

---

SIMULATIONSRECHNUNGEN ZUR  
POSITRONENANNIHILATION IN  
ALUMINIUMLEGIERUNGEN ZUR UNTERSUCHUNG DER  
AUSSCHIEDUNGSBILDUNG

---

**Dissertation**

zur  
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)  
der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Björn Korff  
aus  
Traben-Trarbach

Bonn 2010



Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Rheinischen Friedrich–Wilhelms–Universität Bonn.

1. Gutachter: PD Dr. T. Staab  
2. Gutachter: Prof. Dr. K. Maier

Tag der Promotion: 29.11.2010

Erscheinungsjahr: 2010

Für meinen Vater  
\* 7.6.1938 † 17.7.2008

*„Nicht die Dinge selbst beunruhigen die Menschen,  
sondern die Meinungen und die Beurteilungen über die Dinge.“*  
– Epiktet

# Zusammenfassung

Hochfeste Aluminiumlegierungen verdanken ihre Eigenschaften kleinen, fein verteilten Ausscheidungen von Legierungsatomen. Zum besseren Verständnis der Temperaturbehandlung, die benötigt wird, um die Ausscheidungsbildung zu kontrollieren, ist es wichtig, Informationen über erste Frühstadien aus wenigen Atomen zu ermitteln.

Bei der Positronen-Annihilations-Spektroskopie (PAS) werden Positronen in den Leerstellen eines Festkörpers eingefangen und liefern bei ihrer Annihilation mit umgebenden Elektronen Informationen aus ihrer direkten Umgebung. Da die Bildung von Ausscheidungen eine Diffusion der Fremdatome mit Hilfe der Leerstellen erfordert, stellt die PAS eine der wenigen Untersuchungsmethoden dar, mit denen sich bereits die Bildung kleinster Ausscheidungen beobachten lässt.

Durch den Vergleich von Messgrößen der PAS mit Simulationen für verschiedene mögliche Anordnungen von Fremdatomen um die Leerstelle lässt sich die atomare Umgebung der Leerstellen identifizieren. Um dies auch in Aluminiumlegierungen zu ermöglichen, bei denen die Anzahl der möglichen Defekttypen relativ groß ist, ist eine gute Beschreibung der Messwerte durch die Simulation besonders wichtig.

In Rahmen dieser Arbeit wurde das Programm AB2D entwickelt, mit dem sich die Doppellerverschiebung der Annihilationsstrahlung ermitteln lässt. Im Gegensatz zu bereits bestehenden Ansätzen werden hier Valenzelektronen-Wellenfunktionen verwendet, die mit dem Programm ABINIT berechnet wurden. Auf diese Weise wird die hauptsächliche Ungenauigkeit durch die Beschreibung der Valenzelektronen in atomarer Superposition behoben. Da ABINIT auf Pseudopotentialen basiert, wird die Projector augmented-wave (PAW)-Methode verwendet, um die höheren Impulse der Elektronen in Kernnähe realistischer zu beschreiben.

Mit AB2D wurden Simulationen zu Leerstellen-Fremdatom-Komplexen und Ausscheidungsphasen in den Legierungssystemen Al-Cu, Al-Mg-Cu und Al-Mg-Si durchgeführt. Ein Vergleich mit Messungen an Proben, die nur wenige Minuten bei Raumtemperatur gelagert wurden, zeigt dabei, dass die Bildung erster Ausscheidungen in der Umgebung der Leerstellen sehr viel schneller abläuft als bislang angenommen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einführung</b>	<b>9</b>
<b>2. Aluminium-Legierungen</b>	<b>10</b>
2.1. Al-Cu-Legierungen als Modellsystem . . . . .	10
2.2. Al-Mg-Cu-Legierungen . . . . .	11
2.3. Al-Mg-Si-Legierungen . . . . .	12
<b>3. Methoden</b>	<b>15</b>
3.1. Positronen-Annihilations-Spektroskopie (PAS) . . . . .	15
3.2. Simulation von Elektronen . . . . .	20
3.3. Simulation des Positrons . . . . .	24
3.4. Vorhandene Programme . . . . .	27
3.5. Neu entwickeltes Programm (AB2D) . . . . .	29
<b>4. Ergebnisse</b>	<b>36</b>
4.1. Reine Elemente . . . . .	37
4.2. Al-Cu-Legierungen . . . . .	47
4.3. Al-Mg-Cu-Legierungen . . . . .	50
4.4. Al-Mg-Si-Legierungen . . . . .	53
<b>5. Diskussion und Ausblick</b>	<b>57</b>
5.1. Al-Legierungen . . . . .	57
5.2. Simulationsrechnungen . . . . .	60
<b>6. Danksagung</b>	<b>61</b>
<b>A. Bedienungsanleitung AB2D</b>	<b>62</b>
A.1. Übersetzen und Binden (compile and link) . . . . .	62
A.2. Aufrufen . . . . .	64
A.3. Verwaltung der Atomkoordinaten . . . . .	65
<b>B. Gewichtung der Raumrichtungen</b>	<b>66</b>
<b>C. Atomare Einheiten</b>	<b>70</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>71</b>

---

## Abkürzungsverzeichnis

$a_0$	Bohrscher Radius ( $a_0 = 5,2917721 \cdot 10^{-11}\text{m}$ )
AB2D	Neu entwickeltes Programm zur Berechnung von Impulsverteilungen
ABINIT	Programm für Elektronen-Struktur-Rechnungen
Al	Aluminium
Bohr	Bohrscher Radius ( $a_0 = 5,2917721 \cdot 10^{-11}\text{m}$ )
BPM	Bonner Positronen Mikrosonde
$c$	Vakuumllichtgeschwindigkeit ( $c = 299792458 \text{ m/s}$ )
Cu	Kupfer
DOPPLER	Programmpaket zur Simulation von Positronen
$e$	Elementarladung
$e^-$	Elektron
$e^+$	Positron
GPZ	Guinier-Preston-Zone
GPB-Zone	Guinier-Preston-Bagaryatsky-Zone
$\hat{i}$	Imaginäre Einheit
$m_e$	Elektronenmasse
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
PAS	Positronen-Annihilations-Spektroskopie
PAW	Projector augmented-wave (Methode)
$r_e$	Klassischer Elektronenradius ( $r_e = \alpha^2 a_0 = 2,81794 \cdot 10^{-15}\text{m}$ )
RT	Raumtemperatur
$S$	Ausscheidungsphase ( $\text{Al}_2\text{MgCu}$ ) in Al-Mg-Cu-Legierungen
$S''$	Metastabile Ausscheidungsphase in Al-Mg-Cu-Legierungen
Si	Silizium
$\alpha$	Feinstrukturkonstante ( $\alpha = 7,2973525376 \cdot 10^{-3}$ )
$\beta$	Ausscheidungsphase ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) in Al-Mg-Si-Legierungen
$\beta'$	Metastabile Ausscheidungsphase in Al-Mg-Si-Legierungen
$\beta''$	Metastabile Ausscheidungsphase in Al-Mg-Si-Legierungen
$\beta^+$	Radioaktive Zerfallsart, bei der ein Positron ( $e^+$ ) freigesetzt wird
$\gamma$	Enhancement-Faktor bzw. Photon aus radioaktivem Zerfall
$\Theta$	Ausscheidungsphase ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) in Al-Cu-Legierungen
$\Theta'$	Metastabile Ausscheidungsphase in Al-Cu-Legierungen
$\Theta''$	Metastabile Ausscheidungsphase in Al-Cu-Legierungen
$\lambda$	Annihilationsrate
$\rho$	Dichte
$\tau$	Positronen-Lebensdauer
$\phi$	Basisvektor
$\psi$	Wellenfunktion



# 1. Einführung

Aluminium ist das häufigste Metall der Erdkruste. Es wurde jedoch erst im 19. Jahrhundert isoliert und beschrieben, da es nur selten gediegen vorkommt [Iye07] und die Reduktion aus Aluminium-Erzen vergleichsweise schwierig ist. In den letzten hundert Jahren nahm die Bedeutung von Aluminium als leichtem und gut zu verarbeitendem Werkstoff rasch zu. Zwar ist es als reines Metall recht weich, jedoch genügt in einigen Fällen das Legieren mit wenigen Prozentanteilen anderer Elemente, um die Festigkeit stark zu erhöhen. Ursache dafür sind kleine, fein verteilte Ausscheidungen, die Versetzungen beim Wandern innerhalb des Gitters behindern und damit eine plastische Verformung des Materials verhindern. Um die Verteilung und Größe dieser Ausscheidungen zu kontrollieren, wird die Legierung einer speziellen Temperaturbehandlung unterzogen.

Zum besseren Verständnis, wie Legierungszusammensetzung und Temperaturbehandlung die Eigenschaften des Werkstoffs beeinflussen, ist es wichtig zu wissen, wie sich die Legierungsatome in der Aluminiummatrix zunächst zu Clustern zusammenlagern und dann im weiteren Wachstum geordnete Strukturen bis hin zu den Ausscheidungsphasen bilden. Doch sind viele dieser Frühstadien von Ausscheidungen für eine Untersuchung mit klassischen Methoden zu klein, da sie nur aus einer geringen Anzahl von Atomen bestehen. Bei Verwendung eines Transmissionselektronenmikroskops, welches die notwendige Auflösung erreichen würde, gibt es beispielsweise Probleme durch einen zu geringen Kontrast sowie die Beeinflussung der Ausscheidungen durch die Probenpräparation.

Eine der wenigen Untersuchungsmöglichkeiten bietet die Positronen-Annihilations-Spektroskopie (PAS), mit der sich Informationen über die Umgebung von Leerstellen in einem Festkörper mit atomarer Auflösung erhalten lassen. Da die Bewegung der Legierungsatome im Aluminium mit Hilfe von Leerstellen erfolgt, sind diese bei der Ausscheidungsbildung direkt beteiligt. Dadurch wird die PAS zu einem empfindlichen Instrument, mit dem sich schon das Wachstum von Clustern aus wenigen Atomen beobachten lässt.

Da sich aus den Messwerten der PAS die atomare Umgebung der Leerstellen nicht direkt ablesen lässt, sind Simulationsrechnungen notwendig, mit denen sich die Positronen-Parameter zu möglichen Strukturen berechnen lassen. Ein Vergleich von Experiment und Simulation zeigt dann, welche Strukturen die Wahrscheinlichsten sind.

Im Folgenden werden diese Methoden, insbesondere die Simulationen, beschrieben und gezeigt, welche Schlüsse sich daraus für die Frühstadien in Aluminiumlegierungen ziehen lassen.

## 2. Aluminium-Legierungen

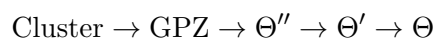
### 2.1. Al-Cu-Legierungen als Modellsystem

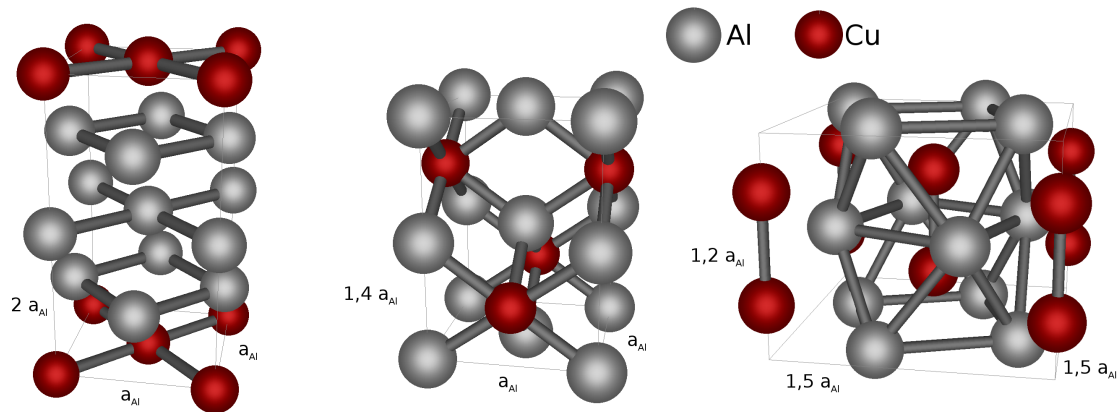
Eine der ersten Aluminium-Legierungen hoher Festigkeit war das 1906 von Alfred Wilm entwickelte Duraluminium. Dieses spielte auch bei der Entwicklung von Ganzmetallflugzeugen eine wichtige Rolle und stellt inzwischen ein gut untersuchtes Modellsystem für aushärtbare Al-Legierungen dar. Das Hauptlegierungselement dieser Legierung ist Cu mit etwa  $5 \text{ Gew.}\% \approx 2 \text{ At.}\%$ .

Wird diese Legierung bei Temperaturen von etwa  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  gegläht, so kann das Cu komplett in der Al-Matrix gelöst werden. Es entsteht also ein Mischkristall, der bei niedrigeren Temperaturen nicht mehr stabil ist. Durch Abschrecken erhält man eine an Cu übersättigte feste Lösung, die durch Ausscheidungsbildung dem thermodynamischen Gleichgewicht entgegen strebt. Da Leerstellen in Al bei Raumtemperatur noch beweglich sind, ist eine Diffusion der Cu-Atome auch nach dem Abschrecken möglich. Zudem ist die Konzentration der Leerstellen in der Legierung vergleichsweise hoch, da sie beim Abschrecken ebenfalls keinen Gleichgewichtszustand erreichen konnte und die Leerstellen danach durch Bindung an Cu-Atome an der diffusiven Bewegung durch den Kristall gehindert werden. Trotzdem ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Legierungsatome um Größenordnungen kleiner als beim Glühen, so dass die Cu-Atome in technisch relevanten Zeiträumen nur kurze Strecken zurücklegen und damit auch nur kleine Ausscheidungen bilden. Durch ihr ungünstiges Verhältnis von Oberfläche zu Volumen können sie nicht die Struktur der Gleichgewichtsphase annehmen, sondern müssen sich in einer Weise anordnen, die sich besser in die umgebende Al-Matrix einfügt.

