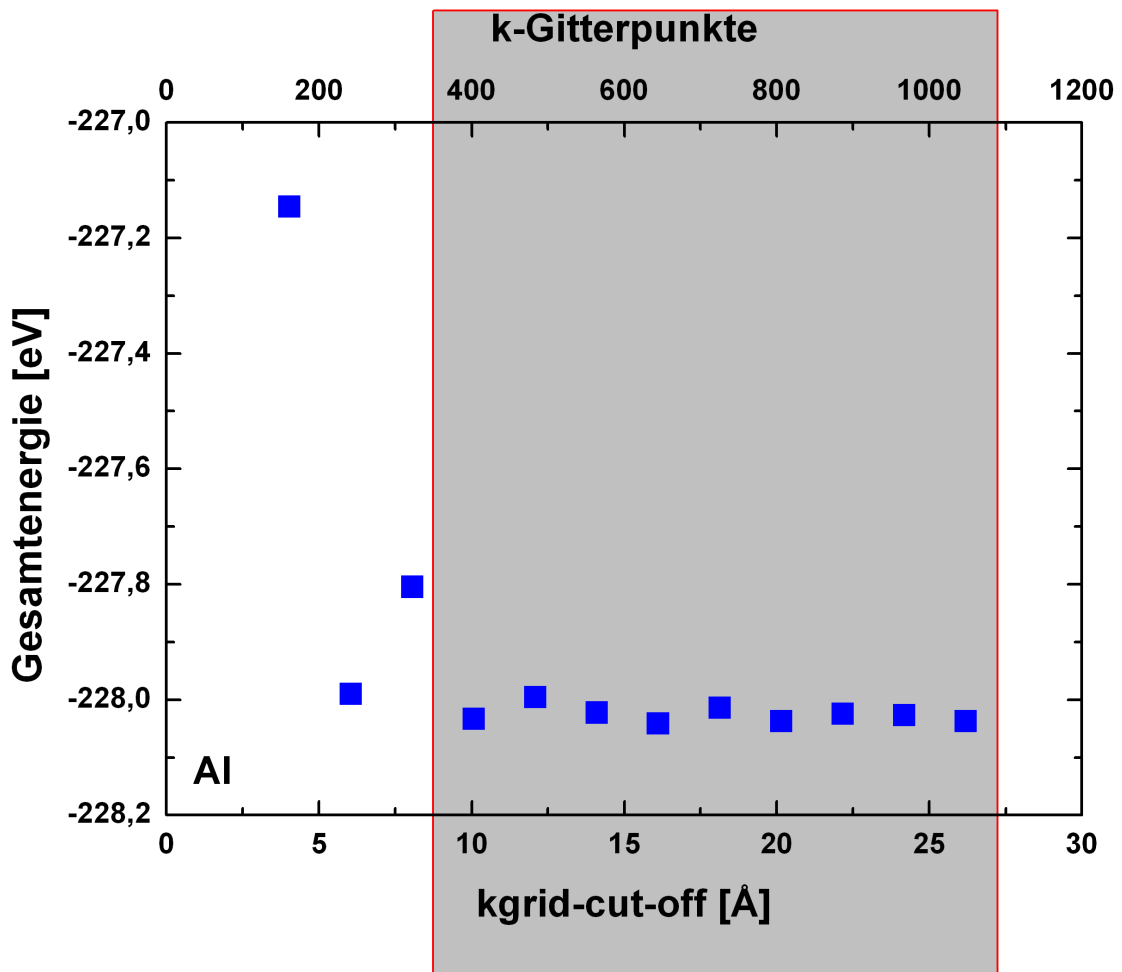
**Abbildung 5.4:** Optimierung des mesh-cutoffs für Kupfer. Vergrößerung des konvergierten Bereichs. Ab einem mesh-cutoff von 80 Ry (rote Markierung) konvergiert die Gesamtenergie bei dieser kleinen Auflösung (0,5 eV).

In der Vergrößerung wird deutlich, dass die Gesamtenergie im Bereich bis zu einem mesh-cutoff von 80 Ry noch eine Variationen von bis zu 2 eV aufweist. Das ist, ähnlich wie beim Aluminium, im Vergleich zur Gesamtenergie verschwindend. Die Grenze wurde auch hier mit Rücksicht auf eine hohe Genauigkeitsanforderung erst bei 80 Ry gesetzt, denn erst hier zeigt die Gesamtenergie so gut wie keine Varianz mehr.

### 5.1.2.2 Kgrid-cutoff

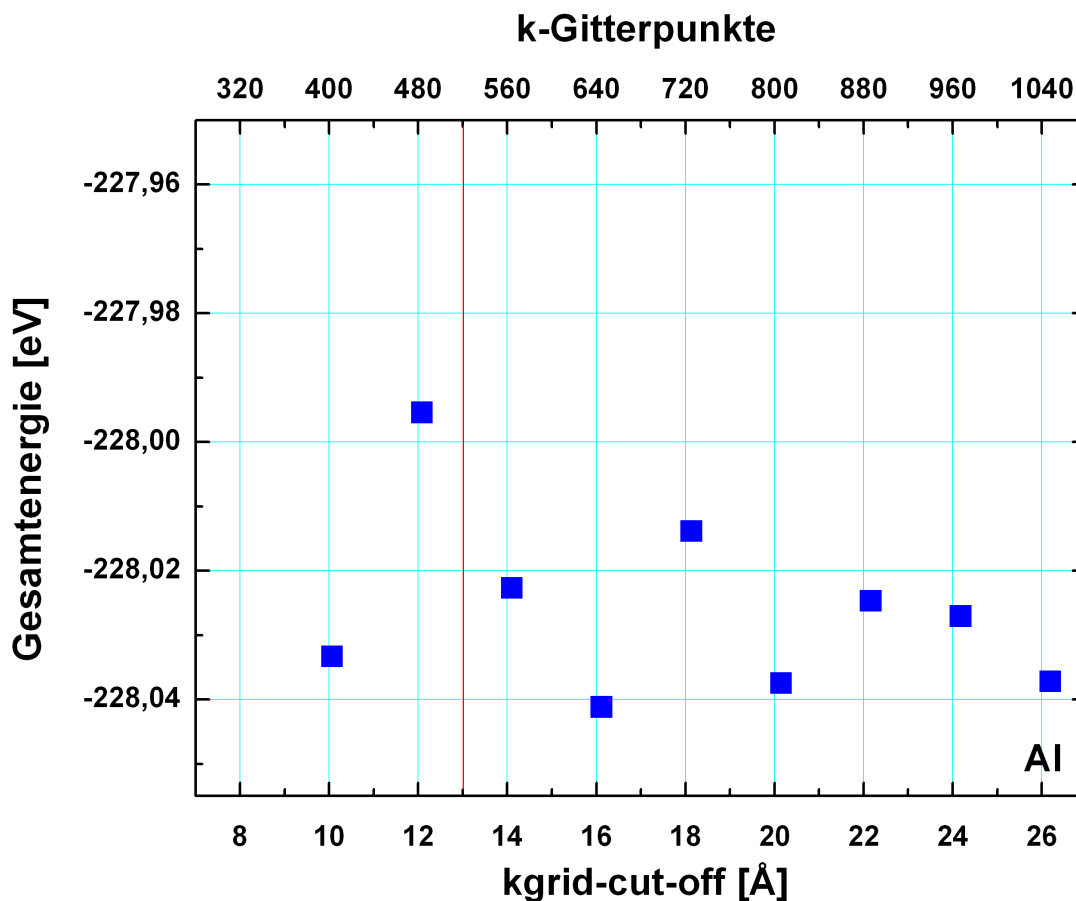
Wie eingangs schon erwähnt, muss die Optimierungsprozedur auch für den kgrid-cutoff durchgeführt werden. Hierzu wurden die zuvor optimierten Werte für den mesh-cutoff benutzt (Al: 120 Ry, Cu: 80 Ry), die sonstigen Parameter wurden beibehalten.

Abbildung 5.5 zeigt die Optimierung des kgrid-cutoffs zunächst für Aluminium:



**Abbildung 5.5:** Optimierung des kgrid-cutoffs für Aluminium. Die Gesamtenergie der 4-atomigen Zelle zeigt ab einem kgrid-cutoff von ca. 10 Å ein konvergentes Verhalten. Die Anzahl der jeweils benötigten reziproken Gitterpunkte ist proportional zum kgrid-cutoff. Der konvergierte Bereich ist grau unterlegt.

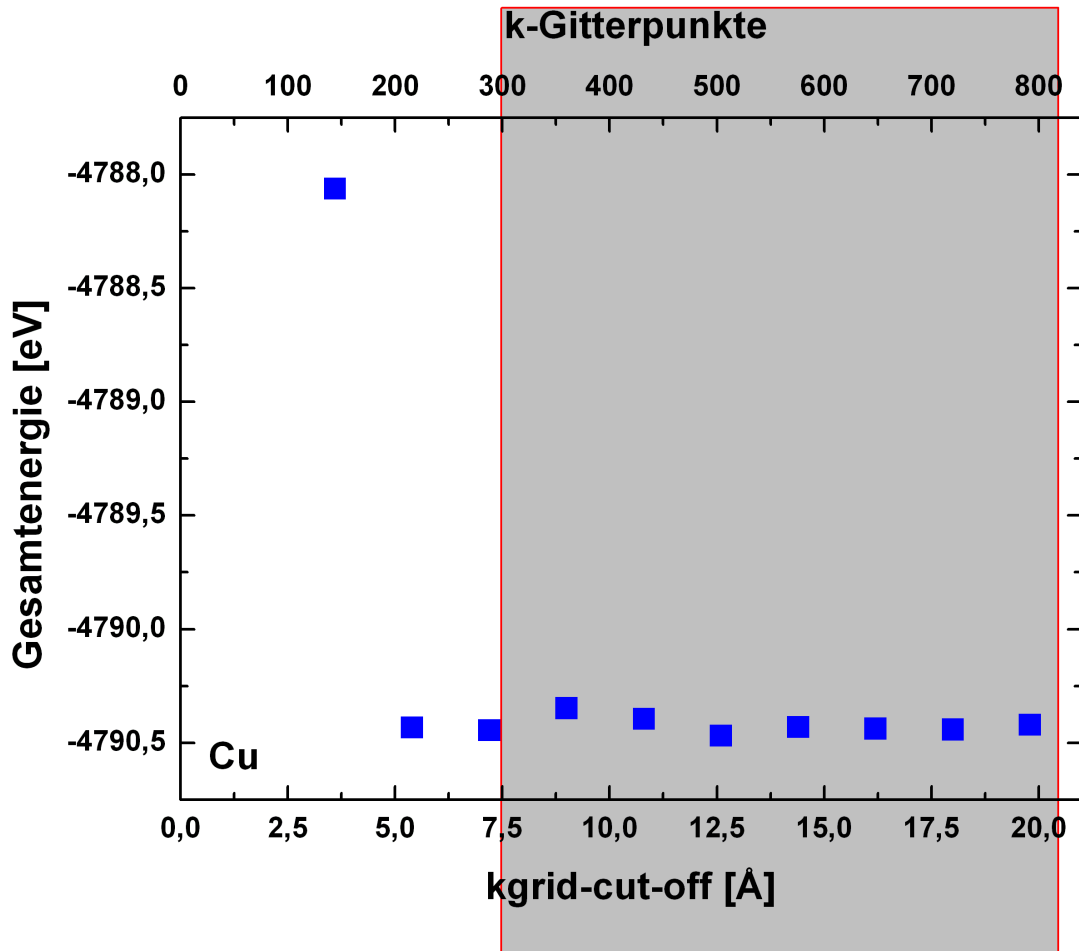
Ähnlich wie beim mesh-cutoff ist für die Darstellung der Abhängigkeit der Gesamtenergie vom kgrid-cutoff in der Auswertung nicht der im Input-File vorgeschlagene verwendet worden, sondern derjenige, der von SIESTA gewählt wurde. Der vorgeschlagene Wert ändert nichts am Ergebnis, solange SIESTA den k-grid nicht verändern muss, d.h. solange das vorgegebene k-Gitter ausreicht für die Größe der Superzelle. Die Werte für den kgrid-cutoff wurden zwischen 1 Å und 25 Å variiert (vorgeschlagener Wert). Die Gesamtenergie springt bei niedrigen Werten für den kgrid-cutoff um ca. 1 eV, etwas mehr als beim mesh-cutoff. Der hier konvergierte Bereich muss zur exakten Festlegung des minimalen kgrid-cutoffs genauer betrachtet werden.



**Abbildung 5.6:** Optimierung des kgrid-cutoffs für Aluminium. Vergrößerung des konvergierten Bereichs. Der gewählte kgrid-cutoff für Aluminium liegt bei 13 Å (rote Markierung), da die Gesamtenergie ab hier nur noch wenig Variation zeigt.

In der Vergrößerung (Abb. 5.6) zeigt sich, dass die Gesamtenergie zu höheren cutoffs zwar variiert in Abhängigkeit vom kgrid-cutoff, jedoch nur noch schwach. Die Energiedifferenzen sind beim kgrid-cutoff jedoch nicht so stark ausgeprägt, wie beim mesh-cutoff, obwohl dieser Effekt bei Aluminium nicht sehr ins Gewicht fällt ( $\Delta E_{\text{mesh}} = 0,04$  eV). Der minimale cut-off wurde bei ca. 13 Å festgelegt. Ab hier zeigt die Energie nur noch eine Änderung von ca. 0,03 eV, was man im Vergleich zur Gesamtenergie als konvergiert betrachten kann. Durch größere kgrid-cutoffs ist keinerlei Genauigkeitsgewinn zu erzielen, jedoch der Zuwachs der Rechenzeit hier sehr viel gewichtiger als beim mesh-cutoff (vgl. Kap. 5.2), da für jeden zusätzlichen k-Gitterpunkt auch wieder ein Energieeigenwert berechnet werden muss.

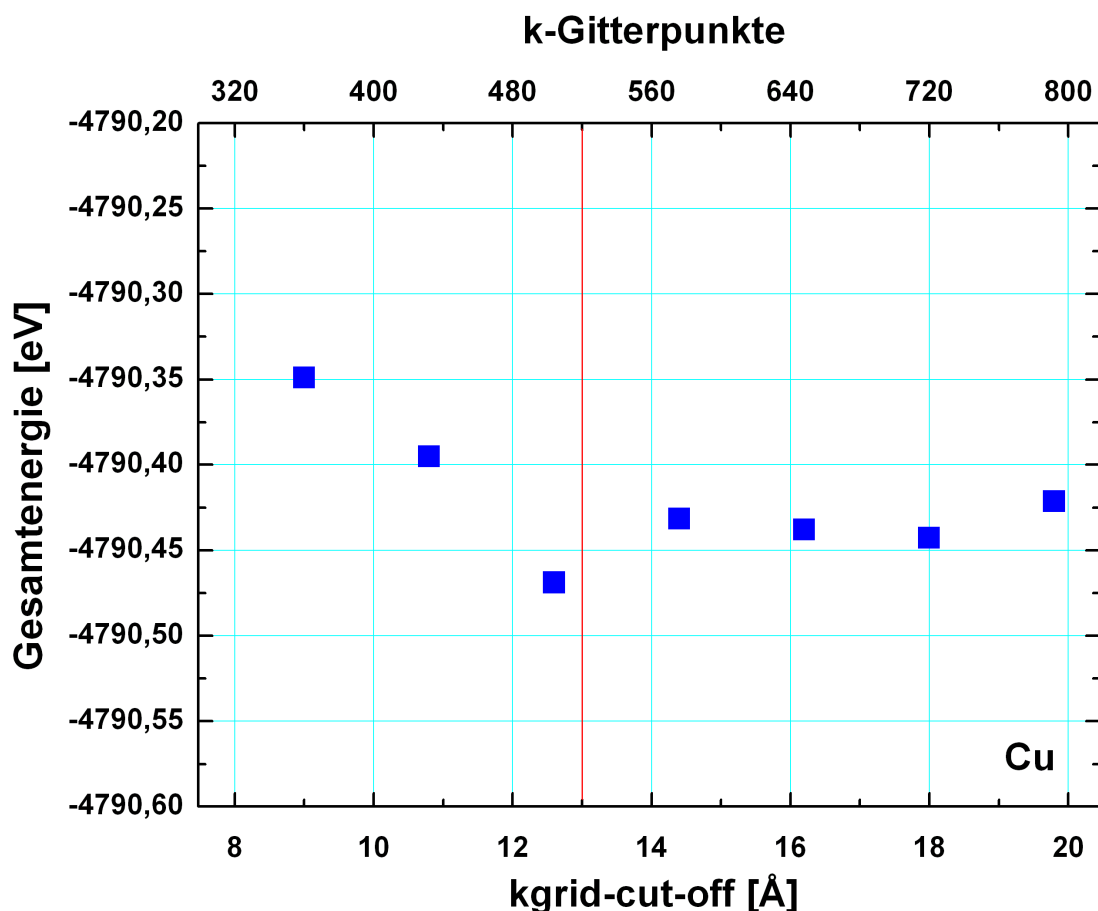
Abbildung 5.7 zeigt die Optimierung des kgrid-cutoffs für Kupfer:



**Abbildung 5.7:** Optimierung des kgrid-cutoffs für Kupfer. Die Gesamtenergie der 4-atomigen Zelle zeigt ab einem kgrid-cutoff von ca. 8 Å ein konvergentes Verhalten. Die Anzahl der jeweils benötigten reziproken Gitterpunkte ist proportional zum kgrid-cutoff. Der konvergierte Bereich ist grau unterlegt.

Bei der Berechnung der Gesamtenergie in Abhängigkeit vom kgrid-cutoff zeigt sich bei kleinen Werten für den cutoff eine Variation der Energie um ca. 2,5 eV. Das ist eine erheblich geringere Variation als beim mesh-cutoff des Kupfers ( $\Delta E = 140$  eV). Die Gesamtenergie scheint hier schon früh zu konvergieren, jedoch ist aufgrund der insg. sehr geringen Variation der Gesamtenergie bei obiger Auflösung der Energieskala keine eindeutige Aussage zu machen. Abb. 5.8 zeigt den konvergierten Bereich in der Vergrößerung.





**Abbildung 5.8:** Optimierung des kgrid-cutoffs für Kupfer. Vergrößerung des konvergierten Bereichs. Erst ab einem kgrid-cut-off von 13 Å ist die Konvergenz ausreichend (rote Markierung).

In der Vergrößerung (Abb. 5.8) zeigt sich, dass die Energie bis zu einem kgrid-cut-off von ca. 13 Å noch eine Variation von ungefähr 0,12 eV aufweist. Dieser Wert ist im Vergleich zur Gesamtenergie sehr gering, jedoch ist zu größeren kgrid-cut-off Werten kaum noch eine Änderung ersichtlich. Daher wurde ein minimaler kgrid-cut-off von 13 Å gewählt.

