

**Simulation von Parametern der
Positronenannihilation in
Aluminium-Legierungen**

von

Björn Korff

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

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

im September 2007

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

Referent: PD Dr. Torsten E.M. Staab
Koreferent: Prof. Dr. Karl Maier

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	7
2. Aluminium-Legierungen	9
3. Grundlagen	12
3.1. Experimentelle Untersuchung mit Positronen	12
3.1.1. Positronen im Festkörper	12
3.1.2. Messung der Lebensdauer	14
3.1.3. Messung des Dopplerspektrums	16
3.2. Numerische Simulation von Festkörpern	18
3.2.1. Approximationen	19
3.2.2. SIESTA	22
4. Methoden	23
4.1. Theoretische Grundlagen zur Simulation eines Positrons	23
4.2. Das Programmpaket DOPPLER	24
4.2.1. SCFA	25
4.2.2. RelOrbSc	29
4.2.3. PosSc	29
4.2.4. AtSup99	30
4.2.5. CEAC	35
4.3. Durchführung der Rechnungen	35
4.3.1. Wahl der Superzelle	35
4.3.2. Anzahl der Gitterpunkte	36
4.3.3. Wahl der Enhancement-Funktion	38
4.3.4. Erstellen der Inputfiles	39
5. Ergebnisse	43
5.1. Reine Elemente	45
5.2. Al-Cu-Systeme	47
5.3. Al-Cu-Mg-Systeme	54
5.4. Mg-Si-Systeme	58
6. Zusammenfassung	60

7. Danksagung	62
A. Atomare Einheiten	63
B. Liste der Symbole	66
Literaturverzeichnis	68

1. Einleitung

Aluminium-Legierungen sind ein weit verbreiteter Werkstoff. Schon 1906 wurde entdeckt, dass ein geringer Anteil Kupfer (Cu) im Aluminium (Al) dessen Festigkeit deutlich erhöhen kann. Um diesen Effekt zu erzielen, wird die Legierung wenig unterhalb des Schmelzpunktes gegläht und dann abgeschreckt. Die Härtung des Materials tritt erst ein, nachdem die Legierung einige Tage bei Raumtemperatur gelagert wurde.

Diese bemerkenswerte Eigenschaft von Al-Cu-Legierungen ist inzwischen gut untersucht und auf die Bildung von metastabilen Ausscheidungen zurückzuführen. Durch das Glühen wird zunächst das gesamte Kupfer im Aluminium gelöst. Beim Abschrecken fangen die Cu-Atome Leerstellen ein, die ihnen die Diffusion bei Raumtemperatur ermöglichen. So wachsen langsam auf den $\{100\}$ -Ebenen des Al-Gitters Cu-Scheibchen aus einer Atomlage. Diese Scheiben werden nach ihren Entdeckern Guinier-Preston-Zonen (GP-Zonen) genannt, die sie mit Hilfe von Röntgenbeugung nachwiesen. Die GP-Zonen zeigen sich dabei durch Streifen im Beugungsbild, da die Cu-Scheiben das Gitter verzerren und so die Bragg-Bedingung stören.

Aufgrund ihrer geringen Dicke sind die GP-Zonen nur schwer zu untersuchen. Ab einem gewissen Durchmesser können jedoch sie mit einem Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM) abgebildet werden. Eine Untersuchung ihrer Frühstadien, die aus wenigen Atomen bestehen, ist mit dieser Methode aber nicht möglich. Hier bietet sich eine Untersuchung mit Positronen an, da sich so die Leerstellen und die Cu-Atome in der Nähe der Leerstellen gut nachweisen lassen.

Moderne technische Al-Legierungen enthalten neben Kupfer noch weitere Legierungselemente wie Magnesium (Mg), Silizium (Si) und Mangan (Mn). Auch bei ihnen ist die Aushärtung auf die Bildung metastabiler Ausscheidungen zurückzuführen. Deren Entstehungsprozesse sind komplexer und noch nicht so gut untersucht wie im System Al-Cu. So erhalten Al-Mg-Si-Legierungen ihre endgültige Härte erst nach einer Auslagerung von etwa vier Stunden bei 180°C . Die erreichte Festigkeit hängt jedoch davon ab, wie lange die Legierung zwischen Abschrecken und Erwärmen bei Raumtemperatur gelagert wurde. Dies zeigt die Bedeutung der, sich bereits vor der Wärmebehandlung bildenden, Frühstadien von Ausscheidungen.

Die Untersuchungen der Frühstadien mit Positronen kann zum besseren Verständnis dieser Prozesse beitragen. Zur Interpretation der Messungen sind stets Simulationsrechnungen nötig, die für erwartete Konfigurationen von Legierungsatomen und Leerstellen die Parameter der Positronenannihilation liefern.

Bei dieser Problemstellung sind die quantenmechanischen Gleichungen nicht direkt lösbar. Daher bedarf es einer Reihe von Näherungen und Vereinfachungen, damit eine Simulationsrechnung in endlicher Zeit ein Ergebnis liefert. Dadurch ergeben sich jedoch systematische Fehler. Um die Zuverlässigkeit der Simulationsergebnisse zu prüfen,

müssen die Verfahren zunächst an bekannten Systemen getestet werden.

Die Simulationsrechnungen in dieser Arbeit wurden mit dem, an der Technischen Universität Helsinki entwickelten, Programmpaket DOPPLER durchgeführt. Neben Werten für die Lebensdauer der Positronen und dem Dopplerspektrum ihrer Annihilationsstrahlung liefert das Programm auch die Verteilung der Positronendichte im Gitter. Damit lässt sich über die Rechnung das Verhalten des Positrons im Festkörper erklären.

Die Simulationsrechnungen ermöglichen schließlich die Bestimmung der Positronenparameter zu Frühstadien von Ausscheidungen in zwei verschiedenen technischen Aluminium-Legierungen. Dazu werden verschiedene Modellsysteme für die Frühstadien konstruiert. Für diese werden anschließend Positronenlebensdauern und Dopplerspektren simuliert. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den experimentell bestimmten Werten der technischen Legierungen gibt Aufschluss über die Konfiguration der Ausscheidungen.

Auf die Eigenschaften der Aluminium-Legierungen wird in Kapitel 2 näher eingegangen. Die Grundlagen zu Untersuchungen mit Positronenannihilation und zur numerischen Simulation sind im Kapitel 3 zusammengefasst.

Der Aufbau und die Funktionsweise des Programmpakets DOPPLER wird im Kapitel 4 Methoden näher beschrieben. Die einstellbaren Parameter des Programms wurden mit einer Reihe von Test-Rechnungen für die, in dieser Arbeit verwendeten, Systeme angepasst.

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Kapitel 5 zusammengestellt und werden mit experimentell ermittelten Daten verglichen.

2. Aluminium-Legierungen

Mit Legierungen lassen sich in vielen Fällen günstigere Eigenschaften erzielen, als mit reinen Metallen. Für Werkstoffe ist dabei die Härte entscheidend. Diese gibt an, wie stark sich der Stoff einer plastischen Verformung widersetzt.

Bei einer solchen Verformung von Metallen werden Versetzungen im Gitter erzeugt und durch den Kristall bewegt. So kann eine Umordnung der Atome mit relativ geringem Energieaufwand stattfinden, da nur wenige Bindungen gleichzeitig gebrochen werden müssen. Die Härtung eines Metalls erfolgt, indem die Versetzungen im Kristall an der Bewegung gehindert werden. Die wichtigsten Verfahren dazu sind Mischkristallhärtung, Kaltverfestigung und Ausscheidungshärtung. Bei der Mischkristallhärtung werden Fremdatome im Metall gelöst, die das Kristallgitter verzerren und damit Versetzungen festhalten. Hingegen wird bei der Kaltverfestigung durch Umformen im kalten Zustand die Versetzungsdichte stark erhöht, so dass die Versetzungen sich gegenseitig an der Bewegung hindern.

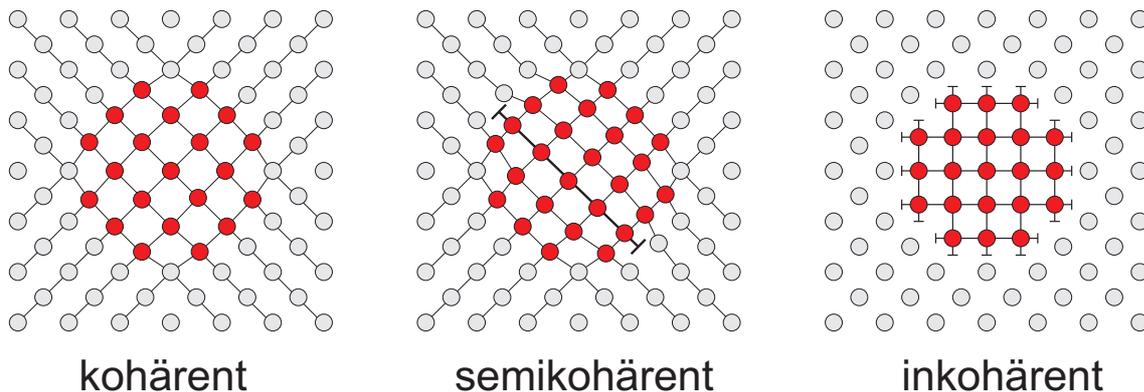


Abbildung 2.1.: Beispiele für kohärente, semikohärente und inkohärente Ausscheidung von Legierungsatomen (rot).

Für Aluminium-Legierungen ist die Ausscheidungshärtung wichtig. Dabei werden zunächst im Aluminium bei hohen Temperaturen Legierungsatome gelöst. Nach Abschrecken erhält man eine übersättigte Lösung in der sich Ausscheidungen bilden. Deren Größe entscheidet über die Festigkeit der Legierung. Kleine Ausscheidungen werden von wandernden Versetzungen leicht geschnitten, wohingegen große unter der Bildung von Versetzungsringen umgangen werden können (Orowan-Mechanismus). Dazwischen gibt es eine Größe, bei der die Ausscheidungen optimal zur Festigkeit beitragen. Auch die Art, in der sich die Ausscheidung in das Gitter einfügt, hat Einfluss darauf, wie gut sie Versetzungen aufzuhalten vermag. Ist sie kohärent (siehe Abb. 2.1) und verzerrt das

Gitter, bindet sie die Versetzungen stärker als eine inkohärente Ausscheidung.

Bei den technischen Al-Legierungen, die die Grundlage dieser Arbeit bilden, handelt es sich um AA 2024 mit den Hauptlegierungselementen Cu und Mg, sowie AA 6013 mit Mg und Si. Zur systematischen Untersuchung wurden Reinstlegierungen in den ternären Systemen Al-Cu-Mg und Al-Mg-Si hergestellt. Als Modellsystem dient eine reine Al-Cu Legierung, da für sie der Vorgang der Aushärtung bis auf die Frühstadien schon gut untersucht ist. Im Folgenden werde ich die allgemeinen Ausscheidungsvorgänge am Beispiel Al-Cu diskutieren.

Die Gleichgewichtsphase für Kupfer in Aluminium ist die Θ -Phase (Al_2Cu). Beim Glühen der Legierung gehen alle Cu-Atome in Lösung. Wird diese abgeschreckt, bleibt keine Zeit zur Bildung der Gleichgewichtsphase, so dass eine beliebige Anordnung von Cu-Atomen und Leerstellen in der Al-Matrix verbleibt. Bei Raumtemperatur können sich die Cu-Atome im Aluminium nicht mehr bewegen. Die Leerstellen hingegen sind in Al bei Raumtemperatur beweglich [Zam02] und streben danach den Kristall zu verlassen, um die Gleichgewichtskonzentration wieder herzustellen. Allgemein wird angenommen, dass die gelösten Kupferatome die Leerstellen binden und sie somit im Kristall halten. Diese gebundenen Leerstellen ermöglichen den Cu-Atomen nun eine Bewegung durch das Gitter, so dass Ausscheidungen entstehen können. Wegen der begrenzten Mobilität können sich bei Raumtemperatur allerdings nur metastabile Ausscheidungen und nicht die Gleichgewichtsphase bilden.

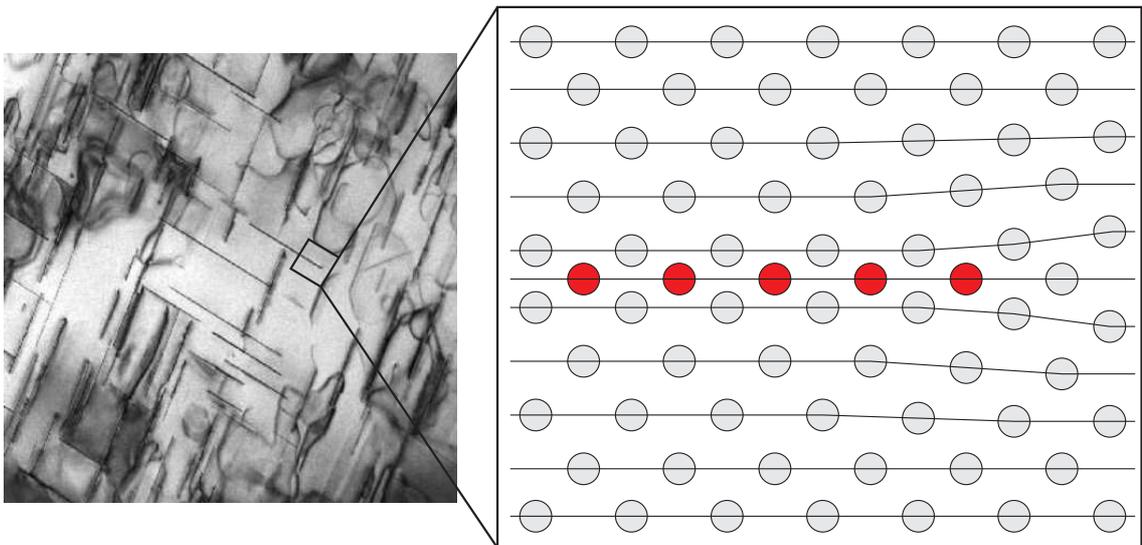


Abbildung 2.2.: Links eine TEM-Aufnahme (Transmissions Elektronen Mikroskop) von GP-Zonen, rechts Gitterstruktur im Schnitt durch eine GP-Zone. Die Al-Atome (grau) relaxieren auf die Ebene von Cu-Atomen (rot) zu.

Da Kupfer eine deutlich geringere Gitterkonstante als Aluminium besitzt, wären schon kleine sphärische Cu-Ausscheidungen im Al inkohärent. Dies würde zu einer großen Grenzflächenenergie führen, die für kleine Ausscheidungen sehr ungünstig ist. Deshalb

wachsen auf den $\{100\}$ -Ebene (den elastisch weichen Richtungen) des Al-Gitters Scheiben aus einer Atomlage Kupfer (Monolage). Auf diese Weise bleibt die Ausscheidung kohärent. Erreichen sie die Größe von einigen Nanometern können sie durch ein TEM abgebildet werden [Kon01] [Rio77] (siehe Abb. 2.2). Da die Cu-Scheiben in einer Raumrichtung keine Translationssymmetrie besitzen, werden sie nicht als Phase bezeichnet, sondern als Guinier-Preston-Zone (GP- oder GP1-Zone). Bei höheren Temperaturen bilden sich als nächste Stufe Stapel von Cu-Scheiben, die von drei Atomlagen Aluminium getrennt sind. Diese Stapel werden als GP2-Zone, oder auch als Θ' -Phase (wegen der vollständigen Translations-Symmetrie) bezeichnet. Sie ist ebenfalls kohärent im Al-Gitter, wohingegen die Θ' -Phase, die sich als nächste Stufe bei höheren Temperaturen bildet, nur noch semikohärent ist. Die Gleichgewichtsphase Θ liegt schließlich völlig inkohärent im Gitter und trägt so nur wenig zur Festigkeit der Legierung bei. Bei einer normalen Auslagerung einer Al-Cu-Legierung bei Raumtemperatur bilden sich nur GP1-Zonen. In diesem Zustand hat das Material seine optimale Festigkeit, die es durch starkes Erwärmen (z.B. beim Schweißen) wieder verliert [Haa74].

In einer Al-Cu-Mg-Legierung mit etwa gleichen Anteilen an Cu- und Mg-Atomen ist die S -Phase aus Al_2CuMg die Gleichgewichtsphase. Der Prozess der Ausscheidung verläuft ähnlich wie bei einer reinen Al-Cu-Legierung. Die erste Stufe der Ausscheidung wird als Guinier-Preston-Bagaryatsky-Zone (GPB- oder GPB1-Zone) bezeichnet [Sil60]. Über ihre Struktur ist wenig bekannt. Die nächste Stufe ist die S'' -Phase (auch GPB2-Zone), die kohärent in der Al-Matrix liegt. Die Struktur dieser Phase ist noch nicht eindeutig geklärt, doch gibt es verschiedene Modelle für sie. Eine früher vermutete S' -Phase ist nach aktuellen Untersuchungen mit der Gleichgewichtsphase S identisch, so dass sich die Ausscheidungssequenz $\text{GPB} \rightarrow S'' \rightarrow S$ ergibt [Wan05].

Die Gleichgewichtsphase in den Al-Mg-Si-Legierung ist die β -Phase Mg_2Si . Die Ausscheidungssequenz beginnt hier mit Ansammlungen von Mg- und Si-Atomen, die als „co-cluster“ bezeichnet werden. Diese lassen sich in APFIM-Untersuchungen (Atom Probe Field Ion Microscope) nachweisen [Pol01]. Ob sie jedoch eine geordnete Struktur haben, vergleichbar zu den GP-Zonen, wie sie in den kupferhaltigen Legierungen vorkommen, ist bislang nicht geklärt. Bei Temperaturen von etwa 180 °C bildet sich die β' -Phase. Bei höheren Temperaturen erfolgt dann der Übergang in die Gleichgewichtsphase.

Wie man am Beispiel der reinen Al-Cu-Legierung sehen kann, spielen die von den Legierungsatomen eingefangenen Leerstellen bei der Bildung von Ausscheidungen eine wichtige Rolle. Für die technischen Legierungen ist bislang noch nicht geklärt, welches Element am effizientesten Leerstellen einfängt. Diese Eigenschaft beeinflusst auch die Beweglichkeit der jeweiligen Legierungsatome. Damit entscheidet sie, wie schnell diese ausgeschieden werden und welche Zusammensetzung die Frühstadien der Ausscheidungen haben. Da sich mit Positronen gezielt die Leerstellen und ihre unmittelbare Umgebung untersuchen lassen, können an dieser Stelle neue Informationen zum Verständnis der Al-Legierungen gewonnen werden [Dup98, Som00].

3. Grundlagen

3.1. Experimentelle Untersuchung mit Positronen

3.1.1. Positronen im Festkörper

Das Positron ist das Antiteilchen des Elektrons. Es trägt die Ladung $+e$, hat die gleiche Masse wie das Elektron und ist stabil, d.h. dass es im Vakuum nicht zerfällt. Trifft ein Positron jedoch auf ein Elektron, so können Teilchen und Antiteilchen in zwei Photonen zerstrahlen. Die Energie der Photonen ist im Ruhesystem des e^+e^- -Paares gleich der Masse von e^+ und e^- also 511 keV. Damit liegen die Photonen im Bereich von Gamma-Strahlung. Positronen lassen sich relativ einfach aus radioaktiven Isotopen erhalten (β^+ -Zerfall) oder auch an Beschleunigern erzeugen.

Beschießt man einen Festkörper, z.B. ein Metall, mit Positronen, so gibt es für das Positron die Möglichkeit mit einem der dort reichlich vorhandenen Elektronen zu zerstrahlen. Die Lebensdauer von Positronen in Festkörpern liegt in der Größenordnung von 10^{-10} s (100 ps). Innerhalb weniger Pikosekunden (10^{-12} s) verliert es jedoch bereits den größten Teil seiner Energie, so dass es sich im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet. Dieser Vorgang wird Thermalisieren genannt. Im thermalisierten Zustand durchwandert das Positron den Festkörper im Mittel noch in einem Bereich von ca. 10^5 Gitterplätzen, bevor es zerstrahlt. Auf diesem Weg besteht die Möglichkeit, dass das Positron von einer Unregelmäßigkeit im Gitter eingefangen wird, die auf Positronen anziehend wirkt.

Zu diesen Positronenfallen zählen unter anderem Leerstellen im Gitter. An diesen Stellen fehlt ein positiver Atomrumpf und die Orbitale der Valenzelektronen der umliegenden Atome ragen in diese Leerstelle hin, so dass lokal eine negative Ladung vorliegt (siehe Abb. 3.1). Versetzungen oder Korngrenzen sind ebenfalls mögliche Positronenfallen. Da ihr Volumen jedoch deutlich geringer ist, wird das Positron hier schwächer gebunden und kann durch thermische Anregung wieder entweichen. In Isolatoren und Halbleitern können auch negativ geladene Ionen eine Falle darstellen.

Wird ein Positron eingefangen, so können sich je nach Art der Falle die Parameter der Zerstrahlung verändern. Meist steigt die Lebensdauer gegenüber delokalisierten Positronen merklich an, da die Elektronendichte in den Fallen geringer ist, als die im Zwischengitter. Auch die aus den Impulsen der Elektronen resultierende Dopplerverbreiterung der 511-keV-Annihilationsstrahlung verringert sich, da die äußeren Elektronen eines Atoms im Mittel einen geringeren Impuls haben als die inneren Elektronen, mit denen das Positron in Leerstellen kaum noch in Kontakt kommt. Die höheren Impulse der kernnahen Elektronen ergeben sich anschaulich mit der Unschärferelation aus ihrer stärkeren Lokalisierung [Dup04][Dlu86].

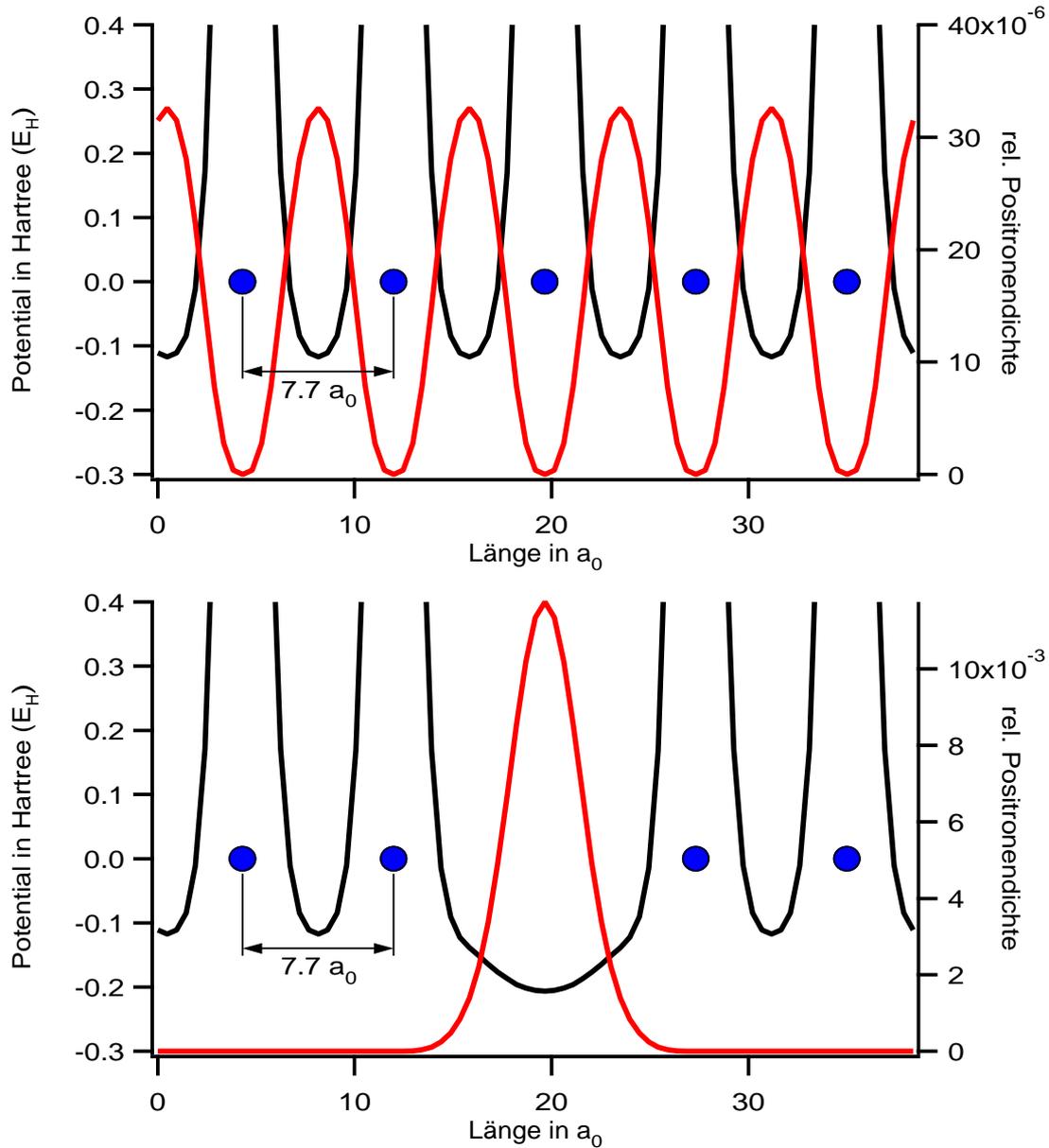


Abbildung 3.1.: Potential für das Positron (schwarze Linie) in Hartree [E_H] und relative Positronendichte (rote Linie) entlang der $\langle 100 \rangle$ -Achse eines Aluminiumgitters, oben im idealen Gitter und unten mit Leerstelle. Die blauen Punkte zeigen die Lage der Aluminiumatome an. Der Abstand zwischen den Atomen beträgt ca. $7,7 a_0$ (Bohrsche Radien). Zu beachten sind die um Größenordnungen unterschiedlichen Positronendichten.