Bei längerer Lagerung und höheren Temperaturen wachsen die größeren Ausscheidungen, während sich die kleineren auflösen. Da die energetisch günstigste Struktur vom Oberflächen-Volumen-Verhältnis abhängt, bildet sich eine ganze Sequenz von metastabilen Strukturen, bevor die Gleichgewichtsphase erreicht wird.

Die erste Struktur ist eine einfache Lage Cu-Atome auf einer  $\{100\}$ -Ebene der Al-Matrix und wird nach ihren Entdeckern als Guinier-Preston-Zone (GP-Zone) bezeichnet [Gui39, Pre38]. Da diese keine Translationssymmetrie in allen drei Raumrichtungen aufweist, ist sie keine Phase. Als nächste Stufe der Sequenz bildet sich ein Stapel aus mehreren solcher Ebenen, die jeweils von drei Lagen Al getrennt werden (GP2-Zone =  $\Theta''$ -Phase). Dann folgt die  $\Theta'$ -Phase, die aus  $\text{Al}_2\text{Cu}$  in der Struktur des Fluoritgitters besteht, bevor man zur Gleichgewichtsphase  $\Theta$  gelangt (siehe Abb. 2.1). Als Ausscheidungssequenz ergibt sich somit:





**Abbildung 2.1.:** Strukturen der  $\Theta''$ -Phase (links), der  $\Theta'$ -Phase (Mitte) sowie der  $\Theta$ -Phase (rechts).  $a_{\text{Al}}$  entspricht dabei der Gitterkonstante des Aluminiums von 404,96 pm [Coo62]

Die  $\Theta''$ -Phase kann durch kontinuierliches Wachstum aus GP-Zonen entstehen. Die weiteren Phasen ( $\Theta'$  und  $\Theta$ ) bilden sich hingegen bei höheren Temperaturen neu wobei sich die vorherigen auflösen.

Um die Festigkeit der Legierung zu erhöhen, müssen die Ausscheidungen die Bewegung von Versetzungen effektiv behindern. Die zusätzliche Energie, die eine Versetzung beim Schneiden einer Ausscheidung aufwenden muss, steigt mit der Ausscheidungsgröße an. Beim Wachsen der Ausscheidungen nimmt aber auch ihre Anzahl ab. Zusätzlich können Versetzungen große Ausscheidungen auch leichter umlaufen (Orowan-Prozess). Damit ergibt sich für jede Legierung eine optimale Ausscheidungsgröße, für die die Festigkeit ein Maximum erreicht. Wichtig ist dabei auch, ob die Ausscheidung kohärent in der Al-Matrix liegt, da sie in diesem Fall von relativ großen Verzerrungsfeldern umgeben ist, die die Bewegung der Versetzung ebenfalls behindern. Bei einer Al-Cu-Legierung wird die maximale Festigkeit in einem Stadium mit  $\Theta''$ -Ausscheidungen erreicht, das sich nach einigen Tagen Auslagerung bei Raumtemperatur bildet. Die  $\Theta''$ -Phase liegt dabei kohärent im Gitter,  $\Theta'$ -Phase semikohärent und die  $\Theta$ -Phase inkohärent (siehe dazu Gitterparameter in Abb. 2.1).

## 2.2. Al-Mg-Cu-Legierungen

Aluminiumlegierungen die hauptsächlich Mg und Cu enthalten, sind aufgrund ihrer hohen Festigkeit, die durch Auslagerung erreicht wird, unter anderem für den Flugzeugbau interessant. Sie erhalten im Nummerierungsschema für international registrierte Al-Legierungen eine Registriernummer, die mit einer 2 beginnt (AA2xxx, hierbei steht AA für Aluminum Alloy). Ein gutes Beispiel für diese Klasse ist AA2024 mit etwa 1,7 At.% Mg, 1,6 At.% Cu und 0,5 At.% Mn. Das Mn lagert sich dabei vor allem an Korngrenzen ab und verbessert die Verarbeitbarkeit der Legierung. Für die Auslagerungshärtung sind Cu und Mg verantwortlich, die zusammen Ausscheidungen bilden. Die Bezeichnungen für die ausgeschie-

denen Strukturen ist dabei in der Literatur nicht einheitlich, da es an der Messmethode liegt, welche Zustände sich unterscheiden lassen.

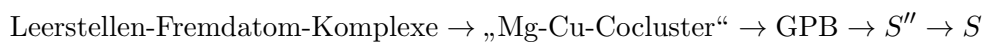
Untersucht man die Ausscheidungssequenz des Al-Mg-Cu-Systems mit Hilfe von „Differential Scanning Calometry“ (DSC), so lässt sich nur die Bildung einer metastabilen Struktur beobachten, bevor die Gleichgewichtsphase  $S$  erreicht wird. Diese wird als „Mg-Cu-Cocluster“ interpretiert und bildet sich schon bei Temperaturen von etwa 90 °C [Sta04]. Sie wird auch als Ursache für den Effekt des schnellen Härteanstiegs (rapid hardening) innerhalb von einer Minute bei Warmauslagern um 150 °C angesehen [Rei99].

Größere geordnete Zonen findet man jedoch erst nach einigen Stunden bei 180 °C. Diese werden als Guinier-Preston-Bagaryatsky-Zonen (GPB-Zonen) bezeichnet. Bei Untersuchungen mit einem Transmissionen-Elektronen-Mikroskop (TEM) lassen sie sich als nadelartige Ausscheidungen entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen im Al-Gitter beobachten [Kov08]. Da bei ihrer Bildung weder ein DSC Signal, noch eine Veränderung in der Härte feststellbar ist, kann man davon ausgehen, dass sie durch kontinuierliches Wachstum aus den „Mg-Cu-Cocluster“ hervorgehen [Rei99]. Inwieweit letztere schon Strukturen ähnlich derer von GPB-Zonen aufweisen, ist dabei bislang unklar.

Nach Auslagern über einige Stunden bei 200 °C kann eine  $S''$ -Phase (manchmal auch als GPB2 bezeichnet) beobachtet werden, für deren Struktur es viele Vorschläge gibt [Wan04, Wol01]. Eine vormals von der  $S$ -Phase unterschiedene  $S'$ -Phase erwies sich hingegen nur als verzerrte Form der  $S$ -Phase [Wan06]. Die Struktur der  $S$ -Phase konnte schon 1943 aufgeklärt werden [Per43] und stellt einen der wenigen unstrittigen Punkte der Ausscheidungssequenz von Al-Mg-Cu-Legierungen dar.

Bei Positronenmessungen lässt sich schon nach einer Minute bei Raumtemperatur beobachten, wie sich Leerstellen-Fremdatom-Komplexe bilden [Klo08]. Ausgelagert bei 150 °C erhält man nach 1 min. ein deutlich verändertes Signal, das den oben genannten „Mg-Cu-Coclustern“ zugeordnet werden muss. Die Positronen-Signale für GPB-Zonen (nach 8h) und  $S''$  (nach 60h) sind weitgehend identisch, unterscheiden sich aber deutlich von dem der  $S$ -Phase, die schließlich nach über zwei Wochen erreicht wird [Nag01]. Interessant ist hierbei die große Ähnlichkeit „Mg-Cu-Coclustern“ und  $S$ -Phase für die Positronen, was auf eine vergleichbare Umgebung der Leerstellen für beide Strukturen schließen lässt.

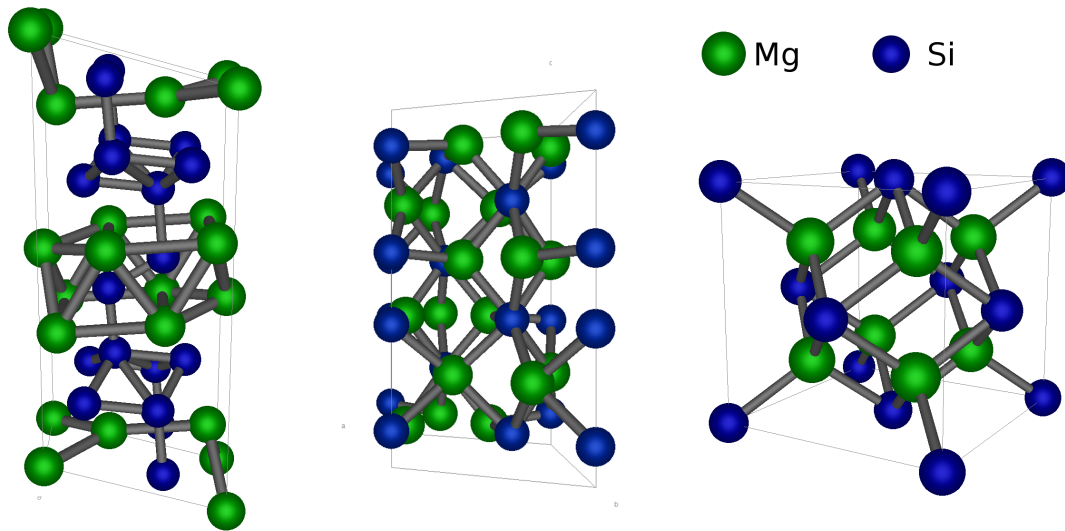
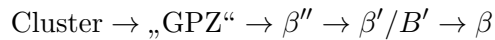
Zusammengenommen ergibt sich damit folgende Ausscheidungssequenz:



### 2.3. Al-Mg-Si-Legierungen

Aluminium mit den Hauptlegierungselementen Mg und Si wird eine Registriernummer der Form AA6xxx zugewiesen. Mit ihnen können durch Auslagerungshärtung nicht ganz so hohe Festigkeiten wie mit AA2xxx Legierungen erreicht werden. Im Vergleich zu den Cu-haltigen Legierungen haben sie allerdings eine höhere Korrosionsbeständigkeit und sind leichter form- und schweißbar. Dies macht sie nicht nur für den Flugzeug- sondern auch für den Schiffs- und Autobau interessant. Ein Beispiel dafür ist die Legierung AA6082 mit etwa 0,7 At.% Mg, 0,9 At.% Si, 0,1 At.% Fe und 0,2 At.% Mn.

Beim Auslagern zeigt sich folgende Ausscheidungssequenz [Zhe97, Edw98]:



**Abbildung 2.2.:** Die Einheitszelle der  $\beta''$ -Phase (links) hat die Dimensionen  $a = 1516$  pm,  $b = 405$  pm und  $c = 674$  pm [Zan97]. In der Mitte ist die  $\beta'$ -Phase mit  $a = 715$  pm und  $c = 1215$  pm dargestellt [Vis07]. Die  $\beta$ -Phase (rechts) hat ein kubisches Fluoritgitter mit  $a = 639$  pm [Mar01].

Die Cluster zu Beginn der Sequenz können sich schon bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage bilden. Dabei handelt es sich zunächst um separate Mg- sowie Si-Cluster und erst im späteren Stadium um Mg-Si-Cocluster. Diese Cluster können nach weiterem Auslagern bei höheren Temperaturen noch die Verteilung der sich bildenden  $\beta''$ -Phase beeinflussen [Mur99].

Nach einigen Stunden der Auslagerung bei  $150$  °C bilden sich geordnete Zonen unvollständiger Translationssymmetrie. Aufgrund dieser Eigenschaft werden sie ebenfalls als „GP-Zonen“ bezeichnet, obwohl sie keinerlei strukturelle Ähnlichkeiten zu den eigentlichen GPZ in Al-Cu-Legierungen haben. Vielmehr ähneln sie der  $\beta''$ -Phase, sind jedoch kleiner und liegen noch kohärent im Al-Gitter [Mar01]. Die  $\beta''$ -Phase hat die chemische Zusammensetzung  $\text{Mg}_5\text{Si}_6$  und ein monoklines Kristallsystem [Zan97, And98]. Die  $\beta'$ -Phase hat hingegen die Zusammensetzung  $\text{Mg}_9\text{Si}_5$  und eine hexagonale Einheitszelle [Vis07] und die  $\beta$ -Phase besteht aus  $\text{Mg}_2\text{Si}$  im kubischen Fluoritgitter (siehe Abb. 2.2). Das Verhältnis von Mg zu Si in den Ausscheidungen verschiebt sich also im Laufe der Auslagerung deutlich. Dies führt bei Legierungen mit einem Mg-Si-Verhältnis von etwa 1:1 im Endzustand zu reinen Si-Ausscheidungen. Außerdem kann sich die  $B'$ -Phase bilden, die ebenfalls das Verhältnis 1:1 hat.

In Cu-haltigen Legierungen wie z.B. AA6013 mit etwa 1,1 At.% Mg, 0,7 At.% Si, 0,4 At.%

Cu, 0,1 At.% Fe und 0,1 At.% Mn können sich zusätzlich Al-Cu-Phasen ( $\Theta$ ) und Al-Mg-Cu-Si-Phasen ( $Q$ ) bilden.

Bei Al-Mg-Si-Legierungen zeigt sich die Bedeutung der Frühstadien der Ausscheidungs- bildung in besonderer Weise. Bei niedriger Konzentration von Legierungsatomen steigt die erreichbare Endfestigkeit durch vorangegangene Kaltauslagerung an, während die Endfes- tigkeit bei hohen Konzentrationen unter gleichen Bedingungen sinkt. Dieser positive bzw. negative Effekt ist noch nicht vollständig verstanden und zeigt, wie die frühe Clusterbil- dung bei Raumtemperatur zu einer Veränderung der Verteilung von Legierungsatomen nach der Warmauslagerung führen kann. Unterdrücken lässt sich diese frühe Clusterbil- dung erst bei Temperaturen von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  [Rø06].

## 3. Methoden

Zur Untersuchung der Aluminiumlegierungen wird die Methode der Positronen-Annihilations-Spektroskopie verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit werden Simulationen durchgeführt, die es erlauben, entsprechende Messwerte zu interpretieren. Bevor auf die Simulationen näher eingegangen wird, sollen zunächst die Experimente dargestellt werden, deren Ergebnisse nachher simuliert werden.