Folgende Tabelle 5.1 zeigt noch mal zusammenfassend die ermittelten optimalen cutoffs für das reale und das reziproke Gitter:

	mesh-cutoff	kgrid-cutoff
Aluminium	120 Ry	13 Å
Kupfer	80 Ry	13 Å

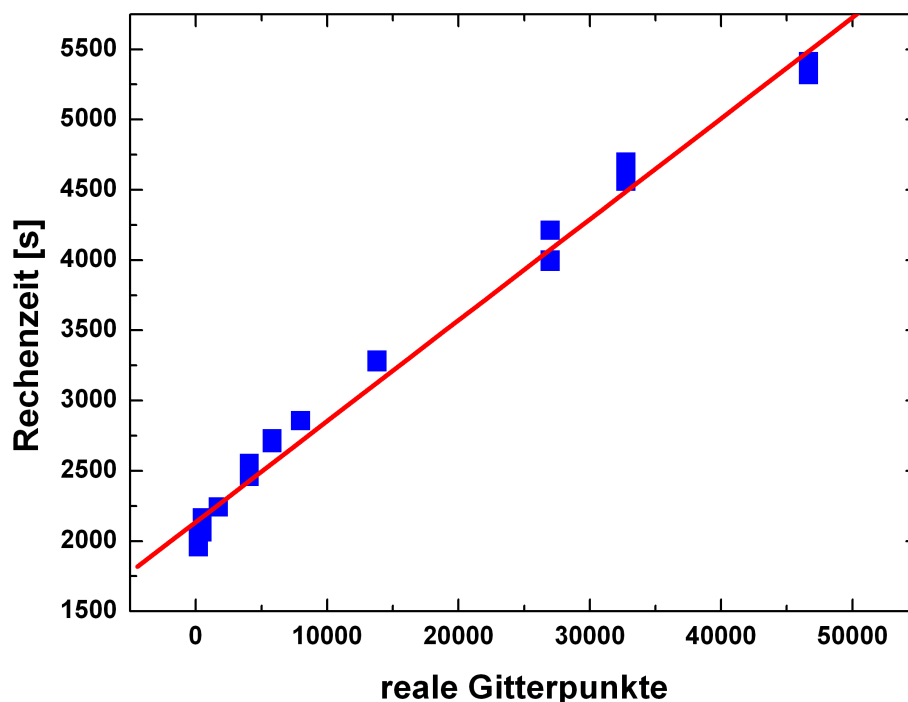
**Tabelle 5.1:** Gewählte mesh- und kgrid-cutoff-Werte für Aluminium und Kupfer.

Die ermittelten optimalen mesh- und kgrid-cutoffs dienen in den weiteren Rechnungen als Basiswerte für die Auflösung des realen und des reziproken Gitters.

## 5.2 Rechenzeit in Abhängigkeit von den Gitterauflösungen

Die Rechenzeit ist nicht nur abhängig von der Anzahl der Atome in einer Superzelle sondern auch von den gewählten Simulationsparametern, insb. von der Wahl des mesh- und des kgrid-cutoffs.

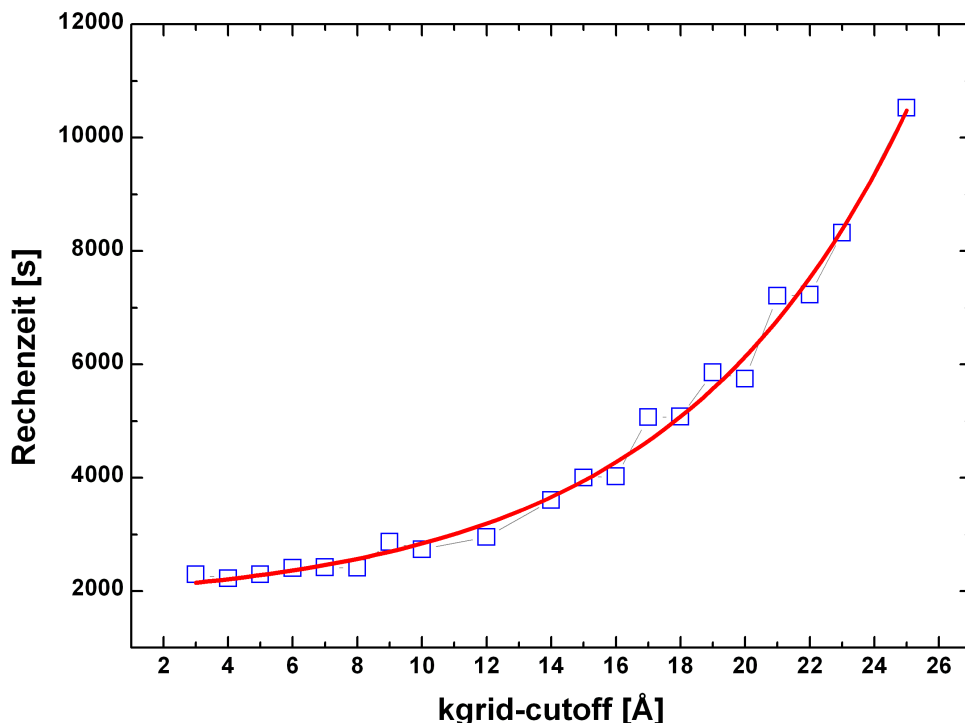
Abbildung 5.9 zeigt den Zusammenhang zwischen Rechenzeit und Anzahl der Gitterpunkte des realen Raumes (die Anzahl der Gitterpunkte sind proportional zum mesh-cutoff):



**Abbildung 5.9:** Abhängigkeit der Rechenzeit von der Anzahl der realen Gitterpunkte in der Superzelle am Beispiel von Aluminium. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang.

Für diese Betrachtung wurden nur Rechenzeiten von baugleichen Rechnern miteinander verglichen. Die ermittelte Rechenzeit wurde hier gegen die Anzahl der realen Gitterpunkte in der entsprechenden Superzelle aufgetragen. Es zeigte sich, dass zwischen Rechenzeit und der Anzahl der realen Gitterpunkte ein linearer Zusammenhang besteht. Für die Rechnungen mit SIESTA bedeutet dies, dass eine Erhöhung der realen Gitterpunkte, also die Verschiebung des mesh-cutoffs zu höheren Werten, die Rechenzeit vergrößert. Es ist also ratsam für rechenintensive Projekte einen möglichst kleinen mesh-cutoff zu wählen, jedoch muss dabei die Konvergenzgrenze im Auge behalten werden, da die Berechnungen sonst zu ungenauen Ergebnissen führen würden

Ein etwas anderes Verhalten zeigt die Beziehung zwischen Rechenzeit und kgrid-cutoff. Abbildung 5.10 zeigt diesen Zusammenhang.



**Abbildung 5.10:** Abhängigkeit der Rechenzeit von der Anzahl der realen Gitterpunkte der Superzelle am Beispiel von Aluminium. Es zeigt sich ein exponentieller Zusammenhang.

Die Rechenzeit für verschiedene Werte für den kgrid-cutoff wurde ermittelt und gegeneinander aufgetragen. Zwischen der Rechenzeit und dem kgrid-cutoff zeigt sich ein exponentieller-Zusammenhang. Mit steigendem Wert für den cutoff erhöht sich die Rechenzeit und zwar desto stärker, je höher der cutoff gewählt wird. Hier wird deutlich, dass die Wahl des kgrid-cutoff bei der Berechnung eines großen Systems ein wichtiger Faktor ist. Oft bietet es sich an, die ersten Rechenschritte mit einem geringen kgrid-cutoff zu beginnen: also mit einer kleinen Auflösung, um somit eine erste grobe Relaxation der Atompositionen zu erhalten. Dies kann dann benutzt werden, um mit einem dem System angepassten kgrid-cutoff die nötigen restlichen Relaxationen und eine genauere Berechnung der Gesamtenergie durchzuführen.

### 5.3 Test der Pseudopotentiale für Aluminium und Kupfer

Zur Berechnung von Kristallstrukturen mit SIESTA benötigt man für jede Atomsorte ein Pseudopotential, dass nach speziellen Vorgaben generiert wird.

Der erste Test, den das Pseudopotential durchlaufen muss, ist der Vergleich mit der All-Electron-Rechnung (vgl. Kap. 5.1.1). Jedoch muss es auch noch unter Beweis stellen, dass komplexe Systeme damit vernünftig berechnet werden können. Dazu werden die jeweiligen Pseudopotentiale für reines Aluminium und Kupfer getestet, indem mit ihrer Benutzung experimentell zugängliche Größen berechnet werden, die

Gitterkonstante, das Kompressionsmodul und die Leerstellenbildungsenthalpie. Das Pseudopotential gilt als vertrauenswürdig, sofern die experimentellen Referenzwerte hinreichend gut reproduziert werden können. Des Weiteren wird damit auch überprüft, ob SIESTA die Wechselwirkungen der einzelnen Atome miteinander (Al-Al bzw. Cu-Cu) realistisch wiedergeben kann.

Gleichzeitig mit dem Pseudopotential besteht hier auch die Möglichkeit den besten Basissatz für die entsprechenden Systeme zu finden indem die Rechnungen mit den zur Verfügung stehenden Basissätzen durchgeführt und verglichen werden.

### 5.3.1 Gitterkonstante

Bei der Betrachtung der Gesamtenergie des Systems in Abhängigkeit von der Gitterkonstante zeigt sich - wie erwartet - in der Nähe des Minimums ein parabolischer Zusammenhang. Die Aufgabe besteht darin, die Gitterkonstante zu finden, bei der die Gesamtenergie ein Minimum aufweist. Der reale Festkörper wird immer einen Zustand minimaler Gesamtenergie anstreben, sodass hier nur die Betrachtung des Energieminimums zu vertrauenswürdigen Ergebnissen führt. Dazu wird, ausgehend vom experimentellen Wert, die Gitterkonstante zu größeren und kleineren Werten variiert. Es zeigt sich, dass ein polynomialer Fit vierten Grades den funktionalen Zusammenhang zwischen Gesamtenergie und Gitterkonstante sehr gut wiedergibt. Die so ermittelte und optimierte Gitterkonstante dient auch in den nachfolgenden Berechnungen der Leerstellenbildungsenthalpien für Aluminium und Kupfer als Basis für der Gitterstruktur.

Der Aufwand für die Bestimmung der Gitterkonstanten kann sehr unterschiedlich sein und ist abhängig von der Gitterstruktur des untersuchten Systems. Aluminium und Kupfer haben beide eine fcc-Kristallstruktur und haben damit jeweils gleichlange Achsen  $a = b = c$ , was die Bestimmung der Gitterkonstante enorm vereinfacht. Die Optimierung muss also nur einmal für jeweils für Aluminium und Kupfer durchgeführt werden.

Auch für diese Berechnungen benötigt SIESTA, aufgrund der periodischen Fortsetzung der Struktur, nur eine minimale Anzahl an Atomen. Für die Wahl des mesh- bzw. kgrid-cutoffs wurde sich an den optimierten Werte aus Kapitel 5.1.2 orientiert und es wurde auf die Relaxation der Atompositionen verzichtet. Die Optimierung wurde für Aluminium und Kupfer nicht für jede zur Verfügung stehende Basis (SZ, SZP, DZ, DZP) durchgeführt, da Hinweise auf ihre Eignung der Dissertation von Michael Roebel [Roe05] zu entnehmen war. Die DZP-Basis stellt dabei die genaueste dar, da hier durch den Polarisierungsterm die Asymmetrie der Verteilung der Valenzelektronen im Atom Berücksichtigung findet (vgl. Kap. 3.1). Sie liefert dadurch die genaueren Werte, gleichzeitig benötigt der höhere Rechenaufwand auch eine größere Rechenzeit.

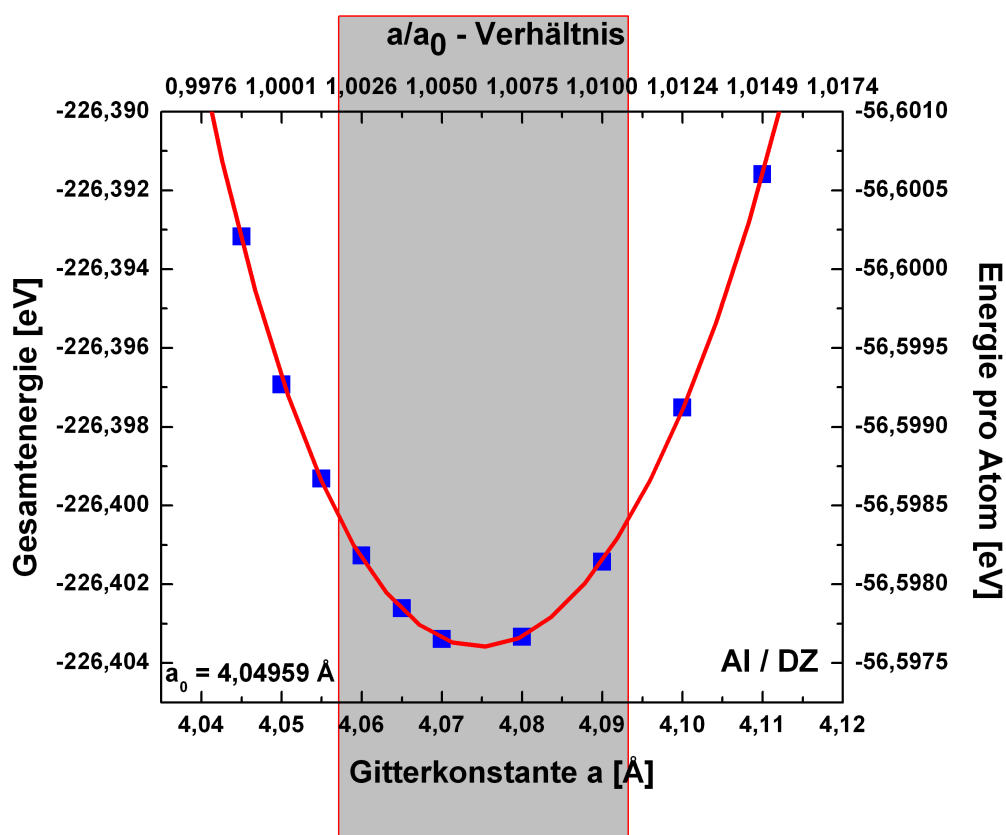
#### 5.3.1.1 Aluminium

Die Bestimmung der Gitterkonstante zur minimalen Gesamtenergie des Systems Aluminium wurden nur Berechnungen mit den Basissätzen DZ und DZP durchgeführt, da aus der Dissertation von Michael Röbel bereits hervorgegangen

war, dass die Basissätze SZ und SZP hier zu ungenauen Werten liefern. Wie nicht anders zu erwarten lieferte die DZP-Basis die genauesten Werte, ein Ergebnis, dass hier noch mal im Vergleich mit der DZ-Basis verifiziert werden soll.

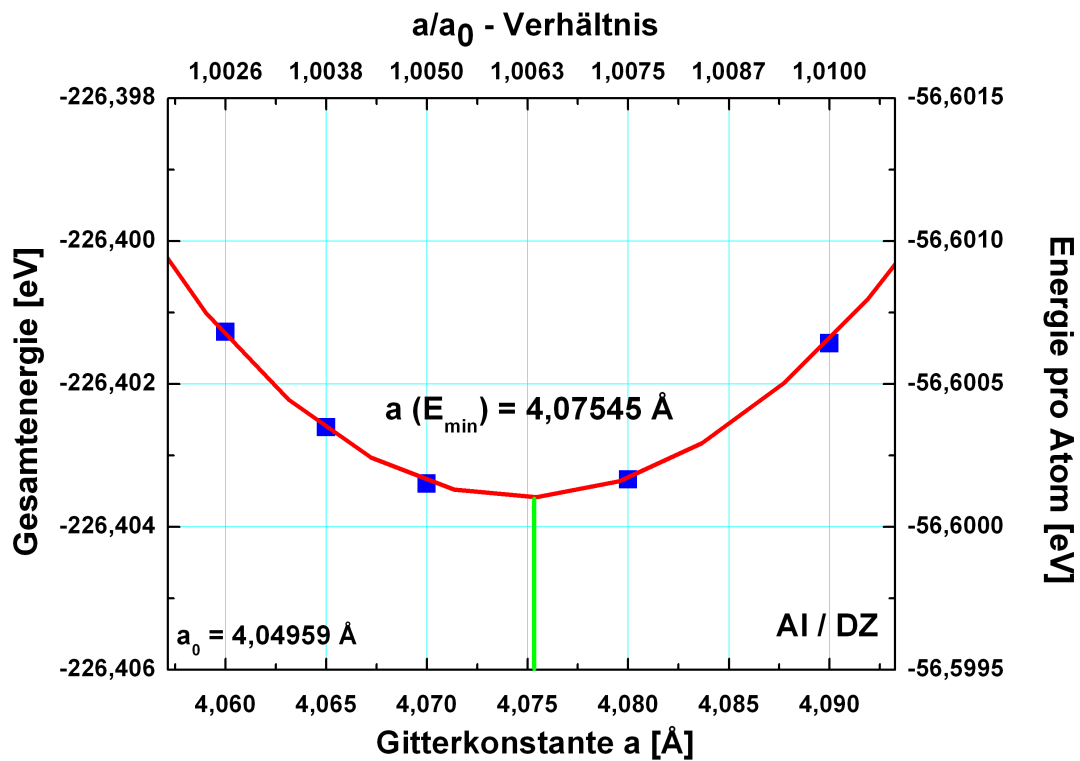
Als mesh- bzw. kgrid-cutoffs wurden nicht direkt die minimalen Werte gewählt, sondern solche, die etwas darüberlagen, um einen Variationsspielraum für etwaige Anpassungen zu schaffen. Als mesh-cutoff wurde 150 Ry und für den kgrid-cutoff wurde zunächst 16 Å gewählt. Im weiteren Verlauf der Rechnung stellte sich jedoch heraus, dass 15 Å für den kgrid-cutoff die bessere Wahl darstellt, da SIESTA hier die Gittergröße während der Variation der Gitterkonstanten nicht verändert.

Abbildung 5.11 zeigt die Optimierung der Gitterkonstante  $a$  bei Aluminium in der DZ-Basis.



**Abbildung 5.11:** Bestimmung der Gitterkonstante  $a$  bei Aluminium in der DZ-Basis. Der Zusammenhang zwischen Gesamtenergie und Gitterkonstante ist annähernd parabelförmig. Die obere Achse zeigt das Verhältnis zwischen gewählter Gitterkonstante und experimentellem Wert  $a_0$ . Auf der rechten Achse ist die Energie pro Atom aufgetragen. Der Bereich des Minimums ist grau hervorgehoben.