Zur genaueren Untersuchung des thermalisierten Positrons im Festkörper bietet sich eine quantenmechanische Betrachtung an. Dabei tritt an die Stelle eines lokalisierten

Positrons, das sich auf einem Zufallsweg durch den Kristall bewegt, eine delokalisierte Wellenfunktion. Dem Positroneneinfang in einer Falle entspricht ein Übergang in einen in der Falle lokalisierten Zustand. Die Lebensdauer λ ist umgekehrt proportional zum Integral über das Produkt aus e^- - und e^+ -Dichte

$$\lambda^{-1} \sim \int |\psi^+|^2 \cdot \sum_i |\psi_i^-|^2 \cdot dr .$$

Für die Impulsverteilung $\rho_i(p)$ ist das Betragsquadrat des Überlapps beider Wellenfunktionen im Impulsraum (Fouriertransformation aus dem Ortsraum) entscheidend:

$$\rho_i(p) \sim \left| \int \exp(-\hat{i}pr) \cdot \psi^+ \cdot \psi_i^- \cdot dr \right|^2 .$$

Wie aus den Gleichungen zu erkennen ist, lassen sich weder aus der Lebensdauer noch aus dem Dopplerspektrum die Wellenfunktionen rekonstruieren. Es ist jedoch möglich, eine Hypothese für einen Gitterdefekt aufzustellen. In einer numerischen Simulation können für diese dann Wellenfunktionen und Parameter berechnet werden. Durch einen Vergleich mit dem Experiment kann die Hypothese dann überprüft werden. Die vorliegende Arbeit befasst sich im Folgenden näher mit dem Schritt der Berechnung messbarer Parameter mit Hilfe numerischer Simulationen.

3.1.2. Messung der Lebensdauer

Zur Messung der Lebensdauer von Positronen benötigt man ein Start- und ein Stoppsignal, die die Aufenthaltszeit des Positrons im Festkörper begrenzen. Als Stoppsignal kann stets ein 511-keV- γ -Quant aus der Annihilationsstrahlung verwendet werden. Um ein Startsignal zu bekommen, kann man ein radioaktives Isotop als Positronenquelle benutzen, das neben einem Positron ohne größeren Zeitverzug auch einen Gamma-Quant charakteristischer Energie aussendet. Alternativ kann das Positron auch vor Eintritt in den zu untersuchenden Festkörper zunächst einen dünnen Szintillationsdetektor durchlaufen, wo es durch Bremsstrahlung ein Signal auslöst. Die zwischen diesen beiden Signalen verstreichende Zeit wird mit einem „Zeit zu Amplitude-Konverter“ gemessen und die Ergebnisse in einem „Viel-Kanal-Analysator“ gespeichert. Auf diese Weise entsteht das „Lebensdauerspektrum“, das die Zahl der Annihilationsereignisse in Abhängigkeit von der Lebenszeit des Positrons angibt. Die Anforderungen an die Messelektronik zur Zeitmessung sind dabei hoch, da eine Auflösung im Bereich von Pikosekunden erreicht werden muss.

Die Zahl der Positronen Z die sich zu einem Zeitpunkt t im Festkörper befinden, folgt einem exponentiellen Zerfalls-Gesetz

$$Z(t) = Z_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right)$$

mit $Z_0 = Z(t = 0)$ und der Lebensdauer λ . Für die Zahl der Annihilationsereignisse $A(t)$ ergibt sich damit:

$$A(t) = \frac{Z_0}{\lambda} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) .$$

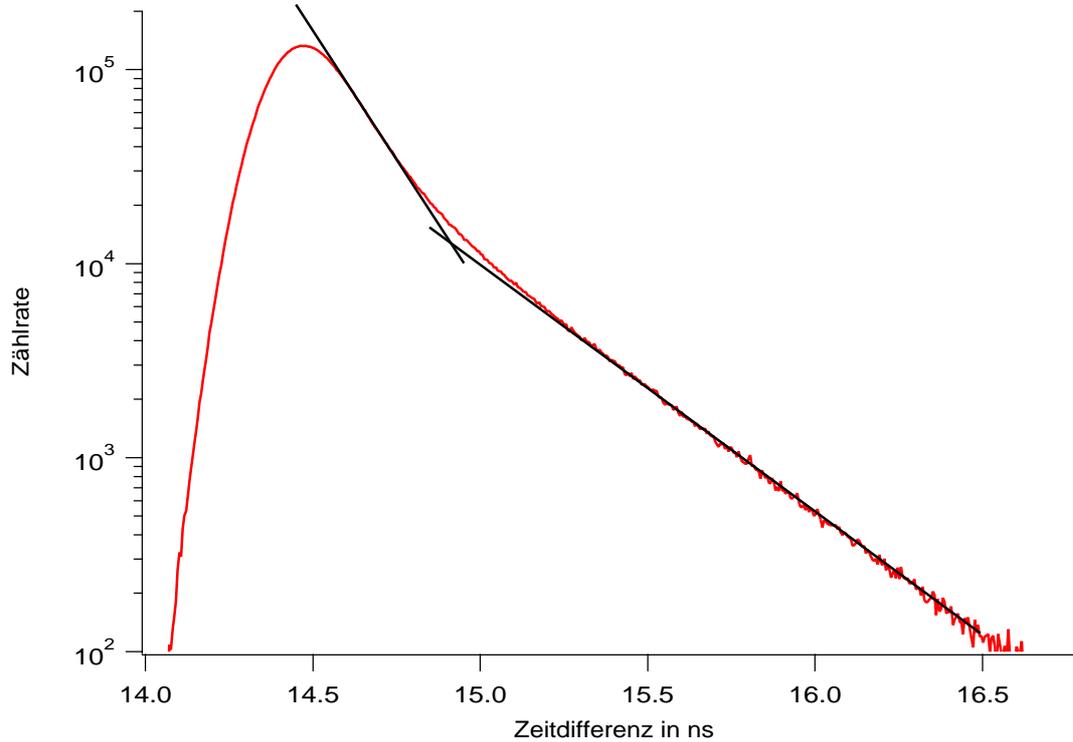


Abbildung 3.2.: Simuliertes zweikomponentiges Lebensdauerspektrum für eine endliche Detektorauflösung. Es zeigt die Zählrate der Annihilationsereignisse in Abhängigkeit von der Zeitdifferenz zwischen Start- und Stoppsignal. Aus den Steigungen der beiden Geraden, die an den Kurvenverlauf angepasst wurden, lassen sich zwei Lebensdauern ermitteln.

Nun kann ein Positron unterschiedliche Lebensdauern haben, je nachdem ob es sich im Zwischengitter befindet oder in einem der verschiedenen Gitterdefekte eingefangen wurde. Gibt es N Zustände für Positronen mit unterschiedlicher Lebensdauer und teilen sich die Z_0 Positronen so auf, dass im i -ten Zustand Z_i Positronen vorliegen, so folgt damit für die Zahl der Annihilationsereignisse:

$$A(t) = \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{\lambda_i} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda_i}\right).$$

In einem perfekten Kristall gibt es für Positronen nur den Zustand im Zwischengitter und damit nur eine Lebensdauer. In realen Kristallen hat man dagegen meistens eine Kombination aus einer Lebensdauer für das Zwischengitter und einer oder mehreren Lebensdauern für Defekte. Durch den Positroneneinfang in Defekten sinkt die für das Zwischengitter gemessene Lebensdauer, da zu den Zerstrahlungsereignissen noch die Übergänge in andere Zustände hinzukommen. Bei sehr hohen Defektdichten kann es dazu kommen, dass alle Positronen eingefangen werden und der Anteil für das Zwischengitter verschwindet.

Unterscheiden sich die Lebensdauern deutlich genug voneinander und umfasst die Messung genügend Ereignisse, so kann man das Lebensdauerspektrum in seine Einzelkomponenten zerlegen und die Lebensdauern λ_i bestimmen. Die Lebensdauern erlauben eine Zuordnung zu einem Defekttyp und die Zahl der Positronen Z_i gibt Informationen über die Häufigkeit des Defektes. Um die Defektdichten berechnen zu können, benötigt man die Einfangraten für den Defekttyp. Gibt es mehrere Defekttypen und ist neben einem reinen Positroneneinfang aus dem Zwischengitter (Trapping) auch ein Entkommen des Positrons aus dem Defekt (Detrapping) oder ein Übergang in andere Defekte möglich, so ist ein komplexes „Trapping-Modell“ notwendig, um die effektiven Einfangraten zu bestimmen.

Lassen sich die Einzelkomponenten im Lebensdauerspektrum nicht trennen, so wird bei der Auswertung nur eine mittlere Lebensdauer bestimmt. Diese ist ein nach den relativen Intensitäten gewichteter Mittelwert aus den in Wirklichkeit zugrunde liegenden Einzellebensdauern.

3.1.3. Messung des Dopplerspektrums

Bewegt sich der Schwerpunkt des annihilierenden Elektron-Positron-Systems relativ zum Laborsystem, so erfahren die beiden Gamma-Quanten der Annihilationsstrahlung eine Dopplerverschiebung (siehe Abb.3.3). Damit sind die Energien der Quanten nicht mehr $E_1 = E_2 = m_e c^2$ sondern $E_1 = m_e c^2 + \delta E$ und $E_2 = m_e c^2 - \delta E$. Für die Dopplerverschiebung δE gilt

$$\delta E = m_e c^2 \cdot \left(\frac{1 + \beta}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right) \approx m_e c^2 \cdot \beta$$

mit der Relativgeschwindigkeit $\beta = \frac{v}{c}$ der Bezugssysteme. Die Näherung gilt für $\beta \ll 1$.

Der Impuls des Schwerpunkts ergibt sich als Summe aus Positronen- und Elektronenimpuls. Da das Positron das einzige Teilchen seiner Art im Festkörper ist, kann es deutlich niedrigere Impuls-Zustände besetzen als die Elektronen, die die gesamte Fermi-Kugel füllen. Deshalb wird der Impuls des Schwerpunkts vom Elektronenimpuls dominiert. Für den Elektronenimpuls p_e und die Schwerpunktmasse $2m_e$ ergibt sich:

$$\beta = \frac{p_e}{\sqrt{(2m_e c)^2 + p_e^2}} \approx \frac{p_e}{2m_e c} \quad \text{für } p_e \ll 2m_e c .$$

Damit ist die Dopplerverschiebung ein Maß für den Impuls des Elektrons, mit dem das Positron annihiliert:

$$\delta E = p_e \cdot \frac{c}{2} - m_e c^2 \left[1 - \sqrt{1 + \left(\frac{p_e}{2m_e c} \right)^2} \right] \approx p_e \cdot \frac{c}{2} .$$

Das Dopplerspektrum ist damit proportional zur Impulsverteilung der Elektronen. Die hohen Elektronenimpulse stammen größtenteils von den kernnahen Elektronen, die niedrigen von den Valenzelektronen. Werden Positronen in Leerstellen eingefangen gewinnen

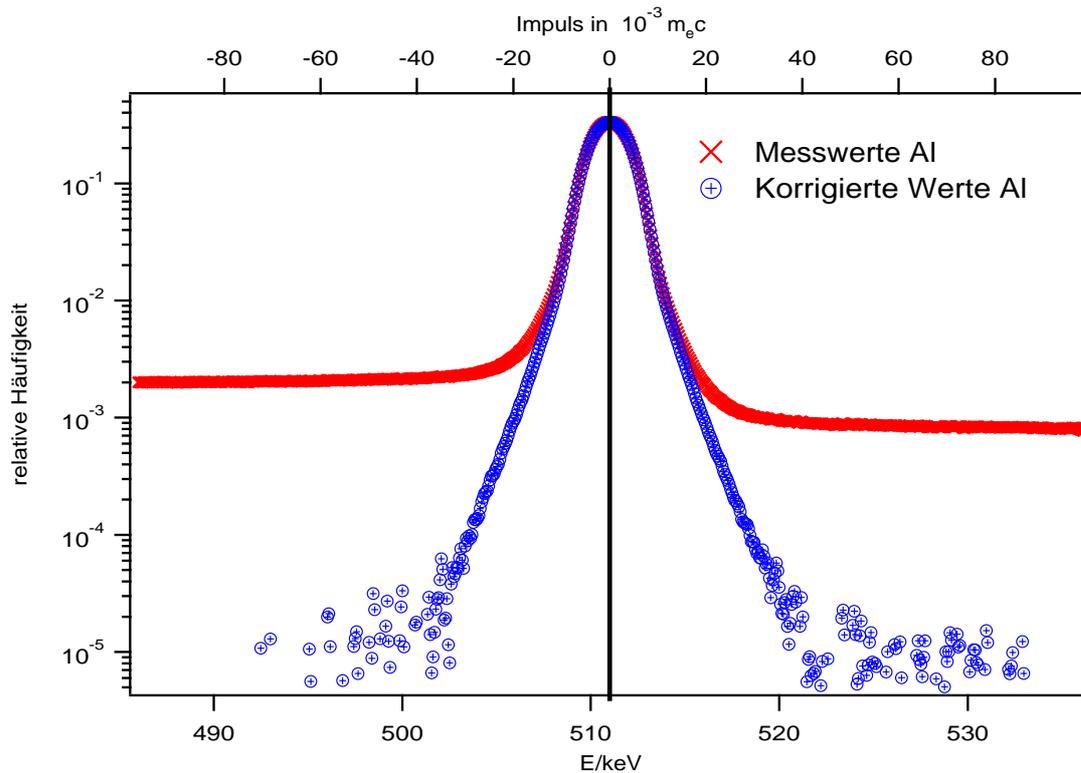


Abbildung 3.3.: Gemessenes Dopplerspektrum - die 511-keV-Annihilationslinie von reinem Al vor (rot) und nach (blau) Abzug der Untergrundereignisse [Haa06].

sie mehr Abstand von den Atomkernen und annihilieren verstärkt mit den Valenzelektronen. Dadurch verändert sich die Form des Dopplerspektrums.

Um diese Veränderung zu quantifizieren, verwendet man die Form-Parameter S für „Shape“ und W für „Wing“ (siehe Abb. 3.4). Sie sind als Integral über bestimmte Impulsbereiche im normierten Dopplerspektrum definiert: der S -Parameter im Bereich von $0 - 3 m_e c$ und der W -Parameter im Bereich $15 - 20 m_e c$.

Ein erhöhter S -Parameter zeigt somit freies Volumen (Einzel- und Mehrfachleerstellen, Grenzflächen usw.) an. Mit steigendem S -Parameter sinkt auch der W -Parameter und umgekehrt. Dabei ist das Verhältnis, in dem sich beide Parameter verändern, vom Defektyp abhängig.

Bei Untersuchungen im Bereich hoher Impulse (High Momentum Analysis, HMA) zwischen 10 und $35 m_e c$ lassen sich Unterschiede je nach chemischer Umgebung des Positrons erkennen (siehe Abb. 3.4). In diesem Bereich haben z.B. die Elektronen der $3d$ -Orbitale einen großen Beitrag. Leichte Elemente wie Aluminium, bei denen die $3d$ -Orbitale nicht besetzt sind, weisen in diesem Impulsbereich deutlich weniger Ereignisse auf als schwerere Elemente ($Z > 20$) wie Kupfer. Somit kann bei einer Al-Cu-Legierung die Untersuchung des Hochimpuls-Doppler-Spektrums Informationen darüber liefern, wie viele Cu-Atome sich in der Nachbarschaft einer Leerstelle befinden.

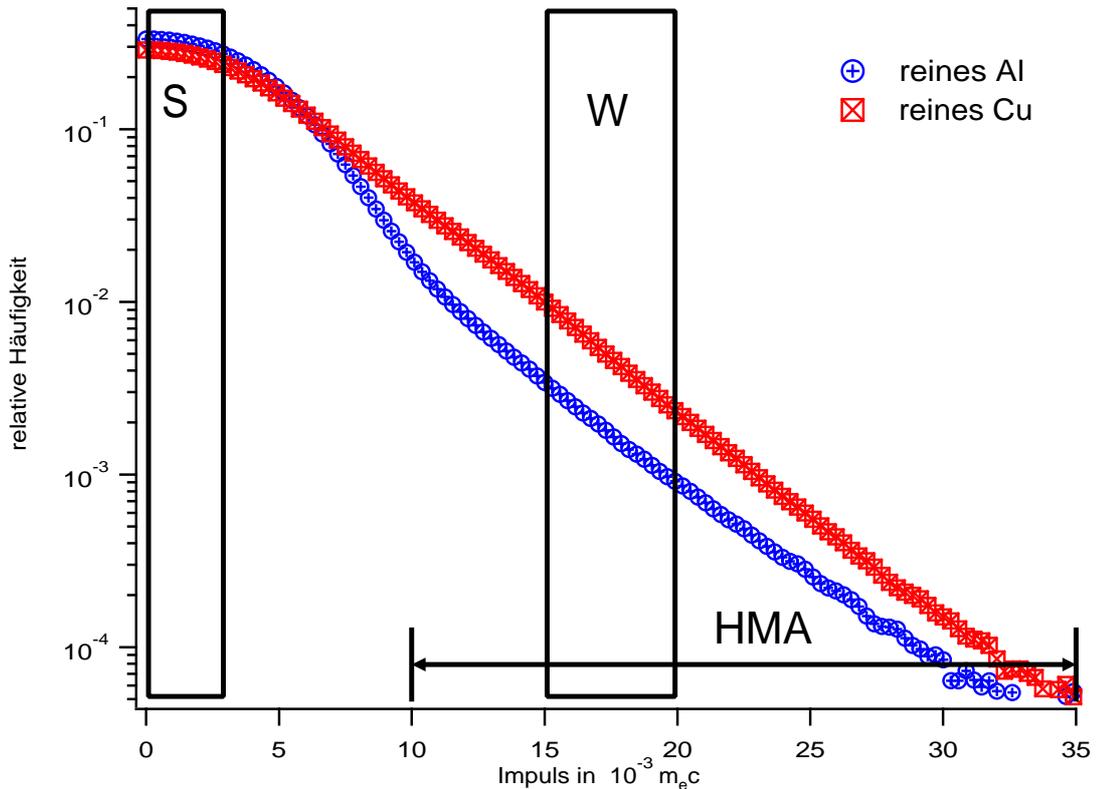


Abbildung 3.4.: Dopplerspektrum - halbe 511-keV-Annihilationslinie von reinem Al und Cu [Haa06]. Eingezeichnet sind die Integrationsbereiche des S- und W-Parameters, sowie der Hochimpulsbereich HMA. Ein Impuls von $10^{-3} m_e c$ entspricht einer Dopplerverschiebung von ca. 255 eV.

3.2. Numerische Simulation von Festkörpern

Da von den Ergebnissen der Experimente auf die Anordnung der Atome im Festkörper geschlossen werden soll, ist es für eine Interpretation notwendig, vorher zu wissen, welche Konfiguration der Atome zu erwarten ist. Dabei helfen numerische Simulationsrechnungen. Durch sie lassen sich für unterschiedliche Atomkonfigurationen Energien berechnen und auf diese Weise die Koordinaten relaxieren, d.h. dass die Atomkoordinaten leicht verschoben werden, um die Energie zu minimieren. Im perfekten Kristall gibt es keine Relaxation. Bei der Simulation von Defekten sind hingegen Bewegungen der Nachbaratome sowohl zum Defekt hin als auch von ihm weg denkbar. Da bei der Untersuchung von Leerstellen die Positronenlebensdauer sehr empfindlich auf die Größe der Leerstelle reagiert, ist es wichtig, die Änderungen durch Relaxation zu berücksichtigen, auch wenn sie nur wenige Prozent betragen. Auch ist ein Vergleich zwischen mehreren Defekttypen z.B. Einfach- und Mehrfachleerstellen, Leerstellen-Fremdatom-Komplexen, Fremdatom-Clustern usw. möglich. Durch einen Vergleich ihrer Energien lässt sich entscheiden, wel-

che Art von Defekten man erwarten kann.

3.2.1. Approximationen

Eine direkte Simulation aller Elektronen und Atomkerne in einem makroskopischen Festkörper ist wegen ihrer riesigen Anzahl ($\sim 10^{23}$) nicht denkbar. Deshalb müssen mehrere Vereinfachungen und Näherungen vorgenommen werden, bevor man mit dem Lösen der quantenmechanischen Gleichungen beginnen kann. Wie auch in vielen anderen Bereichen hilft hier die Ausnutzung von Symmetrien. Nähert man den Festkörper durch einen idealen, unendlich ausgedehnten Kristall an, so hat dieser eine perfekte Translationssymmetrie. In diesem Fall genügt die Simulation einer einzigen Einheitszelle mit periodischen Randbedingungen. Mit dieser Näherung ist der Kristall jedoch vollkommen defektfrei. Würde man eine Leerstelle als Defekt in die Einheitszelle einsetzen, so wiederholte sich diese periodisch in jeder Zelle. Bei Einheitszellen mit wenigen Atomen würden damit ganze Ebenen fehlen. Bei Al (fcc-Gitter) umfasst die Einheitszelle vier Atome. Mit einer Leerstelle fehlen somit bei Simulation einer Einheitszelle 25% der Atome, was in jedem Fall unrealistisch ist. Um dennoch Defekte mit periodischen Randbedingungen rechnen zu können, konstruiert man eine Superzelle. Diese besteht aus mehreren Einheitszellen. Damit gibt es nach Einbau eines Defektes noch defektfreie Einheitszellen. Rechnet man im Fall des Aluminiums mit einer Superzelle, deren Kantenlänge das 5-fache der Einheitszelle beträgt, so sinkt der Anteil fehlender Atome auf 0,2%. Dies entspricht zwar noch einer zu großen Leerstellendichte, ist jedoch für viele Rechnungen bereits ausreichend. Allerdings steigt die Zahl der zu simulierenden Atome auf 499 an, wodurch der Rechenaufwand drastisch zunimmt. Deshalb ist für jede Simulation eine Superzellengröße zu wählen, die den Rechenaufwand überschaubar hält ohne die Fehler zu groß werden zu lassen.

In der Quantenmechanik wird ein Vielteilchen-System durch ein antisymmetrisches Produkt aus Einteilchen-Wellenfunktionen (Slater-Determinante) beschrieben. Die Schrödingergleichung wird damit zu einem System gekoppelter Differentialgleichungen. Auch bei idealem Aluminium führt dies noch zu 56 Gleichungen (4 für Atomkerne und 52 für Elektronen). Die Lösbarkeit eines solchen Systems vereinfacht sich erheblich, wenn es gelingt diese Gleichungen zu entkoppeln.

Ein verbreiteter Ansatz ist deshalb die *Born-Oppenheimer-Näherung*. Die Grundüberlegung geht von der Tatsache aus, dass die Masse der Atomkerne mindestens um drei Größenordnungen größer ist, als die der Elektronen. Damit ist auch die Bewegung der Kerne um Größenordnungen langsamer. Man kann also das Elektronen-System im statischen Potential der Kerne lösen. Durch ihre große Masse können die Kerne auch als lokalisierte, klassische Teilchen betrachtet werden. Sollen die Positionen der Kerne verändert werden, so kann nach Lösen des Elektronen-Systems eine Gesamtenergie aus der Coulombenergie der Atomkerne und der Energie der Elektronen bestimmt werden. So erhält man ein Potential für die Kern-Positionen, in dem zur Relaxation der Atomkoordinaten ein Minimum gesucht wird.