### 3.1. Positronen-Annihilations-Spektroskopie (PAS)

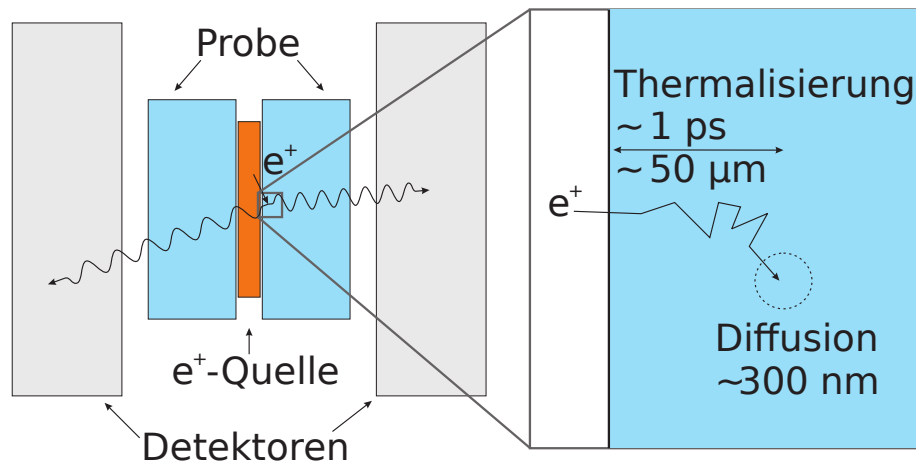
Bei der PAS wird ein Positron in den zu untersuchenden Festkörper eingebracht. Das Positron ist als Antiteilchen des Elektrons, ebenso wie dieses, stabil. Es kann jedoch mit einem Elektron zerstrahlen (annihilieren). Durch Detektion der Annihilationsstrahlung lassen sich dabei Informationen über das elektronische System am Ort der Zerstrahlung gewinnen.

**Positronenquellen** Als Quelle für Positronen dienen meistens radioaktive Isotope, die über den  $\beta^+$ -Kanal zerfallen. Die so entstandenen Positronen haben eine hohe kinetische Energie entsprechend des typischen  $\beta$ -Spektrums. Die Maximalenergie des Spektrums hängt dabei von der Art des Isotops ab. Für das häufig verwendete Isotop  $^{22}\text{Na}$  beträgt sie 0,54 MeV. Mit dieser Energie kann das Positron etwa 50  $\mu\text{m}$  in eine Leichtmetallprobe eindringen.

**Positronen im Festkörper** Beim Eintreten in den Festkörper verlieren die Positronen innerhalb weniger Pikosekunden ihre kinetische Energie und diffundieren dann bei thermischen Energien durch den Festkörper. In diesem Zustand ist die Wellenfunktion des Positrons im Zwischengitter über einige Nanometer delokalisiert (siehe Abb. 3.1).

Bei den typischen Elektronendichten in kristallinen Festkörpern liegt die Lebensdauer  $\tau$  des Positrons bei 100–400 ps. In dieser Zeit kann das Positron in einem Defekt eingefangen, d.h. dort lokalisiert werden. Voraussetzung dafür ist, dass der Defekt für das Positron ein attraktives Potential bildet. Dieser Vorgang des Positroneneinfangs ist für die Messmethode von besonderer Bedeutung, da durch ihn das Signal der Annihilationsstrahlung selektiv von den Defekten im Festkörper ausgeht.

**Positronenfallen** Fallen für Positronen werden vor allem durch Leerstellen und leerstellenartige Defekte gebildet. Dabei wirkt die fehlende positive Ladung des Atomkerns für das Positron anziehend. Die Bindungsenergie in dieser Art von Defekten liegt bei Metallen in der Größenordnung eines Elektronenvolts. Da das Positron bei Raumtemperatur keine



**Abbildung 3.1.:** Tritt ein Positron aus einem  $\beta$ -Zerfall in einen Festkörper ein, so verliert es sehr schnell seine Energie und diffundiert bei thermischen Energien durch den Kristall. Trifft es dabei auf einen Defekt, der ein attraktives Potential bildet (z.B. eine Leerstelle), so kann es eingefangen werden. Bei der Annihilation mit einem Elektron werden Informationen über die Elektronen am Ort der Zerstrahlung durch die beiden Gamma-Quanten transportiert, die sich detektieren lassen.

Möglichkeit mehr hat, die Falle durch thermische Anregung zu verlassen, werden sie als „tiefe Fallen“ bezeichnet. Die Wellenfunktion des Positrons ist dabei stark in der Leerstelle lokalisiert und reicht kaum über die nächsten Nachbaratome hinaus.

In einer Legierung können aber auch Fremdatome und Ausscheidungen ohne Leerstelle ein attraktives Potential bilden. Die anziehende Wirkung beruht dann meist auf Veränderungen im Atomabstand, erhöhter Elektronendichte oder niedriger Kernladung. In Halbleitern können zudem negativ geladene Defekte anziehend wirken. Ohne Leerstellen bilden sie meist nur „flache Fallen“. Die Bindungsenergie ist dabei so niedrig, dass ein Positron bei Raumtemperatur sehr schnell wieder thermisch angeregt entkommt. Für die Untersuchung flacher Fallen müssen deshalb Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden.

Durch die schwache Lokalisierung des Positrons in den flachen Fallen ist jedoch die Übergangswahrscheinlichkeit aus einem delokalisierten Zustand deutlich größer als bei tiefen Fallen. Auf diese Weise können Fremdatome und Ausscheidungen an Leerstellen die Einfangraten für Positronen deutlich vergrößern.

**Messung der Positronenlebensdauer** Die Lebensdauer des Positrons ist umgekehrt proportional zum Überlapp der Wellenfunktion des Positrons mit denen der Elektronen am Lokalisationsort. Aus einer Messung der Lebensdauer kann also direkt auf die Elektronendichte am Ort der Zerstrahlung geschlossen werden.

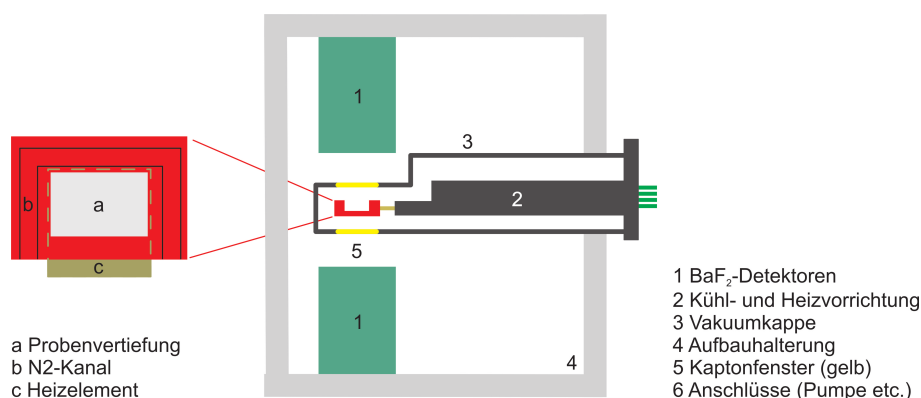
Für eine Lebensdauermessung wird üblicherweise eine  $^{22}\text{Na}$ -Quelle verwendet, da unmittelbar nach dem  $\beta^+$ -Zerfall ein  $\gamma$ -Übergang des Tochternuklids  $^{22}\text{Ne}$  mit 1,3 MeV folgt. Bei der Zeitmessung wird dann ein  $\gamma$ -Quant des  $^{22}\text{Ne}$  als Startsignal verwendet. Als Stoppsignal dient ein  $\gamma$ -Quant der Annihilationsstrahlung.



Alternativ kann auch eine Anordnung gewählt werden, in der das Positron einen dünnen Szintillator durchlaufen muss, bevor es in die Probe eintritt. Das dabei entstehende Signal kann ebenfalls als Startsignal für eine Lebensdauermessung dienen.

Erfolgt die Annihilation des Positrons nicht nur in einem Zustand, ergibt sich das Lebensdauerpektrum als Summe von mehreren exponentiellen Zerfallskurven. Liegen die Lebensdauern dabei nicht zu nah beieinander, können sie getrennt ermittelt werden. In einigen Fällen lässt sich aber auch nur eine mittlere Lebensdauer angeben.

Die Werte für Positronenlebensdauern, die in dieser Arbeit als Vergleichswerte dienen, wurden [Klo10] entnommen. Der dort verwendete Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

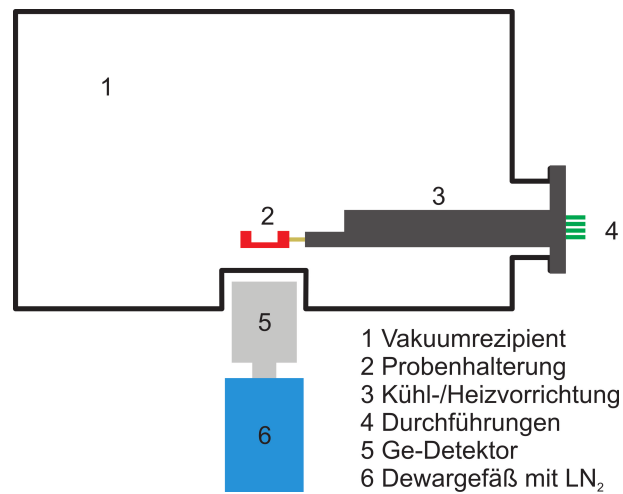


**Abbildung 3.2.:** Aufbau zur Messung der Positronenlebensdauer nach [Klo10] (dort Abb. 6.1). Die Kühl- und Heizvorrichtung ermöglicht Messungen in einem Temperaturbereich von -150 °C bis 200 °C. Bei der Untersuchung von Frühstadien der Ausscheidungsbildung können bei Temperaturen von -40 °C Veränderungen in der Legierung für die Dauer der Messung unterbunden werden.

**Messung des Dopplerspektrums** Aus dem Impuls des annihilierenden Elektron-Positron-Paares folgt eine Dopplerverschiebung der Annihilationsstrahlung. Das Positron trägt dabei kaum zum Impuls des Paares bei. Damit ist die Dopplerverschiebung der Strahlung vor allem von der Impulsverteilung der umliegenden Elektronen abhängig. Sie kann damit als Indikator für die chemische Umgebung der Positronenfallen dienen.

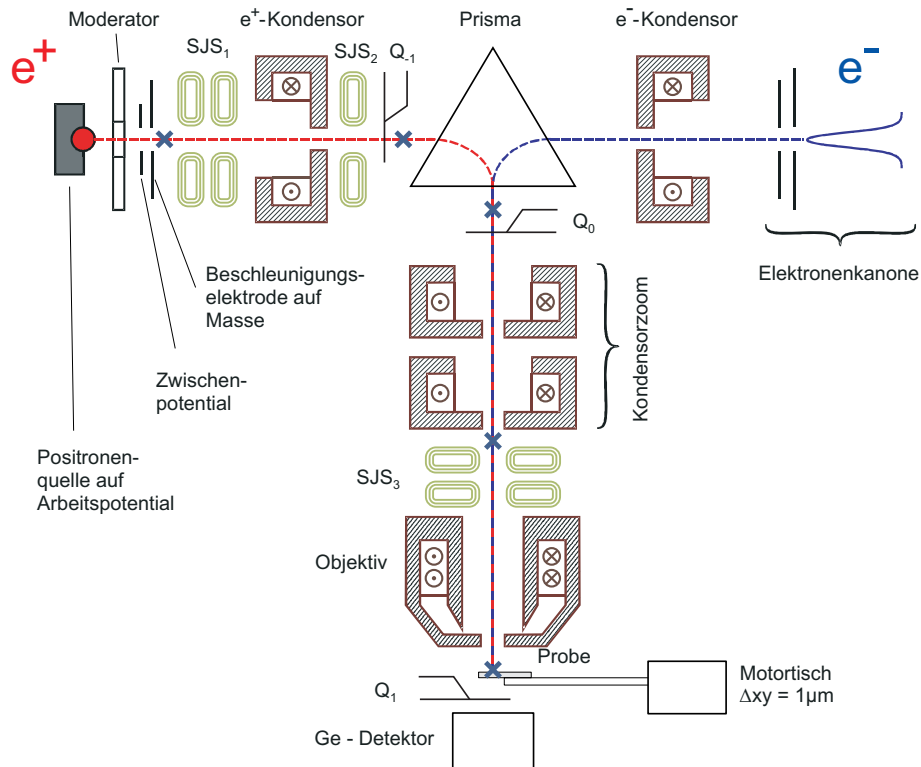
Da Ereignisse mit hoher Dopplerverschiebung selten sind, werden die Messungen für hohe Impulse aufgrund unzureichender Statistik im Spektrum ungenauer. Für die Untersuchung des Hochimpulsanteils ist deshalb eine effektive Reduktion des Untergrunds notwendig. Dazu kann ein Aufbau mit zwei Detektoren verwendet werden. Ein Annihilationsquant, das der erste Detektor misst, wird dabei nur dann gezählt wenn im zweiten Detektor ein Quant mit genau entgegengesetzter Energieverschiebung gemessen wird. Verwendet man nur einen Detektor, so muss der Untergrund numerisch modelliert und abgezogen werden [Haa06].

Die Dopplerspektren, die in dieser Arbeit als Vergleichswerte dienen, wurden [Klo10] entnommen. Der dort verwendete Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.3 dargestellt.



**Abbildung 3.3.:** Aufbau zur Messung eines Dopplerspektrums nach [Klo10] (dort Abb. 6.3). Eine Kühlung der Probe samt Halter auf -40 °C verhindert dabei ein Fortschreiten der Ausscheidungsvorgänge während der Messung.