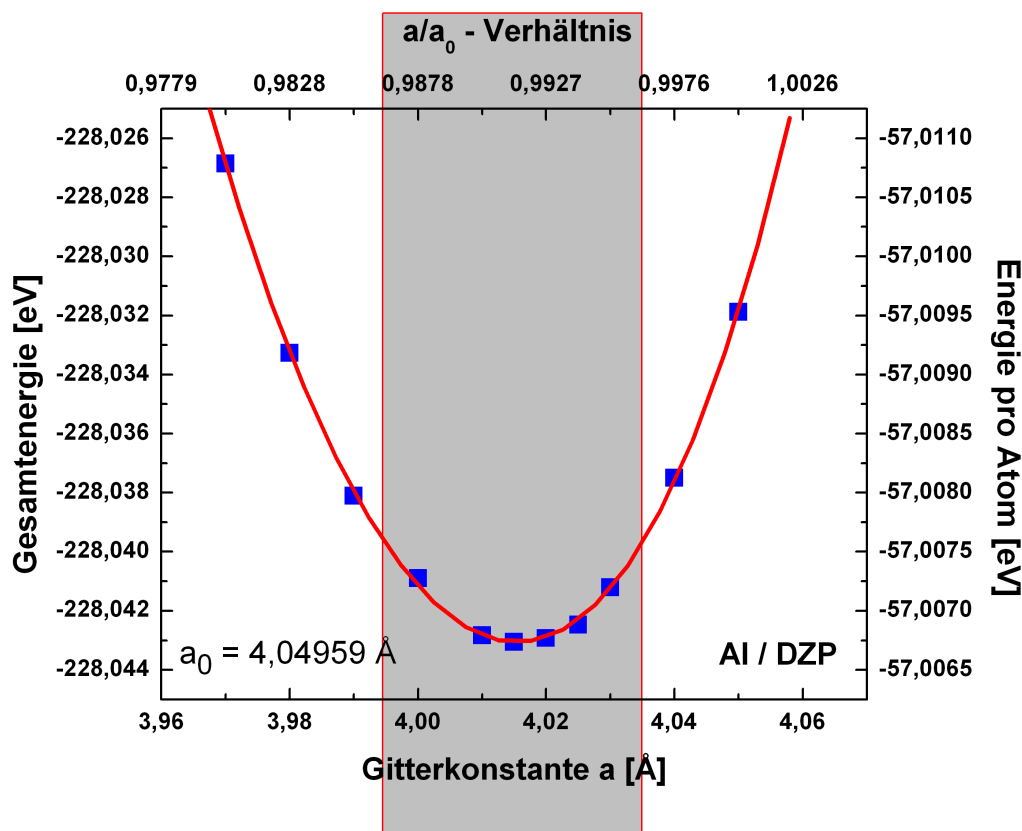
Wie zu erwarten war, zeigt der Zusammenhang zwischen Gesamtenergie der Zelle (bzw. die Energie pro Atom) und der Gitterkonstanten einen annähernd parabelförmigen Verlauf und konnte mit einem polynomialen Fit vierten Grades sehr gut angepasst werden. Um die optimalste Gitterkonstante für diese Basis zu bestimmen, muss das Minimum dieser Funktion ermittelt werden. Dazu wurde der Bereich um das Minimum (grau unterlegt) vergrößert um die Größenverhältnisse optisch besser erfassen zu können (Abb. 5.12).



**Abbildung 5.12:** Bestimmung der Gitterkonstante  $a$  bei Aluminium in der DZ-Basis. Vergrößerung des Bereichs um das Minimum aus Abb. 5.11. Das Minimum liegt bei  $a(E_{\min}) = 4,07545 \text{ \AA}$ .

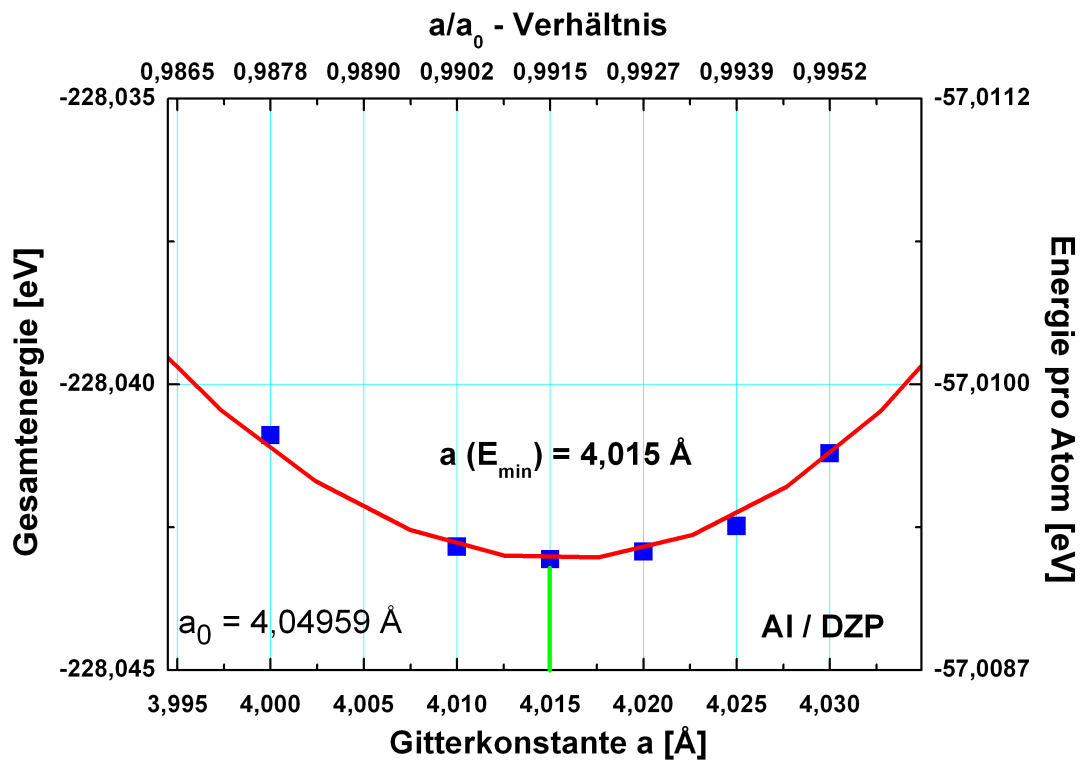
Aus dem Fit ergab sich die Lage des Energieminimums bei  $a(E_{\min}) = 4,07545 \text{ \AA}$ . Aus dem  $a/a_0$ -Verhältnis lässt sich sofort die Abweichung zum Literaturwert  $a_0 = 4,04959 \text{ \AA}$  [Zitat] ablesen. Das Minimum liegt etwas höher als der Literaturwert und zeigt eine Abweichung von 0,6%.

Für die Berechnung mit einem DZP-Basissatz ergab sich folgender Zusammenhang:



**Abbildung 5.13:** Bestimmung der Gitterkonstante  $a$  bei Aluminium unter Benutzung der DZP-Basis. Der Zusammenhang zwischen Gesamtenergie und Gitterkonstante ist annähernd parabelförmig. Die Obere Achse zeigt das Verhältnis zwischen gewählter Gitterkonstante und experimentellem Wert, die rechte Achse die Energie pro Atom. Der Bereich um das Minimum ist grau unterlegt.

Auch hier wurde der funktionale Zusammenhang zwischen Gesamtenergie und Gitterkonstante mit einem polynomialen Fit vierten Grades angenähert. Um das Minimum klarer rauszustellen wurde auch hier der entsprechende Bereich (grau unterlegt) vergrößert (Abb. 5.14).



**Abbildung 5.14:** Bestimmung der Gitterkonstante  $a$  bei Aluminium in der DZP-Basis. Vergrößerung des Bereichs um das Minimum aus Abb. 5.13. Es ergibt sich ein Minimum bei  $a(E_{\min}) = 4,015 \text{ \AA}$ .

Für die Berechnung mit der DZP-Basis ergab sich aus dem Fit die Lage des Energieminimums bei  $a(E_{\min}) = 4,015 \text{ \AA}$ . Der hier ermittelte ist niedriger als der Literaturwert und zwar um 0,85%, was jedoch im Rahmen der LDA ein normales Verhalten ist (vgl. Kap. 2.2.1.1).

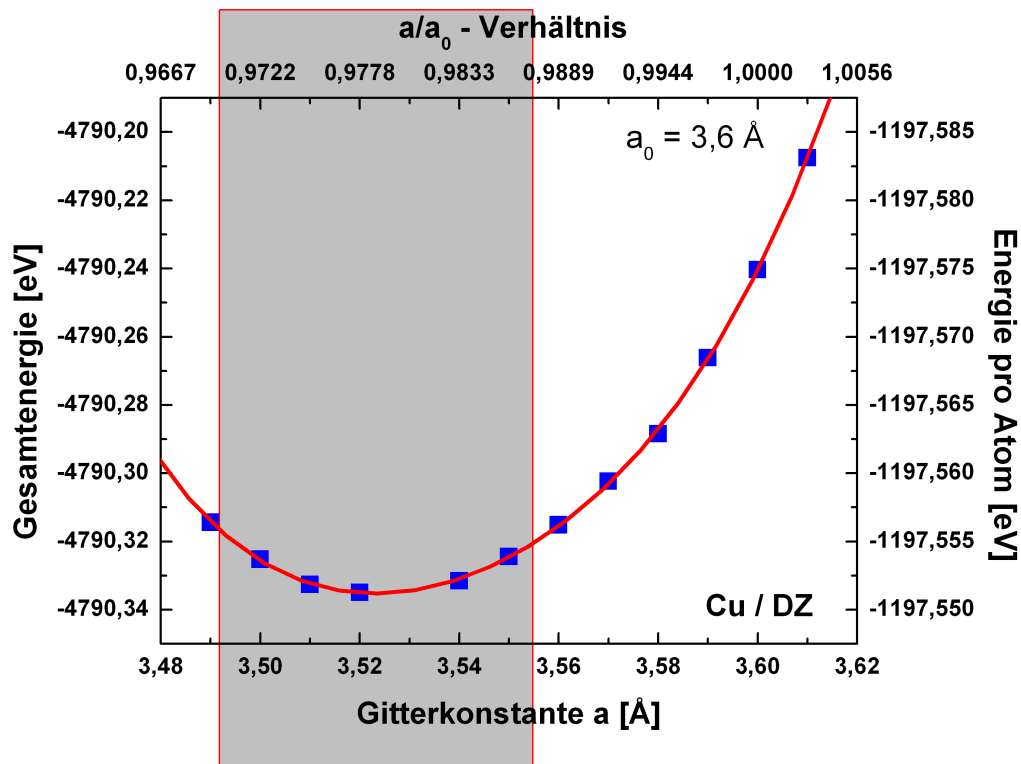
Für die DZ- und auch die DZP-Basis haben sich Werte für die Gitterkonstante ergeben, die nur geringe Abweichungen (im Rahmen der DFT / LDA) gezeigt haben. Erst durch weitere Überprüfungen anhand der Berechnung des Kompressionsmoduls und der Leerstellenbildungsenthalpie für Aluminium und Kupfer ist es möglich eine Entscheidung dahingehend zu treffen, welche Basis am besten für die Berechnungen der komplexen Ausscheidungsphasen geeignet ist.

### 5.3.1.2 Kupfer

Die Bestimmung der Gitterkonstante zur minimalen Gesamtenergie wurden für Kupfer ebenfalls nur in den Basissätzen DZ und DZP durchgeführt. Aufgrund der Erfahrung mit der Aluminiumrechnungen bzgl. der cutoff-Wahl wurden bei den Berechnungen für Kupfer von Anfang an für mesh- als auch für den kgrid-cutoff die optimalen Werte benutzt.

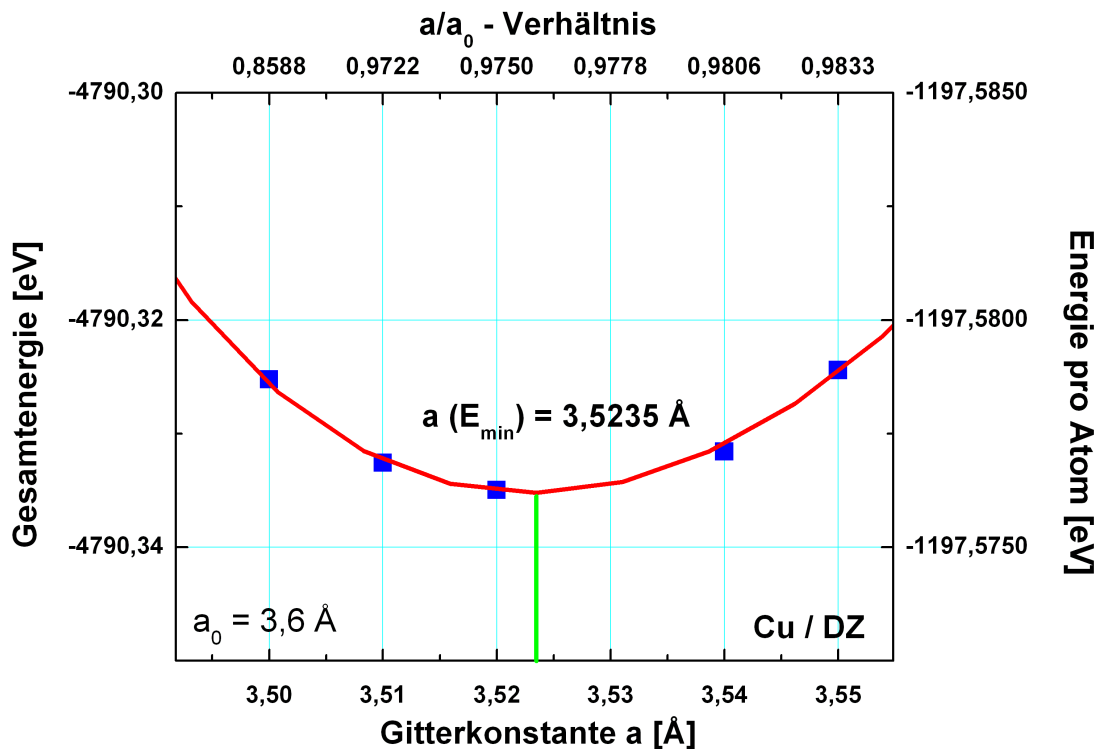


Abbildung 5.15 zeigt den Verlauf der Berechnungen mit einer DZ-Basis.



**Abbildung 5.15:** Bestimmung der Gitterkonstante  $a$  bei Kupfer unter Benutzung der DZ-Basis. Der Zusammenhang zwischen Gesamtenergie und Gitterkonstante ist annähernd parabelförmig. Die Obere Achse zeigt das Verhältnis zwischen gewählter Gitterkonstante und experimentellem Wert, die rechte die Energie pro Atom. Der Bereich um das Minimum ist grau unterlegt.

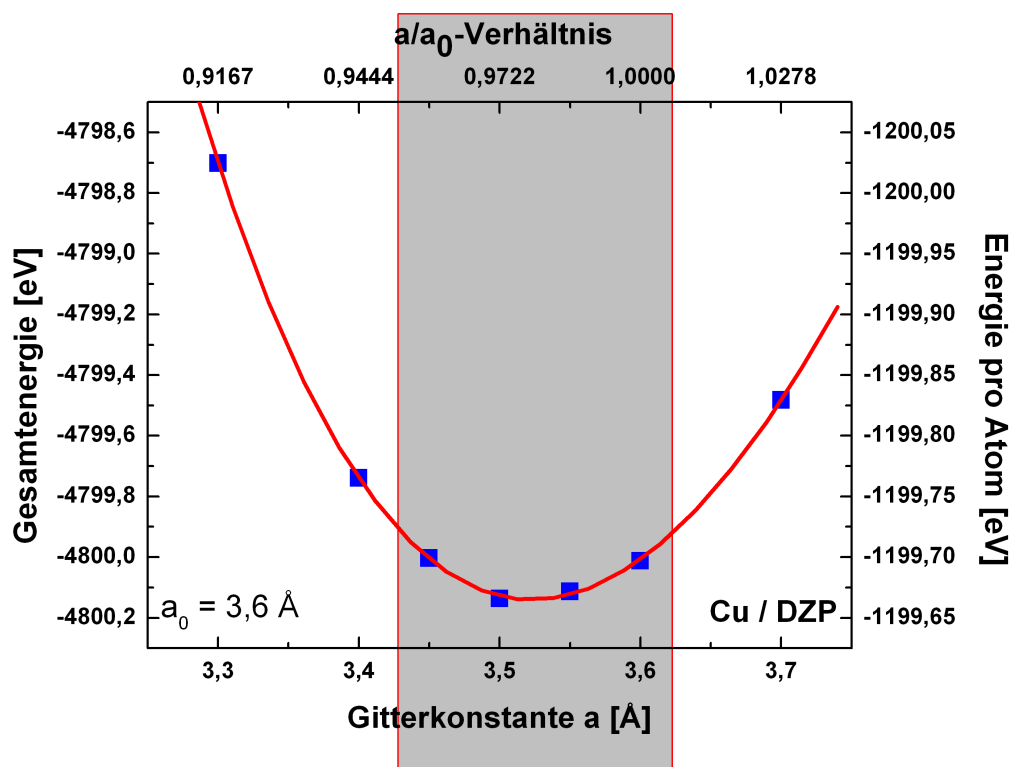
Hier wurde wieder durch einen Fit der Verlauf des Zusammenhangs zwischen Gesamtenergie und Gitterkonstante angenähert und dessen Minimum bestimmt, dass in der Vergrößerung (Abb. 5.16) genauer zu erkennen ist.



**Abbildung 5.16:** Bestimmung der Gitterkonstante  $a$  bei Kupfer unter Benutzung der DZ-Basis. Vergrößerung des Bereichs um das Minimum aus Abb. 5.15. Er ergibt sich ein Minimum bei  $a(E_{\min}) = 3,5235 \text{ \AA}$ .