Eine weitere Näherung, die sich in vielen Fällen anbietet, ist die Benutzung von *Pseudopotentialen*. Da für die chemischen Bindungen und damit auch für die meisten Ei-

igenschaften des Festkörpers meist nur die Elektronen der äußersten Schalen (Valenzelektronen) von Bedeutung sind, ist es möglich, die kernnahen (Core-) Elektronen aus der Simulation herauszunehmen. Da sich die Orbitale der Core-Elektronen nur sehr wenig durch die Bindungen im Festkörper verändern, können sie mit dem Atomkern zu einem effektivem Potential zusammengefasst werden. Das Pseudopotential wird dabei so gewählt, dass die Pseudowellenfunktionen der Valenzelektronen außerhalb eines festgelegten Radius denen einer Rechnung für alle Elektronen entsprechen. Nur innerhalb des Radius dürfen sie davon abweichen, so dass die für Bindungen relevanten Bereiche weiterhin korrekt beschrieben werden.

Die Verwendung von Pseudopotentialen verringert auch den Rechenaufwand für die Valenzelektronen. Da die Pseudopotentiale wegen der Abschirmung des Kerns durch die kernnahen Elektronen flacher sind, oszillieren die Pseudowellenfunktionen im kernnahen Bereich auch nicht so schnell wie die echten (All-electron-) Wellenfunktionen. Da die Pseudowellenfunktionen damit glatter sind, lassen sie sich in einer kürzeren Basis entwickeln, was die Rechnungen vereinfacht [Pay92].

Werden auch im kernnahen Bereich die korrekten Wellenfunktionen der Valenzelektronen benötigt, muss nicht generell auf Pseudopotentiale verzichtet werden. Bei der „Projector Augmented Wave“-Methode (PAW) können unter Verwendung von speziellen Pseudopotentialen mittels eines Projektors aus der Pseudowellenfunktion wieder die echten (All-electron-) Wellenfunktionen berechnet werden. Bei der Simulation von Prozessen, an denen die kernnahen Elektronen beteiligt sind, können Pseudopotentiale jedoch nicht verwendet werden.

Die nach diesen Approximationen verbliebenen Vielteilchen-Gleichungen werden meist auf Basis der *Dichtefunktionaltheorie* (DFT) entkoppelt. Diese besagt, dass sich die Grundzustandsenergie eines Systems aus Elektronen eindeutig aus der Elektronendichte des Grundzustands bestimmen lässt. Sie gibt jedoch keinen direkten Weg vor, wie sich die Energie aus der Dichte ermitteln lässt, sondern besagt nur, dass bei

$$E = \min_{|\psi|^2=n} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

die Zuordnung von Energie E zur Dichte n eindeutig ist. Damit dient sie vor allem zur Legitimation weiterer Approximationen, so dass sich der Wechselwirkungsterm als Funktional der Elektronendichte beschreiben lässt und so die Gleichungen entkoppelt werden.

Die Energie lässt sich damit als Funktional der Elektronendichte und der einzelnen Wellenfunktionen in entkoppelter Form schreiben:

$$E[\{\psi_i\}] = E_{\text{kin}}[\{\psi_i\}] + E_{\Phi}[n] + E_{\text{xc}}[n] = \sum_i \langle \psi_i | \hat{T} | \psi_i \rangle + \int \Phi(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) \, d^3r + E_{\text{xc}}[n].$$

Dabei ist:

E_{kin} - kinetische Energie,

E_{Φ} - Coulomb-Energie,

E_{xc} - Austausch- und Korrelationsenergie,

$\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2$ - Operator der kinetischen Energie und
 $\Phi = V_{\text{ext}} + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'$ - Coulombpotential.

In dem Term der Austausch-Korrelationsenergie sind nun jene Vielteilchen-Effekte enthalten, die durch Elektronendichte und einzelne Einteilchen-Wellenfunktionen nicht einfach beschrieben werden können. Dieser Term muss noch genähert werden, um die Gleichungen lösbar zu machen. Diese Aufteilung hat den Vorteil, dass die Näherung nur einen Term betrifft, der einen relativ kleinen Anteil an der Gesamtenergie hat. Somit sind die Fehler, die durch Näherungen entstehen, noch vergleichsweise gering.

Die Kohn-Sham-Gleichungen sind nun die entkoppelten Einteilchen-Schrödingergleichungen. Da sie noch die Elektronendichte $|\psi|^2$ im Potential enthalten, müssen sie ähnlich dem Hartree-Fock-Verfahren iterativ (selbstkonsistent) gelöst werden:

$$\left(\hat{T} + \Phi(\vec{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n} \right) |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle .$$

Zur Näherung der Austausch-Korrelationsenergie wird in vielen Fällen die lokale Dichte-Approximation (LDA) verwendet. Dabei wird angenommen, dass sich die Austausch-Korrelations-Energie durch ein Potential $V_{\text{xc}}(n(\vec{r}))$ beschreiben lässt, das nur von der Elektronendichte am Ort \vec{r} abhängt

$$E_{\text{xc}}[n] = \int V_{\text{xc}}(n(\vec{r})) \cdot n(\vec{r}) d^3r . \quad \text{Damit ist} \quad \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n} = V_{\text{xc}} .$$

Dieses Potential wird durch Funktionen beschrieben, die an Ergebnisse von Quanten-Monte-Carlo-Simulationen angepasst wurden. Da die Anpassung der Parameter nicht mit gemessenen sondern nur gerechneten Werten erfolgt, werden Verfahren, die auf der DFT beruhen, weiterhin als „ab initio“-Methoden bezeichnet. Die Kohn-Sham-Gleichungen sind damit:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{\text{xc}}(n(\vec{r})) \right) |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle .$$

Im Falle der „Generalized Gradient Approximation“ (GGA) wird als Näherung ein Potential angenommen, das nicht nur von der Dichte sondern auch dem Dichte-Gradienten abhängt $V_{\text{xc}}(n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r}))$.

Für das Beispiel der Al-Einheitszelle müssen mit diesen Approximationen noch Kohn-Sham-Gleichungen für 12 Elektronen in jedem Iterationsschritt gelöst werden. Das Lösen einer Gleichung erfolgt wiederum mit iterativen Algorithmen. Die Lösung des elektronischen Systems erfordert damit insgesamt noch eine Vielzahl von Schritten. Einen wichtigen Einfluss auf den Rechenaufwand hat dabei die Länge der Basis, in der die Wellenfunktionen dargestellt werden.

Das elektronische System kann nun für beliebige Konfigurationen von Atompositionen in der Rechenzelle gelöst werden, um die zugehörige Energie zu ermitteln. Sucht man mit geeigneten Algorithmen die Konfiguration der niedrigsten Energie, führt dies zu den relaxierten Atomkoordinaten [Jon89].

3.2.2. SIESTA

Die, in der vorliegenden Arbeit verwendeten, relaxierten Atomkoordinaten wurden von [Sta], [Sta07] und [Koh07] mit dem Programm SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [Sol02] berechnet. Es basiert auf der DFT und verwendet Pseudopotentiale. Im Gegensatz zu anderen Programmen für Simulationen in Festkörpern, die die Wellenfunktionen in ebenen Wellen entwickeln, verwendet SIESTA als Basis lokalisierte Wellenfunktionen, wie sie für Molekül-Simulationen benutzt werden. Dadurch sollte der Rechenaufwand bei größeren Zellen nur noch linear mit der Zahl der Atome steigen.

Die Relaxation von Atomkoordinaten einer kleineren Rechenzelle mit bis zu 64 Atomen benötigt auf einem PC etwa 10 Tage. Größere Superzellen wurden auf einem Großrechner in Jülich relaxiert. Neben der Zahl der Atome hat auch die Länge der Basis einen starken Einfluss auf den Rechenaufwand. Beim Kupfer werden die 3d-Elektronen zu den Valenzelektronen gezählt. Dadurch hat es eine relativ hohe Zahl zu simulierender Elektronen. Zudem benötigt es eine relativ lange Basis um korrekt beschrieben zu werden. Dies macht Rechnungen mit Cu gegenüber Elementen wie Al, Mg und Si deutlich aufwändiger.

4. Methoden

4.1. Theoretische Grundlagen zur Simulation eines Positrons

Die vollständige Beschreibung eines Systems aus einem Positron und mehreren Elektronen erhält man mit der Zwei-Komponenten-Dichtefunktionaltheorie (2K-DFT). Da sich das Positron von den Elektronen unterscheidet, gibt es zwischen den beiden Teilchenarten eine Korrelationsenergie aber keine Austausch-Energie.

$$E[\{\psi_i\}, \psi_+] = F[\{\psi_i\}] + F[\psi_+] - \int d^3r \int d^3r' \frac{n^-(\vec{r}) \cdot n^+(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_c^{\text{p-e}}[n^-, n^+]$$

Dabei sind $F[\]$ die Energieterme aus der einkomponentigen DFT, wie sie in Kapitel 3.2.1 beschrieben wurden:

$$F[\{\psi_i\}] = E_{\text{kin}}[\{\psi_i\}] + E_{\Phi}[n^-] + E_{\text{xc}}[n^-] \quad \text{und}$$

$$F[\psi_+] = E_{\text{kin}}[\psi_+] + E_{\Phi}[n^+] + E_{\text{xc}}[n^+].$$

Dies führt zu den Kohn-Sham-Gleichungen:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n^-(\vec{r}') - n^+(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{\text{xc}}(n^-(\vec{r})) + \frac{\delta E_c^{\text{e-p}}[n^-, n^+]}{\delta n^-} \right) |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle$$

für die Elektronen und

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V_{\text{ext}}(\vec{r}) - e^2 \int \frac{n^-(\vec{r}') - n^+(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{\text{xc}}(n^+(\vec{r})) + \frac{\delta E_c^{\text{e-p}}[n^-, n^+]}{\delta n^+} \right) |\psi_+\rangle = \varepsilon_+ |\psi_+\rangle$$

für das Positron [Pus95] [Pus94]. Nun bieten sich mehrere Näherungen an, um das Problem deutlich zu vereinfachen: Es wird davon ausgegangen, dass das Positron die Elektronen nicht weiter beeinflusst. Daher können ihre Gleichungen getrennt voneinander betrachtet werden und es ist nur die Positronengleichung für eine vorgegebene Elektronendichte zu lösen. Für einen delokalisierten Zustand ist diese Näherung sicherlich berechtigt. Bei einem lokalisierten Zustand ist jedoch davon auszugehen, dass die Elektronen vom Positron angezogen werden und somit der Überlapp zwischen Elektronen- und Positronendichte größer ist, als man es mit dieser Näherung erwarten würde. Um dies auszugleichen wird eine „Enhancement-Funktion“ $g(n^+, n^-)$ verwendet, die bei der Berechnung der Annihilationsrate eine Vergrößerung des Überlapps in Abhängigkeit von Elektronen- und Positronendichte beschreibt [Bor86].

Die Selbst-Korrelation sowie die Selbst-Wechselwirkung des Positrons können vernachlässigt werden und die Elektronen-Positronen-Korrelation lässt sich mit LDA oder GGA durch ein Potential V_c^{e-p} beschreiben. Somit hat die zu lösende Gleichung die Form

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V_{\text{ext}}(\vec{r}) - e^2 \int \frac{n^-(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_c^{e-p}(n^-(\vec{r})) \right) |\psi_+\rangle = \varepsilon_+ |\psi_+\rangle .$$

Durch Lösen dieser Gleichung erhält man e^- - und e^+ -Dichten und es lässt sich die Lebensdauer λ mit

$$\lambda^{-1} = \int n^+(\vec{r}) \cdot n^-(\vec{r}) \cdot g(n^+(\vec{r}), n^-(\vec{r})) dr$$

bestimmen [Hak96]. Damit ist zur Berechnung der Lebensdauer nur die Lösung einer Einteilchen-Schrödingergleichung notwendig. Dazu muss allerdings die Elektronendichte bekannt sein. Am einfachsten erhält man diese durch aufaddieren (Superposition) der Elektronendichten freier Atome [Sei92].

Diese Kombination aus Approximationen und atomarer Superposition wird als „konventionelles Schema“ bezeichnet und bildet die Grundlage des Programmpakets DOPPLER. Dabei ist zu beachten, dass die Valenzelektronen durch atomare Superposition nur näherungsweise beschrieben werden, was zu systematischen Fehlern bei niedrigen Impulsen im Dopplerspektrum führt [Kor96].

4.2. Das Programmpaket DOPPLER

Das Programmpaket DOPPLER ermöglicht die Berechnung der Lebensdauer von Positronen sowie des Dopplerspektrums ihrer Annihilations-Strahlung. Als Ausgangsdaten werden nur die Atompositionen benötigt.

Die Elektronendichte wird durch eine Superposition von Orbitalen freier Atome erzeugt. Dazu werden zunächst vom Programm „SCFA“ die Orbitale für jede Atomsorte berechnet. Das Programm „AtSup99“ führt dann die Überlagerung der Orbitale durch und berechnet damit ein Potential für das Positron. Durch Lösen der Schrödingergleichung in diesem Potential wird die Positronendichte bestimmt. Dies ermöglicht zusammen mit der Elektronendichte eine Berechnung der Annihilationsrate und damit auch der Lebensdauer. Anschließend wird noch einmal für jedes Atom und jedes Orbital einzeln eine Annihilationsrate berechnet, die dann für Atome gleicher Sorte aufsummiert wird. Diese Annihilationsraten nach Atomtyp und Orbital fließen in die Berechnung des Dopplerspektrums ein.

Mit dem Programm „PosSc“ werden aus den Orbitalen der freien Atome Impulsverteilungen der Elektron-Positron-Paare berechnet. Die dazu nötige Positronendichte wird als Fehlerfunktion angenähert, d.h. sie ist in großer Entfernung konstant und verschwindet am Atomkern. Der genaue Verlauf der Fehlerfunktion wird durch vier Parameter festgelegt, die durch Vergleich mit Simulationsrechnungen unter Verwendung von Linear Muffin Tin Orbitals - Atomic Spheres Approximation (LMTO-ASA) für die meisten Elemente bestimmt wurden [Val02]. Die räumliche Verteilung des Elektron-Positron-Paares lässt sich per Fourier-Transformation in eine Impulsverteilung umrechnen.

Beispiel (Al)	Variable / Angabe
13 361 6933.6 0.05 3 250	nz, nrad, radmuf, delx, nhig, nsave
6	ncore
1 -1 2.0 .TRUE.	yn(i), yl(i), yz(i), semirel(i)
2 -1 2.0 .TRUE.	.
2 1 2.0 .TRUE.	.
2 -2 4.0 .TRUE.	.
3 -1 2.0 .TRUE.	.
3 1 1.0 .TRUE.	. → ncore-mal
.FALSE.	→ Startwert der Elektronendichte aus Datei?

Tabelle 4.1.: Aufbau der Datei Atom.in. Die Variablen sind in Tabelle 4.2 erklärt.

Schließlich werden diese Impulsverteilungen im Programm „CEAC“ mit den orbitalen Annihilationsraten gewichtet, aufsummiert und in zwei Raumrichtungen aufintegriert. Die so erhaltene eindimensionale Impulsverteilung entspricht dem Dopplerspektrum. Der hier beschriebene Ablauf ist im Flussdiagramm (Abb. 4.1) dargestellt [Lab03] [Hak96].

4.2.1. SCFA

„Self Consistent calculation for a Free Atom“. Das Programm SCFA berechnet die Elektronendichte der einzelnen Orbitale freier Atome. Es wird nur die radiale Dichte bestimmt und der Winkelanteil komplett vernachlässigt. Die Rechnung erfolgt auf einem exponentiellen Gitter bei dem die Diskretisierungspunkte in Kernnähe deutlich dichter liegen als außen. Die Anzahl der Gitterpunkte (`ncmsh`) ist im Programm auf 421 festgelegt.

Die grundlegenden Informationen über das Atom, wie Kernladungszahl und Besetzung der Orbitale werden aus der Datei „Atom.in“ eingelesen. Ihr Aufbau ist in Tabelle 4.1 dargestellt und die Variablen in Tabelle 4.2 erläutert.

Der „Muffin Tin Radius“ `radmuf` dient in diesem Programm ausschließlich dazu die Größenskala festzulegen. Intern wird auf 421 Gitterpunkten gerechnet, von denen die inneren 250 ausgegeben werden. Für den Punkt Nummer `nrad` wird der Radius `radmuf` festgelegt. Die Radien `radval` der übrigen Gitterpunkte ergeben sich damit durch die logarithmische Schrittweite `delx`:

$$\text{radval}(i) = \text{radmuf} \cdot \exp((i - \text{nrad}) \cdot \text{delx}) .$$

Die Radien die sich für dieses exponentielle Gitter ergeben, sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Für das Programm „RelOrbSc“ wird in der Datei „Orb.dat“ der Radius des ersten Punktes und die Schrittweite übergeben. Das Programm „PosSc“ hingegen setzt diese Werte wie voreingestellt voraus und beide Programme erwarten 250 Gitterpunkte in den Dateien. Deshalb dürfen die Voreinstellungen der Werte für `nrad = 361`, `radmuf = 6933.6`, `delx = 0.05` und `nsave = 250` nicht verändert werden.

Variable	Bedeutung
nz	Kernladungszahl
nrad	Zahl der Punkte innerhalb des Muffin-Tin Radius: muss ungerade sein
radmuf	Muffin-Tin Radius
delx	logarithmische Schrittweite
nhig	maximale Haupt-Quantenzahl (QZ) $\in [1; 7]$
nsave	Zahl der Werte, die in den Dateien Orb.dat und WaveFnc gespeichert werden. Diese Zahl darf nicht verändert werden, da sie von den Programmen „RelOrbSc“ und „PosSc“ als 250 vorausgesetzt wird.
ncore	Zahl der Orbitale
yn	Haupt-QZ des Orbitals
yl	Drehimpuls-QZ des Orbitals
yz	Besetzungszahl des Orbitals
semirel	Soll das Orbital semi-relativistisch gerechnet werden?

Tabelle 4.2.: Bedeutung der Variablen aus der Datei Atom.in.

Punkt Nummer	Radius in a_0
1	$1,056 \cdot 10^{-4}$
250	26,954
361	6.933,6
421	139.265

Tabelle 4.3.: Radien im Programm SCFA. Die ausgegebenen Daten liegen im Bereich $1,056 \cdot 10^{-4}$ bis $26,954 a_0$, der „Muffin Tin Radius“ wird auf $6.933,6 a_0$ gesetzt und der Radius von $139.265 a_0$ wird als Näherung für ∞ verwendet.

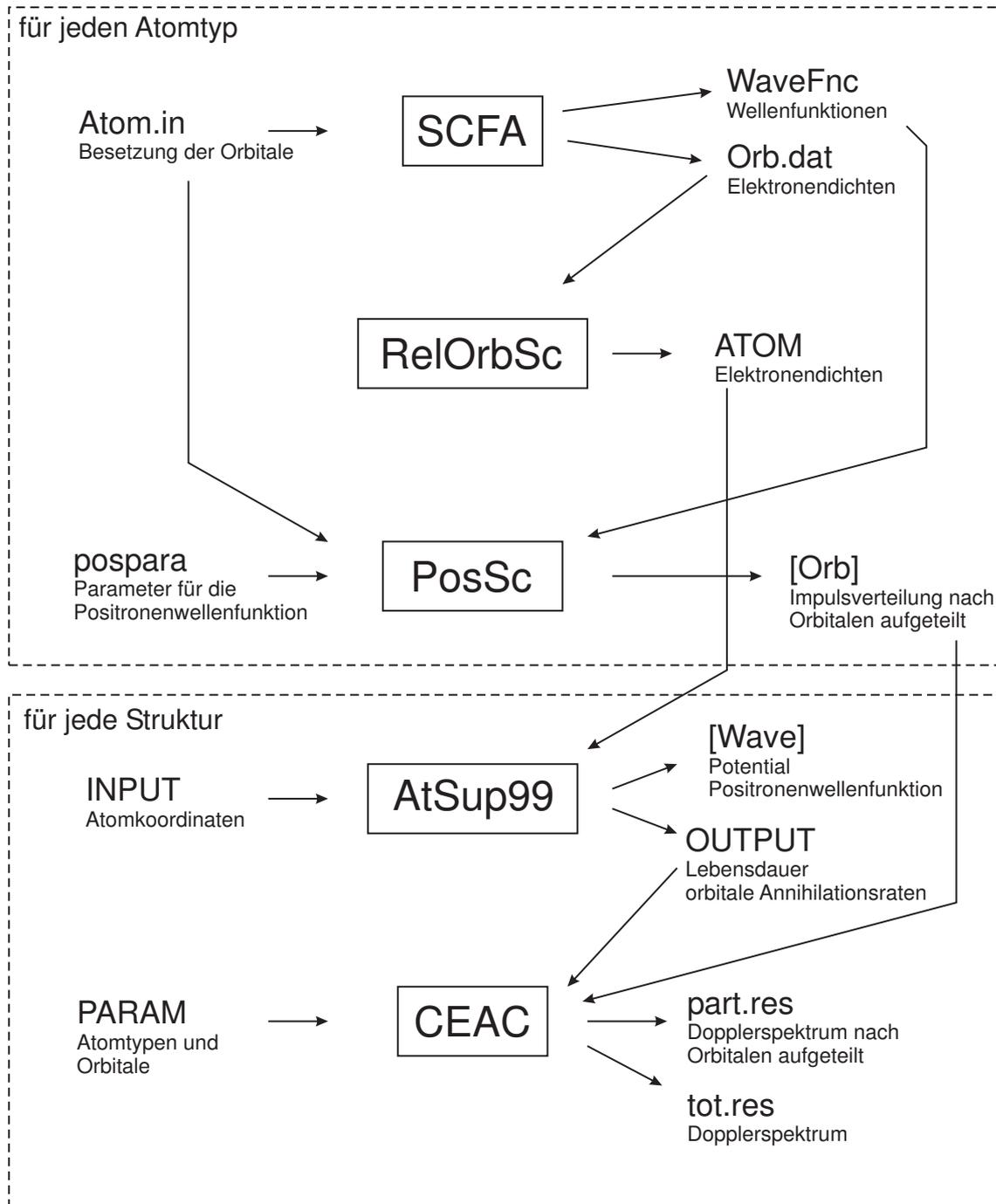


Abbildung 4.1.: Flussdiagramm des Programmpakets DOPPLER - Umrandete Kürzel stehen für Programme, übrige Namen geben Dateien an, mit denen die Informationen ausgetauscht werden.

Zur Berechnung der Orbitale wird die DFT verwendet. Ausgehend von einem Startwert für die Elektronendichte werden für alle Elektronen die radialen Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left(\frac{-1}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + \Phi(r) + V_{xc}(n(r)) \right) |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle$$

gelöst. Danach wird aus den Wellenfunktionen eine neue Elektronendichte bestimmt und anschließend die Kohn-Sham-Gleichungen erneut gelöst. Auf diese Weise nähert man sich der selbstkonsistenten Lösung für die Orbitale an. Für das Coulombpotential Φ , das durch die Kern- und die Elektronenladungen erzeugt wird gilt:

$$\begin{aligned} \Phi(r) &= -\frac{Ze^2}{r} + e^2 \int \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \\ &= -\frac{Ze^2}{r} + e^2 \int_0^\infty \frac{n(r') \cdot 4\pi r'^2}{\max(r, r')} dr' \\ &= -\frac{Ze^2}{r} + e^2 \int_0^r \frac{n(r') \cdot 4\pi r'^2}{r} dr' + e^2 \int_r^\infty n(r') \cdot 4\pi r' dr' \\ &= -\frac{Ze^2}{r} + \frac{e^2}{r} \underbrace{\int_0^\infty n(r') \cdot 4\pi r'^2 dr'}_{=N_e} + e^2 \int_r^\infty n(r') \cdot 4\pi r' \left(1 - \frac{r'}{r}\right) dr' \\ &= \frac{e^2}{r} (N_e - Z) + \frac{e^2}{r} \int_r^\infty n(r') \cdot 4\pi r' (r - r') dr' . \end{aligned}$$

Für neutrale Atome gilt, dass die Zahl der Elektronen N_e gleich der Kernladung Z ist, so dass sich das Potential zu

$$\Phi(r) = \frac{e^2}{r} \int_r^\infty n(r') \cdot 4\pi r' (r - r') dr'$$

vereinfacht. Unter Verwendung der Funktionen

$$u(r) := r \cdot \psi(r)$$

und

$$\rho(r) := |u(r)|^2 = r^2 \cdot n(r)$$

wird die radiale Kohn-Sham-Gleichung zu

$$\left(\frac{-1}{2m_e} \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + \frac{4\pi e^2}{r} \int_r^\infty \rho(r') \frac{r-r'}{r'} dr' + V_{xc}(\rho(r)) \right) |u_i\rangle = \varepsilon_i |u_i\rangle .$$

Das Austausch-Korrelationspotential wird in LDA nach Hedin-Lundqvist [Hed71] durch

$$V_{xc} = \frac{1}{2} \cdot \left(k_1 \cdot \sqrt[3]{\rho(r)} + \frac{-9}{200} \cdot \ln \left(1 + k_2 \sqrt[3]{\rho(r)} \right) \right) E_H$$

genähert, wobei

$$\begin{aligned} k_1 &= -1,969490044 a_0 = -2 \sqrt[3]{\frac{3}{\pi}} \cdot a_0 \quad \text{und} \\ k_2 &= 33,85183 a_0 = 21 \cdot \sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi} \cdot a_0 \quad \text{gilt.} \end{aligned}$$

Um einen Startwert für die Elektronendichte zu erhalten, werden die Elektronen auf die Orbitale mit den niedrigsten Haupt- und Drehimpuls-Quantenzahlen n bzw. l verteilt. Mit der Zahl der Elektronen pro Orbital $N_e(n,l)$ wird dann die radiale Dichte

$$\rho(r) = \sum_{n,l} \left[N_e(n,l) \cdot \frac{r^2}{\pi n^3} \cdot \left(\frac{2r}{n}\right)^{2l} \cdot \exp\left(\frac{-2r}{n}\right) \cdot \prod_{i=1}^l (4i^2 + 14i + 12)^{-1} \right]$$

als Ausgangswert für die Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen angenommen. Mit den daraus errechneten Werten für $\Phi(r)$ und $V_{xc}(r)$ kann nun für eine vorgegebene Energie ϵ eine Wellenfunktion durch integrieren der Kohn-Sham-Gleichung ermittelt werden:

$$u_\epsilon(r) = u(0) + \int_0^r \int_0^{r'} \frac{l(l+1)}{r''^2} - 2m_e(\Phi(r'') + V_{xc}(r'') - \epsilon) dr'' dr' .$$

Nun wird die Energie ϵ so lange variiert bis die Wellenfunktion u die Knotenregel (Anzahl der Knoten = $n - l - 1$) für die vorgegebenen Quantenzahlen erfüllt und zudem für $r \rightarrow \infty$ die richtigen Werte annimmt. Mit den neuen Wellenfunktionen wird eine neue Elektronendichte und neue Potentiale errechnet. Dieser Schritt wird wiederholt bis die Potentiale konvergiert sind. Anschließend werden die Wellenfunktionen in die Datei WaveFnc und die Elektronendichten in die Datei Orb.dat geschrieben.