**Positronen Mikrosonde** Das bei einer Messung untersuchte Probenvolumen ist von der Größe der Positronenquelle abhängig. Das Messsignal stellt dabei immer einen Mittelwert über das gesamte Volumen dar. Da Ausscheidungen am Volumen einer Al-Legierung nur einen geringen Anteil haben, erzeugen sie bei Positronenmessungen nur dann ein deutliches Signal, wenn innerhalb des Diffusionsvolumens des Positrons eine Ausscheidung liegt, die es einfängt. Liegt der Abstand der Ausscheidungen in der Größenordnung von Mikrometern, so erreichen nur noch wenige Positronen eine Ausscheidung. In diesem Fall kann dennoch ein selektives Signal aus einer Ausscheidung gewonnen werden, indem als Quelle ein auf wenige Mikrometer fokussierter Positronenstrahl verwendet wird. Ein solcher Strahl ist in der Bonner Positronen Mikrosonde (BPM) realisiert [Gre97] (siehe Abb. 3.4). Durch die Kombination mit einem Rasterelektronenmikroskop können einzelne Ausscheidungen identifiziert und gezielt untersucht werden.



**Abbildung 3.4.:** Aufbau der Bonner Positronen Mikrosonde (BPM) zur ortsaufgelösten Messung von Dopplerspektren [Gre97]. Das Gerät besteht aus der Säule eines konventionellen Raster-Elektronen-Mikroskops, bei dem die Elektronenquelle nicht senkrecht über der Säule sitzt, sondern im rechten Winkel dazu. Die Elektronen (von rechts) werden durch ein magnetisches Prisma umgelenkt und in den Strahlengang geführt. Im Positronenmodus gilt dies für die aus der Positronenquelle (links) kommenden Teilchen. Für Details der BPM in der heutigen Form siehe [Haa10] (dort Abb. 3.1).

## 3.2. Simulation von Elektronen

Die Berechnung von Festkörpern auf atomarer Ebene erscheint auf den ersten Blick auf Grund der sehr großen Zahl der beteiligten Teilchen aussichtslos. Doch es gibt eine ganze Reihe von Vereinfachungen und Näherungen, mit denen sich der Rechenaufwand und der Speicherbedarf dieser Aufgabe auf ein beherrschbares Maß senken lässt.

**Born-Oppenheimer-Näherung** Durch den großen Unterschied in der Masse von Elektronen und Atomkernen bewegen sich Letztere bei gleicher Energie deutlich langsamer. Dadurch ist es gerechtfertigt, zunächst nur die Energie der Elektronen im Potential der ruhenden Atomkerne zu bestimmen. Erst im zweiten Schritt werden für die Atomkerne Positionen gesucht, für die die Gesamtenergie des Systems minimal wird. Dieser Schritt, der die Atomkerne aus der Vielteilchen-Wellenfunktion herausnimmt und als klassische Teilchen beschreibt, wird als Born-Oppenheimer-Näherung bezeichnet.

**Periodizität** Das Potential, das von dem Gitter aus Atomkernen gebildet wird, hat eine Periodizität, die die Elektronen-Wellenfunktionen  $\psi$  auf Bloch-Wellen einschränkt. Diese haben die Form:

$$\psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k}\vec{r})$$

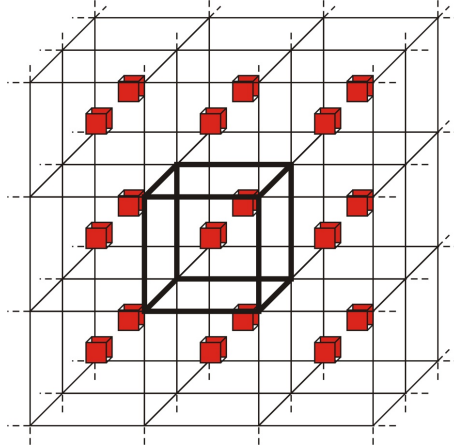
wobei  $u_{\vec{k}}$  die gleiche Periodizität wie das Gitter hat [Blo29]. Um die Funktion  $u_{\vec{k}}$  zu beschreiben, genügt damit die Betrachtung einer Einheitszelle. Dabei ändert sich die Wellenfunktion nur um einen Phasenfaktor, wenn man zu dem charakteristischen Wellenvektor  $\vec{k}$  einen Basisvektor des reziproken Gitters addiert. Deshalb genügt es, die Bloch-Wellenfunktionen für die  $\vec{k}$  aus der ersten Brillouin-Zone zu betrachten. Bei einer numerischen Behandlung des Problems beschränkt man sich auf einen Satz von Vektoren, die als  $k$ -Punkte bezeichnet werden. Diese müssen geeignet gewählt und gewichtet werden, um die gesamte Brillouin-Zone möglichst vollständig zu beschreiben [Mon76].

Die Darstellung der Funktion  $u_{\vec{k}}$ , sowie des Potentials und der Dichte in der Rechenzelle erfolgt in Form eines diskreten Gitters im Realraum oder mit Hilfe von einem endlichen Satz an Basisvektoren. Häufig werden ebene Wellen als Basis verwendet, die bei einem individuell gewählten maximalen Betrag des Wellenvektors abgeschnitten wird. In diesem Fall kann zwischen der Darstellung im Realraum und der in ebenen Wellen mit einer Fouriertransformation umgerechnet werden. Der maximale Wellenvektor, der durch eine „Cutoff-Energie“ angegeben wird, hängt dabei über das Abtasttheorem direkt mit der Auflösung des diskreten Gitters im Realraum zusammen.

**Superzelle** Erst durch die Reduktion der Funktion  $u_{\vec{k}}$  auf nur eine Einheitszelle lässt sich die Zahl der zu berücksichtigenden Elektronen soweit verringern, dass eine Berechnung möglich wird. Deshalb kann auf diese Vereinfachung auch in den Fällen nicht verzichtet werden, in denen die Translationssymmetrie durch einen Defekt im Gitter, z.B. Leerstelle oder Fremdatom, gestört ist.

In diesem Fall behilft man sich mit einer Superzelle aus mehreren Einheitszellen, von denen nur eine den Defekt enthält. Dieser tritt dann zwar auch immer wieder periodisch

auf, doch kann durch ein Vergrößern der Superzelle der Abstand der Defekte soweit erhöht werden, bis eine gegenseitige Beeinflussung vernachlässigbar ist (siehe Abb. 3.5). Wird die erforderliche Zellgröße nicht erreicht, so kommt es zu einer unrealistischen Beschreibung des Systems, was als „finite size“-Effekt bezeichnet wird. Bei kleineren Defekten ist oft eine Superzelle mit 30 bis 100 Atomen ausreichend, um brauchbare Ergebnisse zu erzielen.



**Abbildung 3.5.:** Durch die periodischen Randbedingungen verhält sich die Superzelle wie ein unendlicher, periodischer Kristall. Enthält die Superzelle einen Defekt, so darf diese nicht zu klein sein, da sonst eine Beeinflussung des Defektes durch seine periodischen Wiederholungen nicht vernachlässigt werden kann.

**Dichte-Funktional-Theorie** Durch die oben beschriebenen Näherungen lässt sich das kubisch flächenzentrierte Gitter aus reinem Al in einer kubischen Einheitszelle von vier Atomen mit einer Vielteilchen-Wellenfunktion von 52 Elektronen beschreiben. Jedoch erweist sich gerade dieses System aus gekoppelten Differentialgleichungen beim Lösen der Schrödingergleichung als problematisch.

Bei der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) wird deshalb die Wechselwirkung der Elektronen untereinander nur durch eine Wechselwirkung des einzelnen Elektrons mit der gesamten Elektronendichte beschrieben. Dadurch werden die Differentialgleichungen entkoppelt und die Elektronen-Wellenfunktionen können der Reihe nach für eine vorgegebene Elektronendichte berechnet werden. Im Anschluss wird aus den Wellenfunktionen die neue Dichte bestimmt und der Vorgang dann so lange wiederholt, bis die Änderungen in der Gesamtenergie eine vorgegebene Grenze unterschreiten.

Dass eine Beschreibung dieser Effekte als Funktional der Elektronendichte prinzipiell möglich ist, wird durch das Hohenberg-Kohn-Theorem gezeigt [Hoh64]. Die Zerlegung der Vielteilchen-Schrödingergleichung in Einteilchen-Gleichungen auf dieser Grundlage wurde zuerst von Kohn und Sham durchgeführt [Koh65].

Die Wechselwirkung eines Elektrons mit den anderen Elektronen wird dabei in zwei Teile geteilt. Diese treten in der zu lösenden Differentialgleichung in Form von zwei Potentialen auf, die nur ein Funktional der Elektronendichte  $\rho$  sind. Das erste ist das Coulombpotential  $V_C$ , das die elektrostatische Abstoßung eines Elektrons von allen anderen beschreibt.

Alle Anteile, die sonst als Eigenschaft der fermionischen Vielteilchen-Wellenfunktion auftreten, werden näherungsweise in einem zweiten Potential zusammengefasst. Dies wird als Austausch-Korrelations-Potential  $V_{xc}$  bezeichnet. Mit der kinetischen Energie und dem externen Potential  $V_{\text{ext}}$  der Atomkerne können die Kohn-Sham-Gleichungen als

$$\left( \frac{-\nabla^2}{2m_e} + V_{\text{ext}} - \underbrace{e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'^3}_{V_C} + V_{xc}[\rho] \right) |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle \quad (3.1)$$

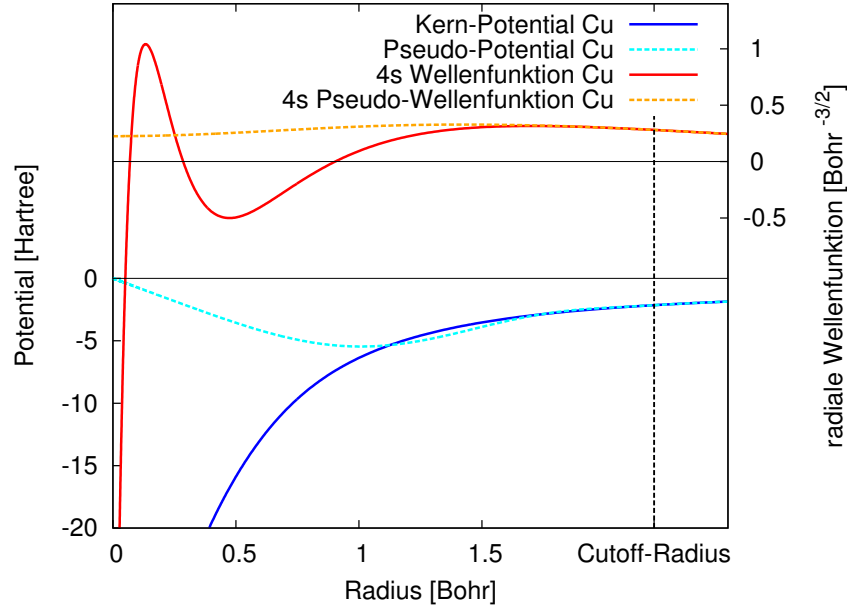
angegeben werden.

Allgemein ist das Austausch-Korrelations-Potential  $V_{xc}$  ein Funktional der Elektronendichte. Um es zu parametrisieren, ist eine Vereinfachung dieses Zusammenhangs notwendig. Ein verbreiteter Ansatz ist, das Austausch-Korrelations-Potential nur als Funktion der lokalen Elektronendichte zu beschreiben  $V_{xc}(\rho(\vec{r}))$ , was als „Local Density Approximation“ (LDA) bezeichnet wird. Eine Erweiterung dazu ist, auch den Gradienten der Dichte in die Berechnung des Potentials einfließen zu lassen  $V_{xc}(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r}))$ . Diese trägt den Namen „Generalized Gradient Approximation“ (GGA).

**Pseudopotentiale** Eine weitere Möglichkeit den Rechenaufwand deutlich zu senken ist, bei den Rechnungen im Kristall nur die Valenzelektronen zu berücksichtigen und die kernnahen Elektronen mit dem Atomkern zu einem Pseudopotential zusammenzufassen. Dies erscheint in zweierlei Hinsicht von Vorteil. Zum Einen wird die Zahl der zu berechnenden Elektronen noch einmal gesenkt. Zum Anderen ist das Pseudopotential deutlich flacher als das Coulombpotential der Atomkerne. Dadurch oszillieren die Pseudowellenfunktionen, die man durch Lösen der Schrödingergleichung im Pseudopotential erhält, deutlich langsamer, so dass man sie auch mit einer wesentlich niedrigeren Cutoff-Energie noch darstellen kann. Die Pseudopotentiale werden dabei genau so gewählt, dass sie mit dem Potential außerhalb eines festgesetzten Radius  $r_c$  („Cutoff-Radius“) um einen Atomkern wieder übereinstimmen. Auch die Pseudo-Wellenfunktionen müssen sich jenseits  $r_c$  mit den Wellenfunktionen decken (siehe Abb. 3.6).