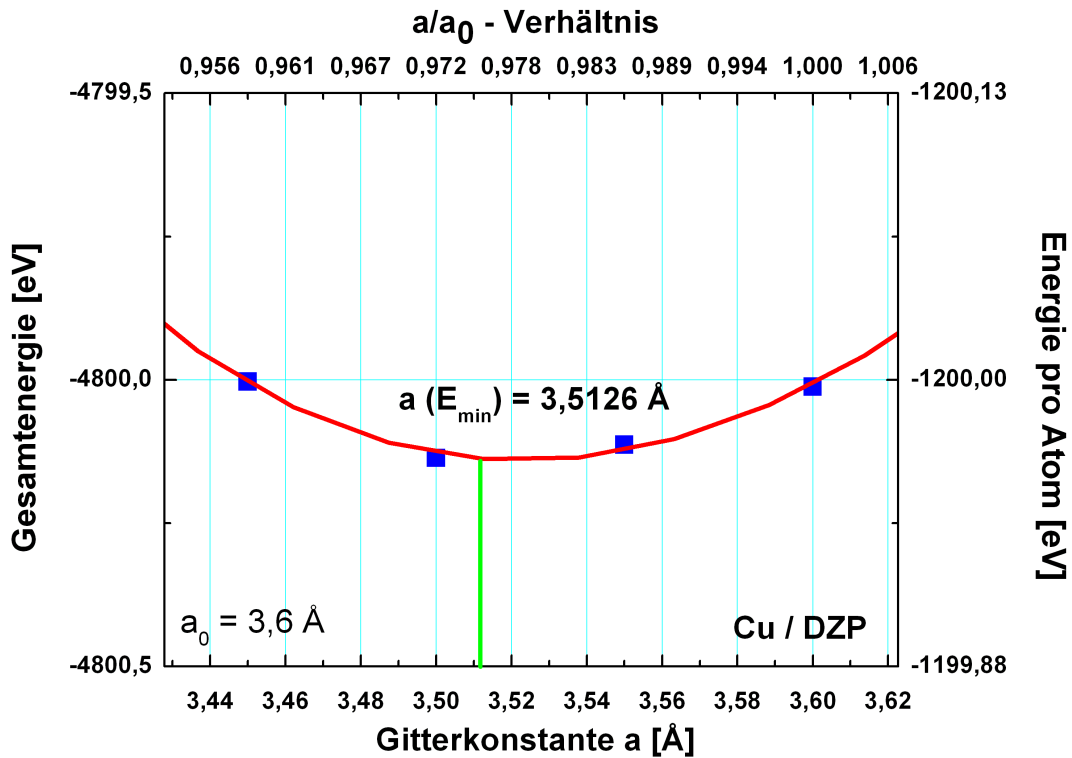
Für die Berechnungen in der DZ-Basis für Kupfer ergab sich für das Minimum der Energie eine Gitterkonstante  $a(E_{\min}) = 3,5235 \text{ \AA}$ . Im Vergleich zum Literaturwert für die Gitterkonstante von Kupfer  $a_0 = 3,6 \text{ \AA}$  zeigte sich hier ein niedrigerer Wert mit einer Abweichung von 2,1%.

Mit derselben Methode wurde die optimierten Gitterkonstante für Kupfer in der DZP-Basis bestimmt.



**Abbildung 5.17:** Bestimmung der Gitterkonstante  $a$  bei Kupfer unter Benutzung der DZP-Basis. Der Zusammenhang zwischen Gesamtenergie und Gitterkonstante ist annähernd parabelförmig. Die Obere Achse zeigt das Verhältnis zwischen gewählter Gitterkonstante und experimentellem Wert. Die rechte Achse zeigt die Energie pro Atom. Der Bereich um das Minimum ist grau unterlegt.

Mit Hilfe des polynomialen Fit vierten Grades wurde auch hier wieder das Minimum bestimmt und der entsprechende Ausschnitt im Plot (Abb. 5.18) vergrößert dargestellt.



**Abbildung 5.18:** Bestimmung der Gitterkonstante  $a$  bei Kupfer unter Benutzung der DZ-Basis. Vergrößerung des Bereichs um das Minimum aus Abb. 5.17. Es ergab sich ein Minimum bei  $a(E_{\min}) = 3,5126 \text{ \AA}$ .

Für die optimierte Gitterkonstante für Kupfer in der DZP-Basis ergab sich  $a(E_{\min}) = 3,5126 \text{ \AA}$ . Auch in der DZP-Basis ergab sich ein niedrigerer Wert im Vergleich zum Literaturwert, mit einer Abweichung von 2,4%.

Auch für Kupfer ergab die Berechnung mit der DZP-Basis keine besseren Werte, sondern größere Abweichungen von den experimentellen Referenzwerten. Allerdings sind die jeweiligen Abweichungen sehr eng beieinander, sodass hier noch keinem Basissatz eindeutig der Vorzug eingeräumt werden kann. Erst die Gesamtbetrachtung zusammen mit den Ergebnissen aus der Berechnung der Kompressionsmodule und auch evtl. die Hinzuziehung der Leerstellenbildungsenthalpie wird genaueren Aufschluss geben können.

Es kann jedoch jetzt schon ein noch nicht abschließendes Urteil bzgl. der Vertrauenswürdigkeit des Pseudopotentials gemacht werden. Die Unterschiede der berechneten Gitterkonstante von Aluminium zum experimentellen Wert sind nur marginal, sie liegen unterhalb von 1%. Die Abweichungen beim Kupfer sind diesbezüglich etwas höher, sie liegen etwas über 2%, dies liegt jedoch auch in einem vertretbaren Rahmen. Das gewählte Pseudopotential hat also die Gitterkonstanten der beiden Systeme gut reproduzieren können und scheint damit geeignet zu sein bei Berechnungen von komplexeren Systemen geeignet zu sein. Die Betrachtungen des Kompressionsmoduls wird weiteren Aufschluss darüber geben.

### 5.3.2 Kompressionsmodul-Modul (Bulkmodul)

Das Kompressionsmodul oder Bulk-Modul ist eine stoffeigene, physikalische Größe, welche die Druckänderung beschreibt, die nötig ist, um eine bestimmte Volumenänderung hervorzurufen. Für den Gleichgewichtszustand ergibt sich für das Kompressionsmodul folgender mathematischer Zusammenhang bei konstanter Temperatur:

$$B = -\frac{Vdp}{dV} \quad (5.1)$$

Hierbei ist  $V$  das Volumen des Körpers,  $dp$  beschreibt die infinitesimale Druckänderung und  $dV$  die infinitesimale Volumenänderung. Der Druck stellt die Änderung der Energie in Abhängigkeit vom Volumen dar

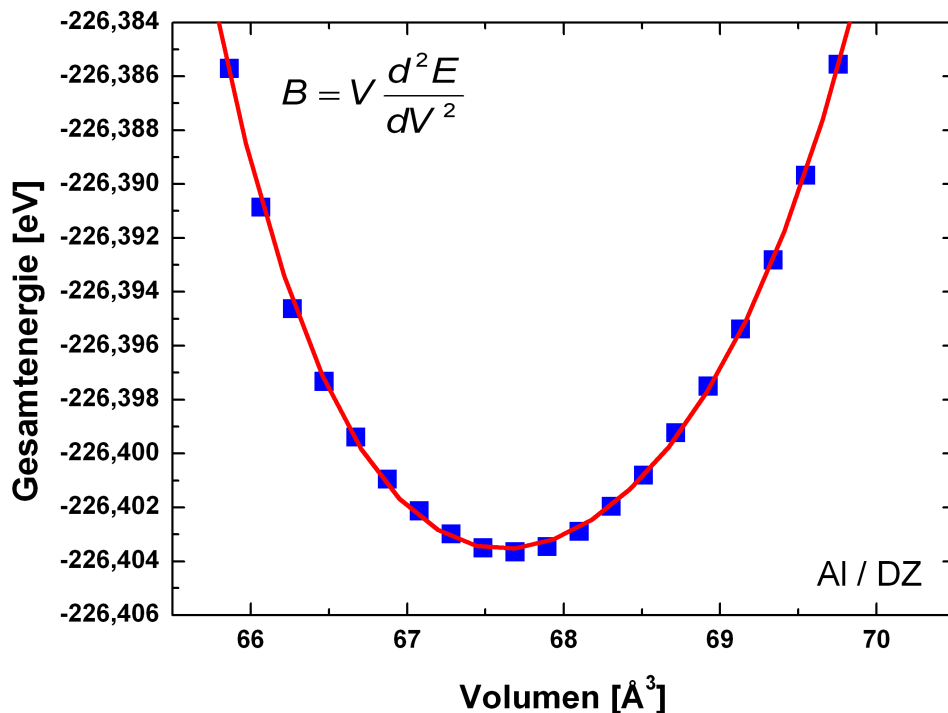
$$p = -\frac{dE}{dV} \quad (5.2)$$

sodass das Kompressionsmodul als

$$B = V \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (5.3)$$

geschrieben werden kann.

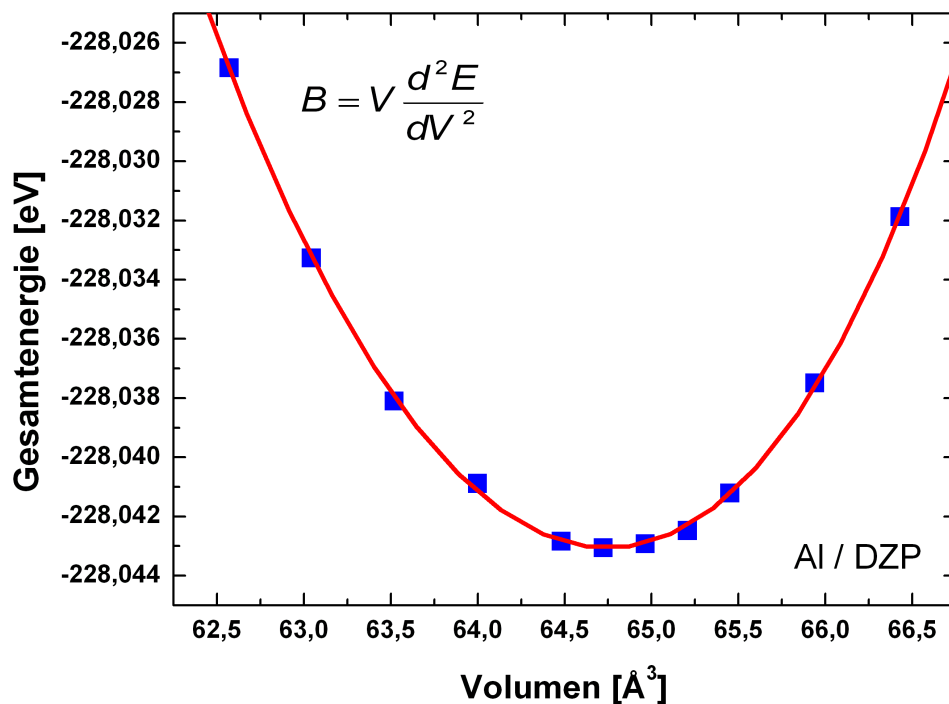
Um den Test des Pseudopotentials fortzusetzen, lässt sich nun aus der Formel 5.3 für Aluminium und Kupfer jeweils das Kompressionsmodul bestimmen. Dazu werden noch einmal die Datensätze aus der Berechnung Gitterkonstanten herangezogen, wobei jetzt hier die Gesamtenergie gegen das Volumen ( $a^3$ ) aufgetragen wird. Bei dieser Berechnung ist wieder zwischen den benutzten Basissätzen DZ und DZP zu unterscheiden, da für die Berechnung der Gitterkonstante diese zwei verschiedenen Datensätze vorliegen. Darüber hinaus geben die unterschiedlichen Basen das Kompressionsmodul unterschiedliche genau wieder. Abbildung 5.19 zeigt dieses Verhalten.



**Abbildung 5.19:** Bestimmung des Kompressionsmoduls für Aluminium in der Basis DZ. Der Datensatz wurde mit einem Polynom vierten Grades gefittet. Aus der zweiten Ableitung des funktionalen Zusammenhangs ergibt sich in Abhängigkeit vom Volumen im Minimum das Bulkmodul zu  $B_{DZ}(\text{Al}) = 56,3 \text{ GPa}$ .

Zur Bestimmung des Kompressionsmoduls wird der Datensatz der Beziehung aus Gesamtenergie und Volumen mit einem Polynom vierten Grades gefittet. Aus der zweifachen Ableitung des funktionalen Zusammenhangs mit dem Volumen am Minimum erhält man das Kompressionsmodul für Aluminium in der DZ-Basis:  $B_{DZ}(\text{Al}) = 56,3 \text{ GPa}$ . Als Literaturwert findet man  $B_0(\text{Al}) = 75,4 \text{ GPa}$ , der hier berechnete Wert für das Kompressionsmodul zeigt also eine Abweichung vom experimentellen Wert von ca. 25%. Aufgrund der Näherungsansätze innerhalb der Dichtefunktionaltheorie (vgl. Kap 2.2.1.1) ergeben sich für die mit ihr ermittelten Ergebnisse meist zu niedrige Werte, bzgl. des Kompressionsmoduls können sogar Abweichungen von bis zu mehreren 10% auftreten. Eine Ursache für diese großen Abweichungen ist u.a., dass experimentelle Untersuchungen bei Raumtemperatur stattfinden, bei DFT-Rechnungen jedoch von einer Systemtemperatur von 0K ausgegangen wird, sodass hier die Einflüsse der Temperatur und der Phononen-Effekte vernachlässigt werden [Gau02]. Unter dieser Voraussetzung ist eine Abweichung von 25% in einem normalen Rahmen einzuordnen, jedoch ist davon auszugehen, dass durch die Berechnung mit der genaueren DZP-Basis bessere Werte erzielt werden.

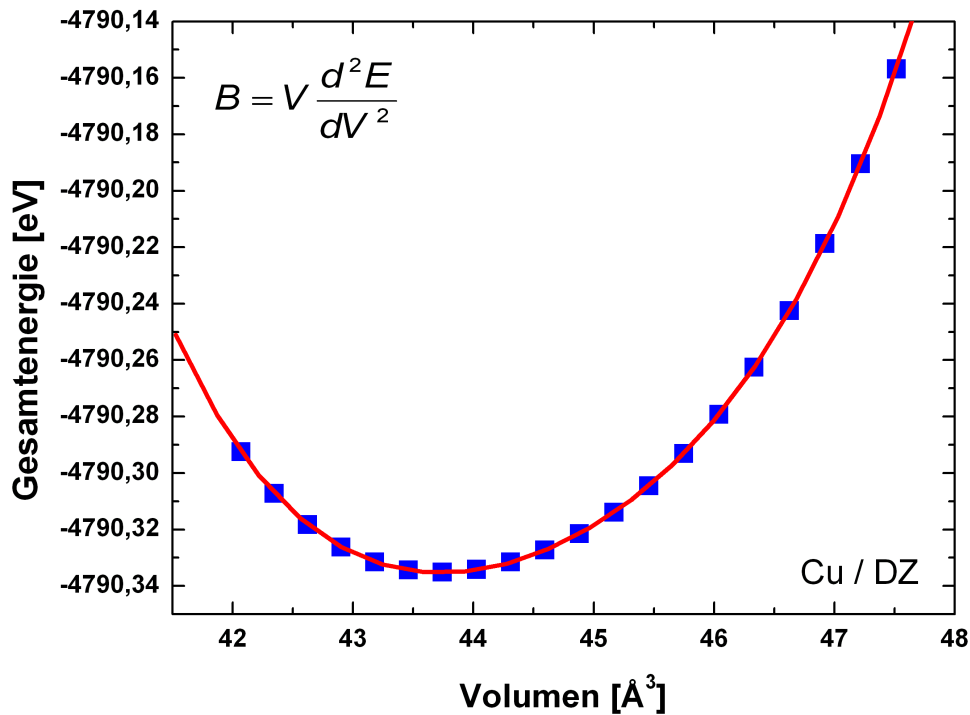
Abbildung 5.20 zeigt die entsprechenden Daten für die DZP-Basis.



**Abbildung 5.20:** Bestimmung des Kompressionsmoduls für Aluminium in der Basis DZ. Der Datensatz wurde mit einem Polynom vierten Grades gefittet. Aus der zweiten Ableitung des funktionalen Zusammenhangs ergibt sich in Abhängigkeit vom Volumen im Minimum das Bulkmodul zu  $B_{\text{DZP}}(\text{Al}) = 62,7 \text{ GPa}$ .

Aus der zweifachen Ableitung des funktionalen Zusammenhangs mit dem Volumen am Minimum erhält man in der DZP-Basis für das Kompressionsmodul von Aluminium  $B_{\text{DZP}}(\text{Al}) = 62,7 \text{ GPa}$ . Der mit der genaueren Basis DZP ermittelte Wert zeigt wie erwartet eine kleinere Abweichung zum Literaturwert und zwar beträgt sie hier nur 17%.

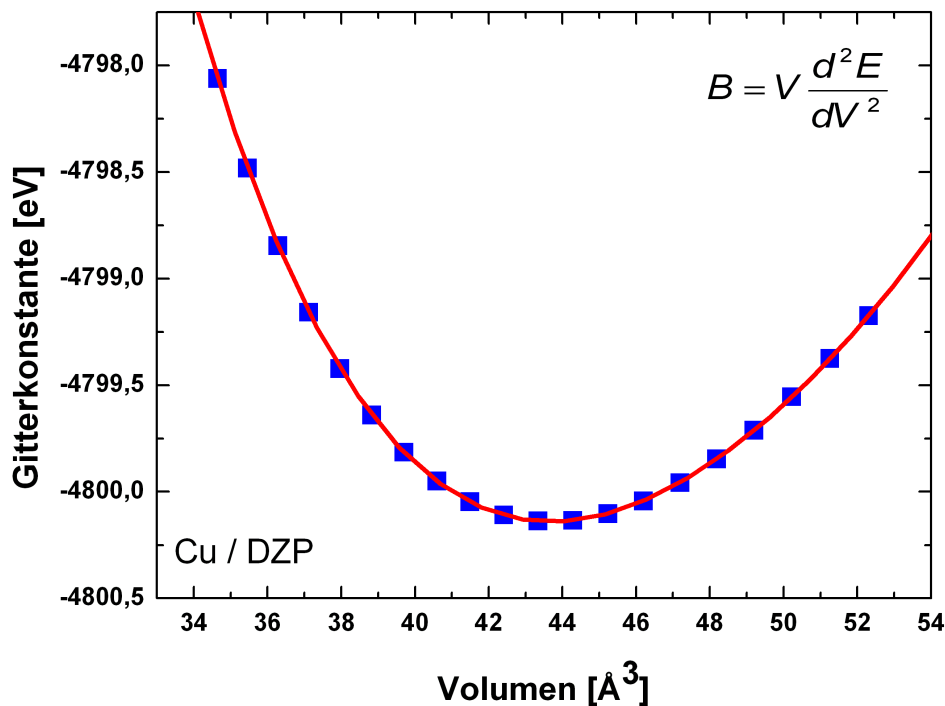
Mit dem gleichen Vorgehen ergeben sich auch die Kompressionsmodule für Kupfer in der DZ- und DZP-Basis. Abbildung 5.21 zeigt den funktionalen Zusammenhang zwischen Gesamtenergie und Volumen in der DZ-Basis.



**Abbildung 5.21:** Bestimmung des Kompressionsmoduls für Kupfer in der Basis DZP. Der Datensatz wurde mit einem Polynom vierten Grades gefittet. Aus der zweiten Ableitung des funktionalen Zusammenhangs ergibt sich in Abhängigkeit vom Volumen im Minimum das Bulkmodul zu  $B_{DZ}(\text{Cu}) = 161$  GPa.