4.2.2. RelOrbSc

„Relativistic Orbital Self Consistent“. Bei der Verwendung von semi-relativistischen Quantenzahlen werden einige Orbitale in je einen Anteil mit positiver und negativer Drehimpuls-Quantenzahl geteilt. Das Programm „RelOrbSc“ macht diese Teilung rückgängig. Dazu müssen die Elektronendichten der geteilten Orbitale addiert werden:

$$\begin{aligned} (n, -1) &\rightarrow (n,0) , \\ (n, -2) + (n,1) &\rightarrow (n,1) , \\ (n, -3) + (n,2) &\rightarrow (n,2) . \end{aligned}$$

4.2.3. PosSc

„POSitron Self Consistent“. In diesem Programm werden aus den radialen Elektronen-Wellenfunktionen, die in „SCFA“ berechnet wurden, radiale Impulsverteilungen der

Elektron-Positron-Paare bestimmt. Für das Positron werden aus der Datei „pospara“ vier Parameter f_1, \dots, f_4 gelesen, die eine Fehlerfunktion zur Approximation der radialen Positronen-Wellenfunktion u_+ festlegen:

$$u_+(r) = r \cdot \left(f_1 + \left(f_2 \cdot \left(\operatorname{erf} \left(\frac{r}{f_3} \right) \right)^{f_4} \right) \right) .$$

Die Transformation in den Impulsraum erfolgt für radiale Wellenfunktionen mit Hilfe von sphärischen Besselfunktionen b_l :

$$\rho_i(p) = \int_0^\infty u_+(r) \cdot u_i(r) \cdot b_l(r \cdot p) dr .$$

Die so erhaltenen Impulsverteilungen $\rho_i(p)$ werden für jedes Orbital einzeln in Dateien geschrieben, deren Namen sich aus dem Elementsymbol und den Quantenzahlen des Orbitals in spektroskopischer Notation zusammensetzen (z.B.: Al2p).

4.2.4. AtSup99

„Atomic Superposition“. Dieses Programm erzeugt das Potential für das Positron in der Rechenzelle durch atomare Superposition und löst darin die Schrödingergleichung des Positrons. Im Anschluss daran wird aus dem Überlapp des Positrons mit den Orbitalen die Annihilationsrate berechnet. Aus der gesamten Annihilationsrate ergibt sich die Lebensdauer. Darüber hinaus dienen die Annihilationsraten der einzelnen Orbitale später zur Berechnung des Dopplerspektrums.

Das Potential für N Atome auf den Positionen \vec{r}_k wird aus den radialen Potentialen $\Phi_{\text{at}}(r)$ der Atome, sowie dem in LDA genäherten Korrelationspotential V_c^{e-p} zusammengesetzt:

$$V(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N \Phi_{\text{at}}(|\vec{r} - \vec{r}_k|) + V_c^{e-p}(n^-(\vec{r})) \quad \text{mit} \quad n^-(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N n_{\text{at}}^- (|\vec{r} - \vec{r}_k|) .$$

Die atomaren radialen Elektronendichten $n_{\text{at}}^-(r)$ werden durch Addition der orbitalen Elektronendichten aus der Datei „ATOM“ errechnet. Als Näherung für V_c^{e-p} wird nach Boroński und Nieminen [Bor86] für Metalle

$$V_c^{e-p}(n^-) = \begin{cases} -1,56x^{-\frac{1}{2}} + 0,051(\ln x)^2 - 0,081 \ln x + 1,14 & , x < 0,302 \\ -0,9235 - 0,05459x^{-2} & , 0,302 \leq x < 0,56 \\ -13,15111(x + 2,5)^{-2} + 2,8655(x + 2,5)^{-1} - 0,6298 & , 0,56 \leq x < 8 \\ -179856,2768(n^-)^2 + 186,4207n^- - 0,524 & , 8 \leq x \end{cases}$$

mit $x = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{1}{n^-}}$ eingesetzt. Diese Formel gilt für atomare Einheiten, also n^- in $\frac{1}{a_0^3}$ und V_c^{e-p} in E_H .

Ausgehend von einem Startwert für die Wellenfunktion ψ wird nun die Energie

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \frac{-1}{2m_e} \nabla^2 + V(\vec{r}) | \psi \rangle$$

mit dem „Verfahren der konjugierten Gradienten“ (CG-Verfahren, engl. conjugate gradients) minimiert. Dieser Algorithmus eignet sich zum Suchen von Minima in Vektorräumen. Dabei wird an einem Ausgangspunkt der Gradient bestimmt und in Richtung des Gradienten das nächste Minimum gesucht. Von dort aus startet der nächste Schritt. Im Gegensatz zum ersten Schritt, wird jedoch bei allen weiteren nicht der Gradient als Suchrichtung genommen, sondern eine Linearkombination aus dem Gradienten und der Suchrichtung des letzten Schrittes. Auf diese Weise wird eine schnellere Konvergenz erreicht. Als Gradient dient der Vektor

$$|\xi\rangle = |\xi'\rangle - |\psi\rangle \langle \psi | \xi'\rangle \quad \text{mit} \quad |\xi'\rangle = (E - \hat{H}) |\psi\rangle \cdot P(\vec{r}) .$$

Dabei ist

$$P(\vec{r}) = \left[1 + \frac{16x^4}{8x^3 + 12x^2 + 18x + 27} \right]^{-1} \quad \text{mit} \quad x = \frac{|E - V(\vec{r})|}{E_{\text{kin}}} \cdot 0,01$$

eine Funktion zur „Vorkonditionierung“ (siehe dazu [Pay92]). Das nächste Minimum kann für Wellenfunktionen direkt bestimmt werden. Wegen der Normierungsbedingung lässt sich jeder neue Vektor $|\psi'\rangle$, der sich von $|\psi\rangle$ aus in Richtung $|\phi\rangle$ finden lässt, als $|\psi'\rangle = \cos(\theta)|\psi\rangle + \sin(\theta)|\phi\rangle$ schreiben. Für die Energie gilt:

$$\begin{aligned} E_{\psi'} &= \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \cos^2(\theta) \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + 2 \cos(\theta) \sin(\theta) \langle \phi | \hat{H} | \psi \rangle + \sin^2(\theta) \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \\ &= \cos^2(\theta) E_{\psi} + 2 \cos(\theta) \sin(\theta) E_{\psi\phi} + \sin^2(\theta) E_{\phi} . \end{aligned}$$

Aus der Bedingung für ein Minimum folgt:

$$\begin{aligned} \frac{dE_{\psi'}}{d\theta} \stackrel{!}{=} 0 &\Rightarrow (E_{\psi} - E_{\phi}) \cos(\theta) \sin(\theta) = E_{\psi\phi} (\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta)) \\ &\Leftrightarrow (E_{\psi} - E_{\phi}) \frac{1}{2} \sin(2\theta) = E_{\psi\phi} \cos(2\theta) \\ &\Leftrightarrow \theta = \arctan \left(\frac{2E_{\psi\phi}}{E_{\psi} - E_{\phi}} \right) . \end{aligned}$$

Damit kann der Vektor $|\psi'\rangle$ der minimalen Energie ermittelt werden. So wird schrittweise die Energie minimiert und damit die Positronenwellenfunktion $|\psi_+\rangle$ des Grundzustands angenähert.

Nach Konvergenz des Algorithmus werden die Annihilationsraten der Orbitale bestimmt:

$$\lambda_{n,l}^{-1} = \int n^+(\vec{r}) \cdot g(n^-(\vec{r})) \cdot \sum_i n_{i,n,l}^-(\vec{r}) d^3r .$$

Beispiel (Al)	Variable / Angabe
1 0 .FALSE. .TRUE. .FALSE. .FALSE. .FALSE. 0.22 0 0 0.01 .FALSE. 4 Al 3 7.6713 1.0 1.0 16 16 16 12. 1d-12 999999.9 0.5 1. 1. 0. 0. 0. 1. 0. 0. 0. 1. 1 1 0.00000 0.00000 0.00000 0.01 1 2 0.50000 0.50000 0.00000 0.01 1 3 0.50000 0.00000 0.50000 0.01 1 4 0.00000 0.50000 0.50000 0.01 1.0 5000 1 -1 -1 -1 1 -1 -1 -2 1 .FALSE. .FALSE. .FALSE. .FALSE.	nsp, IMode, UnitSC, UnitC, Refle Multi, IForce alpha, kpoint, sw, AA Para na(1..nsp) aname(1..nsp) ncore(1..nsp) alat, e,ek nr1, nr2, nr3, cutoff, eps dieps, rc, scale a1(1..3) a2(1..3) a3(1..3) iss, jj, tau(1..3, iat), ifforce(iat) fm, itm nw wx(1..nw), wy(1..nw), wz(1..nw) nwave wavex(i=1..nwave), wavey(i), wavez(i) schro, movea, vwrite, pois

Tabelle 4.4.: Aufbau der Datei INPUT für das Programm AtSup99. Die Bedeutung der Variablen ist in Tabelle 4.5 und 4.6 erklärt.

Dabei ist g die Enhancement-Funktion, die nach Boroński und Nieminen [Bor86] für Metalle durch

$$g(n^-) = 1 + 1,23x + 0,8295x^{1,5} - 1,26x^2 + 0,3286x^{2,5} + \frac{1}{6}x^3 \quad \text{mit} \quad x = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{1}{n^-}}$$

genähert wird.

Zur Eingabe der Atomkoordinaten und weiterer Parameter wird die Datei INPUT verwendet [Lab03]. Ihr Aufbau ist in Tabelle 4.4 dargestellt. Die Bedeutung der Variablen der Datei ist in Tabelle 4.5 und 4.6 erklärt.

Die Ausgabe erfolgt in die Datei OUTPUT. Dort finden sich die Lebensdauer und die orbitalen Annihilationsraten. Zusätzlich werden Positronendichte, Potential und das Produkt aus Positronendichte und Enhancementfunktion in die Dateien Wave3d_1, Wave3d_2 und Wave3d_3 ausgegeben.

Variable	Bedeutung
nsp	Zahl der Atomsorten
IMode	Rechenmodus: 0 - atomare Superposition (weitere Modi nicht verwendet)
UnitSC	Verwendung von Koordinaten der Superzelle
UnitC	Verwendung von Koordinaten der Einheitszelle
Refle	nicht verwendet
Multi	nicht verwendet
IForce	Berechnung der Kräfte auf die Atome
alpha	Parameter für die GGA; empfohlener Wert: 0,22; 0 entspricht der LDA; für sw=0 wird er automatisch auf 0 gesetzt
kpoint	Zahl der K-Punkte: 0 - nur Γ -Punkt, 1 - Γ - und L-Punkt
sw	Verwendete Enhancement-Funktion: 0 - Boroński-Nieminen, 1 - Arponen-Parjanne, 2 - Arponen-Parjanne2
AA	Faktor bei der Vorkonditionierung im CG-Algorithmus; sollte 0,01 sein
Para	Liest Elektronendichten aus der Datei „PARA“, wird nicht verwendet
na(1..nsp)	Zahl der Atome von jeder Sorte
aname(1..nsp)	Element-Symbole der Atomsorten
ncore(1..nsp)	Zahl der Core-Orbitale
alat	Gitterkonstante in atomaren Einheiten
e	Startwert für die Energie in atomaren Einheiten; empfohlener Wert: $0,5E_H$
ek	Zahl der Einheitszellen in einer Richtung

Tabelle 4.5.: Variablen der Datei INPUT. Fortsetzung folgt in Tabelle 4.6.

Variable	Bedeutung
nr1..nr3	Zahl der Gitterpunkte in x-, y- und z-Richtung
cutoff	Einflussradius eines Atoms bei atomarer Superposition; empfohlener Wert: $12 a_0$
eps	Konvergenz-Grenze im CG-Verfahren; $\Delta E < \text{eps} \rightarrow$ Konvergenz; empfohlener Wert: $10^{-12} E_H$
dieps	Dielektrizitätskonstante, empfohlener Wert für Metalle: 9.999.999.999
rc	nicht verwendet in IMode=0
scale	Skalierungsfaktor für Pseudodichte und Potential, empfohlener Wert: 1
a1..a3	Bravais Gittervektoren in kartesischen Koordinaten
iss	Fortlaufende Nummerierung der Atomsorte
jj	Fortlaufende Nummerierung der Atome einer Sorte
tau(1..3, iat)	Koordinaten des Atoms
ifforce(iat)	Parameter für die Berechnung der Kräfte auf die Atome
fm	effektive Masse des Positrons, empfohlener Wert: 1
itm	maximale Zahl an Iterationen im CG-Algorithmus, empfohlener Wert: 1000
nw	Zahl der ausgegebenen 1-D-Schnitte durch die Wellenfunktion
wx..wz	Richtung der 1-D-Schnitte
nwave	Zahl der ausgegebenen 2-D-Schnitte durch die Wellenfunktion
wavex..wavez	Richtung der 2-D-Schnitte
schro	Wahl des Algorithmus zum Lösen der Schrödingergleichung: 0 - CG-Verfahren 1 - RQMG-Solver (wird nicht verwendet)
movea	Parameter für RQMG-Solver, nicht verwendet
vwrite	Potential in Datei „POTSAVE“ schreiben
pois	nicht verwendet in IMode=0

Tabelle 4.6.: Variablen der Datei INPUT. Fortsetzung von Tabelle 4.5.

4.2.5. CEAC

„Core Electron Annihilation Composition“. Dieses Programm liest die von „PosSc“ berechneten Impulsverteilungen der Orbitale ein und addiert sie gewichtet nach den Anihilationsraten, die in der Datei „OUTPUT“ gespeichert sind. Da es sich dabei um radiale Impulsverteilungen handelt, muss das Ergebnis noch in zwei Raumrichtungen aufintegriert werden, um das Dopplerspektrum zu erhalten. Das Spektrum wird auf die Fläche eins für die Impulse in atomaren Einheiten normiert und in die Datei „tot.res“ ausgegeben.

4.3. Durchführung der Rechnungen

Bei der Durchführung der Simulationen gibt es, über die Anzahl der Gitterpunkte und die Größe der Rechenzelle, die Möglichkeit, die Genauigkeit der Rechnungen einzustellen. Diese dauern um so länger, je genauer sie sind. Daher ist das Ziel nur eine hinreichend genaue Rechnung, die sich in sinnvoller Zeit durchführen lässt. Ob die Einstellungen ausreichend sind, kann überprüft werden, indem man die Genauigkeit schrittweise erhöht und dabei die Veränderung der Ergebnisse verfolgt. Sind diese Änderungen klein genug, kann man davon ausgehen, dass eine gute Einstellung erreicht ist. Auf diese Weise wurden die Werte für die Anzahl der Gitterpunkte und die Größe der Rechenzelle bestimmt.

4.3.1. Wahl der Superzelle

Bei Simulationen in einem idealen Kristall genügt, aufgrund der periodischen Randbedingungen, die Lösung des Problems für eine Einheitszelle. Rechnungen in einem realen Gitter erfordern darüber hinaus die Berücksichtigung der Defektdichte. Um diese zu variieren, wird eine Superzelle verwendet (siehe Kap. 3.2.1). Deren Größe legt den Abstand der Defekte voneinander fest.

Wird die Superzelle zu klein gewählt, kommt es zu sogenannten „Finite-Size Effekten“. Da Leerstellen dann im Vergleich zum realen System zu nah aneinander liegen, wird die Positronen-Wellenfunktion bei der Simulation verstärkt in das Gitter zwischen den Defekten hinein gezogen. Die vorhergesagte Lebensdauer fällt folglich gegenüber der experimentell beobachteten Zeit zu gering aus.

Um zu überprüfen, welche Größe für eine Rechenzelle mit Defekt günstig ist, wurden die Systeme Al, Cu und Si untersucht. Dabei wurden die Positronen-Lebensdauern in einer unrelaxierten Leerstelle bei Superzellen unterschiedlicher Abmessungen berechnet (siehe Abb. 4.2). Die Ergebnisse legen eine Verwendung einer Rechenzelle mit 4- oder 5-facher Kantenlänge der Einheitszelle nahe. Für den Vergleich mit anderen Gittern ist die Zahl der Atome pro Einheitszelle entscheidend. Die Gesamtzahl der Atome liegt also zwischen 256 (4x4x4 Einheitszellen, fcc) und 1000 (5x5x5, Diamantstruktur) Atomen. Für Al₂Cu (Θ -Phase) mit 14 Atomen in der Einheitszelle erhält man schon mit 3- oder 4-facher Kantenlänge der Einheitszelle (378 bzw. 896 Atome) eine ausreichend große Rechenzelle.

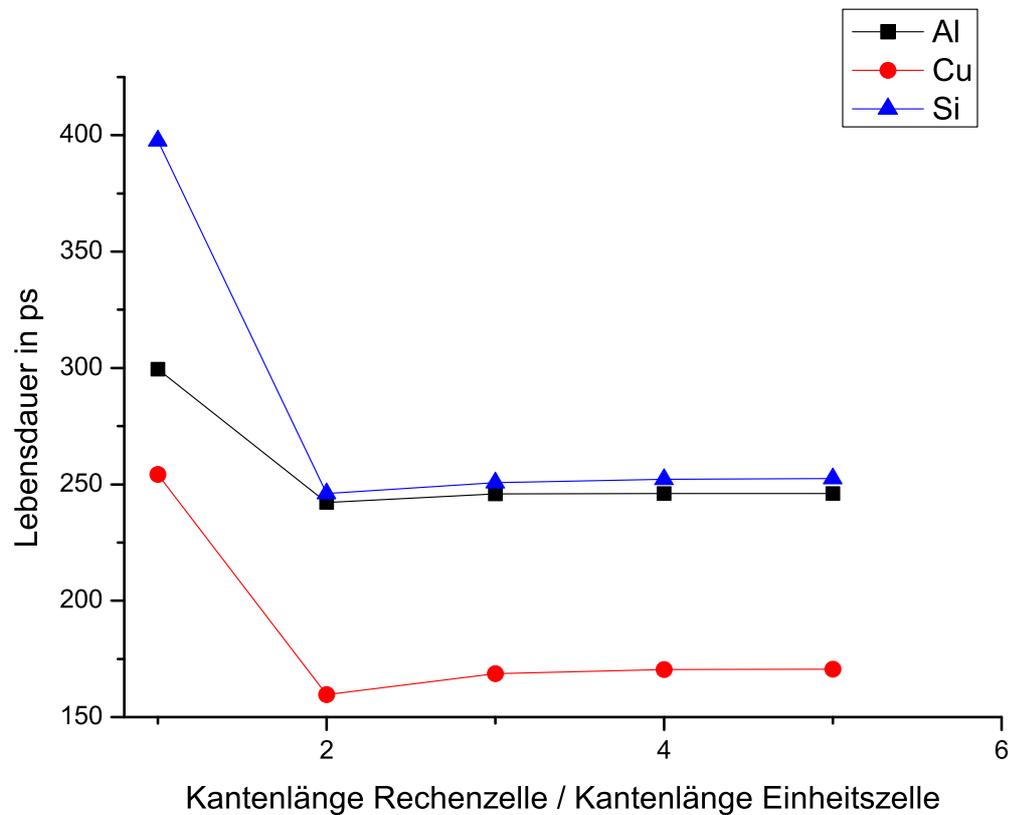


Abbildung 4.2.: Lebensdauern für Al, Cu und Si mit einer Leerstelle in Abhängigkeit von der Größe der Rechenzelle. Rechnet man nur eine Einheitszelle, fehlen ganze Gitterebenen, so dass die Lebensdauer viel zu groß ist. Danach wird die Positronen-Wellenfunktion zu stark in das Gitter zwischen den Leerstellen gezogen, was die Lebensdauer zu kurz werden lässt. Bei einem Abstand von 4 bis 5 Einheitszellen werden diese Effekte vernachlässigbar klein.

4.3.2. Anzahl der Gitterpunkte

Damit die Schrödingergleichung numerisch gelöst werden kann, müssen die Wellenfunktionen, Potentiale und Dichten diskretisiert werden. Dabei werden die kontinuierlichen Funktionen durch ihre Werte an bestimmten Gitterpunkten angenähert. Je dichter diese Punkte liegen, desto geringer sind die Fehler der Näherung. Die Zahl der Gitterpunkte legt die Größe der Datenfelder fest, die die Funktionen repräsentieren. Bei einem dreidimensionalen Gitter mit 100 Punkten in jeder Dimension erhält man bereits eine Million Datenpunkte und benötigt 8 MB Speicher für jede der Funktionen bei der Verwendung von Variablen doppelter Genauigkeit (double precision). Darüber hinaus steigt mit der

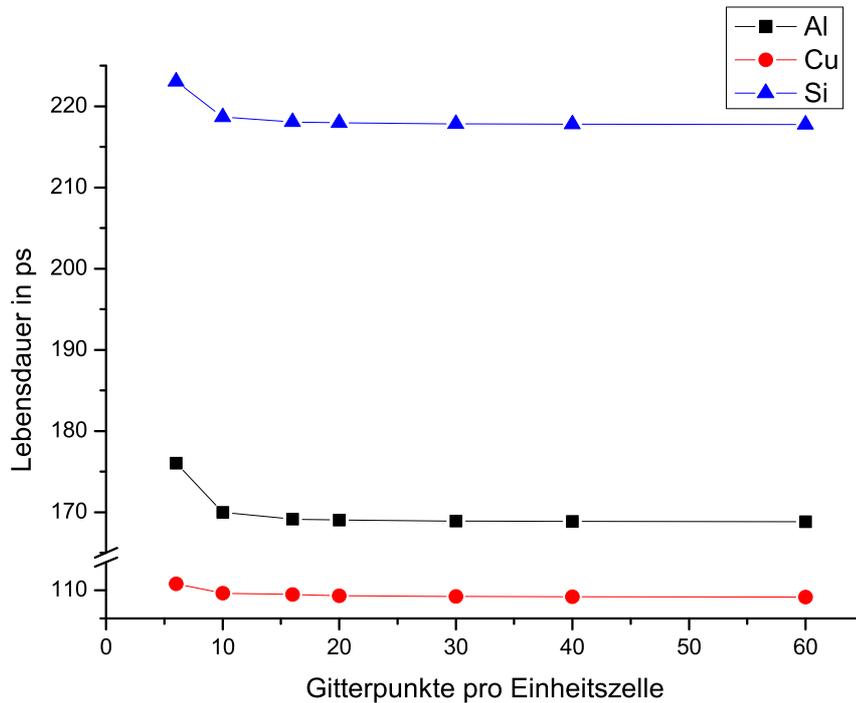


Abbildung 4.3.: Lebensdauern von Positronen in defektfreiem Al, Cu und Si in Abhängigkeit von der Anzahl der Gitterpunkte entlang einer Kante einer Einheitszelle. Bei weniger als zehn Gitterpunkten ergeben sich deutliche Abweichungen.