**Projector augmented-wave (PAW)-Methode** Da den Pseudowellenfunktionen die hohen Impulse in den kernnahen Bereichen fehlen, eignen sie sich nicht zur Berechnung von Impulsverteilungen und Dopplerspektren. Verwendet man zur Erzeugung der Pseudopotentiale die PAW-Methode, kann man jedoch aus den Pseudowellenfunktionen  $|\tilde{\psi}\rangle$  mit Hilfe von Projektoren wieder die echten („all-electron“) Wellenfunktionen  $|\psi\rangle$  berechnen [Blö94]. Dafür wird bei der Erzeugung der Pseudopotentiale ein Satz Basisvektoren sowohl für das vollständige System  $|\phi_i\rangle$  als auch für das Pseudopotential  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  berechnet. Mit den Projektorfunktionen  $\langle\tilde{p}_i|$  lässt sich eine Pseudowellenfunktion auf die Pseudobasis projizieren und durch einen Basiswechsel dann die entsprechende Wellenfunktion des vollständigen Systems bestimmen. Für eine vollständige Basis würden die Projektoren gerade dem Konjugierten der Pseudobasis entsprechen.

$$\langle\tilde{p}_i| = \langle\tilde{\phi}_i| \quad \Rightarrow \quad \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle\tilde{p}_i| = 1$$



**Abbildung 3.6.:** Potential und Pseudopotential sowie 4s-Wellenfunktion und Pseudowellenfunktion bei Cu. Der Cutoff-Radius liegt hier bei 2,2 Bohr. Durch das Zusammenfassen von Atomkern und Kernelektronen zu einem Pseudopotential reduziert sich die Zahl der zu berechnenden Elektronen. Deutlich sichtbar ist die schwächere Oszillation der Pseudowellenfunktionen im kernnahen Bereich wodurch die notwendige Maximalenergie der Ebene-Wellen-Basis zur Beschreibung der Wellenfunktion sinkt.

$$|\psi\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}\rangle$$

Da die Basis in der Praxis aber fast nur aus den Orbitalen der Valenzelektronen besteht, gibt es erhebliche Unterschiede zwischen diesen Funktionen ( $\langle \tilde{p}_i | \neq \langle \tilde{\phi}_i |$ ). Die Transformation  $\hat{T}$  wird dann auf den, von der kurzen Basis beschriebenen, Unterraum beschränkt.

$$|\psi\rangle = \hat{T} |\tilde{\psi}\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i \left( |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}\rangle$$

Bei der Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen empfiehlt es sich jedoch nicht, bei jeder Iteration die Wellenfunktionen zu transformieren. Stattdessen wird vor Beginn der Rechnung aus jedem Operator  $A$  der Operator  $\tilde{A}$  mit Hilfe der Funktionen  $\phi$ ,  $\tilde{\phi}$  und  $\tilde{p}$  bestimmt.

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \langle \tilde{\psi} | \hat{T}^\dagger A \hat{T} | \tilde{\psi} \rangle = \langle \tilde{\psi} | \tilde{A} | \tilde{\psi} \rangle$$

Der neue Operator  $\tilde{A}$  für die Pseudowellenfunktionen lässt sich nach [Blö94] berechnen als:

$$\tilde{A} = A + \sum_{i,j} |p_i\rangle \left( \langle \phi_i | A | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | A | \tilde{\phi}_j \rangle \right) \langle p_j |$$

Damit lassen sich aus den Pseudowellenfunktionen, die als Koeffizienten einer relativ kurzen Ebene-Wellen-Basis dargestellt werden, alle Erwartungswerte bestimmen.

Da in die Kohn-Sham-Gleichungen auch die Elektronen-Dichte einfließt, muss diese immer wieder neu aus den Pseudowellenfunktionen ermittelt werden. Die Pseudo-Elektronen-Dichte  $\tilde{n} = \tilde{\psi}^* \cdot \tilde{\psi}$  beschreibt diese aber nur unzureichend, weshalb eine Kompensationsdichte  $\hat{n}$  eingeführt wird. Diese ist so gewählt, dass um jedes Atom die Multipolmomente von  $\tilde{n} + \hat{n}$  mit denen der korrekten Ladungsdichte  $n$  übereinstimmen [Kre99].

### 3.3. Simulation des Positrons

Betrachtet man ein Positron in einem Festkörper so muss das Schema der DFT erweitert werden. In diesem, als Zwei-Komponenten-DFT bezeichneten, Schema sind die Kohn-Sham-Gleichungen durch

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2m_e} + V_{\text{ext}} - e^2 \int \frac{\rho^-(\vec{r}') - \rho^+(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'^3 + V_{xc}[\rho^-] + V_c^\pm[\rho^-, \rho^+] \right) |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle$$

für die Elektronen und

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2m_e} - V_{\text{ext}} + e^2 \int \frac{\rho^-(\vec{r}') - \rho^+(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'^3 + V_{xc}[\rho^+] + V_c^\pm[\rho^-, \rho^+] \right) |\psi^+\rangle = \varepsilon^+ |\psi^+\rangle$$

für das Positron gegeben [Nie85]. Im Vergleich zu Gleichung (3.1) (Seite 22) tritt hier zusätzlich das Elektronen-Positron-Korrelations-Potential  $V_c^\pm[\rho^-, \rho^+]$  auf. Es beschreibt den Teil der Wechselwirkung des Positrons mit den Elektronen, die nicht durch den Coulomb-Term erfasst wird. Da das Positron von den Elektronen unterscheidbar ist, müssen dabei nur Korrelations- und keine Austausch-Wechselwirkungen berücksichtigt werden.

Die Gleichungen der Zwei-Komponenten-DFT lassen sich analog zu denen der DFT lösen. Dabei muss jedoch die Positronen-Gleichung parallel zu den Elektronen-Gleichungen im selben Iterationsprozess behandelt werden.

**Verschwindende Positronendichte** Im Gegensatz zu den Elektronen befindet sich in dem zu simulierenden Festkörper immer nur ein Positron. Besonders in Fällen in denen sich das Positron nicht in einer Falle befindet, sondern delokalisiert im Zwischengitter aufhält, ist die Positronendichte deutlich niedriger als die Elektronendichte.

Im Grenzwert einer verschwindenden Positronendichte entfallen die wechselseitigen Beziehungen in den Gleichungen der Zwei-Komponenten-DFT. Die Elektronen-Gleichungen entsprechen dann wieder den einkomponentigen Kohn-Sham-Gleichungen (3.1), während sich die Positronen-Gleichung zu

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2m_e} - V_{\text{ext}} + e^2 \int \frac{\rho^-(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'^3 + V_c^\pm[\rho^-] \right) |\psi^+\rangle = \varepsilon^+ |\psi^+\rangle \quad (3.2)$$

vereinfacht, da die Positronendichte aus allen Termen entfällt [Pus94]. Diese Gleichung kann dann durch direkte Minimierung der Energie  $\varepsilon^+$  gelöst werden, ohne dass weitere Iterationen notwendig sind.



**Enhancement-Factor** Das Vernachlässigen der Auswirkungen der Positronendichte auf die Elektronen kann aber auch für Fälle begründet werden in denen die Positronendichte nicht verschwindet. Dazu wird das Positron in einem Modell mit einer umgebenden Elektronenwolke zu einem neutralen Quasiteilchen zusammengefasst [Arp79].

Die umgebende Elektronenwolke schirmt dabei die Wechselwirkung mit weiteren Elektronen ab. Dabei erhöht sich jedoch die Elektronendichte am Ort des Positrons und damit die Annihilationsrate. Um dies zu berücksichtigen wird bei der Berechnung der Annihilationsraten ein zusätzlicher Faktor  $\gamma$  (Enhancement-Factor) eingeführt [Pus89]. Dieser Faktor kann als Funktional der Elektronendichte parametrisiert werden.

**Experimentell zugängliche Größen** Über die Messung der Positronen-Lebensdauer kann direkt auf die Annihilationsrate  $\lambda$  des Positrons geschlossen werden. Diese lässt sich als

$$\lambda = \pi r_e^2 c \int \rho^-(\vec{r}) \cdot \rho^+(\vec{r}) \cdot \gamma(\rho^-) d^3\mathbf{r} \quad (3.3)$$

berechnen [Nie85]. Dabei ist  $r_e$  der klassische Elektronenradius und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Wurden die Dichten mit vollständiger Zwei-Komponenten-DFT bestimmt, ist hierbei der Enhancement-Factor  $\gamma = 1$  zu setzen.

Daneben ist auch die Impulsverteilung des annihilierenden Elektron-Positron-Paares experimentell zugänglich. Die Impulskomponente in Ausbreitungsrichtung der Strahlung äußert sich dabei in einer Dopplerverschiebung. Die beiden senkrechten Komponenten führen dagegen zu einer Abweichung in der Winkelkorrelation der beiden Photonen. In der Simulation kann die Impulsverteilung als

$$\rho^\pm(\vec{p}) = \pi r_e^2 c \sum_i \left| \int \exp(i\vec{p}\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \cdot \psi^+(\vec{r}) \cdot \sqrt{\gamma(\rho^-)} d^3\mathbf{r} \right|^2 \quad (3.4)$$

bestimmt werden [Ala95].

Anstatt den Enhancement-Factor  $\gamma$  in das Fourier-Integral mit hineinzunehmen, gibt es auch den Ansatz, ihn nur über eine Gewichtung der Impulsverteilungen mit den Annihilationsraten einfließen zu lassen. Damit ist die gesamte Impulsverteilung dann als

$$\rho^\pm(\vec{p}) = \sum_i \lambda_i \underbrace{\frac{|\int \exp(i\vec{p}\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \cdot \psi^+(\vec{r}) d^3\mathbf{r}|^2}{\int |\psi_i(\vec{r}) \cdot \psi^+(\vec{r})|^2 d^3\mathbf{r}}}_{\hat{\rho}_i^\pm} \quad (3.5)$$

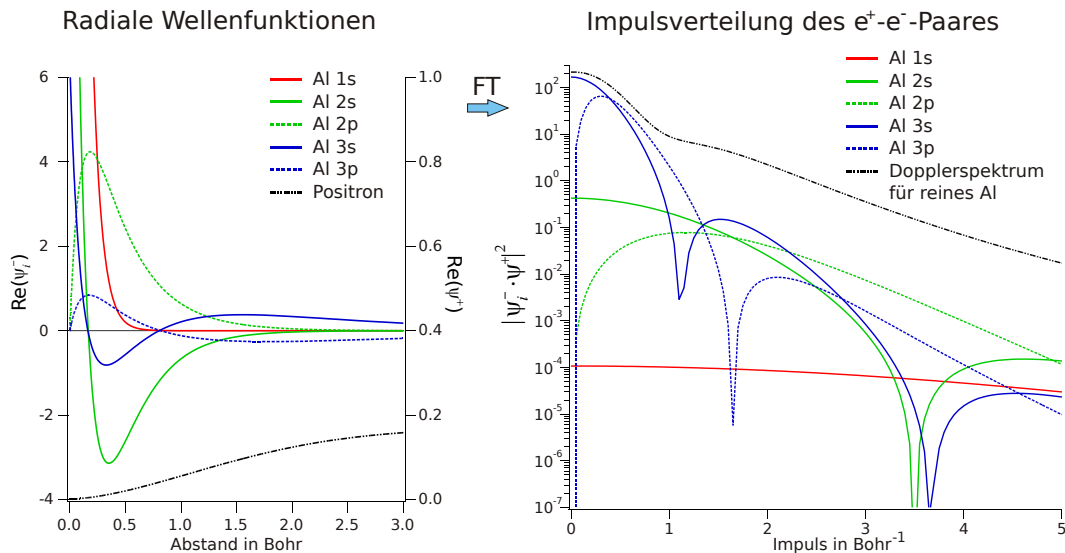
gegeben [Ala96].  $\lambda_i$  ist dabei die Annihilationsrate nach Gleichung (3.3), jedoch nur mit der Elektronendichte  $\rho_i$  eines bestimmten Elektrons. Der Bruch kann dabei als normierte Impulsverteilung für die Annihilation mit diesem Elektron angesehen werden.

**Atomare Superposition** Um den Rechenaufwand zur Bestimmung der Elektronendichten zu begrenzen, bietet sich die Näherung der atomaren Superposition an. Dabei werden zunächst die Orbitale freier Atome berechnet, was auf einem eindimensionalen radialen

Gitter erfolgen kann. Die daraus resultierenden Elektronendichten werden dann um jedes Atom herum in der Rechenzelle aufaddiert [Pus83].

Die Wellenfunktionen der Orbitale können auch zur Berechnung von Impulsverteilungen verwendet werden. Da das Positron selbst kaum Impuls trägt, ist der größte Einfluss der Positronen-Wellenfunktion auf die Impulsverteilung in ihrem Verschwinden im kernnahen Bereich begründet. Weil die Form der Positronen-Wellenfunktion in diesem Bereich fast nur von dem Atomtyp abhängt, kann auch die Impulsverteilung für ein freies Atom berechnet werden.

Dabei wird der Ansatz von Gleichung (3.5) verwendet. Die normierten Impulsverteilungen können dann mit einer generalisierten Positronen-Wellenfunktion für jedes Element und Orbital unabhängig von der Problemstellung berechnet werden (siehe Abb. 3.7).



**Abbildung 3.7.:** Konstruktion der Impulsverteilung in atomarer Superposition am Beispiel von Aluminium. Links sind die radialen Wellenfunktionen  $\psi_i^-$  der Orbitale eines freien Al-Atoms, sowie die generalisierte Positronen-Wellenfunktion  $\psi^+$  dargestellt. Auf der rechten Seite sind die daraus berechneten Impulsverteilungen  $\rho_i^\pm(\vec{p})$  aller Orbitale dargestellt. Diese werden noch nach Annullationsraten gewichtet addiert und in zwei Dimensionen integriert um das Dopplerspektrum zu erhalten, das rechts eingezeichnet ist.

Ein Vorteil dieser Methode ist, dass die Berechnungen der radialen Wellenfunktionen auf einem logarithmischen Gitter erfolgen kann. Dadurch können die hohen Impulse der Elektronen im kernnahen Bereich gut beschrieben werden. Für die Valenzelektronen erzeugt diese Näherung allerdings Fehler, da sich bei der Ausbildung von chemischen Bindungen die radialen Knoten der Valenzelektronen verschieben können. Dadurch ergeben sich bei niedrigen Impulsen Artefakte.

### 3.4. Vorhandene Programme

Die Simulationsrechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl mit bereits vorhandenen, als auch mit selbst entwickelten Programmen durchgeführt.

**ABINIT** Für die Berechnungen der Elektronen-Wellenfunktionen wurde das Programm ABINIT verwendet. Dies wurde an der Université catholique de Louvain (UCL) in Neu-Löwen entwickelt und untersteht der GNU General Public Licence. Es basiert auf der DFT und verwendet Pseudopotentiale und eine Ebene-Wellen-Basis [Gon02, Gon05]. Neben anderen Arten von Pseudopotentialen wird auch die PAW-Methode unterstützt [Tor08]. Durch den frei zugänglichen Quellcode konnte im Rahmen dieser Arbeit zudem auf zahlreiche Unterprogramme des ABINIT Paketes zurückgegriffen werden.