Für Kupfer ergibt sich aus der zweifachen Ableitung des funktionalen Zusammenhangs mit dem Volumen am Minimum in der DZ-Basis das Kompressionsmodul  $B_{DZ}(\text{Cu}) = 161$  GPa. Der Literaturwert für das Kompressionsmodul für Kupfer beträgt  $B_0(\text{Cu}) = 137,8$  GPa. Im Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Wert ergibt sich eine Abweichung von ca. 17%. Bei Kupfer zeigt sich schon bei DZ eine geringere Abweichung vom Literaturwert als bei den Berechnungen für Aluminium. Man kann also schon jetzt sagen, dass mit dem gewählten Pseudopotential für Kupfer das Kompressionsmodul im Rahmen der DFT gut reproduziert werden konnte. Zur endgültigen Klärung müssen aber noch die Ergebnis aus der Berechnung mit DZP-Basis herangezogen werden.





**Abbildung 5.22:** Bestimmung des Kompressionsmoduls für Kupfer in der Basis DZP. Der Datensatz wurde mit einem Polynom vierten Grades gefittet. Aus der zweiten Ableitung des funktionalen Zusammenhangs ergibt sich in Abhängigkeit vom Volumen im Minimum das Bulkmodul zu  $B_{DZP}(\text{Cu}) = 156 \text{ GPa}$ .

Hier ergibt sich aus der zweifachen Ableitung des funktionalen Zusammenhangs mit dem Volumen am Minimum in der DZP-Basis das Kompressionsmodul für Kupfer zu  $B_{DZP}(\text{Cu}) = 156 \text{ GPa}$ . Ebenso wie bei den Berechnungen für Aluminium zeigt das Ergebnis der DZP-Basis für Kupfer einen genaueren Wert im Vergleich zum Experiment, die Abweichung beträgt hier nur noch 13%.

Tabelle 5.2 zeigt noch einmal zusammenfassend die Ergebnisse für die Kompressionsmodule für Aluminium und Kupfer.

	$B_0$ [GPa]	$B_{DZ}$ [GPa]	$B_{DZP}$ [GPa]
Aluminium	75,4	56,3 (-25%)	62,7 (-17%)
Kupfer	137,8	161 (+17%)	156 (+13%)

**Tabelle 5.2:** Kompressionsmodule von Aluminium und Kupfer in den Basissätzen DZ und DZP im Vergleich mit den jeweiligen experimentellen Literaturwerten.

Wie schon erwähnt, sind Abweichungen von über 10% der berechneten Kompressionsmodule von ihren experimentellen Literaturwerten zu erwarten

gewesen. In der DZP-Basis zeigen die Kompressionsmodule für Aluminium und auch für Kupfer eine akzeptable Differenz zu ihren jeweiligen experimentellen Literaturwerten. Die Pseudopotentiale für Aluminium und Kupfer liefern also auch hier vertrauenswürdige Ergebnisse, und qualifizieren sich damit für den Einsatz zur Berechnung von komplexen Strukturen (Ausscheidungen). Wie die obigen Berechnungen gezeigt haben, werden zwar mit DZP die genaueren Ergebnisse erzielt, jedoch ergeben auch die Berechnungen in DZ-Basis akzeptable Werte.

Zur weiteren Beurteilung wurde für Aluminium und für Kupfer jeweils die Leerstellenbildungsenthalpie ermittelt.

### 5.3.3 Leerstellenbildungsenthalpie

Um die Leerstellenbildungsenthalpie für ein System bestimmen zu können, muss zunächst die Gesamtenergie für eine entsprechende Superzelle berechnet werden. Dazu ist es notwendig die Atompositionen relaxieren zu lassen, sodass die durch den leeren Gitterplatz auftretenden anderen Elektronendichten bzw. Bildungsverhältnissen kompensiert werden können. Die Gitterrelaxationen bewirken eine verzerrende Wirkung auf das die Leerstelle umgebende Gitter. Deshalb ist es absolut notwendig, dass diese innerhalb der Superzelle ausgeglichen werden können und es nicht, aufgrund der periodischen Fortsetzung zu Überlagerungen der Verzerrungen aus den benachbarten Superzellen kommt (finite-size-effect).

Die Leerstellenbildungsenergie  $E_F^V$  (engl.: vacancy, formation) für eine Einfachleerstelle in einem Gitter mit nur einer Atomsorte ist durch

$$E_F^V = E_F^{N-1} - \frac{N-1}{N} E^N \quad (5.4)$$

definiert, wobei N die Anzahl der Atome in der Superzelle des ungestörten Kristallgitters,  $E_F^{N-1}$  die Gesamtenergie der Superzelle mit der Leerstelle und  $E^N$  die Energie der ungestörten Zelle ist.

Für Aluminium wurden jeweils Superzellen mit 32 und mit 108 Atomen zusammengestellt und damit die Gesamtenergien für eine Einfachleerstelle in DZ- und in DZP-Basis berechnet. Zur Erzeugung der Leerstelle wurde jeweils das Atom mit den Koordinaten (0,0,0) entfernt. Die Berechnungen mit unterschiedlichen Superzellen waren notwendig, um den finite-size-effect ausschließen zu können, da bei einer Zelle von 32 Atomen nicht auszuschließen war, dass die Größe der Zelle nicht ausreichend war. Für die Rechnungen wurden wieder die optimierten mesh- und kgrid-cutoffs benutzt und auch die optimierten Gitterkonstanten der entsprechenden Basen. Mit diesen Ergebnissen wurden unter Benutzung der Formel 5.4 die Leerstellenenthalpien für beide Atomsorten in den verschiedenen Basen berechnet. Tabelle 5.3 stellt die Ergebnisse zusammen.

	$E_F(\text{Exp.})$	$E_F(\text{DZ})$ 32 Atome	$E_F(\text{DZ})$ 108 Atome	$E_F(\text{DZP})$ 32 Atome	$E_F(\text{DZP})$ 108 Atome
Al	0,67 eV	0,13 eV	0,16 eV	0,69 eV	0,64
Cu	1,17 eV	0,29 eV	1,16 eV	0,78 eV	./.

**Tabelle 5.3:** Ergebnisse der Berechnung der Leerstellenbildungsenthalpie für Aluminium und Kupfer.

Für Aluminium zeigen sich durch die Vergrößerung der Superzelle sowohl in der DZ- als auch in der DZP-Basis keine merklichen Effekte. Für die DZ-Basis ergibt sich für beide Superzellen eine Abweichung vom experimentellen Wert von ca. 0,5 eV. In der DZP-Basis ließen sich die experimentellen Leerstellenenthalpien sehr viel besser reproduzieren, da die DZP-Basis die Bindungsverhältnisse besser beschreibt. Mit 32 und auch mit 108 Atomen zeigten sich nur marginale Abweichungen von ungefähr 0,02 eV.

Bei Kupfer ist dagegen sehr deutlich zu sehen, dass es notwendig war die Leerstellenenthalpie auch mit einer großen Zelle von 108 Atomen zu rechnen. Für die DZ-Basis zeigen sich zwischen den beiden Testrechnungen für die unterschiedlichen Superzellen Abweichungen von 0,87 eV, wobei das Ergebnis für die große Superzelle beinahe genau den experimentellen Wert trifft, es liegt lediglich eine Abweichung von 0,01 eV vor. Für die DZP-Basis wurde für Kupfer nur die Rechnung für die kleinere Superzelle durchgeführt, da noch nicht genug Rechenkapazität zur Verfügung stand. Mit einer Superzelle aus 32 Atomen in der DZP-Basis konnte ein sehr viel besserer Wert erzielt werden als in der DZ-Basis. Hier zeigt sich nur noch eine Abweichung von 0,39 eV. Es ist zu erwarten, dass die Berechnung mit einer Superzelle von 108 Atomen noch sehr viel genauere Ergebnisse ergeben wird, da sich hier der finite-size-effect keine Rolle mehr spielt.

Im Gegensatz zur reinen Bulk-Rechnungen der vorhergehenden Kapitel wurden hier die Atompositionen relaxiert. Im ungestörten Gitter des Aluminiums beträgt der interatomare Abstand 286 pm. Nach dem Entfernen eines Atoms bewegen sich die benachbarten ein wenig auf die Leerstelle zu, es zeigt sich also eine Einwärtsrelaxation. Im Verhältnis zur ursprünglichen Länge beträgt diese Relaxation ca. -2,8% des ursprünglichen Abstandes.

Für Kupfer zeigt sich, ebenso wie beim Aluminium, nach der Relaxation der Atompositionen eine Einwärtsbewegung der Atome auf die Leerstelle zu. Die nächsten Nachbaratome zeigen sogar eine Relaxation von bis zu -4% des ursprünglichen Abstandes.

Bei der Berechnung von komplexen Strukturen ist die Rechenzeit ein nicht unwesentlicher Faktor, sodass zwischen Genauigkeit und Rechengeschwindigkeit abgewogen werden muss. Aufgrund der relativ geringen Anzahl an Elektronen beim Aluminium ist es hier kein Problem, der Genauigkeit den Vortritt zu lassen. Daher ist es nach Betrachtung der Gitterkonstanten, des Kompressionsmoduls und der Leerstellenbildungsenthalpie ratsam, für Aluminium die DZP-Basis zu benutzen.

Wie schon bei der Berechnung der Leerstellenbildungsenthalpie ersichtlich wurde, sind die Rechenzeiten bei Kupfer für größere Systeme immens. So benötigte die Leerstellenenthalpieberechnung für Kupfer in der DZP-Basis auf einem Einzelplatzrechner mehr als eine Woche, dagegen die Rechnung in DZ-Basis nur ca. 45 Stunden. Aus diesem Grund wurde für die Berechnungen der Ausscheidungsphasen von Aluminium und Kupfer zunächst einmal für Aluminium die DZP- und für Kupfer die DZ-Basis gewählt.

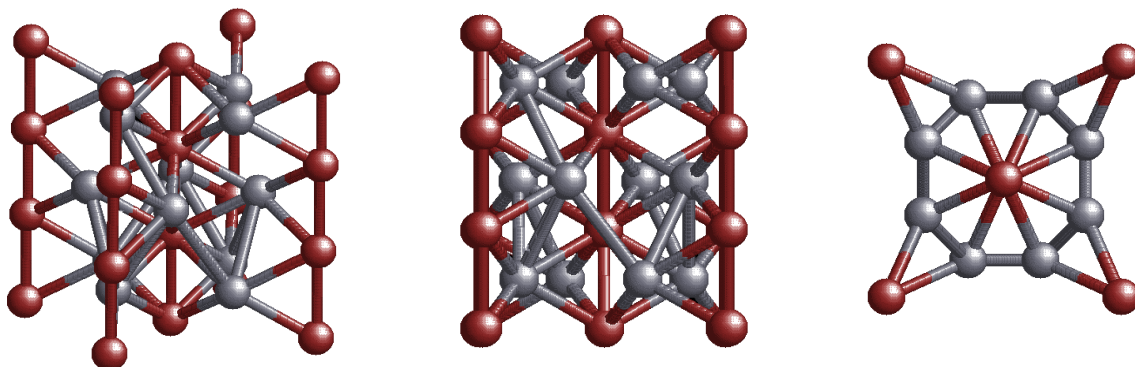
## 5.4 Berechnung von $\text{Al}_2\text{Cu}$

Um die Vertrauenswürdigkeit der SIESTA-Rechnungen für die Bindungen zwischen Aluminium und Kupfer zu überprüfen wurden zunächst die Pseudopotentiale der einzelnen Atomsorten, Aluminium und Kupfer, überprüft. Bevor die eigentlich für die hier bearbeitete Fragestellung interessanten Strukturen, die frühen Guinier-Preston-Zonen, berechnet werden, muss zunächst überprüft werden, ob SIESTA auch die Wechselwirkung zwischen Aluminium und Kupfer adäquat reproduzieren kann. Dazu wurden die gleichen Testprozeduren, die im Kapitel 6.2 bereits vorgestellt worden sind mit der inkohärenten, stabilen  $\theta$ -Phase sowie mit der semikohärenten  $\theta'$ -Phase durchgeführt, da hier die Gitterstrukturen experimentell sehr gut bekannt sind.

### 5.4.1 $\text{Al}_2\text{Cu}$ – $\theta$ -Phase

#### 5.4.1.1 Gitterstruktur

Die Gitterstruktur der  $\theta$ -Phase entspricht dem Prototyp  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , mit der Symmetriegruppe  $I4/mcm$ . Man findet abwechselnd eine Kupfer- und eine Aluminiumschicht, wobei die Kupferschichten aus Ebenen eines fcc-Gitters aufgebaut sind und die Atome der Aluminium-Schicht auf den Plätzen eines Hexagonalgitters liegen, während die einzelnen Aluminiumschichten gegeneinander um  $45^\circ$  gedreht sind.



**Abbildung 5.23:** Gitterstruktur des Prototyps  $\text{Al}_2\text{Cu}$  (Cu-Atome: rot, Al-Atome: grau) in dreidimensionaler Draufsicht (links) in der Seitenansicht (mitte) und der zweidimensionalen Draufsicht (rechts).

Die Gitterkonstanten der drei Raumrichtungen  $a$ ,  $b$  und  $c$  sind hier, im Gegensatz zu einem fcc-Gitter, nicht gleich, sondern  $c$  ist im Vergleich zu  $a$  und  $b$  verkürzt. Die

Literaturwerte für die Gitterkonstanten lauten:  
 $a = b = 6,063 \text{ \AA}$  und  $c = 4,872 \text{ \AA}$  [Haa84].

#### 5.4.1.2 Optimierung der Simulationsparameter

Wie schon für die einzelnen Atomsorten Aluminium und Kupfer, so muss auch hier die Gitterkonstante optimiert und auch die Leerstellenbildungsenthalpie berechnet und mit experimentellen Werten – soweit vorhanden - verglichen werden. Da für die  $\theta$ - und die  $\theta'$ -Phase keine experimentellen Referenzwerte für das Kompressionsmodul existieren, ist auf deren Berechnung hier verzichtet worden.

Um diese Optimierungen mit genügender Genauigkeit durchführen zu können, ist es wichtig, einen ausreichenden Wert für den mesh-cutoff und auch den kgrid-cutoff zu wählen. Dabei kann man sich hier an den optimierten Werten für die einzelnen Atomsorten orientieren. Da die Werte z.T. für Aluminium und Kupfer voneinander abweichen ist darauf zu achten, dass die cut-offs für beide Atomsorten ausreichend sind. Zur Berechnung werden die Pseudopotentiale der einzelnen Atomsorten Aluminium und Kupfer benutzt, als Basissätze kamen für Aluminium DZP, für Kupfer ein DZ-Basissatz zum Einsatz. Zudem wurden hier die Atomkoordinaten relaxiert. In Zukunft sollen die Werte mit DZP für Kupfer überprüft werden.

#### 5.4.1.3 Gitterkonstante

Um die Gitterkonstante für die  $\theta$ -Phase des  $\text{Al}_2\text{Cu}$  zu optimieren, genügt es, die Elementarzelle als Superzelle zu wählen, die für die  $\theta$ -Phase aus 12 Atomen besteht, (8 Aluminiumatomen und 4 Kupferatomen). Wie schon für Aluminium und Kupfer separat haben wir hier die Gesamtenergie der Zelle bei Variation der Gitterkonstanten berechnet bis ein Energieminimum gefunden worden ist. Aufgrund der komplexeren Gitterstruktur, d.h. der unterschiedlichen Längen von a,b bzw. c ist dieser Vorgang aufwendiger.

Ausgehend von den experimentell bekannten Werten für die Gitterkonstanten werden nacheinander die gesamte Zelle variiert und optimiert, dann das c/a-Verhältnis und das a/c-Verhältnis, wobei jeweils die optimierten Werte des vorherigen Variationsschrittes benutzt werden. Diese Optimierungsschritte sind zu wiederholen, sofern sich die jeweiligen optimierten Werte der Variationsdurchgänge mehr als  $10^{-3}$  unterscheiden.

Das SIESTA-Input-File bietet durch eine spezielle Darstellung der Gitterkoordinaten die Möglichkeit so detailliert, wie oben beschrieben, Einfluss zu nehmen. Die Gitterkonstanten orientieren sich an dem Wert für a,b. Um das Verhältnis der dritten Raumrichtung c dazustellen, benutzt SIESTA eine 3x3-Matrix, auf deren Diagonalen jeweils die Verhältnisse der entsprechenden Gitterkonstanten notiert sind (Abb. 5.24). So findet sich auf dem (3,3)-Matrixelement das c/a-Verhältnis, das die Länge der c-Gitterkonstanten charakterisiert.

```

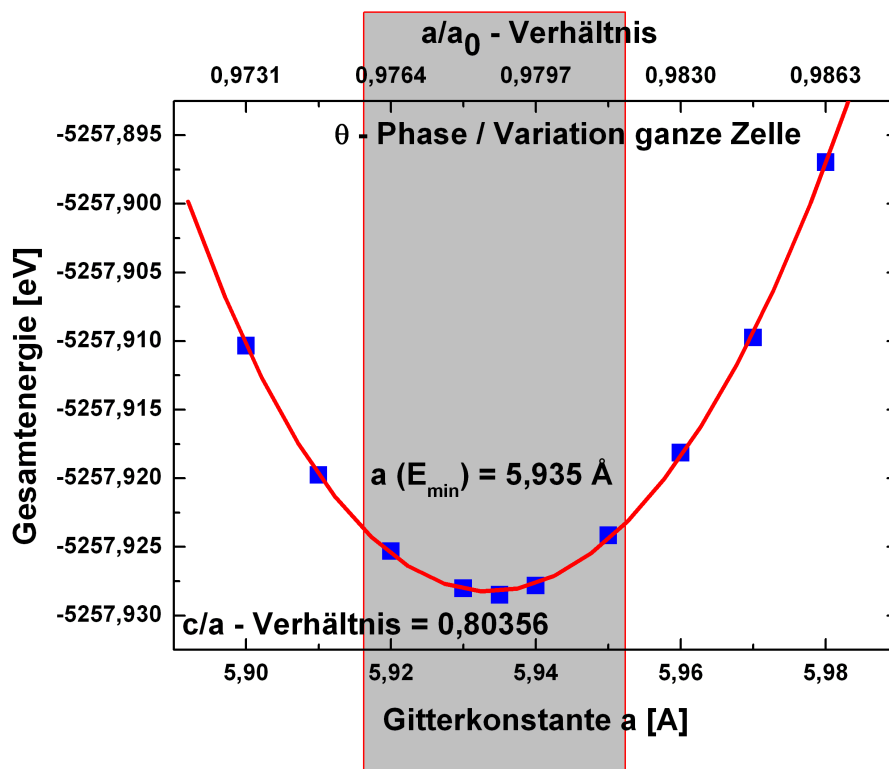
LatticeConstant    6.063 Ang
# a=b= 606.3pm    c= 487.2pm    - exp. values

%block LatticeVectors
1.00000    0.00000    0.00000
0.00000    1.00000    0.00000
0.00000    0.00000    0.809270

```

**Abbildung 5.24:** 3x3-Matrix zur Beschreibung der Gitterkonstanten, hier am Beispiel der experimentellen Werte für die  $\theta$ -Phase.