Zahl der Datenpunkte auch die Zahl der notwendigen Operationen für jeden Rechenschritt an.

Um abzuschätzen, welche Anzahl an Gitterpunkten ausreichend ist, muss man betrachten, auf welcher Skala die Funktion variiert. Der Abstand der Gitterpunkte sollte mindestens eine Größenordnung unter diesem Wert liegen. Die bei der Simulation des Positrons verwendete Wellenfunktion und das Potential variieren auf der Skala des Atomabstands. Um Werte für die Anzahl der Gitterpunkte besser vergleichen zu können, eignet sich die Angabe, wie viele Gitterpunkte pro Einheitszelle entlang einer Kante der Rechenzelle liegen (siehe Abb. 4.3 und Abb. 4.4). Bei den meisten Rechnungen wurden 16 Gitterpunkte pro Einheitszelle verwendet.

Bei komplizierteren Gittern, mit wesentlich mehr als vier Atomen pro Einheitszelle, ist der Atomabstand deutlich kleiner, als die Kantenlänge der Einheitszelle. Daher sollte in diesen Fällen eine entsprechend größere Zahl von Gitterpunkten pro Einheitszelle gewählt werden. So wurde z.B. das Positron in der Θ -Phase mit 32 Gitterpunkten pro Einheitszelle gerechnet.

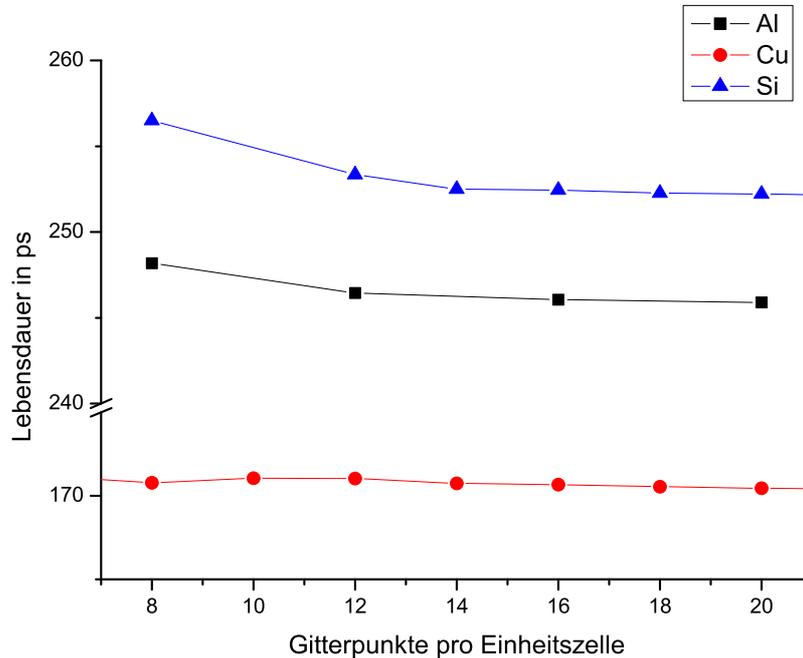


Abbildung 4.4.: Lebensdauern von Positronen in Al, Cu und Si mit einer Leerstelle in Abhängigkeit von der Anzahl der Gitterpunkte entlang einer Kante einer Einheitszelle. Ab etwa 16 Gitterpunkten sind die Änderungen sehr klein.

4.3.3. Wahl der Enhancement-Funktion

Bei der Simulation des Positrons werden an zwei Stellen parametrisierte Funktionen zur Näherung von Zusammenhängen verwendet, deren explizite Lösung zu aufwändig wäre. Diese Funktionen wurden an die Ergebnisse von Quanten-Monte-Carlo-Simulationen angepasst. Eine der beiden ist das Elektron-Positron-Korrelationspotential $V_c^{e-p}(n^-)$, das zusammen mit dem reinen Coulombanteil das Potential für das Positron im Festkörper beschreibt. Die zweite Funktion ist die Enhancement-Funktion $g(n^-)$, die eine Erhöhung der Annihilationsrate beschreibt. Diese wird durch die Coulombanziehung der Elektronen durch das Positron erzeugt, da sie besonders bei lokalisierten Positronen zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Ort des Positrons führt.

Neben den Parametrisierungen der beiden Funktionen nach Boroński und Nieminen (BN) [Bor86] gibt es im Programm „AtSup99“ auch die Möglichkeit zwei verschiedene Parametrisierungen der Funktionen nach Arponen, Parjanne und Barbiellini (AP1 bzw. AP2) zu verwenden. Im Gegensatz zu den Funktionen nach Boroński und Nieminen, die nur von der Elektronendichte abhängen (LDA, Local Density Approximation), ermöglichen AP1 und AP2 auch die Einbeziehung des Gradienten der Elektronendichte in die Berechnungen (GGA, Generalized Gradient Approximation).

Über die Parameter `sw` und `alpha` in der Datei INPUT gibt es damit die Möglichkeit folgende Kombinationen einzustellen:

	<code>sw</code>	<code>alpha</code>
BN - LDA	0	beliebig
AP1 - LDA	1	0
AP1 - GGA	1	0,22
AP2 - LDA	2	0
AP2 - GGA	2	0,22

Nach aktuellem Stand ist die beste Wahl für Metalle das Schema nach BN-LDA [Mak06].

4.3.4. Erstellen der Inputfiles

Zum Vereinfachen wiederkehrender Vorgänge beim Erstellen der INPUT-Dateien für „AtSup99“ wurde das Programm „InpS“ entwickelt. Atomkoordinaten liest es wahlweise direkt im Ausgabeformat des Programms SIESTA (siehe Kap. 3.2.2) oder im Austauschformat CIF (Crystallographic Information File) ein. Zusätzlich wurde die Möglichkeit vorgesehen, eine Superzelle aus mehreren Einheitszellen zusammzusetzen oder relaxierte Atomkoordinaten einer Superzelle mit idealem Gitter zu erweitern. Darüber hinaus schreibt das Programm zu jeder INPUT- eine CIF-Datei. Alle Angaben für die Umsetzung der notwendigen Schritte werden in einer Datei zusammengefasst.

Die Datei hat das Fortran95-Format für benannte Ein- und Ausgabe. Die Daten sind dabei in benannte Blöcke unterteilt, deren Namen mit einem „&“ beginnen. Mit einem Gleichheitszeichen werden die Daten ihren Variablen zugeordnet und der Block mit einem „/“ beendet, z.B.: „&INPUT MODUS='CIFEXTENDED', LATTICE_MODE=1, UNITS='BOHR' /“. Eine Liste aller möglichen Datenblöcke befindet sich in Tabelle 4.7 und die Erklärung der Variablen in Tabelle 4.8.

Zunächst wird durch die Wahl eines Modus angegeben, in welchem Format die Atomkoordinaten vorliegen. Im Modus UNITCELL werden Koordinaten aus einer Datei gelesen, die ausschließlich relative Atompositionen einer Einheitszelle enthält. Die Zuordnung der Atomsorte muss in diesem Modus über die Datenblöcke &ATOM1 ... &ATOM4 geschehen. Gemäß der Angaben im Block UNIT_CELLS wird durch Wiederholen der Einheitszelle eine Superzelle erzeugt. Die Größe der Einheitszelle wird über die Gitterkonstante und die Länge der Gittervektoren festgelegt. Über die Angabe im Block &VACANCY kann man einstellen, ob ein Atom weggelassen werden soll. Wird die Variable NUMBER = 0 gesetzt, werden alle Atome übernommen. Für Werte größer Null wird in der ersten Einheitszelle das entsprechende Atom weggelassen. Die Nummer bezieht sich auf die Reihenfolge in der Datei mit den Atomkoordinaten. So können auf einfache Weise Datensätze für unrelaxierte Leerstellen erzeugt werden.

Block	Modi	Angaben
&INPUT	Alle	MODUS LATTICE_MODE UNITS
&REL_ATOM_POSITION	Alle	FILENAME
&LATTICE	LATTICE_MODE=1	CONSTANT
&LATTICE_CONSTANTS	LATTICE_MODE=3	X, Y, Z
&UNIT_CELLS	Alle	X, Y, Z
&EXTENSION	SIESTAEXTENDED, CIFEXTENDED	FILENAME X, Y, Z
&UNIT_VECTOR_A1	Alle	X, Y, Z
&UNIT_VECTOR_A2	Alle	X, Y, Z
&UNIT_VECTOR_A3	Alle	X, Y, Z
&TRANSLATE	SIESTA, SIESTAEXTENDED, CIF, CIFEXTENDED	X, Y, Z
&VACANCY	UNITCELL	NUMBER
&ATOM1 ... &ATOM4	UNITCELL	NAME

Tabelle 4.7.: Blöcke und ihre Variablen in der Datenangabe für das Programm „InpS“. Zusätzlich ist angegeben in welchem Modus der jeweilige Block verwendet wird. Die Bedeutung der Variablen ist in Tabelle 4.8 erklärt.

Variable	Bedeutung
MODUS (INPUT)	UNITCELL: ideales Gitter aus Einheitszellen SIESTA: liest Koordinaten im SIESTA-Format ein SIESTAEXTENDED: Erweitert SIESTA-Rechenzelle um ideales Gitter CIF: liest Koordinaten im CIF-Format ein CIFEXTENDED: Erweitert CIF-Koordinaten um ideales Gitter
LATTICE_MODE (INPUT)	1: Verwendung einer Gitterkonstanten 3: Verwendung von drei Gitterkonstanten
UNITS (INPUT)	Einheit der Gitterkonstanten. Mögliche Angaben sind: NM, PM, ANGSTROEM, BOHR
FILENAME (REL_ATOM.POSITION)	Name der Datei, die die Koordianten im Format des jeweiligen Modus enthält
FILENAME (EXTENSION)	Name der Datei, die die Koordianten der Einheitszelle enthält mit der erweitert wird
CONSTANT (LATTICE)	Gitterkonstante
X, Y, Z (LATTICE.CONSTANTS)	Längen der Einheitszelle in den drei Raumrichtungen
X, Y, Z (UNIT_VECTOR.An)	Gittervektoren
X, Y, Z (UNIT_CELLS)	Zahl der Einheitszellen in der jeweiligen Dimension
X, Y, Z (TRANSLATE)	Verschiebung der Koordinaten aus SIESTA- oder CIF-Datei relativ zu ihrer eigenen Länge
NUMBER (VACANCY)	Lässt in der ersten Einheitszelle das Atom mit dieser Nummer weg. Null entspricht keiner Leerstelle
NAME (ATOMn)	Symbol der n-ten Atomsorte, die in der Einheitszelle vorkommt

Tabelle 4.8.: Bedeutung der Variablen für das Programm „InpS“.

Der Modus SIESTA dient dazu, relaxierte Koordinaten direkt im Format der SIESTA-Ausgabe zu lesen. Im Modus CIF werden die Koordinaten aus einer Datei im CIF-Format übernommen. Die Atomsorte ist in diesen Dateien ebenfalls enthalten, so dass eine zusätzliche Angabe nicht notwendig ist. Die Angabe einer Gitterkonstante ist trotzdem vorgesehen, damit sich die relaxierten Atomkoordinaten leicht auf die experimentelle Gitterkonstante skalieren lassen. Die Angaben im Block UNIT_CELLS dienen hier lediglich dazu die Zellgröße im Verhältnis zur Gitterkonstanten festzulegen.

Da einige Teile des Programmpakets DOPPLER nur rechtwinklige Koordinaten verarbeiten können, ist es generell empfehlenswert, z.B. hexagonale Gitter umzurechnen. Das Programm „InpS“ unterstützt nicht rechtwinklige Koordinaten zwar in soweit, dass es die dreikomponentigen Gittervektoren in die INPUT-Datei schreibt und die Koordinaten auch mit diesen skaliert, jedoch werden die Winkel bei der zusätzlich ausgegebenen CIF-Datei immer mit 90 Grad angegeben. Außerdem ist für nicht-orthogonale Koordinaten nicht gewährleistet, dass diese korrekt eingelesen werden.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, relaxierte Koordinaten aus einer CIF- oder SIESTA-Datei mit idealem Gitter zu erweitern. Dazu können die Modi SIESATEXTENDED oder CIFEXTENDED verwendet werden. Im Block EXTENSION wird die Datei angegeben, in der sich die relativen Atomkoordinaten einer Einheitszelle befinden, wie sie auch im Modus UNITCELL verwendet werden.

Bei der Erweiterung von Zellen ist wichtig, dass das ideale Gitter möglichst weit vom Defekt entfernt eingefügt wird, damit der Bereich der Relaxation nicht gestört wird. Dafür sollte sich der Defekt immer in der (0,0,0)-Ecke der Rechenzelle befinden. Ist dies nicht der Fall, müssen die Koordinaten der relaxierten Zelle über die Angaben im Block &TRANSLATE entsprechend verschoben werden.

5. Ergebnisse

Die Simulationsrechnungen zur Positronenannihilation wurden für eine Reihe plausibler von Atomkonfigurationen durchgeführt. Bei den Konfigurationen mit Defekten kamen so weit wie möglich Koordinaten zum Einsatz, die mit dem Programm SIESTA relaxiert wurden. Standen solche nicht zur Verfügung, so wurden die Koordinaten des idealen Gitters verwendet, d.h. es wurden Atome entfernt bzw. ausgetauscht.

Aus dem Programm DOPPLER erhält man das Dopplerspektrum als erwartete Häufigkeit der Annihilationsereignisse in Abhängigkeit vom Impuls ihrer Dopplerverschiebung. Abbildung 5.1 zeigt exemplarisch die Ergebnisse für Al und Cu. Zum besseren Vergleich ist in der Regel das Verhältnis zweier Dopplerspektren dargestellt. Als Referenz werden für die simulierten Spektren in dieser Arbeit stets die Werte aus der Simulation eines idealen Aluminium-Kristalls verwendet. Die experimentell bestimmten Spektren werden analog dazu mit einer Messung am nahezu defektfreien, ausgeheilten Aluminium ins Verhältnis gesetzt.

Im Bereich unterhalb von $15 \cdot 10^{-3} m_e c$ sieht man einen deutlichen Unterschied zwischen den Verläufen der simulierten und gemessenen Dopplerspektren. Dieser lässt sich auch nicht durch Faltung des simulierten Spektrums mit der Detektoraufösung ausgleichen. Der Unterschied resultiert vor allem aus der atomaren Superposition, die die Valenzelektronen schlecht beschreibt. In der Verhältnis-Darstellung ist diese Abweichung weniger deutlich. Sie zeigt sich dennoch in einer Verschiebung des Schnittpunkts der simulierten Al- und Cu-Spektren gegenüber dem der gemessenen.

Durch die Normierung wirkt sich eine Störung des Kurvenverlaufs im Niedrigimpulsbereich auch auf die Lage der restlichen Kurve aus. Beschreibt die Simulation das Experiment im Hochimpulsanteil gut, so zeigt sich dies deshalb nicht in deckungsgleichen, sondern nur in parallelen Kurvenverläufen (siehe Abb. 5.1 unten für Cu).

Leerstellenartige Defekte verursachen im Dopplerspektrum ein Absinken des Hochimpulsanteils. Durch die Normierung steigt im Gegenzug der Niedrigimpulsanteil an. Oft kommen Leerstellen mit angelagerten Legierungsatomen vor. Da sich die Einflüsse von Leerstellen und Legierungsatomen auf das Dopplerspektrum überlagern, bietet sich die zusätzliche Betrachtung der Positronenlebensdauern an. Dabei lassen sich Leerstellen mit ihrer niedrigeren Elektronendichte durch eine verlängerte Lebensdauer erkennen.

Im Vergleich mit bekannten Systemen zeigen sich Abweichungen zwischen Positronenlebensdauer-Messungen und Simulationen von etwa ± 5 ps. Dies ist in vielen Fällen eine ausreichende Übereinstimmung, da die Genauigkeit der Messung nicht wesentlich höher ist. Im Folgenden sind die Lebensdauern mit zwei Nachkommastellen angegeben, da dies eine bessere Vergleichbarkeit der Simulationsergebnisse untereinander ermöglicht.

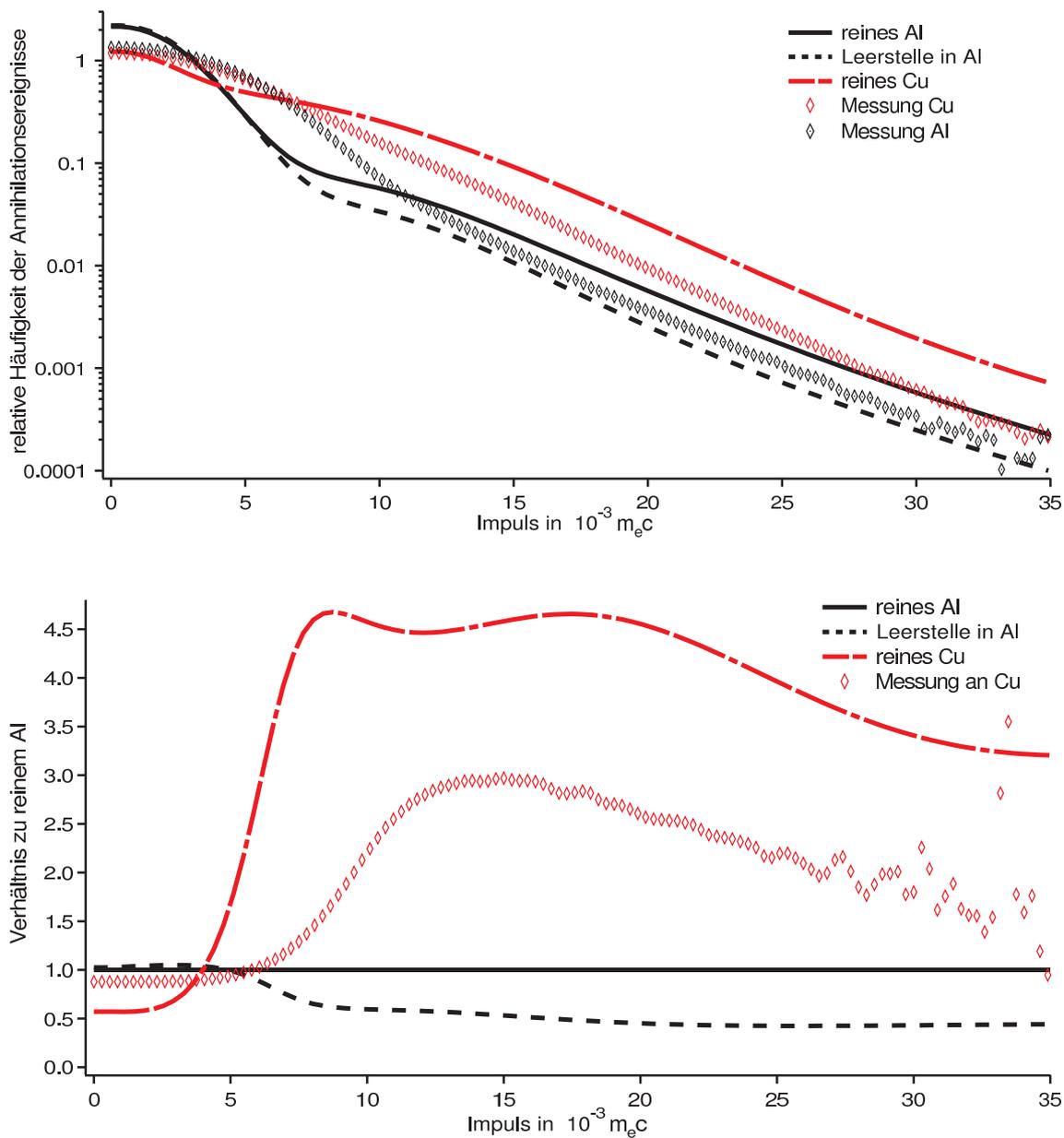


Abbildung 5.1.: Dopplerspektren - Häufigkeiten der Annihilationsereignisse in Abhängigkeit von ihrer Dopplerverschiebung absolut (oben) und im Verhältnis zu reinem Aluminium (unten)

5.1. Reine Elemente

Die für die untersuchten Materialkonfigurationen relevanten Elemente sind Aluminium, Kupfer, Magnesium und Silizium. Mit Ausnahme von Magnesium wurden auch Messungen zur Dopplerverbreiterung an reinen Kristallen dieser Stoffe vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

Die Dopplerspektren der reinen Elemente zeigen im Vergleich zum Aluminium bereits charakteristische Unterschiede, die auf die jeweiligen Elektronenkonfigurationen zurückzuführen sind. Wird das Positron in einer Ausscheidung von Legierungsatomen lokalisiert, so lässt sich die Veränderung des Dopplerspektrums gegenüber reinem Aluminium durch die charakteristische Elektronenstruktur der Legierungsatome deuten.

Kupfer zeigt gegenüber Aluminium einen deutlich erhöhten Hochimpulsanteil, der auf die Elektronen der in Al nicht besetzten 3d-Schale zurückzuführen ist. Bei Mg und Si, die sich nur in der Besetzung der 3p-Schale vom Al unterscheiden, sind die Abweichungen nicht so groß (siehe Abb. 5.2)

Auch bei den Lebensdauern lassen sich unterschiedlichen Elektronendichten der Elemente erkennen. Kupfer zeigt hier mit seiner relativ großen Zahl an Elektronen und seiner kleinen Gitterkonstante die kürzeste Lebensdauer (109 ps). Der Unterschied zwischen Mg, Si und Al wird vor allem durch die Packungsdichte bestimmt. Diese ist im Si aufgrund der Diamantstruktur und bei Mg wegen des großen Atomabstands vergleichsweise niedrig. Durch die damit einhergehende geringe Elektronendichte erreichen die Positronen in beiden Fällen lange Lebensdauern von 218 ps (Si) bzw. 233 ps (Mg). In Aluminium liegt der Wert mit 168 ps im mittleren Bereich. Ein Vergleich dieser simulierten Lebensdauern mit Messwerten zeigt, dass die Abweichungen im Mittel unter 10 ps liegen (Tabelle 5.1). Eine Ausnahme ist hierbei die Leerstelle in Silizium, da das Positron in diesem Fall starken Einfluss auf die Atompositionen hat, was in der Simulation unberücksichtigt bleibt.

Die Verlängerung der Lebensdauer durch den Einbau einer Leerstelle beträgt (außer in Si) zwischen 50 ps und 80 ps. Diese Werte wurden mit unrelaxierten Koordinaten berechnet. In Aluminium verringert sich die Positronenlebensdauer durch Relaxation der Koordinaten um etwa 9 ps, da sich die umgebenden Atome auf die Leerstelle zubewegen. Für die anderen Elemente waren keine relaxierten Koordinaten verfügbar.

	Lebensdauer in ps		
	Simulation	Experimentell	Differenz
reines Al	168	158 ± 3	10
reines Mg	223	225 ± 5	8
reines Si	218	218 ± 2	< 1
Leerstelle in Al	244	240 ± 5	4
Leerstelle in Si	252	275 ± 5	23

Tabelle 5.1.: Vergleich experimenteller (nach [KR99]) und simulierter Lebensdauern.