Die Berechnungen wurden nach Möglichkeit mit Superzellen von etwa 100 Atomen durchgeführt. Gerade für die Berechnung des Positrons in einem Defekt wären größere Zellen wünschenswert gewesen. Jedoch würde der Rechenaufwand dadurch soweit ansteigen, dass er mit den zu Verfügung stehenden Mitteln nicht zu bewältigen wäre. Es wurden k-Punkte entsprechend dem 4x4x4 Monkhorst-Pack-Gitter gewählt. Die Abschneide-Energie (Cutoff-Energie) der Ebene-Wellen-Basis lag bei 12 Hartree. Die Grenz-Energie für die PAW-Berechnungen war mindestens doppelt so hoch.

Für die Auflösung im Impulsraum ist neben der Dichte der k-Punkte auch die Größe der Superzelle entscheidend, da sie die Dichte der reziproken Gittervektoren festlegt. Auf diese Weise kann die Größe der Superzelle auch im defektfreien Gitter das Endergebnis beeinflussen. Zu besseren Vergleichbarkeit wurden deshalb auch in diesem Fall Superzellen vergleichbarer Größe gewählt.

Als Abbruchkriterium der selbst-konsistenten Iterationen wurde eine Änderung der Gesamtenergie von weniger als  $10^{-6}$  Hartree vorgegeben. Die maximale Anzahl der Iterationen lag bei 30. Diese Anzahl wurde nur in wenigen Fällen erreicht.

**AtomPAW** Zur Erzeugung der Pseudopotentiale wurde das Programm AtomPAW verwendet [Hol01]. Es nutzt DFT-Methoden, um die radialen Wellenfunktionen zunächst für alle Elektronen eines Atoms zu berechnen. Für eine Basis, die mindestens aus den Wellenfunktionen der Valenzelektronen besteht, werden dann die Pseudo-Wellenfunktionen und Projektoren bestimmt. Diese werden zusammen mit dem Pseudopotential variiert, bis sie die notwendigen Randbedingungen bezüglich Energie und Verhalten außerhalb des Cutoff-Radius erfüllen. Das Endergebnis kann dann mit dem Programm „AtomPaw2ABINIT“ in ein für ABINIT lesbares Format umgesetzt werden.

Bei der Generierung der Pseudopotentiale wurde die LDA-Näherung verwendet. Zur Erzeugung der Projektoren für Al, Mg und Si wurde das Schema nach Vanderbilt [Van90] gewählt. Als Basisvektoren wurden nur die Wellenfunktionen der Valenz-Orbitale verwendet. Diese Pseudopotentiale mit kurzer Basis vereinfachen die Berechnungen und sorgen in vielen Fällen für eine rasche Konvergenz der Energie. Die Impulsverteilung bei Cu ließ sich allerdings mit einem solchen Pseudopotential nur unzureichend beschreiben. Dies liegt vor allem daran, dass Cu zu den Übergangsmetallen mit d-Elektronen gehört, während alle anderen Elemente nur s- und p-Elektronen haben. Deshalb wurde das Pseudopotential

für Cu mit drei zusätzlichen Basisvektoren erzeugt. Da es außerdem Probleme mit der Konvergenz der Energie des Elektronischen Systems gab, wurde bei der Erzeugung der Projektoren das Blöchl-Schema [Blö94] verwendet. Der Cutoff-Radius lag für Al und Si bei 1,5 Bohr, für Mg bei 1,9 und für Cu bei 2,2 Bohr.

**DOPPLER** Das Programmpaket DOPPLER wurde an der Helsinki University of Technology (HUT) entwickelt und dient der Simulation von Annihilationsparametern von Positronen zum Vergleich mit experimentellen Spektren. Das Hauptprogramm AtSup99 berechnet dabei die Positronen-Wellenfunktion in einer Superzelle. Außer den Atompositionen benötigt es dazu die radialen Wellenfunktionen der Elektronen um jedes Atom. Die Elektronendichte wird dann einfach durch Addieren der radialsymmetrischen atomaren Dichten angenähert (atomare Superposition) [Pus83]. Zusätzlich lassen sich für die Valenzelektronen Dichten aus einer Pseudopotentialrechnung einlesen.

Die Kohn-Sham-Gleichung für das Positron wird mit der Zwei-Komponenten-DFT aufgestellt. Das dabei auftretende Elektron-Positron-Korrelations-Potential  $V_c^\pm$  wird entweder in LDA nach [Nie85] oder in GGA nach [Bar95, Bar96] parametrisiert. Da für diese Parametrisierungen die Näherung einer verschwindend geringen Positronen-Dichte angenommen wird, ist das Elektron-Positron-Korrelations-Potential damit nur eine Funktion der Elektronendichte  $\rho^-$  sowie im Falle der GGA auch des Dichtegradienten. Durch diese Näherung wird auch eine mögliche Beeinflussung der Elektronen durch das Positron vernachlässigt. Damit vereinfacht sich die Kohn-Sham-Gleichung zu einer Einteilchengleichung in einem festen Potential (siehe Gleichung (3.2) Seite 24).

Diese Gleichung wird dann auf einem diskreten Realraum-Gitter mit dem Algorithmus der konjugierten Gradienten gelöst. Zur schnelleren Konvergenz wird eine Vorkonditionierung (pre-conditioning) [Pay92] verwendet. Alternativ kann die Kohn-Sham-Gleichung auch mit einem Viel-Gitter-Verfahren auf Basis des Rayleigh-Quotienten gelöst werden [Hei01].

Aus dem Überlapp der Positronen- und Elektronendichten wird die Annihilationsrate bestimmt, aus deren Kehrwert man die Positronenlebensdauer erhält. Es wird ein Enhancement-Factor  $\gamma$  (siehe Kapitel 3.3) nach [Bor86] oder nach [Arp79] verwendet.

Die radialen Wellenfunktionen für diese Berechnung werden mit dem Programm SCFA berechnet. Es basiert auf der DFT und verwendet ein Austausch-Korrelations-Potential nach Hedin und Lundqvist [Hed71]. Um auch kernnahe Elektronen schwererer Elemente zu beschreiben, werden Wellenfunktionen in skalar-relativistischer Näherung [Gun76, Koe77, Tak78] verwendet.

Zur Bestimmung des Dopplerspektrums werden die radialen Wellenfunktionen der atomaren Orbitale mit einer Positronen-Wellenfunktion multipliziert und in den Impulsraum transformiert. Dabei wird die Positronen-Wellenfunktion in Form einer Gaußschen Fehlerfunktion nach [Val02] parametrisiert. Dieser Teil der Berechnungen wird im Programm POSSC durchgeführt.

Die so erzeugten radialen Impulsverteilungen für jedes Orbital werden dann mit ihrer zugehörigen Annihilationsrate gewichtet aufaddiert [Ala96]. Die einzelnen Annihilationsraten ergeben sich dabei als Überlapp der Positronendichte mit den Elektronendichten der einzelnen Orbitale. Die Berechnung dieser Annihilationsraten erfolgt noch im Programm

AtSup99 während die gewichtete Summe der Impulsverteilungen mit dem Programm CE-AC gebildet wird.

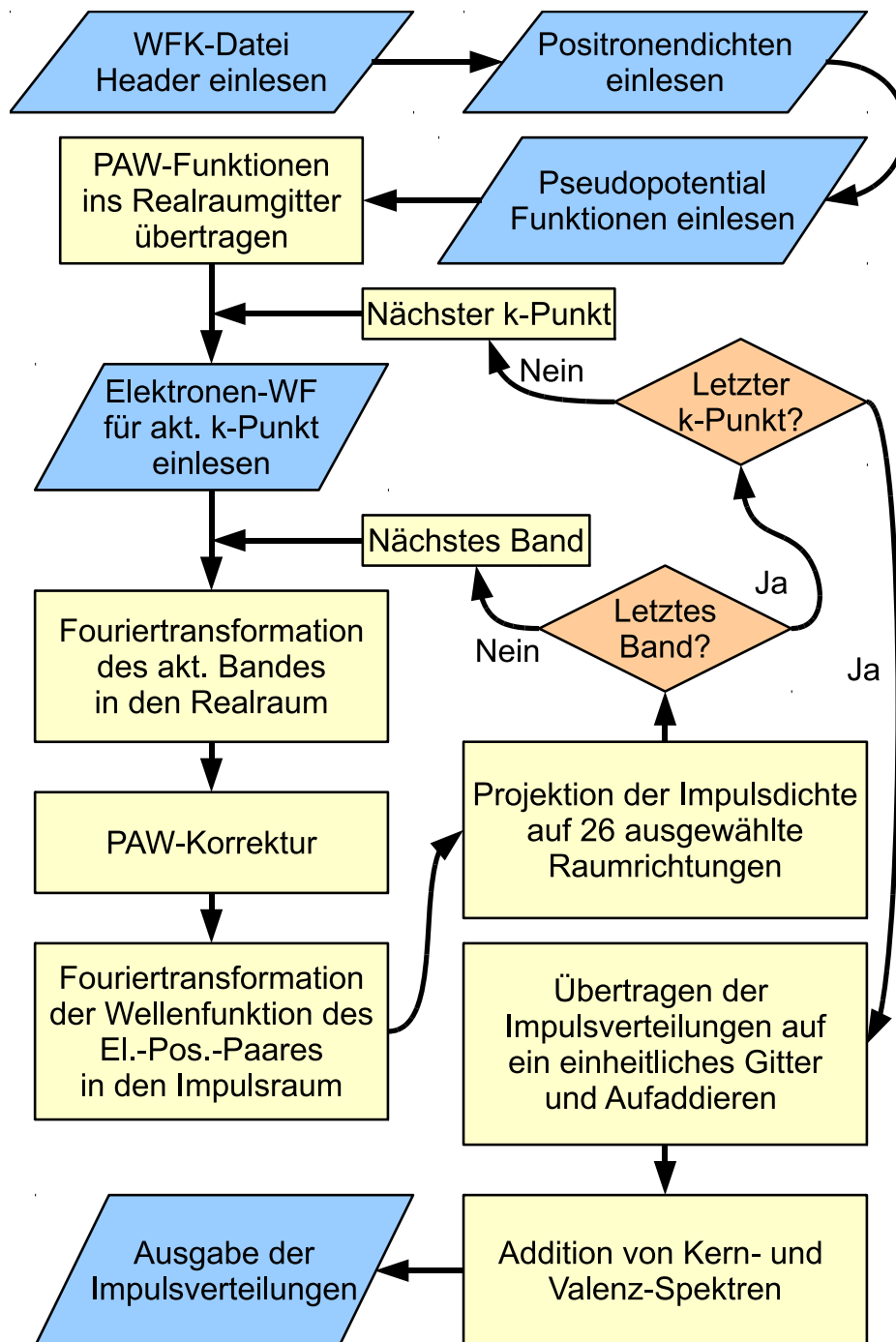
Bei der Berechnung der Positronen-Wellenfunktionen wurden die Dimensionen der Superzelle und die Auflösung des Realraumgitters von der ABINIT-Rechnung übernommen. Es wurde die Beschreibung des Elektron-Positron-Korrelations-Potential in LDA mit einem Enhancement-Factor nach [Bor86] gewählt, da dies für Al-Legierungen zu den zuverlässigsten Resultaten führt [Koh10]. Die meisten Berechnungen wurden zweimal durchgeführt. Dabei wurde im ersten Fall die Elektronendichte komplett in atomarer Superposition zusammengesetzt. Im zweiten Fall wurden die PAW-korrigierten Valenzelektronendichten aus ABINIT eingelesen. Die Bestimmung des Potentials aus dieser Ladungsverteilung ohne radiale Symmetrie basiert in DOPPLER auf einer Routine zum Lösen der Poisson-Gleichung nach [Hei01], die jedoch nur rechtwinklige Superzellen unterstützt.

### 3.5. Neu entwickeltes Programm (AB2D)

Das Programm AB2D (ABINIT to DOPPLER) wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt, um Elektronen-Wellenfunktionen, die mit ABINIT und PAW-Potentialen berechnet wurden, zur Berechnung der Dopplerspektren zu nutzen. Dazu rekonstruiert es zunächst die Pseudowellenfunktionen  $\tilde{\psi}_i$  der Valenzelektronen aus Daten, die von ABINIT ausgegeben wurden. Mit Hilfe des PAW-Formalismus werden daraus die Wellenfunktionen  $\psi_i$  des vollständigen Systems berechnet. Zusammen mit einer Positronen-Wellenfunktion  $\psi^+$ , die aus dem Programm AtSup99 übernommen wird, können dann Annihilationsrate und Impulsverteilung für jede Elektronen-Wellenfunktion bestimmt werden. Zum Abschluss werden die Impulsverteilungen der Valenzelektronen mit denen der Kernelektronen aus der atomaren Superposition zu einem Doppler-Spektrum zusammengefasst. Der Programmablauf ist in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt.

**Eingelesene Daten** Vor Aufruf des Programms AB2D werden zunächst die Elektronen-Wellenfunktionen mit ABINIT und die Positronen-Wellenfunktion mit AtSup99 berechnet. Die Positronendichte  $\rho^+$  kann aus der Datei WAVE3d1 als Funktion auf einem Realraumgitter in ein Datenfeld geladen werden. Da die Wellenfunktion des ruhenden Positrons reell und positiv ist, kann sie einfach als Wurzel der Dichte berechnet werden  $\psi^+ = \sqrt{\rho^+}$ . Um bei der Bestimmung der Annihilationsraten auch den Enhancement-Factor  $\gamma$  berücksichtigen zu können, wird zusätzlich aus der Datei WAVE3d3 das Produkt aus Positronendichte und Enhancement-Factor ( $\rho^+ \cdot \gamma$ ) eingelesen.