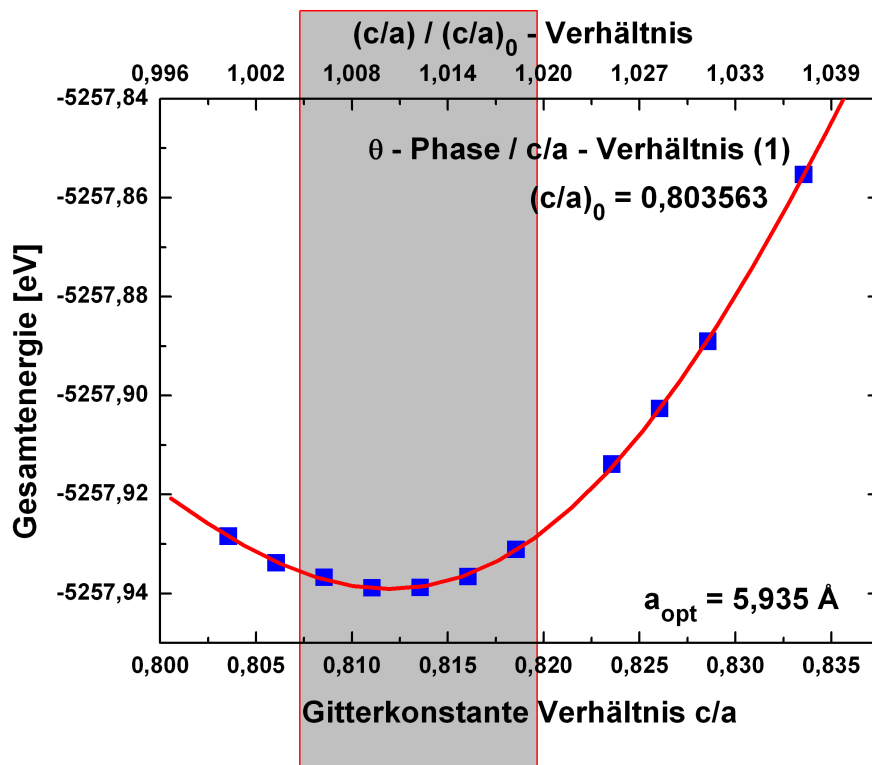
Wie in den folgenden Abbildungen zu sehen ist, zeigt der funktionale Zusammenhang zwischen Gesamtenergie der Zelle und Gitterkonstante natürlich wieder nahezu eine Parabel. Auch hier wurde jeweils ein Polynom vierten Grades gefittet und daraus das Minimum bestimmt. Die Angabe der Energie pro Atom machte bei einer aus zwei unterschiedlichen Atomsorten zusammengesetzten Struktur keinen Sinn. Aufgrund der ausführlichen Darstellung des Optimierungsvorgangs der Gitterkonstante in Kapitel 5.3.1 wird hier im Weiteren auf die vergrößerte Darstellung des Minimums verzichtet.



**Abbildung 5.25:** Optimierung der Gitterkonstanten, Variation der gesamten Zelle, erster Durchgang. Es ergab sich ein Minimum im ersten Variationsdurchgang:  $a(E_{\min}) = 5,935 \text{ \AA}$ .

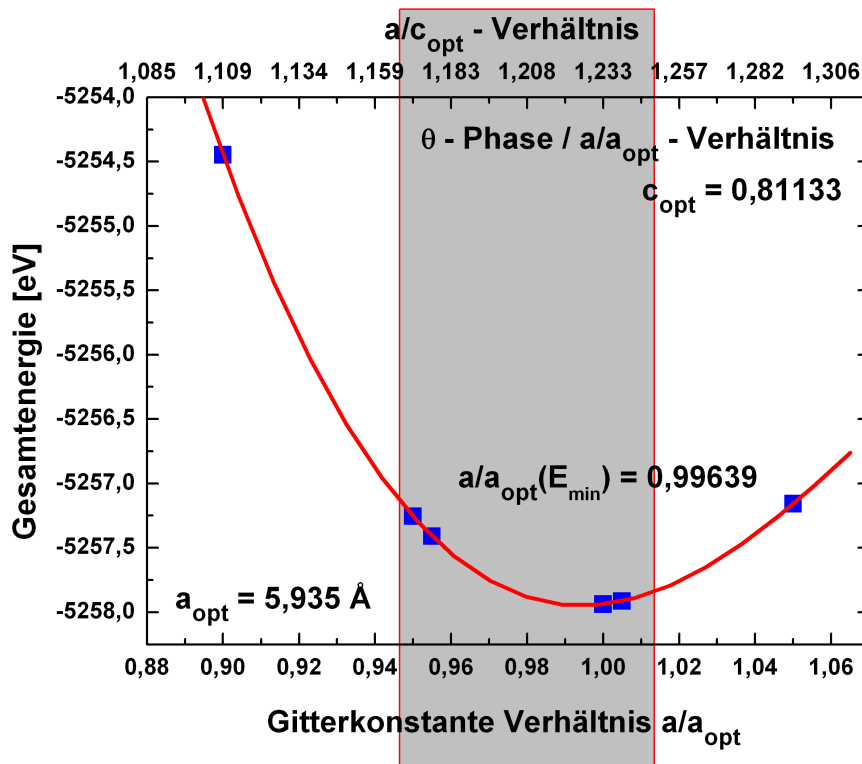
Ausgehend vom experimentellen Literaturwert von  $a = 6,063$  wurde die gesamte Zelle variiert. Aus der Optimierung (Abb. 5.25) ergab sich eine Gitterkonstante für das Minimum der Gesamtenergie von  $a(E_{\min}) = 5,935 \text{ \AA}$ . An der oberen Achse ist sofort die Abweichung vom experimentellen Wert abzulesen. Im Minimum beträgt sie

2,1%. Für die Variation des  $c/a$ -Verhältnisses wurde dieser Wert für die Gitterkonstante  $a$  und  $b$  verwendet.



**Abbildung 5.26:** Optimierung der Gitterkonstanten, Variation des  $c/a$ -Verhältnisses, erster Durchgang.  $a_{opt}$  stellt den optimierten Wert aus der Variation der ganzen Zelle dar. Für die Variation des  $c/a$ -Verhältnisses ergab sich ein Minimum von  $c/a(E_{min}) = 0,81133$ .

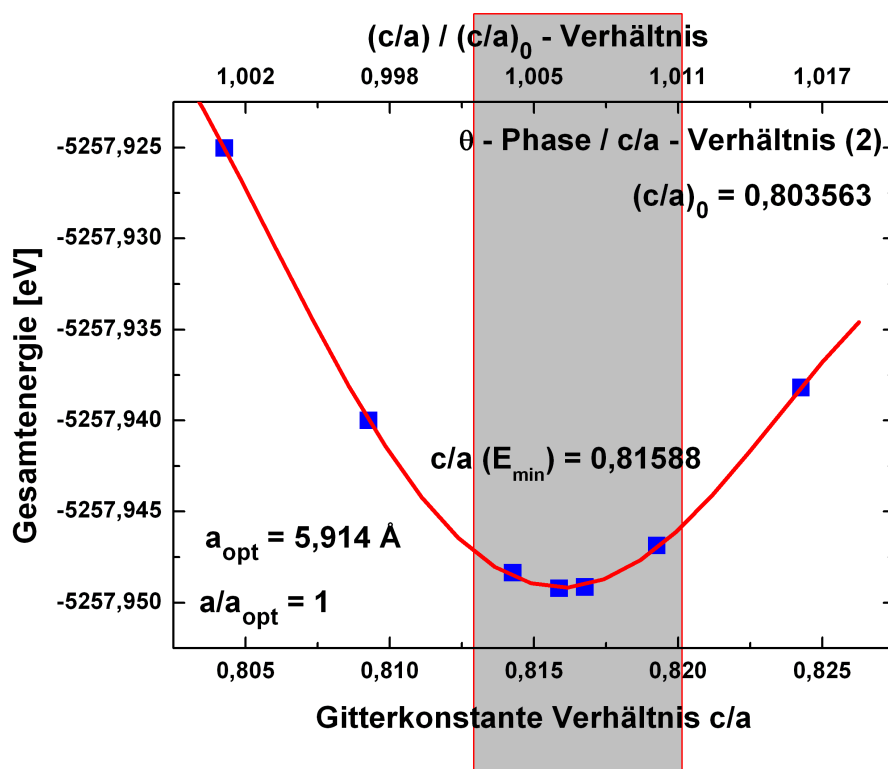
Als optimierten Wert für das  $c/a$ -Verhältnis konnte im ersten Durchgang ein Wert von  $c/a(E_{min}) = 0,81133$  ermittelt werden, der wiederum mit der optimierten Gitterkonstante  $a$  aus der Optimierung der gesamten Zelle als Ausgangspunkt für die Variation des  $a/c$ -Verhältnisses dient.



**Abbildung 5.27:** Optimierung der Gitterkonstanten, Variation des  $a/c$ - ( $a/a_{opt}$ )-Verhältnisses, erster Durchgang.  $a_{opt}$  und  $c_{opt}$  stellen die optimierten Werte aus den vorherigen Optimierungsdurchläufen dar. Für die Variation des  $a/a_{opt}$ -Verhältnisses ergab sich ein Minimum von  $a/a_{opt}(E_{min}) = 0,99639$ .

Abbildung 5.27 zeigt die Variation des  $a/c$ -Verhältnisses. Zur Bewertung wurde jedoch nicht das eigentliche  $a/c$ -Verhältnis herangezogen, sondern nur der Wert des (1,1)-Matrixelementes (oder auch (2,2)-Matrixelementes), durch den die  $a, b$ -Gitterkonstante repräsentiert wird. Nur dieser Eintrag wurde variiert, wobei das (3,3)-Matrixelement für  $c$  konstant gehalten wurde. Daher wurde das Minimum mit dem Verhältnis  $a/a_{opt}$  bestimmt, wobei  $a_{opt}$  die optimierte Gitterkonstante der Variation der gesamten Zelle darstellt. An der oberen Achse ist jedoch zusätzlich das  $a/c_{opt}$ -Verhältnis ablesbar ( $c_{opt}$  ist der optimierte  $c$ -Wert aus dem letzten  $c/a$  Optimierungsdurchgang). Für das optimierte  $a/a_{opt}$ -Verhältnis ergab sich  $a/a_{opt}(E_{min}) = 0,99639$ . Das entspricht einem optimierten  $a/c_{opt}$ -Verhältnis von  $a/c_{opt}(E_{min}) = 1,196$ .





**Abbildung 5.28:** Optimierung der Gitterkonstanten, Variation des  $c/a$ -Verhältnisses, zweiter Durchgang.  $a_{\text{opt}}$  stellt den optimierten Wert aus den vorherigen Optimierungsdurchläufen dar. Für die Variation des  $c/a$ -Verhältnisses ergab sich ein Minimum von  $c/a(E_{\text{min}}) = 0,81588$ .

Zur Optimierung der Gitterkonstante wurde ein zweites Mal das  $c/a$ -Verhältnis variiert. Dazu wurde zunächst, zur besseren Übersicht, das  $a/a_{\text{opt}}$ -Verhältnis wieder auf 1 umgerechnet ( $a_{\text{opt}} = 5,914 \text{ \AA}$ ) und das  $c/a$ -Verhältnis entsprechend angepasst. Im zweiten Durchgang ergab sich als optimiertes  $c/a$ -Verhältnis  $c/a(E_{\text{min}}) = 0,81588$ . Im Vergleich mit dem ersten Durchgang der Variation des  $c/a$ -Verhältnisses ist das ein Unterschied von  $6 \cdot 10^{-3}$ . Diese Differenz ist klein genug um die Werte des letzten Durchganges als optimiert anzusehen.

Als Optimierte Gitterkonstanten für die  $\theta$ -Phase ergaben sich folgende Werte:  $a_{\text{opt}} = b_{\text{opt}} = 5,914 \text{ \AA}$  und  $c_{\text{opt}} = 4,825 \text{ \AA}$ . Im Vergleich mit den experimentellen Werten ergibt sich damit eine Abweichung für die  $a, b$ -Gitterkonstanten von 2,5% und für die  $c$ -Gitterkonstante von 0,96%. Die Gitterkonstanten konnten durch SIESTA also sehr gut reproduziert werden.

Bei der Relaxation der Atompositionen lässt sich feststellen, dass die Positionen Kupferatome gar nicht verändert wurden. Bei den Positionen der Aluminiumatomen jedoch zeigen sich Relaxationen von bis über 3%. Diese optimierten Gitterpositionen können weitere Verwendung finden beispielsweise bei der numerischen Betrachtung der Positronenannihilation (POSNEW) oder der Röntgenabsorptionsspektroskopie.

Nun soll mit der optimierten Gitterstruktur von  $\text{Al}_2\text{Cu}(\theta)$  die Bildungsenthalpie von Leerstellen auf den verschiedenen Untergittern bestimmt werden.

#### 5.4.1.4 Leerstellenbildungsenthalpie

Zur Berechnung der Leerstellenbildungsenthalpie für die  $\theta$ -Phase wird Superzelle mit insg. 96 Atomen (64 Aluminium- und 32 Kupferatome) erzeugt. Für die Kupferleerstelle wurde auch hier das Atom mit den Koordinaten (0,0,0) entfernt. Zur Erzeugung der Aluminiumleerstelle wurde ein zu diesem Kupferatom benachbartes Aluminiumatom entfernt, um die Ergebnisse besser darstellen zu können.

Die Leerstellenbildungsenthalpie für ein aus mehreren Atomsorten zusammengesetztes System stellt sich etwas komplexer dar, als nur für eine Atomsorte (vgl. Kap. 5.2.3). Die Formel für die Leerstellenenthalpie für Systeme mit zwei Atomsorten und einem Atomverhältnis von 2:1 ist (Rechnung analog zu Northrup/Zhang) [Staab, private Mitteilung]

$$\begin{aligned}
 E_F = E_D - \frac{1}{4}(n_{Al} + 2n_{Cu})\mu_{Al_2Cu}^{Bulk} \\
 - \frac{1}{4}(n_{Al} - 2n_{Cu})(2\mu_{Al}^{Bulk} - \mu_{Cu}^{Bulk}) \\
 - \frac{1}{4}(n_{Al} - 3n_{Cu})\Delta\mu
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

mit  $E_D$ : Gesamtenergie der Superzelle mit Leerstelle  
 $n_{Al}$ : Anzahl der Aluminiumatome  
 $n_{Cu}$ : Anzahl der Kupferatome  
 $\mu_{Al_2Cu}^{Bulk}$ : Energie pro Tripel aus der Bulkrechnung für  $Al_2Cu$ (ohne Leerstelle)  
 $\mu_{Al}^{Bulk}$ : Energie pro Atom aus der Bulkrechnung Aluminium  
 $\mu_{Cu}^{Bulk}$ : Energie pro Atom aus der Bulkrechnung Kupfer  
 $\Delta\mu$ : chemisches Potential der Umgebung

Die Leerstellenbildungsenthalpie ist abhängig von der chemischen Umgebung des entsprechenden Atoms. So ist es für ein Kupferatom im  $Al_2Cu$ -Gitter leichter seinen Gitterplatz zu verlassen wenn er sich in einer Aluminiumreichen Umgebung befindet, da es dort nicht so stark gebunden ist wie in einer Kupferreichen Umgebung.  $\Delta\mu$  stellt das chemische Potential der Umgebung der Leerstelle dar. Dieser Term stellt den Einfluss der Leerstellenumgebung auf die Enthalpie dar und entspricht dem Wert der Kohäsionsenergie  $\Delta H$  im entsprechenden Medium. So bewegt sich  $\Delta\mu$  für  $Al_2Cu$  in einem Intervall von  $\Delta H = -2,8$  eV (Al-reich) bis zu  $\Delta H = +2,8$  eV (Cu-reich).

Mit Hilfe der berechneten Gesamtenergie der Superzellen für die entsprechenden Leerstellen konnte mittels Formel (5.5) die Leerstellenbildungsenthalpie für eine Aluminium- bzw. für eine Kupferleerstelle in  $Al_2Cu$  ( $\theta$ ) ermittelt werden.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse für die einzelnen Leerstellenbildungsenthalpien zusammengefasst.

$\theta$	$\Delta H = 0$	Cu-reich ( $\Delta H = +2,8 \text{ eV}$ )	Al-reich ( $\Delta H = -2,8 \text{ eV}$ )
$E_F (V_{Al})$	1,10 eV	0,38 eV	1,82 eV
$E_F (V_{Cu})$	2,08 eV	3,52 eV	0,63 eV

**Tabelle 5.4:** Leerstellenbildungsenthalpien für eine einfache Aluminium- bzw. Kupferleerstelle in der  $\theta$ -Phase. Es ergeben sich unterschiedliche Leerstellenbildungsenthalpien entsprechend der chemischen Zusammensetzung der Leerstellenumgebung. Die erste Spalte ist die Leerstellenbildungsenthalpie ohne Rücksicht auf die chemische Umgebung.

Die Ergebnisse der Berechnung der Leerstellenbildungsenthalpien (Tab. 5.4) zeigen sehr schön die Abhängigkeit von der chemischen Umgebung der Leerstelle. Beispielsweise wird für die Bildung einer Kupferleerstelle in einer kupferreichen Umgebung mehr als 5 Mal soviel Energie benötigt als für die Bildung in einer aluminiumreichen Umgebung. In der ersten Spalte der Tabelle sind zusätzlich die Leerstellenbildungsenthalpien unabhängig von der chemischen Umgebung abzulesen und stellen die entsprechenden Mittelwerte dar. Für die Leerstellenbildungsenthalpie des  $Al_2Cu$  ( $\theta$ ) liegen leider keinerlei Literaturwerte vor. Verglichen mit typischen Werten von einigen eV stellen die mit SIESTA berechneten Werte ausgezeichnete Werte dar.

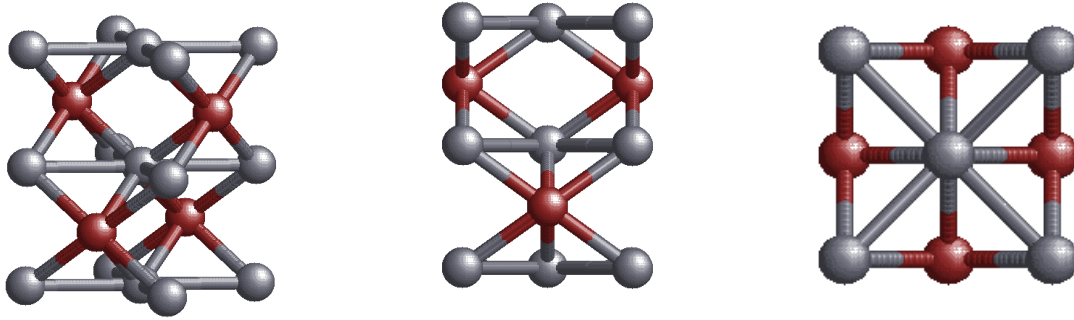
Unter Berücksichtigung der berechneten Werte für die Gitterkonstante und der Leerstellenbildungsenthalpie für  $Al_2Cu$  ( $\theta$ ) kann man sagen, dass SIESTA die Struktur und damit die Wechselwirkungen zwischen Aluminium und Kupfer sehr gut reproduzieren konnte.