5. Ergebnisse

Material	Lebensdauer ohne Leerstelle	Lebensdauer mit Leerstelle	Gitterkonstante	Gitterstruktur
Aluminium (Al)	167,70 ps	244,24 ps	7,6524 a_0	fcc
Kupfer (Cu)	108,75 ps	170,04 ps	6,8308 a_0	fcc
Magnesium (Mg)	233,02 ps	298,88 ps	$a = b = 6,0649 a_0$ $c = 9,8470 a_0$	hpc
Silizium (Si)	217,51 ps	251,58 ps	10,2574 a_0	Diamant

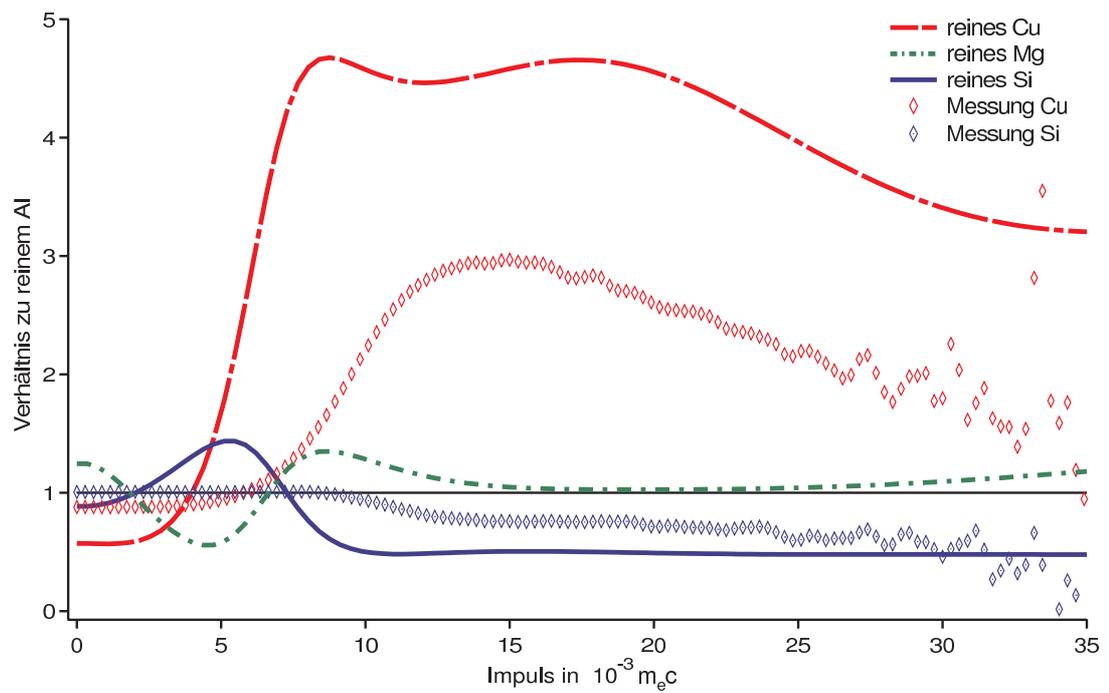


Abbildung 5.2.: Positronenlebensdauern und Dopplerspektren für reine Kristalle von Al, Cu, Mg und Si. Die Lebensdauern in Leerstellen beziehen sich auf unrelaxierte Koordinaten.

5.2. Al-Cu-Systeme

Zur systematischen Untersuchung der Aluminium-Legierungen bietet es sich an, zunächst die Vorgänge in zweikomponentigen Legierungen zu betrachten. Für das System Al-Cu wurden bereits mehrere Atomkonfigurationen mit SIESTA relaxiert. Messungen an derartigen Legierungen stehen jedoch bislang noch aus, so dass dieser Abschnitt nur Simulationsergebnisse vorstellt.

Die untersuchten Systeme mit Al und Cu sind:

- Frühstadien von GP-Zonen (1-5 Cu-Atome in Al-Matrix), sowohl mit, als auch ohne angelagerte Leerstelle (Abb. 5.3 und Abb. 5.4). Die Atomkoordinaten wurden von [Sta07] mit SIESTA relaxiert (in DZ-Basis, 108-Atome, 3^3 -MP-Gitter im k-Raum und 80^3 Punkten im Realraumgitter). Für die Berechnung des Positrons wurde die Rechenzelle von $3 \times 3 \times 3$ auf $5 \times 5 \times 5$ Einheitszellen erweitert.
- GP1- und GP2-Zonen (Abb. 5.5).
- Θ - und Θ' -Phase, sowohl mit, als auch ohne Leerstellen auf Al- oder Cu-Gitterplatz (Abb. 5.6 und 5.7). Die Atomkoordinaten wurden von [Koh07] mit SIESTA relaxiert (Cu in DZ-Basis, Al in DZP-Basis).

Anhand der Frühstadien von GP-Zonen lässt sich gut erkennen, wie der Einfluss des Kupfers im Dopplerspektrum mit der Anzahl der ausgeschiedenen Atome zunimmt. Bei Konfigurationen ohne Leerstelle wird das Positron nur schwach im Bereich der Cu-Atome lokalisiert. Mit wachsender Zahl der Cu-Atome nimmt die Lokalisierung zu, was auf die höhere Positronenaffinität des Cu zurückzuführen ist [Pus94]. Die Veränderung der Lebensdauer gegenüber reinem Al ist (siehe Abb. 5.3).

Bei Konfigurationen mit einer Leerstelle ist das Positron stets in dieser lokalisiert. Im Dopplerspektrum überlagern sich die Effekte der Leerstelle mit denen der Cu-Atome. Für den Einfluss des Kupfers ist ausschlaggebend, wie viele dieser Atome an die Leerstelle angrenzen. Damit unterscheiden sich die Signale von Leerstellen im Inneren einer Ausscheidung deutlich von solchen, die am Rand liegen. Auch in der Positronenlebensdauer lässt sich diesbezüglich ein Unterschied feststellen.

Die SIESTA-Rechnungen zeigen, dass die Leerstellen am Rand der Ausscheidung energetisch bevorzugt sind. Diese Vorhersage gilt es noch durch Positronen-Messungen zu belegen.

Neben den Modellen für die Frühstadien in Al-Matrix wurden auch für unendlich ausgedehnte GP-Zonen die Positronenparameter berechnet. Bei den Atomkoordinaten für die GP2-Zone [Haa74] ist der Abstand zwischen der Cu-Ebene und der nächsten Al-Ebene um 10% gegenüber reinem Al verkürzt. Die Gitterkonstante senkrecht zur Cu-Ebene liegt damit um 5% unter der des reinen Aluminiums.

Durch die periodischen Randbedingungen berechnet man zwangsläufig immer einen Stapel von Cu-Lagen im Aluminium. In einem Modell für die GP1-Zone, müssen sie einen ausreichenden Abstand zueinander besitzen. Bei den Simulationen von unrelaxierten GP1-Zonen mit unterschiedlichen Abständen zeigte sich, dass es schon ab einem Abstand

von drei Al-Einheitszellen (5 Atomlagen Al) keine nennenswerten Veränderungen der Positronenparameter mehr gibt.

Einen größeren Einfluss hat die Relaxation, bei der sich die Al-Ebenen auf die Cu-Ebene zu bewegen. Da bislang noch keine solchen Rechnungen für die GP1-Zone vorliegen, wird eine ähnliche Verschiebung der Ebenenabstände wie bei der GP2-Zone angenommen. Die Auswirkung der Relaxation sollte dabei jedoch noch etwas stärker sein, da die Kräfte nur in eine Richtung wirken. Unter dieser Annahme wurde eine Verkürzung des Abstands von Al- und Cu-Ebene um 15% und eine Verlängerung der sich anschließenden zwei Ebenenabstände um 10% bzw. 5% angesetzt. Die Ergebnisse zu diesen Atomkoordinaten finden sich in Abbildung 5.5 als „handrelaxiert“. Durch die Relaxation der Al-Ebenen verschieben sich das Dopplerspektrum und die Lebensdauer in Richtung der Werte für reines Aluminium.

Für die Ausscheidungsphasen Θ und Θ' stehen bereits relaxierte Koordinaten der Leerstellen im Aluminium- und Kupfer-Untergitter zur Verfügung. Da in einer Al-Cu-Legierung das Verhältnis von Cu- zu Al-Atomen deutlich unter 1:2 liegt, sind vor allem Cu-Leerstellen zu erwarten. Messungen an entsprechenden Legierungen lassen diesbezüglich eine Unterscheidung zu, da sich je nach Umgebung der Leerstelle die Lebensdauer und besonders bei der Θ' -Phase auch das Dopplerspektrum verändert.

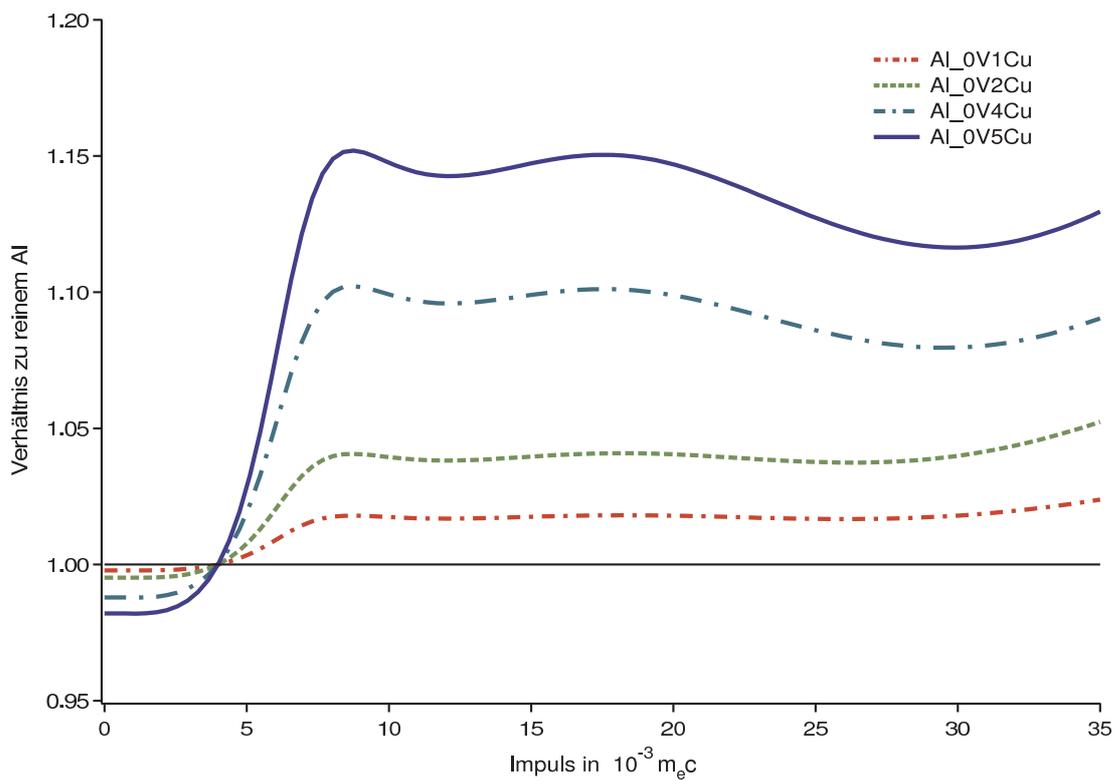
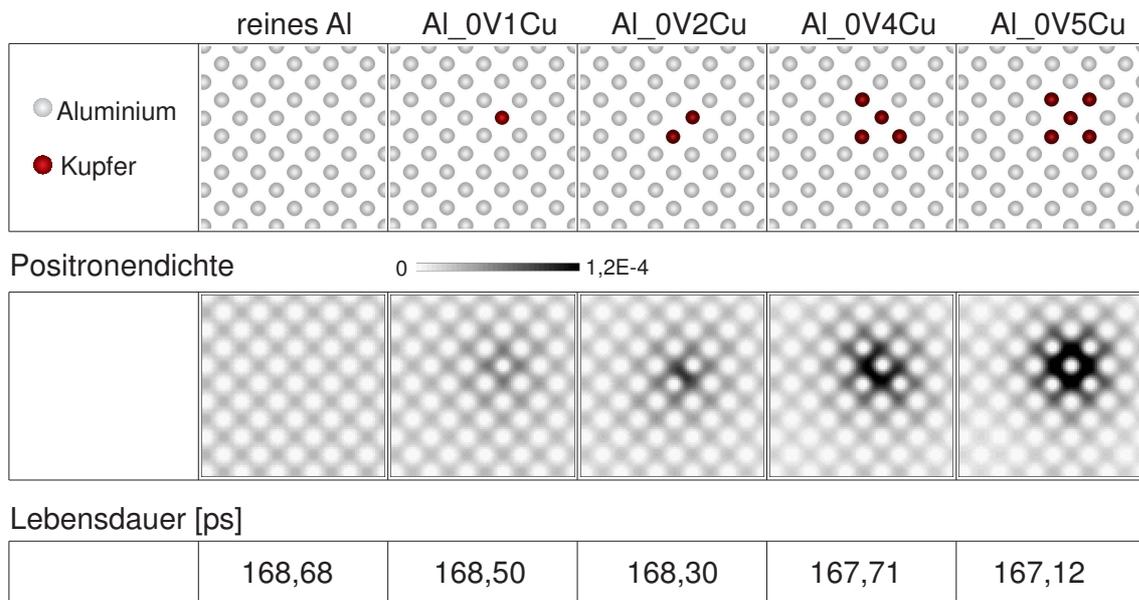


Abbildung 5.3.: Positronenlebensdauern, Positronendichten und Dopplerspektren für Atomkonfigurationen ohne Leerstelle.

5. Ergebnisse

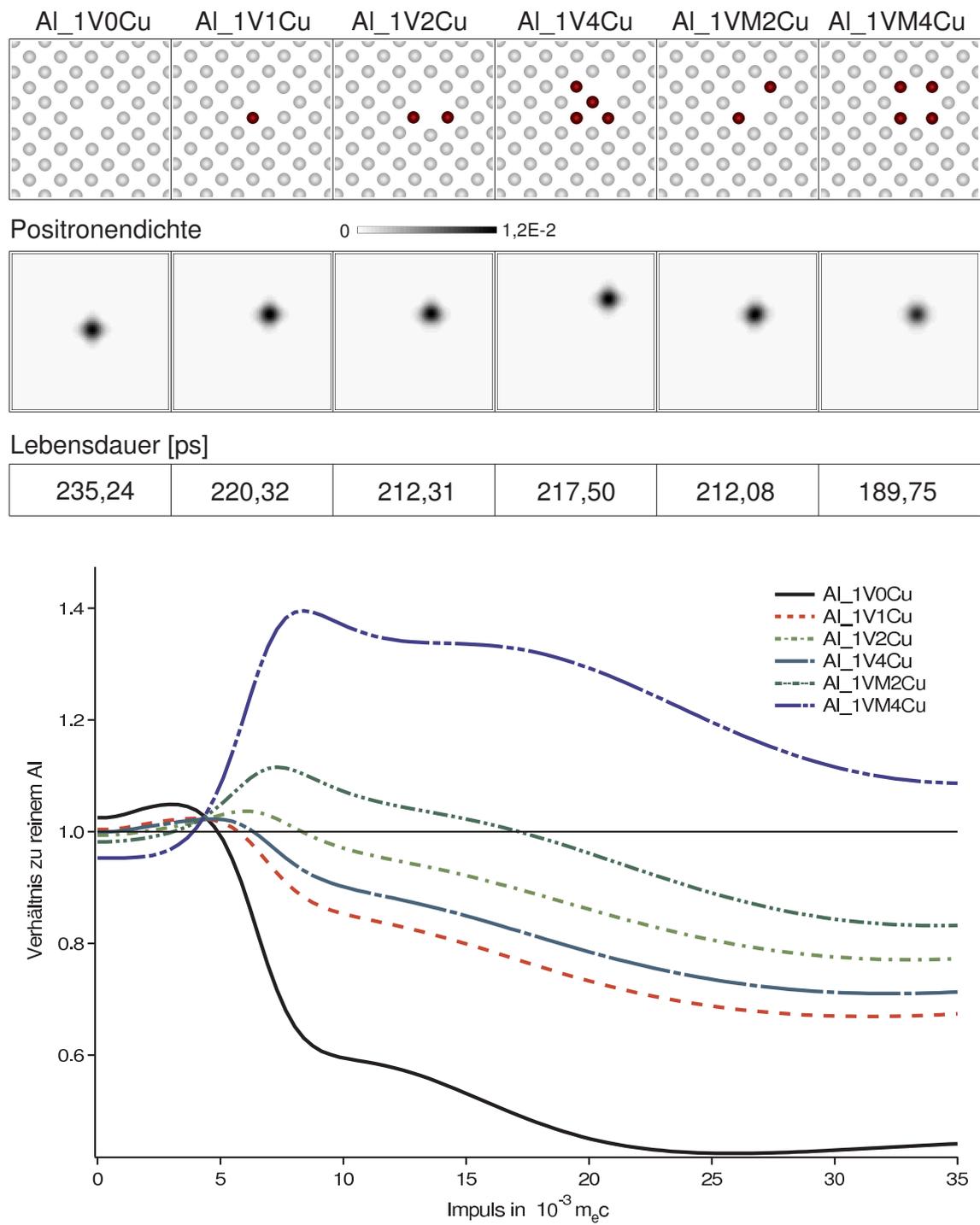


Abbildung 5.4.: Positronenlebensdauern, Positronendichten und Dopplerspektren für Atomkonfigurationen mit Leerstelle.

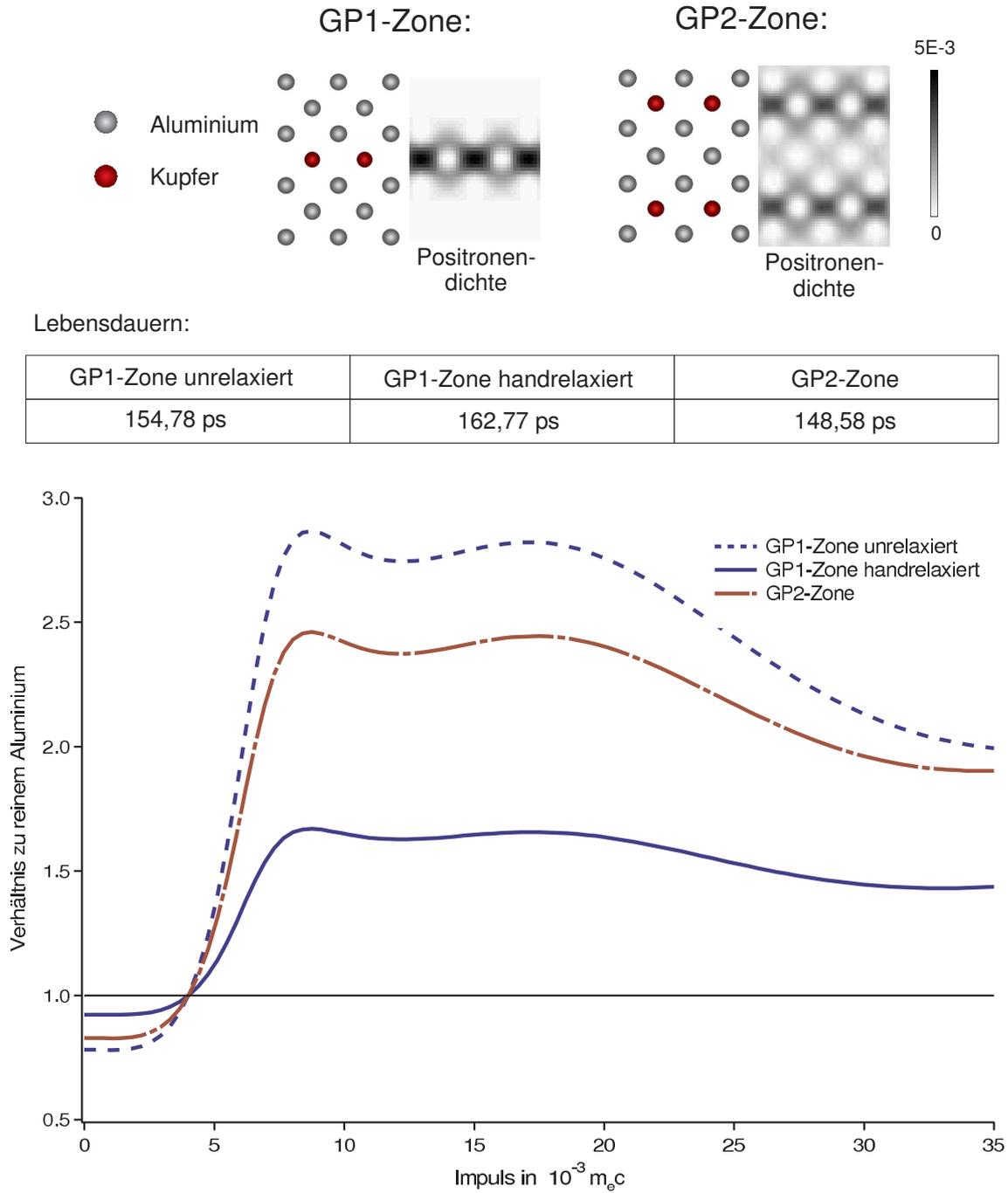


Abbildung 5.5.: Positronenlebensdauern, Positronendichten und Dopplerspektren für Kupferlagen in Aluminium (GP-Zonen).

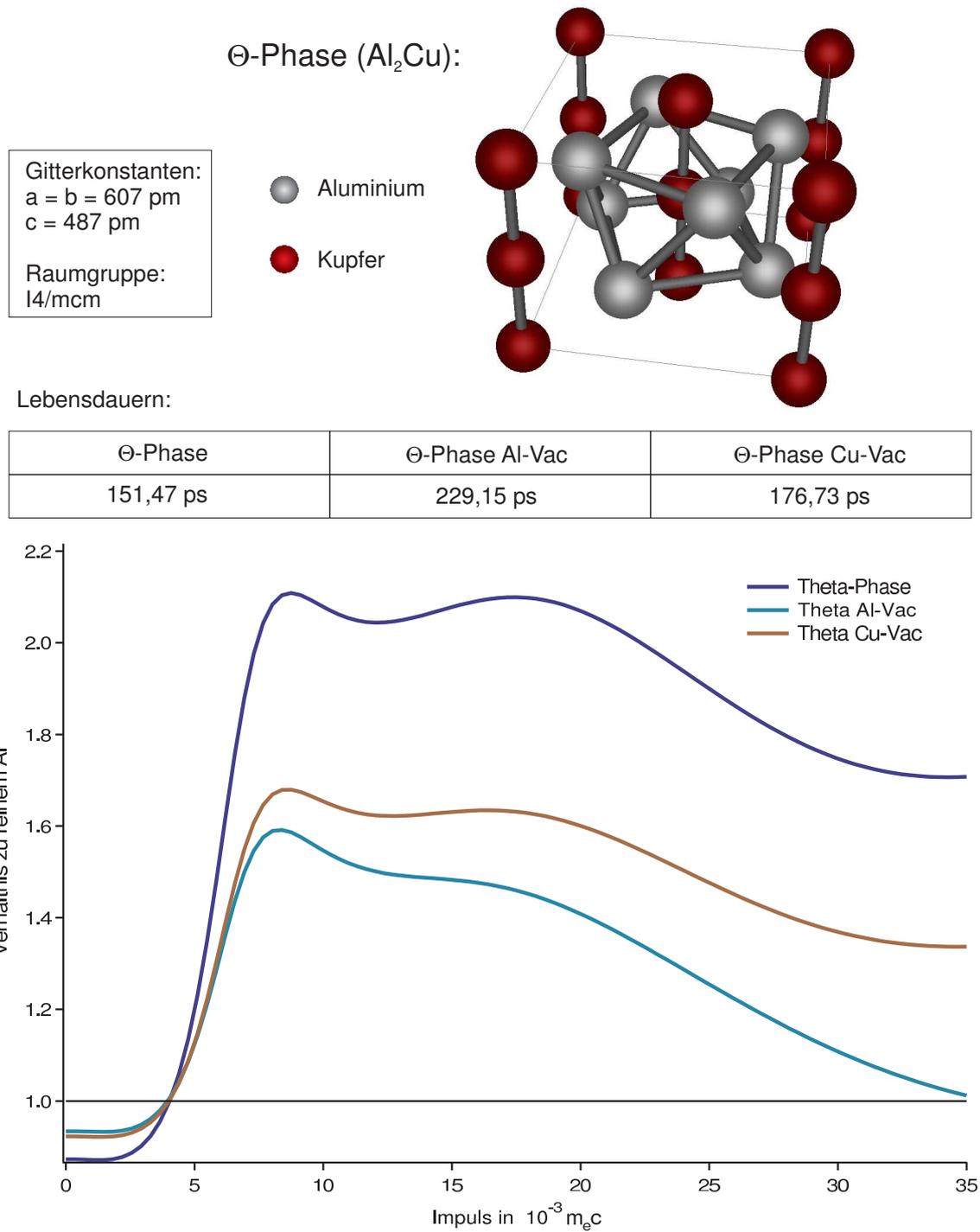


Abbildung 5.6.: Positronenlebensdauern und Dopplerspektren für die Θ -Phase. Al-Vac und Cu-Vac bezeichnen unrelaxierte Leerstellen im jeweiligen Untergitter.