Sollten die Positronendichten nicht die Gitterauflösung haben, die nachher für die Elektronenwellenfunktionen verwendet wird, so werden die Gitter über eine doppelte Fourier-Transformation angepasst. Dabei werden die Dichten zunächst in den Impulsraum transformiert und dann zurück in den Ortsraum auf ein anderes Gitter. Dieser Vorgang kann numerische Artefakte wie negative Dichten erzeugen. Sie werden zwar im Programm abgefangen, vermindern aber dennoch die Genauigkeit der Rechnung. Deshalb wird normalerweise die Gitterauflösung der Positronen-Berechnung in AtSup99 an die Gitterauflösung der ABINIT-Rechnung angepasst.



**Abbildung 3.8.:** Schematische Darstellung des Programmablaufs von AB2D. Nähere Erläuterungen der einzelnen Schritte siehe Text.

Aus der von AtSup99 geschriebenen Datei OUTPUT werden die Annihilationsraten  $\lambda_i$

der einzelnen Orbitale ausgelesen. Die normierten Impulsverteilungen  $\hat{\rho}_i^\pm$  der Kernorbitale werden zuvor mit dem Programm POSSC aus dem Paket DOPPLER berechnet und werden aus den entsprechenden Dateien im Verzeichnis `Rad` gelesen. Diese Kernelektronen-Impulsverteilungen können direkt mit den orbitalen Annihilationsraten gewichtet werden. Da die Valenzelektronen nicht mehr in Orbitalen, sondern in Bändern beschrieben werden, werden die Annihilationsraten der Bänder neu berechnet.

Die Elektronen-Pseudowellenfunktionen  $\tilde{\psi}_i$  liegen als Koeffizienten der Ebene-Wellen-Basis in einer Datei im WFK-Format vor. Aus dieser Datei wird zu Beginn zunächst der Dateikopf mit Hilfe der ABINIT-Routine `hdr_io` eingelesen. Dieser enthält Atompositionen, Gittervektoren, die Auflösung des Realraumgitters und diverse weitere Parameter, die zur Initialisierung vieler Datenfelder notwendig sind. Die eigentlichen Wellenfunktionen werden erst im späteren Programmablauf mit der ABINIT-Routine `rwf` immer nur für den jeweils benötigten k-Punkt geladen.

Die zur Berechnung der Elektronen-Wellenfunktionen  $\psi_i$  notwendigen PAW-Basis- und Projektorfunktionen werden aus den Dateien für die PAW-Pseudopotentiale der verwendeten Elemente übernommen. Diese enthalten die radialen Anteile dieser Funktionen auf einem eindimensionalen logarithmischen Gitter. Der Winkelanteil muss durch die zugehörigen Kugelflächenfunktionen ergänzt werden. Dabei werden, wie auch in ABINIT, die „reellen Kugelflächenfunktionen“  $S_{lm}$  verwendet [Tor08]. Dies hat den Vorteil, dass alle Basis- und Projektorfunktionen reell bleiben.

**Initialisierung** Nachdem die Radialanteile der PAW-Basis- und Projektorfunktionen eingelesen wurden, können diese auf einen sphärischen Bereich um jedes Atom übertragen werden.

Dazu muss zunächst für jedes Atom bestimmt werden, welche Punkte des Realraumgitters der Rechenzelle innerhalb des „Abschneideradius“ (Cutoff-Radius) um ein Atom liegen. Aufgrund der periodischen Randbedingungen sind bei der Berechnung des Abstandes zwischen Atomposition  $\vec{R}$  und Gitterpunktcoordinate  $\vec{r}$  auch alle periodischen Wiederholungen der Punkte in Betracht zu ziehen. Da alle Vektoren in relativen Koordinaten angegeben werden, kann der Abstand  $d$  als

$$d^2 = \min_j \left| M_a \left( \vec{r} - \vec{R} - \vec{\sigma}_j \right) \right|^2$$

berechnet werden. Dabei ist  $M_a$  die Matrix der Gittervektoren und die Vektoren  $\vec{\sigma}_j$  enthalten alle 27 Möglichkeiten, einen dreikomponentigen Vektor mit den Zahlen -1, 0 und 1 zu füllen.

Für jeden Punkt innerhalb des Abschneideradius werden in zwei Datenfeldern die Koordinaten im Realraumgitter der Zelle sowie der Abstand zum Atom abgelegt. Daneben werden aus der Richtung des Verbindungsvektors  $M_a(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\sigma}_j)$  noch die „reellen Kugelflächenfunktionen“  $S_{lm}$  für alle benötigten Werte von  $l$  und  $m$  berechnet und in einem weiteren Datenfeld abgelegt.

Das Datenfeld mit den Werten für die Abstände wird dann aufsteigend sortiert, wobei ein Indexfeld erzeugt wird, das eine Zuordnung der sortierten Elemente zu ihrer ursprünglichen Position ermöglicht. Dazu wird eine Implementierung des Heap-Sort-Algorithmus

[Flo64] verwendet, die in ABINIT enthalten ist. Auf die so erhaltene, monotone Sequenz von Abständen werden dann die PAW-Funktionen vom logarithmischen Gitter mit einer Spline-Interpolation übertragen. Dies geschieht mit Hilfe der in ABINIT enthaltenen Implementierung von kubischen Splines in den Unterprogrammen `spline` und `splint`.

**Rekonstruktion der Elektronen-Wellenfunktionen** Das Programm AB2D geht nun alle  $k$ -Punkte schrittweise durch. Mit der ABINIT-Routine `rwf` liest es die Koeffizienten für alle Wellenfunktionen sowie die Ebene-Wellen-Basis für diesen  $k$ -Punkt ein. Für jedes Band des  $k$ -Punktes wird dann einzeln die Elektronen-Wellenfunktion rekonstruiert.

Dabei wird zunächst die Pseudowellenfunktion  $\tilde{\psi}_i$  mit der ABINIT-Routine `fourwf` in den Realraum transformiert. Diese verwendet Routinen von Goedecker [Goe97, Goe03] zur schnellen Fourier-Transformation (FFT = Fast Fourier Transform).

Zur Berechnung der Wellenfunktion  $\psi_i$  aus der Pseudo-Wellenfunktion  $\tilde{\psi}_i$  muss zunächst für jeden Projektor das Skalarprodukt  $\langle \tilde{p}_{ab} | \tilde{\psi}_i \rangle$  bestimmt werden. Der Index  $a$  läuft dabei über alle Atome und der Index  $b$  über alle PAW-Basis-Vektoren des entsprechenden Atoms.

Nach Berechnung der Skalarprodukte werden die Gitterpunkte in den Sphären um die Atome ein zweites Mal durchgegangen und dabei nach der Formel

$$\psi_i(\vec{r}) = \tilde{\psi}_i(\vec{r}) + \sum_a \sum_b \langle \tilde{p}_{ab} | \tilde{\psi}_i \rangle \left( \phi_{ab}(\vec{r}) - \tilde{\phi}_{ab}(\vec{r}) \right)$$

die korrigierte Wellenfunktion  $\psi_i$  berechnet (siehe Abb. 3.9).

**Annihilationsraten** Mit der Elektronen-Wellenfunktion erhält man auch die zugehörige Dichte  $\rho_i = |\psi_i|^2$ . Zusammen mit der Positronendichte  $\rho^+$  kann dann die Annihilationsrate  $\lambda_i$  für jedes Elektron als

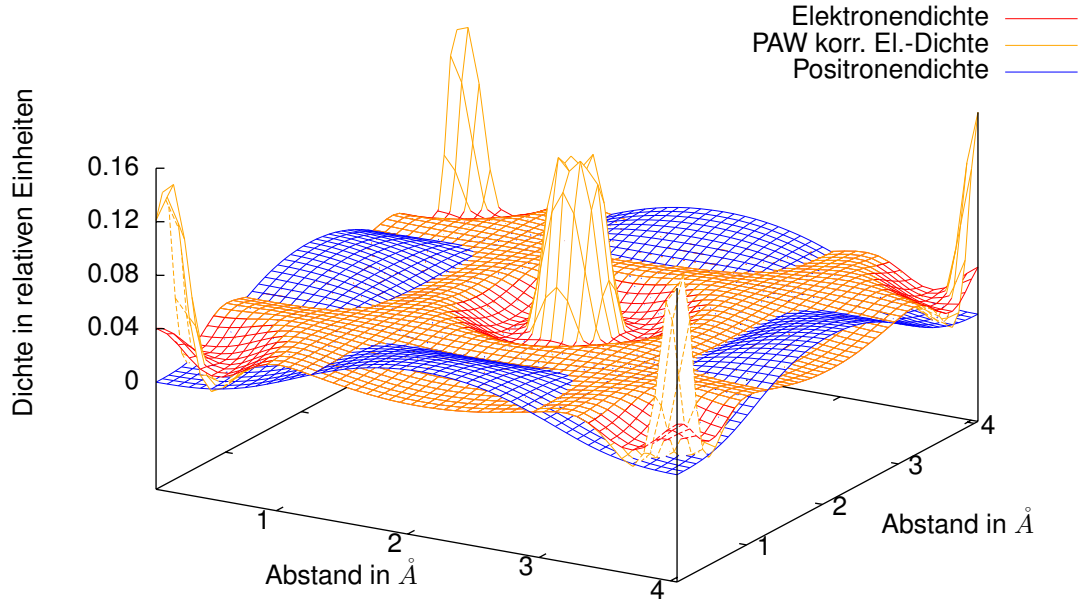
$$\lambda_i = \pi r_e^2 c \int \rho_i(\vec{r}) \rho^+(\vec{r}) \gamma(\vec{r}) d^3r$$

bestimmt werden (vgl. Gleichung (3.3)). Dabei ist  $\pi r_e^2$  der Wirkungsquerschnitt für den Annihilations-Prozess und  $r_e$  der klassische Elektronenradius mit  $r_e = 5,325 \cdot 10^{-5} a_0$ . Der Enhancement-Factor  $\gamma$  wird dabei aus den Berechnungen des Programms AtSup99 übernommen.

Im Gegensatz zu allen anderen Größen wird die Annihilationsrate programmintern nicht in atomaren Einheiten berechnet, sondern in 1/ns. Diese Praxis wurde aus dem Programmpaket DOPPLER übernommen und vereinfacht den Vergleich der Raten von Kern- und Valenzelektronen. Als Umrechnungs-Konstante zwischen dem Betragsquadrat der Produkt-Funktion und der Annihilationsrate erhält man dann  $\pi r_e^2 c = 50,4697 a_0^3/\text{ns}$ . Dabei ist zu beachten, dass das Integral über Elektronen- und Positronendichte wiederum die Einheit einer Dichte hat.

**Impulsverteilungen** Um die Impulsverteilung des Elektron-Positron-Paares zu erhalten, muss das Produkt aus Elektron- und Positron-Wellenfunktion  $\psi_i^\pm = \psi_i \cdot \psi^+$  aus dem Orts- in den Impulsraum transformiert werden. Dazu wird wiederum die ABINIT-Routine zur schnellen Fourier-Transformation verwendet. Auf diese Weise erhält man  $\psi_i^\pm(\vec{k})$ , wobei





**Abbildung 3.9.:** Elektronen- und Positronen-Dichte auf einer  $\{100\}$ -Ebene in Al. Die rote Fläche zeigt die Elektronendichte, die aus den Pseudowellenfunktionen  $\tilde{\psi}$  berechnet wurde. In orange ist darüber die Dichte aus den PAW-Wellenfunktionen  $\psi$  gelegt. An den Positionen der Atomkerne (in der Mitte und an den Ecken) ist ein starker Anstieg der Elektronendichte durch die PAW Korrekturen sichtbar. Daneben zeigen sich dort auch Artefakte aufgrund der begrenzten Gitterauflösung. Die Positronendichte ist in blau eingezeichnet. Sie verschwindet in der Nähe der Atomkerne, weshalb die Artefakte im kernnahen Bereich die Impulsverteilung der Elektron-Positron-Paare nicht beeinflussen. Die Positronendichte wurde um den Faktor 10 vergrößert dargestellt.

$\vec{k}$  die Wellenvektoren bezeichnet, die direkt proportional zum Impuls  $\vec{p} = 2\pi\vec{k}$  sind. Die Verteilung des annihilierenden Elektron-Positron-Paares im Impulsraum kann als

$$\rho_i^\pm(\vec{p}) = \pi r_e^2 c |\psi_i^\pm(\vec{p})|^2$$

berechnet werden [Ala95].

Diese dreidimensionale Verteilung muss nun noch in zwei Dimensionen integriert werden, um ein Spektrum der Dopplerverschiebung zu erhalten. Da die Verteilung auf einem diskreten Gitter gegeben ist, bieten sich die Projektionen auf die  $\langle 100 \rangle$ -,  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen an. Bei vielen Experimenten hat die gemessene Annihilationsstrahlung jedoch keine definierte Richtung bezüglich des Kristallgitters. Dies liegt zum einen an der Verwendung von polykristallinen Proben und zum anderen daran, dass die Detektoren einen möglichst großen Teil des Raumwinkels um die Probe abdecken. Deshalb ist für den Vergleich vor allem ein mittlerer Wert für alle Raumrichtungen interessant. Als Näherung

wird dafür aus den Dopplerspektren der  $\langle 100 \rangle$ -,  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen ein Mittelwert berechnet. Dabei werden die 6  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen mit 28%, die 12  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen mit 44% und die 8  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen wieder mit 28% gewichtet (siehe dazu Anhang B).

Diese Näherung beruht auf der Annahme, dass ein kubisches Gitter vorliegt. Weicht die Superzelle deutlich von der Würzelform ab, so führen diese Verhältnisse nicht mehr zu einer optimalen Gewichtung. Zudem können die berechneten Richtungen in diesem Fall den kompletten Raumwinkel weniger gut repräsentieren.

In den meisten Fällen zeigen sich deutliche Unterschiede für die unterschiedlichen Raumrichtungen erst in einem Impulsbereich, der von den Kernelektronen dominiert wird (siehe Abb. 3.10). Dadurch ist der Einfluss der Gewichtung auf das gesamte Dopplerspektrum gering.