#### 5.4.2 $Al_2Cu$ – $\theta'$ -Phase

Zur Beurteilung wie gut SIESTA die Wechselwirkungen zwischen Cu und Al wiedergeben kann wurden dieselben Betrachtungen auch mit der  $\theta'$ -Phase durchgeführt.

##### 5.4.2.1 Gitterstruktur

Das Kristallgitter der  $\theta'$ -Phase zeigt eine tetragonale Struktur mit der dazugehörigen Symmetriegruppe  $I-4m2$ . Die Aluminiumatome sind auf  $\{100\}$ -Ebenen wie im Al-fcc-Gitter angeordnet, während die Kupferatome abwechselnd auf gegenüberliegenden Seitenflächen der tetragonalen Einheitszelle sitzen (Abb. 5.29). Die Gitterkonstanten der x- und y-Richtung a, b haben die gleiche Länge. Die experimentellen Daten lauten  $a = b = 4,04 \text{ \AA}$  und  $c = 5,8 \text{ \AA}$  [Haa84].



**Abbildung 5.29:** Gitterstruktur der  $\theta'$ -Phase ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) (Al: grau, Cu: rot) in dreidimensionaler Draufsicht (links) in der Seitenansicht (mitte) und der zweidimensionalen Draufsicht (rechts).

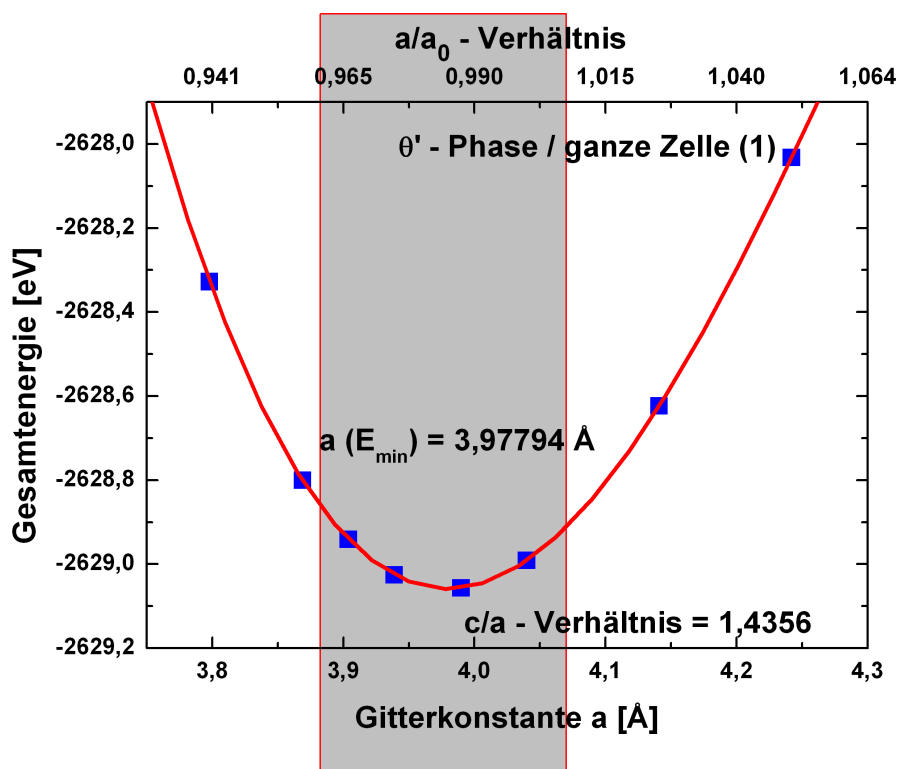
#### 5.4.2.2 Optimierung der Simulationsparameter

Um die Testrechnungen zu vervollständigen werden die schon zuvor erwähnten Optimierungsvorgänge für die Gitterkonstante auch mit der  $\theta'$ -Phase durchgeführt, die Leerstellenbildungsenthalpie berechnet und mit experimentellen Werten verglichen. Die bisher gewählten Werte für den mesh- und kgrid-cutoff werden auch hier nicht verändert. Ebenfalls wird die Wahl der Basen für Aluminium und Kupfer beibehalten. Zur Erzeugung einer Superzelle werden bei der  $\theta'$ -Phase nur 6 Atome benötigt (4 Aluminium- und 2 Kupferatome). Wie zuvor bei der  $\theta$ -Phase wurden auch hier die Atompositionen relaxiert.

#### 5.4.2.3 Gitterkonstante

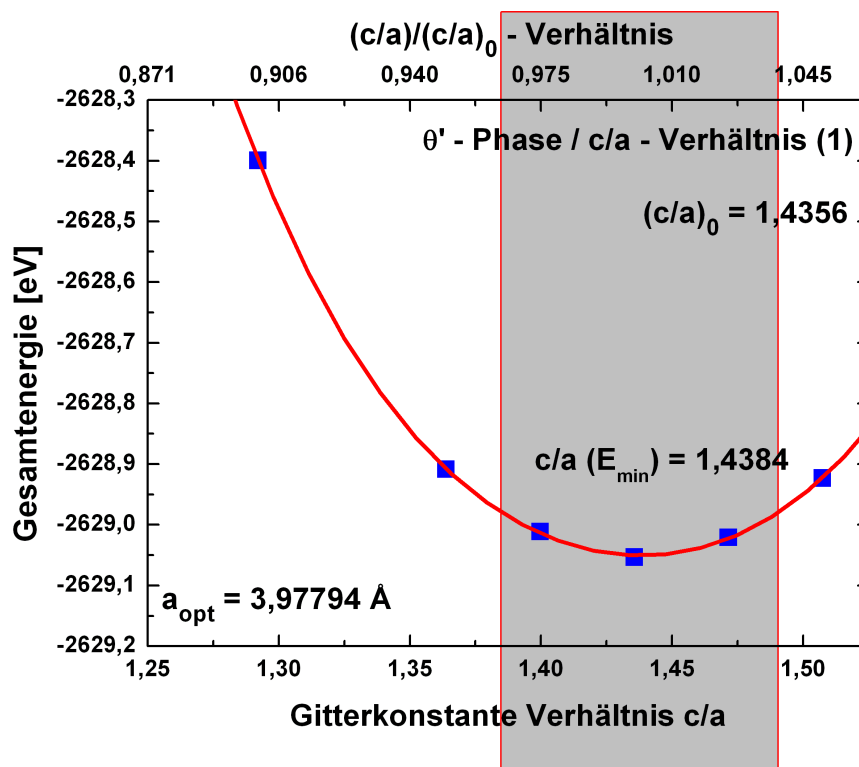
Analog zur Optimierung der Gitterkonstanten bei der  $\theta$ -Phase müssen auch hier die unterschiedlichen Längenverhältnisse aufgrund der tetragonalen Struktur Berücksichtigung finden. Abweichend von der Optimierungsreihenfolge bei der  $\theta$ -Phase wurde hier zunächst die gesamte Zelle, dann das  $c/a$ -Verhältnis zuletzt jedoch ein weiteres Mal die ganze Zelle variiert, und damit die entsprechenden Gitterkonstanten optimiert.

Zur Optimierung der Gitterkonstante wurde ausgehend vom experimentellen Wert als ersten Schritt die gesamte Zelle variiert.



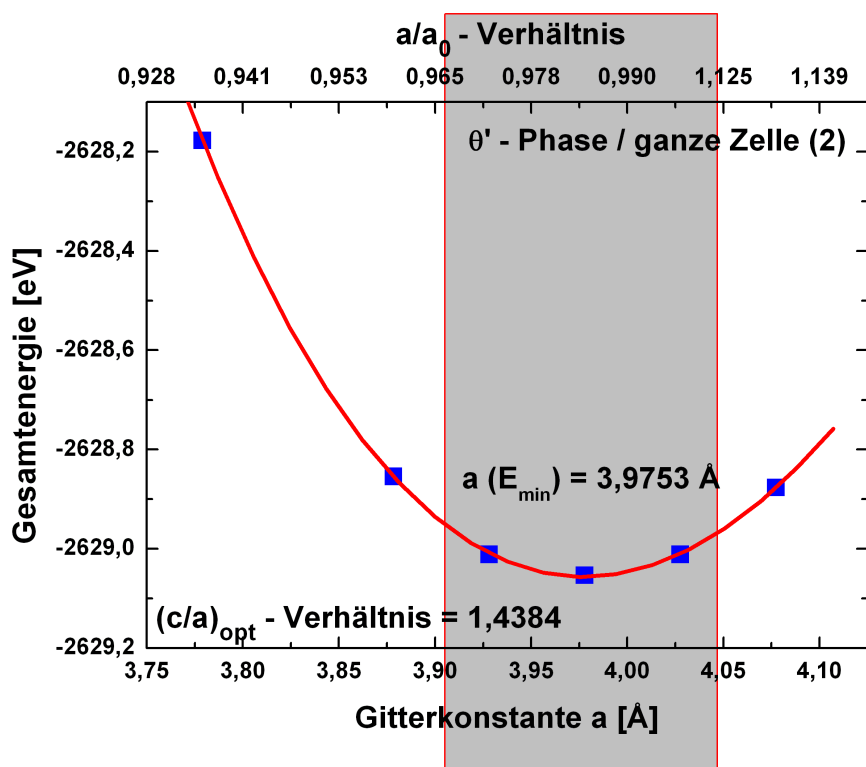
**Abbildung 5.30:** Optimierung der Gitterkonstanten, Variation der ganzen Zelle, erster Durchgang. Das Verhältnis zum experimentellen Wert ist auf der oberen Achse ablesbar. Der Bereich um das Minimum ist grau unterlegt. Für das Minimum ergab sich ein Wert von  $a(E_{\min}) = 3,97794 \text{ \AA}$ .

Bei der Variation der Gesamtzelle wurde für das Minimum der Gesamtenergie folgende Gitterkonstante ermittelt:  $a(E_{\min}) = 3,97794 \text{ \AA}$ . Im Vergleich zum experimentellen Wert zeigt sich eine Abweichung von -1,5%. In einem weiteren Variationsschritt wurde das  $c/a$ -Verhältnis optimiert. Dabei wird der bestimmte Wert für die Gitterkonstante a verwendet (Abb. 5.31).



**Abbildung 5.31:** Optimierung der Gitterkonstanten, Variation  $c/a$ -Verhältnis. Das Verhältnis zum experimentellen Wert ist auf der oberen Achse ablesbar. Der Bereich um das Minimum ist grau unterlegt. Für das Minimum ergab sich ein Wert von  $c/a(E_{\min}) = 1,4384$ .

Bei der Variation des  $c/a$ -Verhältnisses wurde für folgenden Wert ein Minimum der Gesamtenergie gefunden:  $c/a(E_{\min}) = 1,4384$ . Im Vergleich mit dem experimentellen Wert für das  $c/a$ -Verhältnis  $c/a = 1,4356$  ergibt sich einer Abweichung von 0,2%. Hier zeigt sich eine weit weniger große Abweichung vom Literaturwert als bei den Gitterkonstanten in  $x$ - und  $y$ -Richtung. Als nächster Optimierungsschritt wurde die Variation der gesamten Zelle wiederholt, allerdings jetzt mit den zuvor optimierten Werten für  $a$  und  $c$ .



**Abbildung 5.32:** Optimierung der Gitterkonstanten, Variation der ganzen Zelle, zweiter Durchgang. Das Verhältnis zum Literaturwert ist auf der oberen Achse ablesbar. Der Bereich um das Minimum ist grau unterlegt. Für das Minimum ergab sich ein Wert von  $a(E_{\min}) = 3,97794 \text{ \AA}$ .

Die gesamte Zelle wurde ein zweites Mal variiert und es wurde als Minimum für die Gesamtenergie für die Gitterkonstante  $a, b$  gefunden:  $a(E_{\min}) = 3,9753 \text{ \AA}$ . Beim ersten Durchgang der Variation der ganzen Zelle wurde für die Gitterkonstante  $a(E_{\min}) = 3,97794 \text{ \AA}$  ermittelt. Vom ersten zum zweiten Durchgang zeigt sich eine Differenz von  $2,64 \cdot 10^{-3}$ , ein Wert der zur Optimierung der Gitterkonstante akzeptabel ist. Da beim ersten Durchgang für das  $c/a$ -Verhältnis schon eine sehr geringe Variation von  $c$  zu erkennen war ist es hier nicht notwendig, weitere Variationsschritte durchzuführen. Die optimierten Gitterkonstanten sind also  $a = b = 3,9753 \text{ \AA}$  und  $c = 5,811 \text{ \AA}$ , mit Abweichungen von den experimentellen Werten von 1,6% für  $a$  bzw.  $b$  und 0,2% für  $c$ .

Die Ergebnisse aus der Optimierung der Gitterkonstanten zeigen nur sehr geringe Abweichungen von den experimentellen Werten, d.h. SIESTA hat diese sehr gut reproduzieren können, beschreibt also die Wechselwirkungen zwischen Aluminium und Kupfer recht gut.

Auch für die  $\theta'$ -Phase wurden die Leerstellenenthalpien für Aluminium und Kupfer berechnet um das Verhalten von SIESTA für komplexe Systeme zu testen.

#### 5.4.2.4 Leerstellenbildungsenthalpie

Zur Berechnung der Leerstellenbildungsenthalpie für die  $\theta'$ -Phase wurde eine Superzelle mit insg. 48 Atomen erzeugt (32 Aluminium- und 16 Kupferatome). Auch hier wurde, unter Berücksichtigung der Al- bzw. Cu-reichen Umgebung der jeweiligen Leerstellen, die Leerstellenbildungsenthalpie jeweils für eine Aluminium- und eine Kupferleerstelle mit Hilfe Formel (6.5) berechnet. In Tabelle 5.5 sind die entsprechenden Ergebnisse dargestellt.

$\theta'$	$\Delta H = 0$	Cu-reich ( $\Delta H = +2,8 \text{ eV}$ )	Al-reich ( $\Delta H = -2,8 \text{ eV}$ )
$E_F (V_{Al})$	1,18 eV	0,46 eV	1,91 eV
$E_F (V_{Cu})$	2,01 eV	3,48 eV	0,55 eV

**Tabelle 5.5:** Leerstellenbildungsenthalpien für eine einfache Aluminium- bzw. Kupferleerstelle in der  $\theta'$ -Phase. Die Enthalpien unterscheiden sich in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung der jeweiligen Leerstelle.

Ähnlich wie bei der  $\theta$ -Phase entsprechen die Ergebnisse der Berechnungen der Leerstellenbildungsenthalpien typischen Werten. Auch hier ist die Abhängigkeit von der jeweiligen chemischen Umgebung der Leerstellen sehr gut erkennbar.

Zusammenfassung ist festzuhalten, dass mit SIESTA die experimentell zugängigen Größen wie Gitterkonstante, Kompressionsmodul und Leerstellenbildungsenthalpie für die entsprechenden Systeme sehr gut reproduzieren konnte. Die in der Optimierungsphase gewonnen Simulationsparameter eignen sich sehr gut um damit nun realistisch Berechnungen der Guinier-Preston-Zonen durchzuführen zu können.

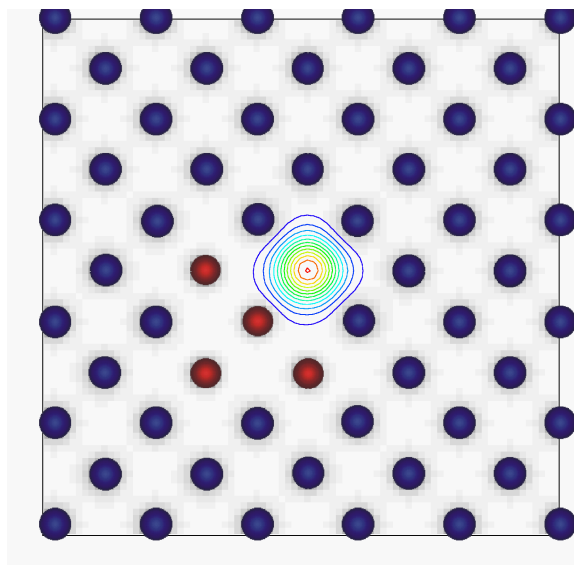
## 5.5 Guinier-Preston-Zonen

### 5.5.1 Mini-GP-Zone – POSNEW (Positronenannihilation)

Mit SIESTA wurden für eine mit einer Mini-GP-Zone (4 Cu-Atome) assoziierte Leerstelle die Atompositionen relaxiert. Mit Hilfe der mit SIESTA berechneten Koordinaten ist es möglich, mit dem Programmpaket POSNEW (eine Simulationssoftware Positronenannihilationsparameter) Positronenwellenfunktionen und die entsprechenden Positronenlebensdauern zu bestimmen.

Abbildung 5.32 zeigt die Darstellung einer Mini-GP-Zone (4 Cu-Atome) und einer assoziierten Leerstelle mit der Positronenwellenfunktionen eines dort eingefangenen Positrons. Sie zeigt den Schnitt durch eine  $\{100\}$ -Ebene der Aluminiummatrix. Für diese Darstellung wurden die mit Hilfe von SIESTA berechneten relaxierten Koordinaten verwendet.



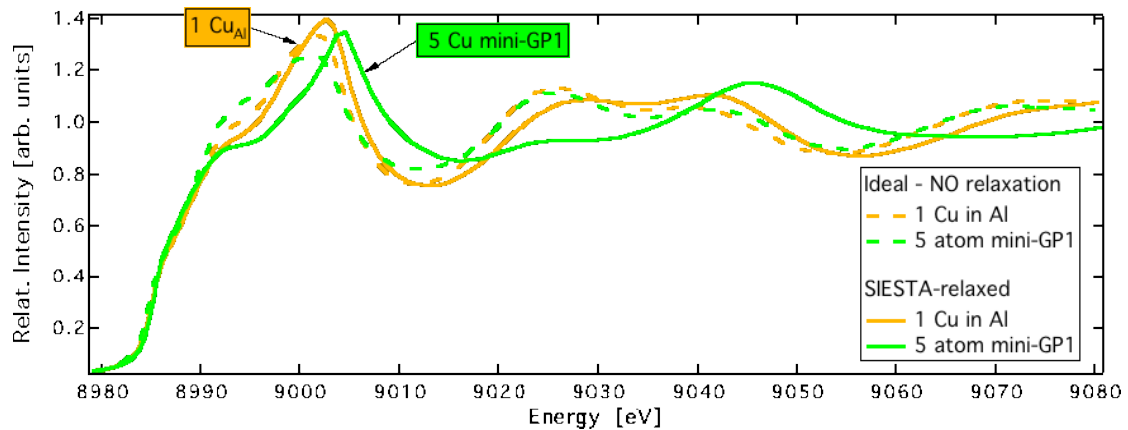


**Abbildung 5.33:** Relaxierte Atompositionen von SIESTA in einer  $\{100\}$ -Ebene. (Cu-Atome: rot, Al-Atome: blau) Man erkennt den Einfang des Positrons in die Leerstellen an den dargestellten Äquidichtelinien der Positronenwellenfunktion. (Bild erstellt von Björn Korff)

Für dieses Leerstellensystem wurden die Lebensdauern für ein eingefangenes Positron einmal ohne und einmal mit relaxierten Atomkoordinaten berechnet. Ohne Benutzung der relaxierten Koordinaten wurde eine Positronenlebensdauer von  $\tau_{\text{unrelaxiert}} = 235$  ps ermittelt und für die Positronenlebensdauer für das System mit relaxierten Atomkoordinaten ergab sich  $\tau_{\text{relaxiert}} = 217$  ps. Der experimentelle Wert für diese Größe beträgt  $\tau_{\text{exp}} \approx 215$  ps. Um realistische Ergebnisse innerhalb der Simulationsrechnung erzielen zu können, ist es also notwendig relaxierte Koordinaten als Grundlage zu nehmen.