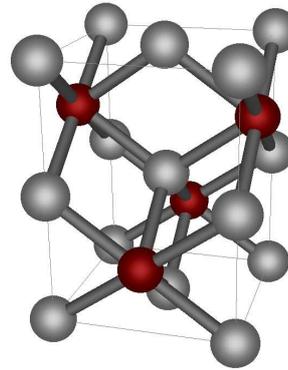
Θ' -Phase (Al_2Cu in CaF_2 -Struktur):

Gitterkonstanten:
580 pm

Raumgruppe:
 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$

● Aluminium

● Kupfer



Lebensdauern:

Θ' -Phase	Θ' -Phase Al-Vac	Θ' -Phase Cu-Vac
177,74 ps	230,68 ps	198,63 ps

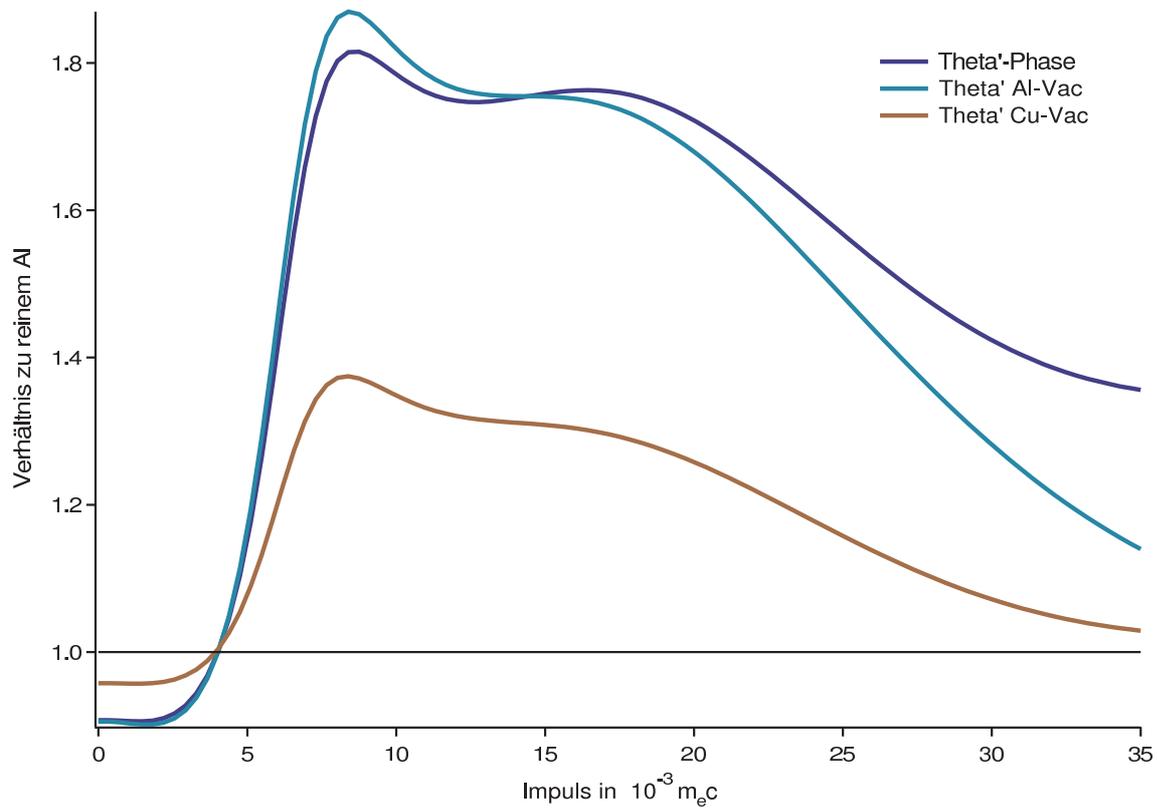


Abbildung 5.7.: Positronenlebensdauern und Dopplerspektren für die Θ' -Phase. Al-Vac und Cu-Vac bezeichnen unrelaxierte Leerstellen im jeweiligen Untergitter.

5.3. Al-Cu-Mg-Systeme

Zum Vergleich mit Frühstadien von Ausscheidungen in einer AA2024-Legierung, die sich kurz nach dem Abschrecken bilden, bieten sich Systeme an, die Ausscheidungen von Cu und Mg in Al beschreiben. Die Simulation der Parameter der Positronenannihilation wurden für folgende Atomkonfigurationen durchgeführt:

- *S*-Phase (Al_2CuMg) sowohl als idealer Kristall, als auch mit Leerstelle auf einem Mg- oder Cu-Gitterplatz (Abb. 5.8)
- *S''*-Phase (Al_2CuMg) sowohl als idealer Kristall, als auch mit Leerstelle auf einem Mg- oder Cu-Gitterplatz (Abb. 5.9)
- Kette von Cu- und Mg-Atomen auf einer $\{100\}$ -Ebene des Al-Gitters, sowohl ohne, als auch mit Leerstelle auf einem Mg- oder Cu-Gitterplatz (Abb. 5.10)

Die Atomkoordinaten dieser Konfigurationen wurden bislang noch nicht relaxiert. Als Näherung für Frühstadien von Ausscheidungen dient zunächst die *S*-Phase. Ihre Struktur ist in der Literatur eindeutig beschrieben [Wan05]. Die an der Al-Cu-Mg-Legierung gemessene Lebensdauer von 217 ps [Sta00] legt einen leerstellenartigen Defekt nahe. Bei einem Vergleich der Messung [Haa06] mit den simulierten Dopplerspektren zeigt der Kurvenverlauf bei einer Cu-Leerstelle die größte Übereinstimmung im Rahmen der Abweichung der Simulationen (Abb.5.8).

Rechnungen wurden ebenfalls für das Modell der *S''*-Phase nach Cuisat [Wan05] durchgeführt. Auch hier zeigt die Cu-Leerstelle die beste Übereinstimmung. Im Vergleich zur *S*-Phase erhöht sich die Ähnlichkeit zur Messung jedoch nicht (Abb.5.9).

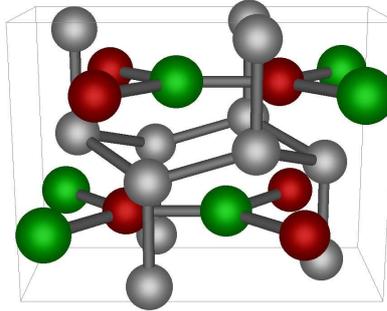
Als Modell für einen „co-cluster“ von Mg- und Cu-Atomen wurden diese in einer Kette auf der $\{100\}$ -Ebene des Al-Gitters angeordnet. Für diese Konfiguration zeigt das Dopplerspektrum der Cu-Leerstelle vor allem die charakteristischen Merkmale von angrenzenden Mg-Atome. Im Vergleich zur Messung an der AA2024-Legierung ist der Einfluss von Cu in diesem Modell zu gering (Abb. 5.10).

Diese Vergleiche legen nahe, dass sich in der technischen Legierung Ausscheidungen von Mg und Cu mit Leerstellen im Cu-Untergitter befinden. Die Struktur dieser frühen Ausscheidungen zeigt dabei offensichtliche Ähnlichkeiten in ihrer Atomanordnung zur *S*-Phase. Dies wird auch durch die Ergebnisse der Röntgenbeugung an Ausscheidungen in Al-Cu-Mg-Legierungen gestützt [Bag52, Sil60].

S-Phase (Al₂CuMg):

Gitterkonstanten:
 a = 400 pm
 b = 923 pm
 c = 714 pm
 Raumgruppe:
 Cmc₂m

- Aluminium
- Magnesium
- Kupfer



Lebensdauern:

Messung AA2024	S-Phase	S-Phase Mg-Vac	S-Phase Cu-Vac
217 ps	178,81 ps	256,95 ps	210,91 ps

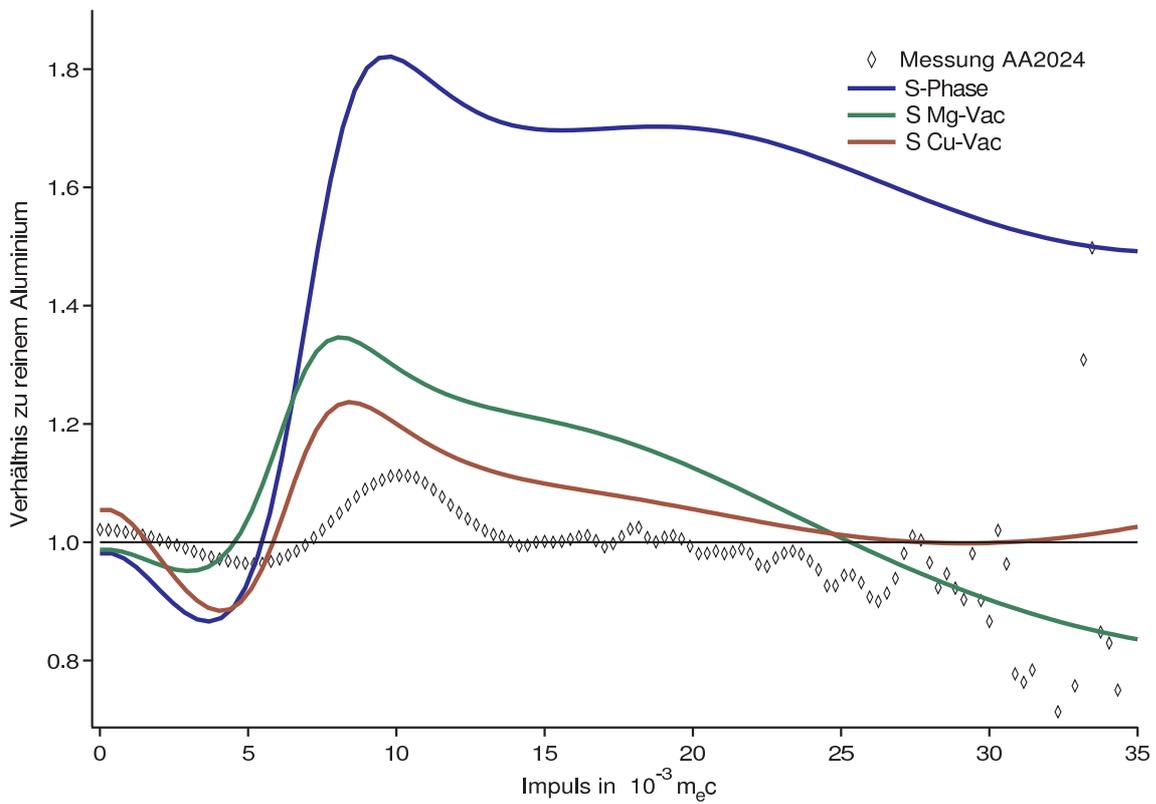


Abbildung 5.8.: Positronenlebensdauern und Dopplerspektren für die S-Phase. Mg-Vac und Cu-Vac bezeichnen unrelaxierte Leerstellen im jeweiligen Untergitter.

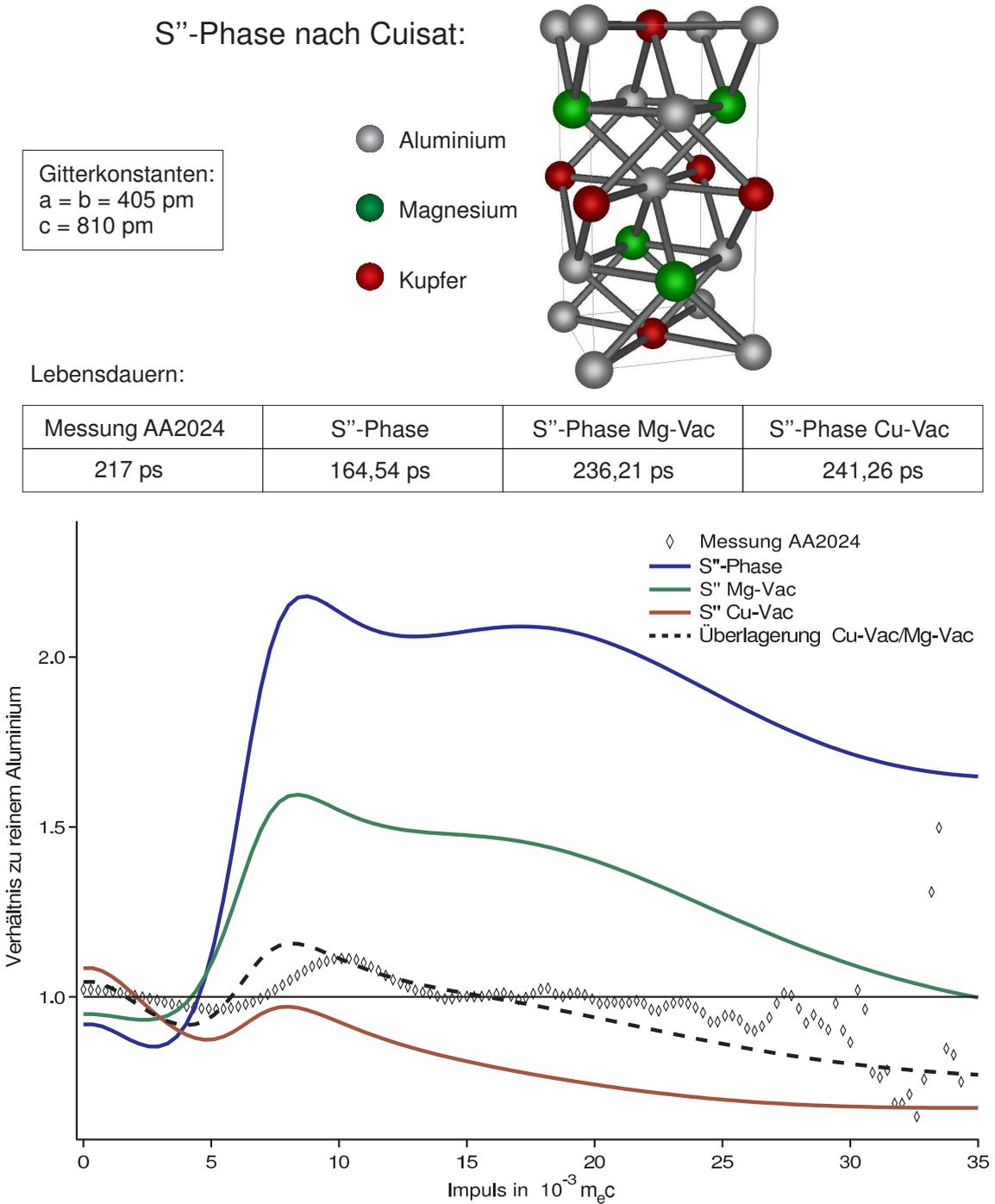
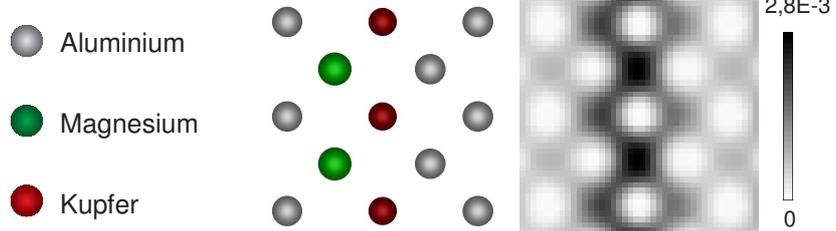


Abbildung 5.9.: Positronenlebensdauern und Dopplerspektren für die S'' -Phase nach Cuisat [Wan05]. Mg-Vac und Cu-Vac bezeichnen unrelaxierte Leerstellen im jeweiligen Untergitter. Die unterbrochene Linie zeigt eine Linearkombination der Dopplerspektren von Mg-Vac (30%) und Cu-Vac (70%).

Mg-Cu-Kette in Aluminium:



Lebensdauern:

Messung AA2024	Mg-Cu-Kette in Al	Mg-Cu-Kette Mg-Vac	Mg-Cu-Kette Cu-Vac
217 ps	164,53 ps	239,34 ps	244,63 ps

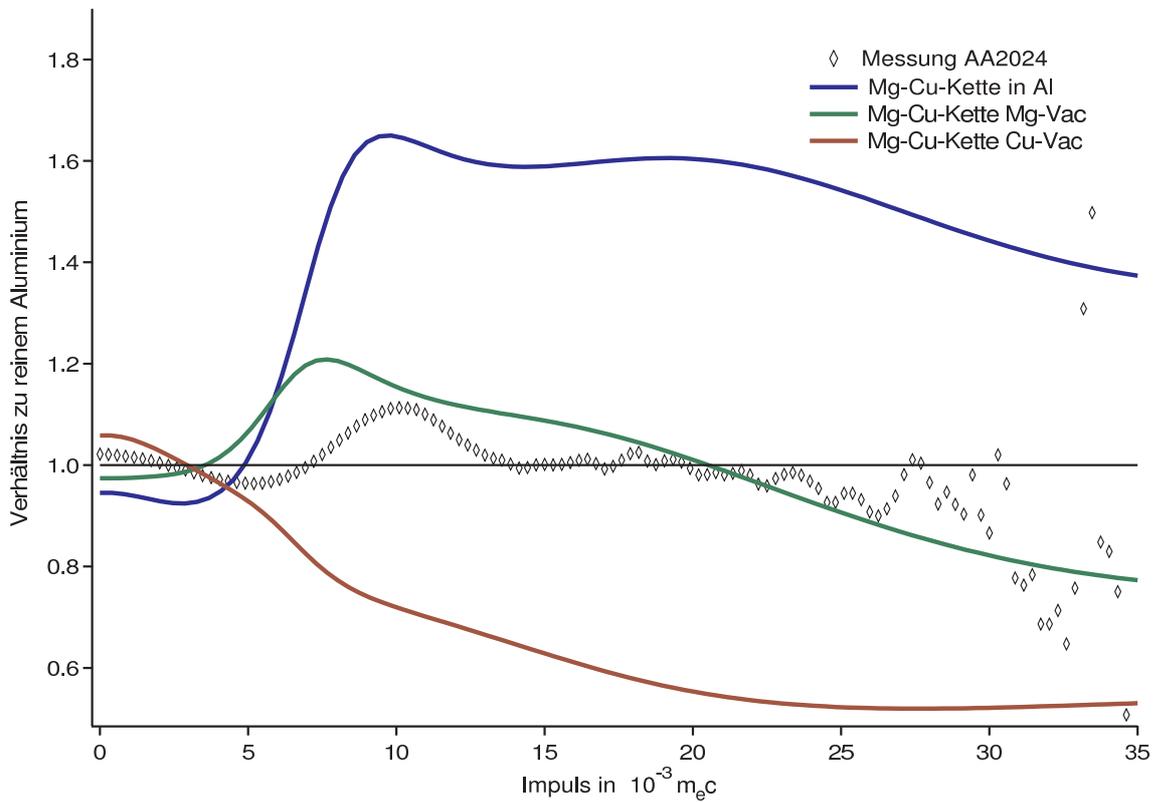


Abbildung 5.10.: Positronenlebensdauern, Positronendichten und Dopplerspektren für eine Mg-Cu-Kette in einem idealen Aluminium-Gitter. Mg-Vac und Cu-Vac bezeichnen unrelaxierte Leerstellen im jeweiligen Untergitter.

5.4. Mg-Si-Systeme

Als System mit Mg und Si wurde die β -Phase untersucht. Wie auch bei der S -Phase (Kap. 5.3) dient dies als erste Näherung für die bislang unbekanntes Frühstadien von Ausscheidungen in einer AA6013-Legierung. Da die Messungen direkt nach dem Abschrecken durchgeführt wurden, konnten sich noch keine Ausscheidungen der Gleichgewichtsphase β bilden. Aus Untersuchungen von [Pol01] ist jedoch bekannt, dass sich Mg und Si zusammen ausscheiden. Dies legt nahe, dass sich Strukturen bilden, die der β -Phase ähnlich sind.

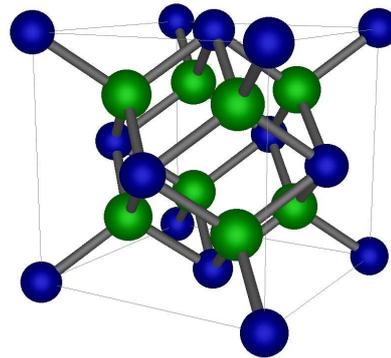
Die Koordinaten zur β -Phase wurden mit SIESTA relaxiert [Sta] (in DZP-Basis, 96-Atome, 3^3 -MP-Gitter im k -Raum und 72^3 Punkten im Realraumgitter). Die Rechnungen zur β -Phase ergeben, dass die Lebensdauer in Mg-Si-Ausscheidungen vergleichsweise lang ist. Die gemessene Positronenlebensdauer von 213 ps [Sta06] deutet deshalb nicht auf eine Leerstelle hin, da diese dann noch länger sein müsste.

Ein Vergleich der Dopplerspektren lässt eine Ähnlichkeit zwischen Messung und Simulation zur β -Phase ohne Leerstellen erkennen. Die Messung [Son02] zeigt also den Einfluss sowohl von Mg wie auch von Si auf das Positron. Dass die Amplitude geringer ist als in der Simulation, deutet auf einen Anteil Aluminium hin, da die Positronen in den Frühstadien der Ausscheidungen nicht vollständig lokalisiert werden.

β -Phase (Mg_2Si in CaF_2 -Struktur):

Gitterkonstante:
642 pm
Raumgruppe:
Fm3m

● Magnesium
● Silizium



Lebensdauern:

Messung AA6013	β -Phase	β Mg-Vac	β Mg- & Si-Vac	β Si-Vac
213 ps	239,51 ps	263,53 ps	293,37 ps	259,65 ps

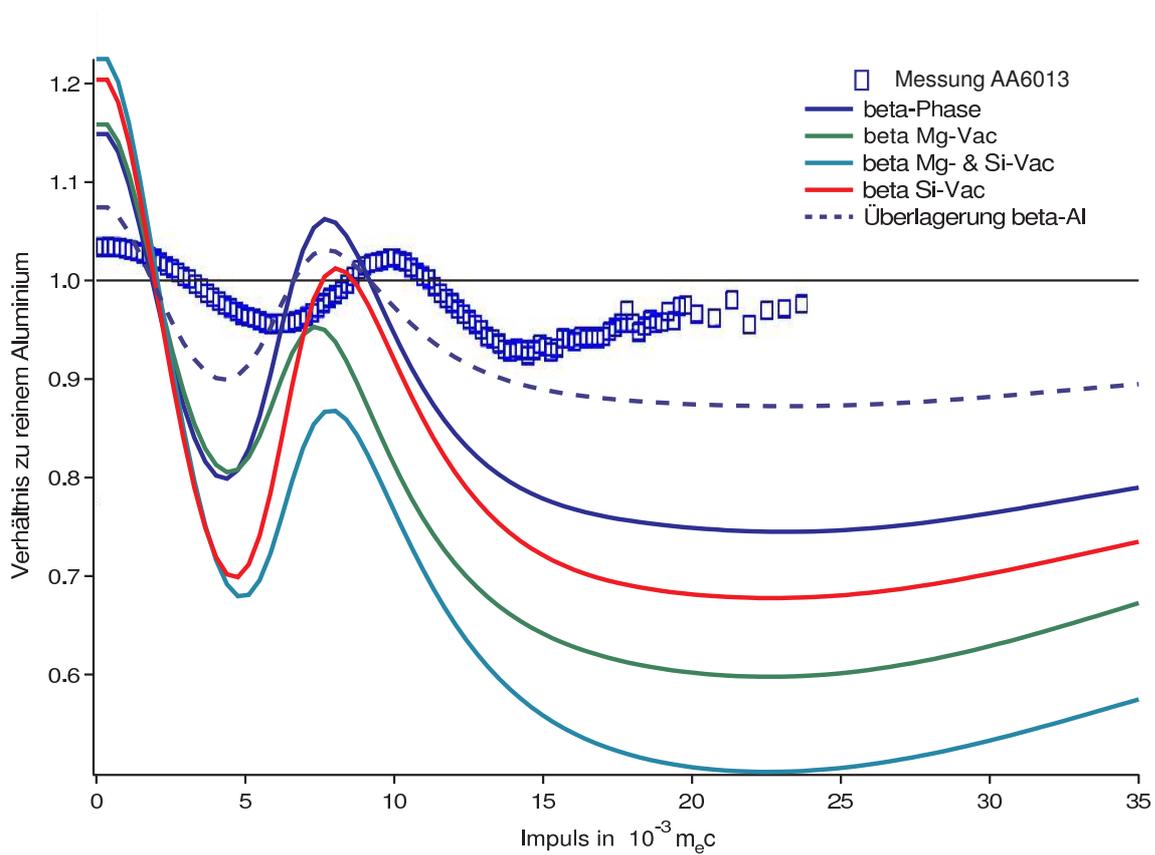


Abbildung 5.11.: Positronenlebensdauern und Dopplerspektren einer AA6013-Legierung nach dem Abschrecken im Vergleich zu simulierten Werten einer β -Phase und ihren Leerstellen. Die unterbrochene Linie zeigt eine Linearkombination der Dopplerspektren der reinen β -Phase (50%) und reinem Al (50%).