### 5.5.2 Mini-GP-Zone – FEFF-8 (Röntgenabsorptionsspektroskopie)

Eine weitere Möglichkeit der Anwendung der relaxierten Koordinaten der GP-Zonen ist in der Berechnung von Röntgenabsorptionsspektren mit FEFF-8. Abbildung 5.33 zeigt ein berechnetes Spektrum für zwei verschiedene Systeme [Staab: private Mitteilung]:



**Abbildung 5.34:** Mit FEFF-8 berechnete Röntgenabsorptionsspektren für eine Mini-GP-Zone aus 5 Kupferatomen und für ein Kupferatom in der Aluminiummatrix. Die durchgezogenen Kurven zeigen die Spektren mit relaxierten Koordinaten, die gestrichelten die für nichtrelaxierte Koordinaten.

Abbildung 5.34 zeigt die Spektren für eine Mini-GP-Zone (5 Cu-Atome) und für ein Kupferatom in der Aluminiummatrix einmal für relaxierte (durchgezogene Kurven) und für ideale, also nichtrelaxierte (gestrichelte Kurve) Koordinaten. Es ist eindeutig ein erheblicher Unterschied zwischen den berechneten Kurven der entsprechenden Systeme zu erkennen. Auch hier zeigt sich, dass der Einsatz der durch SIESTA berechneten relaxierten Koordinaten unerlässlich ist.

## Kapitel 6

### Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der frühen Ausscheidungsphasen (Cluster und Guinier-Preston-Zonen) insb. die Frage des Einflusses der an die Kupferausscheidungen assoziierten Leerstellen.

Um realistische Ergebnisse mit SIESTA erzielen zu können war es zunächst notwendig, die Simulationsparameter zu optimieren. Dazu wurden im ersten Schritt Pseudopotentiale für die hier betrachteten Legierungselemente Aluminium und Kupfer generiert und es wurde getestet, ob sie den Anforderungen an ein funktionierendes Pseudopotential ( $V_{pseudo} = V_{AE}(r > r_c)$ ) genügen. Im zweiten Schritt wurden die entsprechenden Superzellen vorbereitet und mit ihnen die Auflösungen der realen und reziproken Gitter (mesh- und kgrid-cutoff) optimiert.

Mit den dem System angepassten Simulationsparametern wurden im Anschluss die Gitterkonstanten, Kompressionsmodule und die Leerstellenbildungsenthalpien von reinem Aluminium und Kupfer mit verschiedenen Basen bestimmt, wobei die Ergebnisse mit experimentellen und anderen numerischen Daten verglichen wurden. Mit diesem Test wurde überprüft, ob die generierten Pseudopotentiale in der Lage sind, die experimentell zugänglichen Größen realistisch zu reproduzieren. Es stellte sich heraus, dass die berechneten Werte nur geringe Unterschiede zu den experimentellen zeigen. Die Daten für die Gitterkonstanten und Kompressionsmodule bewegten sich sämtlichst im Bereich typischer Abweichungen im Rahmen der mit Hilfe von LDA berechneten Werte. Auch die Leerstellenbildungsenthalpien konnten in der DZP-Basis sehr genau bestimmt werden.

Des Weiteren wurde getestet, ob SIESTA mit den zuvor optimierten Parametern die Wechselwirkungen der beteiligten Legierungselemente Aluminium und Kupfer realistisch berechnen kann. Die Tests wurden an den intermetallischen  $Al_2Cu$ -Phasen  $\theta$  und  $\theta'$  durchgeführt, da für diese Ausscheidungen die Gitterstruktur experimentell sehr gut bekannt ist. Es wurden für beide Phasen entsprechende Superzellen konstruiert und die Gitterkonstanten und die Leerstellenbildungsenthalpien für jeweils eine Aluminium- und eine Kupferleerstelle berechnet. Diese Werte wurden wieder mit experimentellen verglichen, sofern diese vorlagen. Weiterhin wurden für beide Phasen die relaxierten Atomkoordinaten für das System einer Einfachleerstelle bestimmt. Die Gitterkonstanten konnten im Vergleich zum Experiment sehr genau rekonstruiert werden. Für die Leerstellenbildungsenthalpien lagen für beide Phasen leider keine experimentellen Daten vor, sodass typische Werte für diese Größe als Vergleichswerte herangezogen wurden. Für die Leerstellenbildungsenthalpien in einer aluminiumreichen Umgebung wurden Werte berechnet, die sich nicht nur im erwarteten Intervall bewegten, sondern auch die Größenordnungen der Enthalpien in Abhängigkeit vom Verhältnis zwischen Atomsorte und seiner chemischen Umgebung wiedergaben. D.h. mit SIESTA konnte reproduziert werden, dass die Leerstellenbildungsenthalpie für die Kupferleerstelle in einer Al-reichen Umgebung

sehr viel geringer ist als in einer kupferreichen Umgebung (derselbe Zusammenhang gilt umgekehrt natürlich auch für Aluminium.)

Zur Gesamtbewertung der durchgeführten Test war festzustellen, dass der SIESTA-Code mit Hilfe der generierten Pseudopotentiale die untersuchten Größen mit einer hinreichenden Genauigkeit bestimmen und auch die Wechselwirkungen zwischen den Legierungsatomen realistisch reproduzieren konnte. Es ließ sich daraus schließen, dass die für das System optimierten Simulationsparameter geeignet waren, die für die Fragestellung interessanten Strukturen, die frühen Cluster und Guinier-Preston-Zonen zu berechnen. Die die daraus resultierenden Ergebnisse sollten somit eine realistische Basis für etwaige Schlussfolgerungen darstellen.

Schließlich wurden mit den optimierten Simulationsparametern relaxierte Atomkoordinaten für eine Mini-Guinier-Preston-Zone (Scheibe von 4-5 Cu-Atomen auf einer {100}-Ebene von Al) berechnet. Die so ermittelten Atompositionen wurden im Anschluss zur Simulation von Positronenannihilationsparametern (POSNEW) und der numerischen Simulation von Röntgenabsorptionsspektren (FEFF-8) benutzt.

In Zukunft sind Berechnungen von weiteren und auch größeren Guinier-Preston-Zonen geplant. Hier sollen die Leerstellenenthalpien in unendlich ausgedehnten GP-Zonen für Cu-Atome in der GP-Zone selbst sowie direkt benachbarter Al-Atome bestimmt werden. Des Weiteren folgen in absehbarer Zeit weitere experimentelle Untersuchungen im Rahmen der Positronenannihilation (Bonn) und im Rahmen der Röntgenabsorptionsspektroskopie (BESSY - Berlin) an den Ausscheidungsphasen der Aluminium-Kupfer Legierung, die nach Abschluss mit den numerisch bestimmten Werten verglichen werden sollen. Das Ziel hierbei ist es, die atomare Struktur der Ausscheidungen in sehr frühen Phasen direkt nach dem Lösungsglühen und Abschrecken zu bestimmen. Dabei soll auch die Rolle der eingeschreckten Leerstellen geklärt werden.

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Diffusion im Festkörper .....	9
Abbildung 1.2: Schematische Darstellung einer Stufenversetzung in einem Kristall .....	10
Abbildung 1.3: Verschiedene Stadien des Orowan-Mechanismus .....	11
Abbildung 1.4: Strukturen von Phasengrenzflächen .....	11
Abbildung 1.5: Zwei mögliche Abläufe einer Entmischung .....	13
Abbildung 1.6: Schematische Darstellung des Lösungsglühens und Abschreckens .....	15
Abbildung 1.7: Alterungsprozess einer Al-Cu-Legierung .....	16
Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des SIESTA-Programmablaufs .....	25
Abbildung 2.2: Pseudopotential .....	26
Abbildung 3.1: Aufbau einer Superzelle .....	31
Abbildung 4.1: Potentialverlauf in der Nähe einer Leerstelle .....	33
Abbildung 4.2: Dreidimensionale Diffusion (Random-Walk) .....	34
Abbildung 4.3: Schematisches Röntgenabsorptionsspektrum .....	36
Abbildung 5.1: Optimierung des mesh-cutoffs für Aluminium .....	40
Abbildung 5.2: Optimierung des mesh-cutoffs für Aluminium (zoom) .....	41
Abbildung 5.3: Optimierung des mesh-cutoffs für Kupfer .....	42
Abbildung 5.4: Optimierung des mesh-cutoffs für Kupfer (zoom) .....	43
Abbildung 5.5: Optimierung des kgrid-cutoffs für Aluminium .....	44
Abbildung 5.6: Optimierung des kgrid-cutoffs für Aluminium (zoom) .....	45
Abbildung 5.7: Optimierung des kgrid-cutoffs für Kupfer .....	46
Abbildung 5.8: Optimierung des kgrid-cutoffs für Kupfer (zoom) .....	47
Abbildung 5.9: Rechenzeit mesh-cutoff .....	48
Abbildung 5.10: Rechenzeit kgrid-cutoff .....	49
Abbildung 5.11: Bestimmung der Gitterkonstante bei Aluminium (DZ) .....	51
Abbildung 5.12: Bestimmung der Gitterkonstante bei Aluminium (DZ) (zoom) .....	52
Abbildung 5.13: Bestimmung der Gitterkonstante bei Aluminium (DZP) .....	53
Abbildung 5.14: Bestimmung der Gitterkonstante bei Aluminium (DZP) (zoom) .....	54
Abbildung 5.15: Bestimmung der Gitterkonstante bei Kupfer (DZ) .....	55
Abbildung 5.16: Bestimmung der Gitterkonstante bei Kupfer (DZ) (zoom) .....	56
Abbildung 5.17: Bestimmung der Gitterkonstante bei Kupfer (DZP) .....	57
Abbildung 5.18: Bestimmung der Gitterkonstante bei Kupfer (DZP) (zoom) .....	58
Abbildung 5.19: Bestimmung des Kompressionsmoduls für Aluminium (DZ) .....	60
Abbildung 5.20: Bestimmung des Kompressionsmoduls für Aluminium (DZP) .....	61
Abbildung 5.21: Bestimmung des Kompressionsmoduls für Kupfer (DZ) .....	62
Abbildung 5.22: Bestimmung des Kompressionsmoduls für Kupfer (DZP) .....	63
Abbildung 5.23: Gitterstruktur des Prototyps $\text{Al}_2\text{Cu}$ .....	66
Abbildung 5.24: 3x3-Matrix zur Beschreibung der Gitterkonstanten .....	68
Abbildung 5.25: $\theta$ -Phase, Variation der gesamten Zelle .....	68
Abbildung 5.26: $\theta$ -Phase, Variation c/a, 1. Durchgang .....	69
Abbildung 5.27: $\theta$ -Phase, Variation a/c .....	70
Abbildung 5.28: $\theta$ -Phase, Variation c/a, 2. Durchgang .....	71
Abbildung 5.29: Gitterstruktur der $\theta'$ -Phase ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) .....	74
Abbildung 5.30: $\theta'$ -Phase, Variation der gesamten Zelle, 1. Durchgang .....	75
Abbildung 5.31: $\theta'$ -Phase, Variation c/a .....	76
Abbildung 5.32: $\theta'$ -Phase, Variation der gesamten Zelle, 2. Durchgang .....	77
Abbildung 5.32: Positronenwellenfunktion eines in einer an eine Mini-GP-Zone .....	79
Abbildung 5.34: Berechnete Röntgenabsorptionsspektren für eine Mini-GP-Zone .....	80



# Tabellenverzeichnis

Tabelle 5.1: Gewählte mesh- und kgrid-cutoff-Werte für Aluminium und Kupfer .....	47
Tabelle 5.2: Kompressionsmodule von Aluminium und Kupfer .....	63
Tabelle 5.3: Ergebnisse Leerstellenbildungsenthalpie für Al und Cu.....	65
Tabelle 5.4: Leerstellenbildungsenthalpien $\theta$ -Phase .....	73
Tabelle 5.5: Leerstellenbildungsenthalpien $\theta'$ -Phase .....	78





## Literaturverzeichnis

- [AsfM86] American Society for Metals, Binary Alloy Phase Diagrams Vol. 1. American. Society for Metals, Metals Park, Ohio 1986
- [Ash01] Ashcroft, Neil W., Festkörperphysik (2001)
- [Bra74] W. Brandt, Appl. Phys. 5 (1974)
- [Cap80] D.M. Ceperley and B.I. Alder, Phys. Rev. Lett. 45:566 (1980)
- [Cap02] K. Capelle, A bird's-eye view of density function theory (2002)
- [Eic98] G. Eichorn, M. Richter, K. Al-Shamery, H. Zacharias. Time-resolved. laser desorption of NO from NiO(100)/Ni(100). Chem. Phys. Lett. 289 (1989)
- [Got98] G. Gottstein, Physikalische Grundlagen der Materialkunde (1998)
- [Haa84] P. Haasen, Physikalische Metallkunde (1984)
- [Haa03] M. Haaks, Positronenspektroskopie an Ermüdungsrissen und Spanwurzeln. Dissertation, Rheinische-Wilhelms-Universität, Bonn, Germany (2003)
- [Ham79] D.R. Hamann, M. Schlüter und C. Chiang, Norm-conserving pseudopotentials, Phys. Rev. Lett. 43: 1494 (1979)
- [Heu92] T. Heumann, Diffusion in Metallen, Springer-Verlag, Berlin, 1992
- [Hoh64] P. Hohenberg und W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136: B864-B871 (1964)
- [Jon24] J.E. Jones, Proc. Roy. Soc. London Ser. A (106): 463 (1924)
- [Ker80] G.P. Kerker, Nonsingular atomic pseudopotentials for solid state applications, J. Phys. C 13:L189 (1980)
- [Kle82] L. Kleinman und D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett. 48, 1425 (1982)
- [Koh65] W. Kohn und L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140: A1133-A1138 (1965)
- [Kra99] R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner, Positron Annihilation in Semiconductors (1999)
- [Man06] Jason Mantei, www.wikipedia.de, 2006

- [MCP92] D.C. Allan T.A. Arias M.C. Payne et al, Iterative minimization techniques for “ab initio” total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients, Rev. Mod. Phys. Vol 64, Nr. 4: 1046-1096 (1992)
- [Mon76] H.J. Monkhorst und J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B 13: 5188 (1976)
- [Per91] J.P. Perdew, Generalized gradient approximation for exchange and correlation: a look backward and forward. Physica B172(1-2): 1-6 (1991)
- [Phi01] R. Phillips, Crystals, defects and microstructures, Cambridge Univ. Press (2001)
- [Pus94] M.J. Puska et al, Theory of positrons in solids and on solid surfaces, Rev B41(14):9980 (1989)
- [Roe05] M. Röbel, Ab-initio Untersuchungen an Aluminium, seinen Defekten und Aluminium-Legierungen, Dissertation, Rheinische-Wilhelms-Universität, Bonn, Germany (2005)
- [San89] O.F. Sankey und D.J. Niklewski, Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems, Phys. Rev. B40:3979 (1989)
- [Sch02] M. Schmid,  
[http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:NEXAFS\\_EXAFS\\_schematic.svg](http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:NEXAFS_EXAFS_schematic.svg)  
(2002)
- [Sch88] H.-E. Schaefer et al, Structure of nanometer-sized polycrystalline iron investigated by positron lifetime spectroscopy, Phys. Rev. B38(14):9545-9554 (1998)
- [Sol02] J.M. Soler et al, The SIESTA method for ab-initio order-N materials simulation, J. Phys. : Condens. Matter 14:2745-2779 (2002)
- [Sta05] T. Staab, Identifikation atomarer Fehlstellen in Halbleitern und Metallen, Habilitationsschrift, Rheinische-Wilhelms-Universität, Bonn, Germany (2005)
- [Sti85] F.H. Stillinger und T.A. Weber, Computer simulation of local order in condensed phases of silicon., Phys. Rev. B(31):5262 (1985)
- [Tro93] N. Troullier und J.L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, Phys. Rev B43: 1993 (1991)
- [Vos80] S.H. Vosko et al, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis, Can. J. Phys. 58(8):1200-1211 (1980)

- [Wes73] R.N. West, Positron studies of condensed matter, Adv. Phys. 22: 263 (1973)
- [Zam02] Ch. Zamponi, Dissertation, Rheinische-Wilhelms- Universität, Bonn, Germany (2005)



## Danksagung

Ich danke allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Helmholtz-Instituts für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn für die vielfältige Unterstützung.

Ich möchte Herrn Dr. Habil. Torsten Staab danken, der diese Arbeit ermöglicht hat und für sämtliche Fragen immer ein offenes Ohr hatte. Darüber hinaus möchte ich Herrn Prof. Maier danken, der sich immer mit Haut und Haaren für seine Studenten einsetzt und natürlich für seine Übernahme der Kokorrektur. Auch möchte ich Herrn Dr. Matz Haaks danken, für seine vielen kleinen feinen fachlichen aber auch persönlichen Ratschläge.

Und natürlich möchte ich sämtlichen aktuellen und verflissenen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Maier danken für die gute Laune, die immer auf dem Flur herrscht und im Besonderen Sarah Wrede und Benedikt Klobes für den undankbaren Job der Vertretungen für das Medizinerpraktikum.

Aber ganz besonders möchte ich meinen meine Zimmergenossen Volker Sluka, Björn Korff und Christine Negrini, dass sie meine Lautstärke wacker ertragen haben.

Außerdem der gesamten „Gruppe Vianden“ die mich immer so lieb mit Espresso versorgt haben, dabei Michael Steffens und Juliane Schmitz ebenso für die leidigen Praktikumsvertretungen und insb. Thomas Geruschke, der mich durchs Studium begleitet und auch durchs Vordiplom und Diplom gebracht hat.