6. Zusammenfassung

Um Aussagen über die Frühstadien von Ausscheidungen in Legierungen zu treffen, erscheint die Untersuchung mit Positronen als ein geeigneter Weg, da diese schon in einzelnen Leerstellen und Clustern von wenigen Atomen lokalisiert werden können. Durch ihre Annihilationsstrahlung liefern die Positronen dann Informationen aus dem Bereich weniger Atome. So bietet diese Methode die Möglichkeit, sehr kleine Ausscheidungen zu detektieren. Sie ist damit wesentlich sensitiver als herkömmliche Methoden, wie Röntgenbeugung oder TEM, die diese erst ab einigen Nanometern Größe auflösen können. Auch Untersuchungen mit einer 3-dimensionalen Atomsonde können Cluster der Legierungsatome erst ab mindestens 6 Atomen nachweisen.

Zur Auswertung von Messungen mit Positronen sind Simulationsrechnungen hilfreich. Diese zeigen aufgrund der notwendigen Approximationen zwar Schwächen, ermöglichen jedoch eine Einordnung der Messergebnisse über charakteristische Verläufe der Dopplerspektren und die Zuordnung der Lebensdauern in einem Bereich von ± 5 ps. Die Rechnungen zeigen, dass signifikante Unterschiede in den Parametern der Positronenannihilation bei verschiedenen Konfigurationen zu erwarten sind.

Mit systematischen Messungen an zwei- und dreikomponentigen Reinstlegierungen und der Verwendung von relaxierten Atomkoordinaten lässt sich die Vergleichbarkeit von Simulation und Experiment vorraussichtlich noch steigern. Werden die Messungen bei Temperaturen unter -40 °C durchgeführt, stoppen die Ausscheidungsvorgänge. So können Frühstadien von Ausscheidungen in dem Zustand untersucht werden, in dem sie sich wenige Minuten nach dem Abschrecken befinden, obwohl der Messvorgang deutlich länger dauert [Klo07].

Aus der vorliegenden Messung an einer AA2024-Legierung lässt sich durch Vergleich mit Simulationsergebnissen bereits erkennen, dass sich im Material Leerstellen in Mg- und Cu-reicher Umgebung befinden, die der *S*-Phase ähnlich ist. In Rechnungen zeigen sich für Leerstellen auf Mg- bzw. Cu-Plätzen deutliche Unterschiede. Weitere Messungen sollten daher eine genauere Charakterisierung der Ausscheidung ermöglichen.

Die gemessene Lebensdauer in der AA6013-Legierung kann mit Hilfe der Simulationsrechnungen einer Mg-Si-Ausscheidung ohne Leerstelle zugeordnet werden. Das gemessene Dopplerspektrum zeigt ebenfalls den Einfluss beider Legierungselemente. Bei beiden Legierungen lässt sich voraussichtlich eine genauere Zuordnung von theoretischen und experimentellen Ergebnissen durch die Verwendung von relaxierten Koordinaten für Cluster und zeitaufgelösten Messungen erreichen. Eine systematische Untersuchung der Anfangszeitraums der Auslagerung kann zudem detailliertere Informationen über den Entstehungsprozess der Ausscheidungen liefern.

Auch die Simulationsverfahren an sich können verbessert werden. So gibt es bereits den Ansatz die Valenzelektronendichte nicht durch atomare Superposition, sondern durch ei-

ne PAW-Pseudopotential-Rechnung zu bestimmen. Auch die Einbeziehung des Positrons in die Relaxation der Atomkoordinaten kann in einigen Fällen zu realistischeren Ergebnissen führen [Mak03].

7. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt PD Dr. Torsten E.M. Staab, dem ich für die Vergabe dieser interessanten Arbeit sowie seiner sehr guten Betreuung danken möchte. Neben diversen Messdaten und Simulationsergebnissen, die er für diese Arbeit zur Verfügung stellte, stand er auch jederzeit mit zahlreichen Anregungen und steter Diskussionsbereitschaft hilfreich zur Seite.

Prof. Karl Maier danke ich für die Übernahme des Koreferats, sowie seiner Unterstützung und der angenehmen Zusammenarbeit im Zuge der Entstehung dieser Arbeit.

Prof. Martti Puska und Dr. Ilja Makkonen von der Technischen Universität Helsinki (HUT) möchte ich für ihre Diskussionsbereitschaft im Rahmen der Weiterentwicklung des Programmpakets DOPPLER danken.

Bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Maier bedanke ich mich für die schöne Zeit und das angenehme Arbeitsklima während der letzten zwölf Monate. Insbesondere danke ich Dr. Matz Haaks und Iris Kohlbach für die zur Verfügung gestellten Messdaten, Volker Sluka für die fachlichen Gespräche und Anregungen sowie Christiane Rieke für die Durchsicht und Korrektur der Arbeit.

Herzlich möchte ich mich auch bei meiner Familie, allen voran meinen Eltern Christa und Hans Clausen Korff bedanken, die mich im Verlauf meines gesamten Studiums wie auch bei dieser Arbeit stets unterstützten.

Auch bei meiner Schwester Brigitte Schneider möchte ich mich für die Anregungen und die Hilfe bei der Korrektur der Arbeit herzlich bedanken.

Der größte Dank gilt jedoch meiner lieben Freundin Lucia Reichelt, die immer für mich da war

A. Atomare Einheiten

In dieser Arbeit werden atomare Einheiten verwendet. Sie haben den Vorteil, dass die Ladung in Einheiten der Elementarladung und die Masse in Einheiten der Elektronenmasse angegeben werden. Des weiteren sind Energie und Frequenz sowie Impuls und Wellenzahl in diesem System identisch. Somit bietet es sich für die Simulationsrechnungen von Elektronen und Positronen besonders an.

Jedes Einheitensystem hat mindestens eine Basiseinheit. Alle weiteren Einheiten entstehen dadurch, dass man in einigen grundlegenden physikalischen Gleichungen eine Proportionalitätskonstante wählt. Hat man z.B. im SI-System bereits die Sekunde definiert, so bedeutet die Definition des Meters: „Ein Meter ist die Strecke, die das Licht in $\frac{1}{299792458}$ s durchläuft“, dass in dem physikalischen Zusammenhang, der besagt dass die Strecke s , die das Licht zurücklegt, proportional zur benötigten Zeit t ist, eine Konstante gewählt wird, deren Wert durch die Definition festgelegt ist:

$$s \sim t \Rightarrow s = c \cdot t \Rightarrow 1 \text{ m} = c \cdot \frac{1}{299792458} \text{ s} \Rightarrow c = 299792458 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Auf diese Weise lässt sich für jede Einheit eine Konstante und der zugehörige physikalische Zusammenhang angeben. Bei den SI-Einheiten erhält man 7 Basiseinheiten und 6 Konstanten

Größe	Einheit	Konstante	Zusammenhang	
Zeit	s			
Länge	m	c	$s = c \cdot t$	$1 \text{ m} = c \cdot \frac{1}{299792458} \text{ s}$
Masse	kg	\hbar	$E = \hbar \cdot \omega$	$1 \text{ kg} = \hbar \cdot 9,4825139 \cdot 10^{33} \frac{\text{s}}{\text{m}^2}$
Stromstärke	A	$4\pi\epsilon_0 = \frac{10^7 \text{ A}^2}{\text{c}^2 \text{ N}}$	$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\text{c}^2} \frac{2 \cdot I^2}{d} \cdot l$	$1 \text{ A} = \sqrt{4\pi\epsilon_0 \cdot \text{c}^2 \cdot 10^{-7} \text{ N}}$
Temperatur	K	k_B	$E = k_B \cdot \frac{3}{2} \cdot T$	$1 \text{ K} = \frac{1}{k_B} \cdot 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J}$
Teilchenzahl	mol	N_A	$N = N_A \cdot N_m$	$1 \text{ mol} = \frac{1}{N_A} \cdot 6,0221367 \cdot 10^{23}$
Lichtstärke	cd	$V(\nu)$	$I_\nu = V(\nu) \cdot \frac{P}{\Omega}$	$1 \text{ cd} = V(540\text{THz}) \cdot \frac{1}{683} \frac{\text{W}}{\text{sr}}$

Im Gauß'schen CGS-System beschränkt man sich auf die drei Basiseinheiten cm für Länge, g für Masse und s für Zeit:

Größe	Einheit	Konstante	Zusammenhang	
Zeit	s			
Länge	cm	c	$s = c \cdot t$	$1 \text{ cm} = c \cdot \frac{1}{29979245800} \text{ s}$
Masse	g	\hbar	$E = \hbar \cdot \omega$	$1 \text{ g} = \hbar \cdot 9,4825139 \cdot 10^{26} \frac{\text{s}}{\text{cm}^2}$

Die Einheit für die Ladung ergibt sich, wenn man beim Coulomb-Gesetz im Vergleich

zu dem SI-System $4\pi\epsilon_0 = 1$ setzt:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q^2}{r^2} \quad \rightarrow \quad F = \frac{Q^2}{r^2} \quad \Rightarrow \quad Q = \sqrt{F \cdot r^2} \quad \Rightarrow \quad [Q] = \sqrt{\frac{\text{g} \cdot \text{cm}^3}{\text{s}^2}} = \text{Fr}$$

Ein weiterer Unterschied zwischen SI und Gauß'schen Einheiten liegt in der Definition des Magnetfeldes. Das Experiment fordert lediglich den Faktor $\frac{1}{2}$ im Induktionsgesetz im Vergleich zum Coulomb-Gesetz:

$$F = k_C \cdot \frac{Q^2}{r^2} \quad F = k_I \cdot \frac{2 \cdot I^2}{d} \cdot l \quad \frac{k_I}{k_C} \stackrel{!}{=} \frac{1}{c^2}.$$

Schreibt man das Induktionsgesetz mit dem Magnetfeld, so gibt es zwei Möglichkeiten:

$$F = B \cdot I \cdot l \quad B = \frac{1}{c^2} \cdot k_C \cdot \frac{2I}{d}$$

sowie

$$F = \frac{1}{c} \cdot B \cdot I \cdot l \quad B = \frac{1}{c} \cdot k_C \cdot \frac{2I}{d}.$$

Das Gauß-System erhält man, wenn man die zweite Möglichkeit und $k_C = 1$ wählt. Im SI-System wird hingegen die erste Möglichkeit und $k_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ genommen.

Das System der atomaren Einheiten verhält sich im Bezug auf das Magnetfeld wie die Gauß-Einheiten. Im Gegensatz zum Gauß-System wird jedoch $\hbar = 1$ gesetzt, was dazu führt, dass Energie und Frequenz die gleiche Einheit haben

$$[E] = [\omega] \Rightarrow \text{Masse} = \frac{\text{Zeit}}{\text{Länge}^2}$$

Durch diese Beziehung reduziert sich die Zahl der Basiseinheiten auf zwei. Welche Einheiten als Basiseinheiten verbleiben ist im Grunde unwichtig. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den anderen Systemen werde ich im Folgenden Zeit und Länge als Basisgrößen wählen.

Die Dimension der Ladung lässt sich analog zu der in Gauß-Einheiten bestimmen:

$$\text{Ladung} = \sqrt{\frac{\text{Masse} \cdot \text{Länge}^3}{\text{Zeit}^2}} = \sqrt{\frac{\text{Länge}}{\text{Zeit}}}$$

Die beiden Basiseinheiten werden nun genau so gewählt, dass die Einheit der Masse die Elektronenmasse m_e und die der Ladung die Elektronenladung e ist. Bezeichnen wir die Längen-Einheit a_0 und die Zeiteinheit τ_0 so ergibt sich:

$$e = \sqrt{\frac{a_0}{\tau_0}} \quad \wedge \quad m_e = \frac{\tau_0}{a_0^2} \quad \Leftrightarrow \quad a_0 = \frac{1}{m_e \cdot e^2} \quad \wedge \quad \tau_0 = \frac{1}{m_e \cdot e^4}$$

An diesen Gleichungen lässt sich leicht sehen, dass Elektronenladung und -masse ebenso die Rolle als Basiseinheit in diesem System übernehmen können. Da im atomaren Einheitensystem $\hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$ gilt, wird die Feinstrukturkonstante zu

$$\alpha = \frac{e^2}{c} \quad \Rightarrow \quad c = \frac{1}{\alpha} \cdot e^2 = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{a_0}{\tau_0}$$

womit die Lichtgeschwindigkeit als einzige Konstante des Einheitensystems festgelegt ist. Oft wird bei Größen im Atomaren Einheitensystem nur die Abkürzung [a. u.] statt der eigentlichen Einheit angegeben. In diesen Fällen ist es dem Leser überlassen bei Bedarf die der Größe entsprechende Einheit bzw. die geeignete Umrechnung in ein anderes System herauszusuchen. Als Hilfe soll folgende Tabelle dienen:

Größe	Atomare Einheiten	Umrechnung	SI-Einheiten
Zeit	τ_0	$(m_e \cdot e^4)^{-1} \cdot \hbar^3 (4\pi\epsilon_0)^2$	$2,418846489 \cdot 10^{-17} \text{s}$
Länge	a_0	$(m_e \cdot e^2)^{-1} \cdot \hbar^2 4\pi\epsilon_0$	$5,291772108 \cdot 10^{-11} \text{m}$
Masse	$m_e = \frac{\tau_0}{a_0^2}$	m_e	$9,109383 \cdot 10^{-31} \text{kg}$
Ladung	$e = \sqrt{\frac{a_0}{\tau_0}}$	e	$1,602177 \cdot 10^{-19} \text{C}$
Energie	$E_H = \frac{1}{\tau_0}$ $= \alpha^2 \cdot m_e c^2$	$(m_e \cdot e^4) \cdot \hbar^{-2} (4\pi\epsilon_0)^{-2}$	$4,359833519 \cdot 10^{-18} \text{J}$ $= 27,211642238 \text{eV}$
Impuls	$\frac{1}{a_0} = m_e \frac{a_0}{\tau_0}$ $= \alpha \cdot m_e c$	$(m_e \cdot e^2) \cdot \hbar^{-1} (4\pi\epsilon_0)^{-1}$	$1,992851672 \cdot 10^{-24} \text{Ns}$ $= 7,297352568 \cdot 10^{-3} m_e c$
Drehimpuls	$1 = \frac{a_0}{a_0}$	$1 \cdot \hbar$	$1,0540952 \cdot 10^{-34} \text{Js}$
Kraft	$\frac{1}{a_0 \tau_0} = m_e \frac{a_0}{\tau_0^2}$	$(m_e^2 \cdot e^6) \cdot \hbar^{-4} (4\pi\epsilon_0)^{-3}$	$8,2537 \cdot 10^{-8} \text{N}$
E-Feld	$\frac{e}{a_0^2}$	$(m_e^2 \cdot e^5) \cdot \hbar^{-4} (4\pi\epsilon_0)^{-2}$	$57,319 \frac{\text{V}}{\text{m}}$
B-Feld	$\frac{e}{a_0^2}$	$(m_e^2 \cdot e^5) \cdot \frac{1}{c} \cdot \hbar^{-4} (4\pi\epsilon_0)^{-2}$	$1,912 \cdot 10^{-7} \text{T}$

Die Einheit der Energie E_H wird auch mit „Hartree“ und die der Länge a_0 mit „Bohr“ bezeichnet.

Durch die Verwendung des passenden Einheitensystems vereinfachen sich die physikalischen Gleichungen. Beispielsweise ist der Hamilton-Operator für ein Elektron im Feld eines Atomkerns in SI-Einheiten:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

In Gauß-Einheiten:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{Ze^2}{r}$$

Und in atomaren Einheiten:

$$\hat{H} = \frac{-1}{2m_e} \nabla^2 + \frac{Ze^2}{r}$$

Da ein Computer nur mit Zahlen ohne Einheiten rechnet, ist die effektive Gleichung im Simulationsprogramm:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{Z}{r}$$

Da diese Gleichung aber keinem Einheitenvergleich mehr standhält

$$[\nabla^2] = \left[\frac{1}{r^2} \right] \neq \left[\frac{1}{r} \right]$$

wird in dieser Arbeit die Form mit e und m_e gewählt.

B. Liste der Symbole

Symbol	Bedeutung
A	Zahl der Annihilationsereignisse
B	Magnetfeld (magnetische Induktion)
E	(Gesamt-) Energie
E_c	Korrelationsenergie
E_c^{e-p}	Korrelationsenergie zwischen Elektronen und Positronen
E_x	Austauschenergie
E_{xc}	Austausch-Korrelationsenergie
E_Φ	Coulombenergie
F	Kraft
$F[]$	Energie-Funktional der Kohn-Sham-Gleichung für eine Komponente
I	Stromstärke
I_v	Lichtstärke
N	Anzahl, Teilchenzahl
N_m	Teilchenzahl in mol
P	Leistung
Q	Ladung
\hat{T}	Operator der kinetischen Energie
V	(Gesamt-) Potential
V_c	Korrelationspotential
V_c^{e-p}	Korrelationspotential zwischen Elektronen und Positronen
V_x	Austauschpotential
V_{xc}	Austausch-Korrelationpotential
V_{eff}	effektives Potential, Pseudopotential
V_{ext}	äußeres Potential, beinhaltet in Born-Oppenheimer-Näherung auch das Potential der Kerne
Z	Anzahl der Positronen
a_0	Bohr-Radius, entspricht der Längeneinheit in atomaren Einheiten
c	Lichtgeschwindigkeit
d	Abstand
e	Elektronenladung
g	Enhancement-Faktor

Symbol	Bedeutung
h	Plancksches Wirkungsquantum
\hbar	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
i	Zählindex
\hat{i}	Imaginäre Einheit
k	„Konstante“; semi-relativistische Drehimpulsquantenzahl
k_B	Boltzmann-Konstante
l	Länge; Drehimpulsquantenzahl
m	Masse
m_e	Elektronen-Masse
n	Dichte; Hauptquantenzahl
n^-	Elektronendichte
n^+	Positronendichte
p, \vec{p}	Impuls
r	Radius, Abstand, Strecke
\vec{r}	Ort
t	Zeit
Φ	Coulombpotential
Ω	Raumwinkel
α	Feinstrukturkonstante
ε_0	Permittivität des Vakuums
λ	Lebensdauer
ν	Frequenz
π	Kreiszahl
τ_0	atomare Zeiteinheit
ψ	Wellenfunktion
ψ_+	Wellenfunktion des Positrons
ψ_i	Wellenfunktion des i -ten Elektrons
ω	Kreisfrequenz
$\vec{\nabla}$	Differentialoperator Nabla
$\nabla^2 = \Delta$	Laplace-Operator

Literaturverzeichnis

- [Bag52] Yu. A. Bagaryatsky. The mechanism of artificial ageing of al-cu-mg alloys. *Dokl. Akad. Nauk CCCP* **87**(3): 397–401 (1952).
- [Bor86] E. Boroński und R. M. Nieminen. Electron-positron density-functional theory. *Phys. Rev. B* **34**(6): 3820–3831 (Sep 1986).
- [Dlu86] G. Dlubek. Positron studies of decomposition phenomena in Al alloys. In *Proc. of the 4th Int. Conf. on Age-hardenable Aluminum Alloys*, Material Science Forum, Trans Tech Publications Ltd., Balatonfüred, Hungary Mai 1986.
- [Dup98] A. Dupasquier u.a. Current positron studies of structural modifications in age-hardening metallic systems. *Journal of Physics: Condensed Matter* **10**(46) (November 1998).
- [Dup04] A. Dupasquier u.a. Studies of light alloys by positron annihilation techniques. *Acta Materialia* **52** (2004).
- [Haa74] Peter Haasen. *Physikalische Metallkunde*, Kapitel 9. Springer, Berlin, 1974.
- [Haa06] M. Haaks, T.E.M. Staab, und K. Maier. Analyzing the high-momentum part of positron annihilation Doppler spectra with a single Germanium detector. *Nucl.Instr.Meth.* **A569**: 829– (2006).
- [Hak96] Mikko Hakala. Computational scheme for core-electron annihilation in solids. Diplomarbeit, Helsinki University of Technology, Department of Technical Physics, 1996.
- [Hed71] L. Hedin und B.I. Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potentials. *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **4** (Oktober 1971).
- [Jon89] R. O. Jones und O. Gunnarson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics* **61**(3) (Juli 1989).
- [Klo07] Benedikt Klobes. Untersuchungen zu frühstadien der ausscheidungsbildung in almg-si-legierungen. Diplomarbeit, Universität Bonn, Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik, 2007.
- [Koh07] Iris Kohlbach. Die rolle von leerstellen bei der ausscheidungsbildung von al-cu-legierungen. Diplomarbeit, Universität Bonn, Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik, 2007.

-
- [Kon01] Toyohiko J. Konno, Masahiro Kawasaki, und Kenji Hiraga. Characterisation of Guiner-Preston zones by high-angle annular detector dark-field scanning transmission electron microscopy. *JEOL News* **36E**(1) (2001).
- [Kor96] T. Korhonen, M. J. Puska, und R. M. Nieminen. First-principles calculation of positron annihilation characteristics at metal vacancies. *Physical Review B* **54**(21) (Dezember 1996).
- [KR99] R. Krause-Rehberg und H.S. Leipner. *Positron Annihilation in Semiconductors*. erste Auflage, Springer Verlag, Berlin 1999.
- [Lab03] Laboratory of Physics, Helsinki University of Technology. *Doppler: A program to model positron states and annihilation in solids*, September 2003.
- [Mak03] Ilja Makkonen. VASP/PAW calculations of momentum distributions of annihilating electron-positron pairs. Special assignment, Helsinki University of Technology, Department of Engineering Physics and Mathematics, 2003.
- [Mak06] I. Makkonen, M. Hakala, und M. J. Puska. Modeling the momentum distributions of annihilating electron-positron pairs in solids. *Physical Review B* **73** (2006).
- [Pay92] M. C. Payne u.a. Iterative minimization techniques for ab initio calculations: molecular dynamics and gradients. *Reviews of Modern Physics* **64**(4) (Oktober 1992).
- [Pol01] Ian Polmear. Atomic processes involved in precipitation nucleation in aged aluminum alloys. *Material Science Forum* **363-365** (2001).
- [Pus94] M. J. Puska und R. M. Nieminen. Theory of positrons in solids and on solid surfaces. *Reviews of Modern Physics* **66**(3) (Juli 1994).
- [Pus95] M. J. Puska, Ari P. Seitsonen, und R. M. Nieminen. Electron-positron Car-Parinello methods: Self-consistent treatment of charge densities and ionic relaxations. *Physical Review B* **52**(15) (Oktober 1995).
- [Rio77] R. J. Rioja und D. E. Laughlin. The early stages of GP zone formation in naturally aged Al-4 Wt Pct Cu alloys. *Metallurgical Transactions A* **8A** (August 1977).
- [Sei92] Ari Seitsonen. Positron lifetime calculations in semiconductors and metals. Special assignment, Helsinki University of Technology, Department of Technical Physics, 1992.
- [Sil60] J. M. Silcock. The structural aging characteristics of al-cu-mg alloys with copper : Magnesium weight ratios of 7 : 1 and 2.2 : 1. *Journal of the Institute of Metals* **89** (1960).

- [Sol02] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquere, P. Ordejón, und D. Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab-initio order-N materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**: 2745–2779 (2002).
- [Som00] A. Somoza, A. Dupasquier, I. J. Polmear, P. Folegati, und R. Ferragut. Positron-annihilation study of the aging kinetics of AlCu-based alloys. I. Al-Cu-Mg. *Phys. Rev. B* **61**(21): 14454–14463 (Jun 2000).
- [Son02] Stefan Sonneberger. Verformungsverhalten von technischen aluminiumlegierungen. Diplomarbeit, Universität Bonn, Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik, 2002.
- [Sta] Torsten E. M. Staab. Vacancies in magnesium silicide - di-vacancies preferred? Wird erscheinen bei phys. stat. sol. - rapid research letters.
- [Sta00] T.E.M. Staab, E. Zschech, und R. Krause-Rehberg. Positron lifetime measurements for the characterization of nano-structural changes in the age hardenable AlCuMg 2024 alloy. *J. Mater. Sci.* **35**: 4667–4672 (2000).
- [Sta06] T.E.M. Staab, R. Krause-Rehberg, U. Hornauer, und E. Zschech. Study of the artificial aging in AlMgSi (6061) and AlMgSiCu (6013) aluminum alloys by positron annihilation. *J. Mater. Sci.* **41**(4): 1059–1066 (2006).
- [Sta07] Torsten E. M. Staab. Relaxierte atomkoordinaten. Private Mitteilung, 2007.
- [Val02] Pasi Valminen. Positron parameter calculations using the TB-LMTO-ASA software. Special assignment, Helsinki University of Technology, Department of Technical Physics, 2002.
- [Wan05] S. C. Wang und M. J. Starink. Precipitates and intermetallic phases in precipitation hardening Al-Cu-Mg-(Li) based alloys. *International Materials Reviews* **50**(4) (2005).
- [Zam02] Christiane Zamponi. Positronenspektroskopie an plastischen zonen in al-legierungen und gaas-wafern. Dissertation, Universität Bonn, Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik, 2002.