Nach dieser Integration erhält man eine ganze Schar von diskreten, eindimensionalen Impulsverteilungen, die jedoch im Allgemeinen nicht auf dem selben Gitter liegen. Je nach k-Punkt ist der Nullpunkt entsprechend verschoben. Dabei ist die Dichte der Datenpunkte der einzelnen Impulsverteilungen relativ niedrig. Bei einer kubischen Rechenzelle mit  $1,2 \text{ \AA}$  Kantenlänge erhält man im Impulsintervall bis  $25 \cdot 10^{-3} m_e c$  je nach Raumrichtung 10 bis 20 Werte. Ein wichtiger Schritt besteht deshalb darin, alle Verteilungen auf ein einheitliches Gitter zu bringen um die Bildung eines Mittelwertes entsprechend der Gewichte der k-Punkte zu ermöglichen. Dafür wird die in ABINIT enthaltene Implementierung zur Spline-Interpolation verwendet. Als Zielgitter wird das für die Impulsverteilungen der Kernelektronen-Annihilation genommen. Damit vereinfacht sich die spätere Zusammenführung der einzelnen Impulsverteilungen zu einem gesamten Dopplerspektrum. Da ein Dopplerspektrum über mehrere Größenordnungen abfällt, wird die Interpolation nicht mit den Werten selbst, sondern mit ihren Logarithmen vorgenommen, um störende Artefakte wie z.B. negative Dichten zu verhindern.

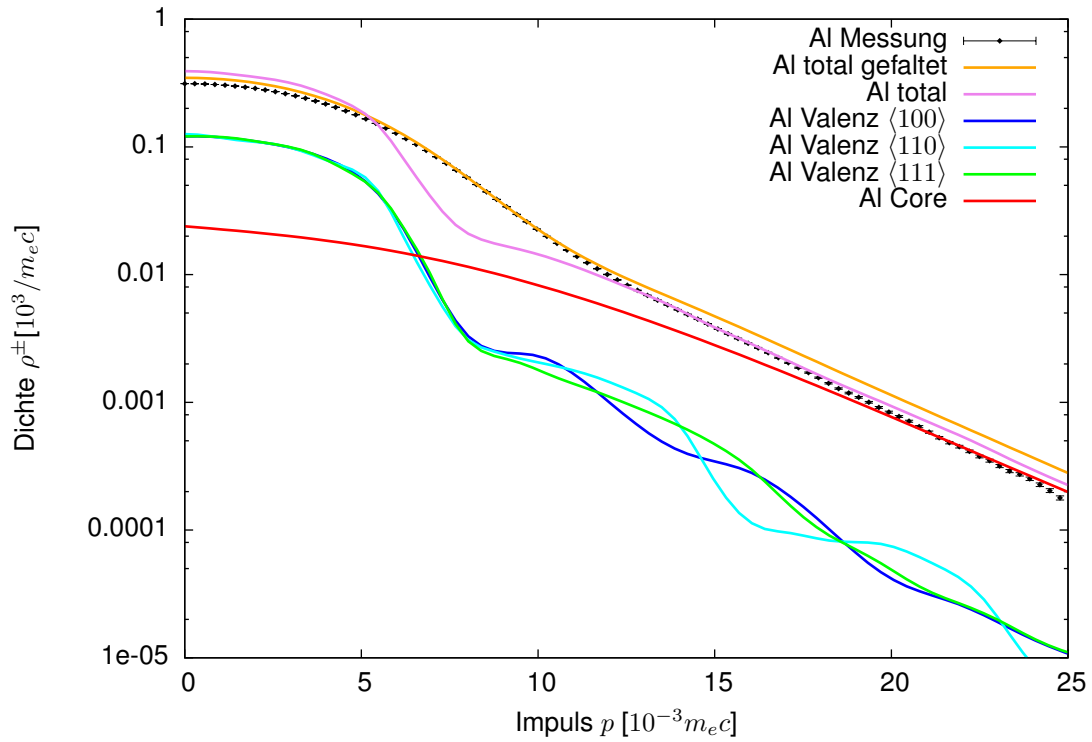
Als letzter Schritt werden die Impulsverteilungen für sämtliche Elektronen addiert. Dazu werden die normierten Impulsverteilungen  $\hat{\rho}_i^\pm$  mit ihrer Annihilationsrate gewichtet und addiert (siehe Abb. 3.10). Die notwendigen Daten für die Kernelektronen werden dabei aus den Ausgabedateien der Programme AtSup99 und POSSC übernommen. Die gesamte Impulsverteilung kann dann als

$$\rho^\pm(p) = \sum_i \lambda_i \cdot \hat{\rho}_i^{\pm}(p)$$

berechnet werden (vgl. Gl. 3.5). Dies entspricht dem „state dependent“-Schema von [Mak06], bei dem den Enhancement-Factor  $\gamma$  nicht Fourier-transformiert wird, sondern über die Lebensdauer einfließt.

Die Impulsverteilung kann auch mit  $\psi_i^\pm = \psi_i \cdot \psi^\pm \cdot \sqrt{\gamma}$  berechnet werden, was dem „state independent“-Schema von [Mak06] entspricht.

Die gesamte Annihilationsrate aller Valenzelektronenbänder sollte dabei mit der Summe der Annihilationsraten für die Valenzorbitale, die von AtSup99 berechnet wurden, übereinstimmen. Durch die sehr unterschiedlichen Berechnungsweisen kommt es aber meistens zu Abweichungen in der Größenordnung von einigen Prozent. Damit diese Abweichungen nicht das Verhältnis von Kern- zu Valenzannihilation in der gesamten Impulsverteilung



**Abbildung 3.10.:** Simuliertes Dopplerspektrum für reines Al (violett). Es setzt sich aus Kern-Elektronen-Anteil (rot) und Valenzelektronenanteil (blau, cyan, grün) zusammen. Da der Valenzelektronenanteil nicht radialsymmetrisch ist, ist dieser in drei Kurven aufgeteilt die den Richtungen  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$  entsprechen. Für den Vergleich mit einer Messung (schwarz) wurde das simulierte Spektrum mit der Detektorauflösung gefaltet (orange).

verschiebt, werden die Annihilationsraten der Valenzelektronenbänder entsprechend skaliert.

## 4. Ergebnisse

Mit dem neu entwickelten Programm AB2D lassen sich Dopplerspektren realitätsnäher simulieren als mit dem Schema der atomaren Superposition. Da aber auch die neue Software auf Näherungen beruht, kann es zu Abweichungen kommen. Deswegen wird zunächst ein Vergleich mit Messungen an Proben mit klar definierter Struktur durchgeführt. Auf diese Weise kann geprüft werden, wie gut die Simulation die Messungen beschreiben kann.

In einem zweiten Schritt können dann Messdaten von Proben der Al-Legierungen, bei denen die Umgebung der Leerstellen bislang unbekannt ist, mit Simulationen unterschiedlicher Strukturen verglichen werden. Zeigt sich dabei eine Übereinstimmung von Simulation und Messung, so können Rückschlüsse auf die Umgebung der Leerstellen in der Probe gezogen werden werden.

Dabei ist zu beachten, dass die Positronen in in den hier untersuchen metallischen Legierungen meist nicht nur in einem Typ von Defekt zerstrahlen. Bei unvollständigem Einfang findet z.B. die Annihilation sowohl im Defekt, als auch im defektfreien Zwischengitter statt. Es können aber auch unterschiedliche Defekte miteinander konkurrieren. Dabei kann es sich um Leerstellen handeln, die sich in unterschiedlicher Umgebung befinden, aber auch um größere Ausscheidungsphasen ohne Leerstellen. Bei kleineren Defekten ohne Leerstelle liegt die Bindungsenergie des Positrons bei Raumtemperatur unterhalb der thermischen Energie. Ein effektiver Einfang der Positronen in solche „flachen Fallen“ findet nur bei tiefen Temperaturen (10–100 K) statt.

Die Simulation des Dopplerspektrums kann mit unterschiedlichen Verfahren durchgeführt werden. Bei der Berechnung der Positronen-Wellenfunktion und Annihilationsraten können für die Valenzelektronen nicht nur Dichten aus der atomaren Superposition, sondern auch aus der ABINIT-Rechnung mit PAW Potentials verwendet werden. Eine zweite Wahlmöglichkeit ergibt sich bei der Einbeziehung des Enhancement-Factors in die Berechnung der Impulsverteilung. Er kann entweder nur über die Annihilationsraten einfließen (state dependent), oder zusammen mit Elektronen- und Positronen-Wellenfunktionen in den Impulsraum transformiert werden (state independent). Damit ergeben sich, neben der vollständigen Berechnung in atomarer Superposition, vier Kombinationsmöglichkeiten zur Bestimmung eines Dopplerspektrums. Die Verwendung von PAW-Dichten für die Valenzelektronen hat dabei nur einen geringen Einfluss auf die Positronen-Wellenfunktion. Bei den unterschiedlichen Varianten bezüglich des Enhancement-Factors können sich in einigen Fällen jedoch deutliche Unterschiede ergeben.

Die zum Vergleich herangezogenen experimentellen Daten wurden von B. Kloes gemessen [Klo10]. Sie wurden größtenteils mit einer Detektorauflösung von 1,37 keV bestimmt. Für den Vergleich wurden die simulierten Spektren mit einer der experimentellen Detektorauflösung entsprechenden Gauß-Verteilung gefaltet.

Die relaxierten Atom-Koordinaten auf denen einige Simulationen beruhen, wurden von

I. Wolfertz (geb. Kohlbach) und T.E.M. Staab übernommen [Koh10]. Sie wurden mit dem Programm SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [Sol02] berechnet. Prinzipiell ist auch eine Relaxation der Atomkoordinaten mit ABINIT möglich. Aufgrund des hohen Rechenaufwandes wurden jedoch nur unrelaxierte Atomkoordinaten verwendet, falls keine SIESTA-Rechnungen vorlagen.

## 4.1. Reine Elemente

Als Referenzstrukturen dienen vor allem reine Elemente. Durch thermisches Ausheilen der Proben können Messungen an sehr defektarmen Kristallen durchgeführt werden. Bei diesen Messdaten kann eine vollständige Annihilation des Positrons im Zwischengitter angenommen werden. Ein direkter Vergleich kann deshalb systematische Abweichungen in der Simulation aufzeigen. Ein erster Test der Simulationen erfolgt daher im direkten Vergleich der Dopplerspektren für reines Al, sowie für die Elementen Cu, Mg und Si.

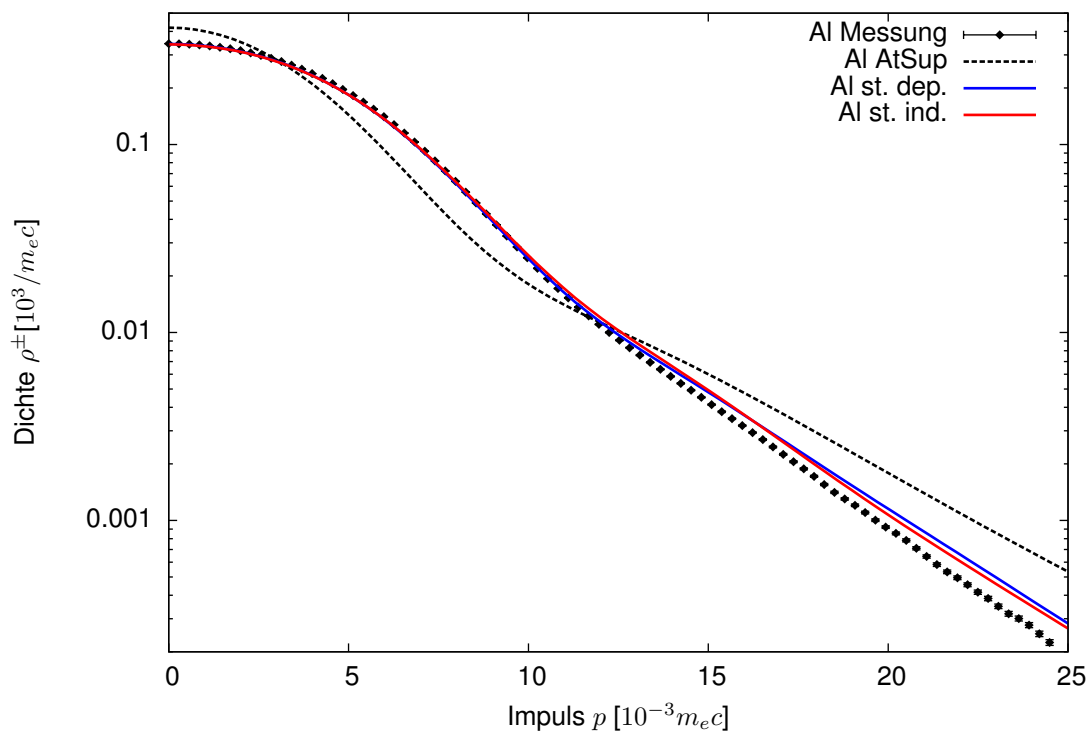
**Aluminium** Als Basiselement der untersuchten Legierungen ist Al von besonderer Bedeutung. Beim Vergleich von Messungen und Simulationen wird reines Al meistens als Referenz verwendet. Dabei werden nicht die Dopplerspektren selbst, sondern nur ihre Verhältnisse im Bezug auf defektfreies Al gegen den Impuls aufgetragen. In dieser Verhältnisdarstellung können sich systematische Fehler aufheben. Zudem werden Details im Kurvenverlauf besser erkennbar. Auf diese Weise sind aber auch ein Großteil der Ergebnisse von der Simulation für das ideale Al-Gitter abhängig.

Beim direkten Vergleich eines, an reinem Al gemessenen, Dopplerspektrums mit Simulationen nach unterschiedlichen Verfahren, fällt auf, dass die Unterschiede recht gering sind. Ausnahme ist hier die Methode, in der alle Impulsverteilungen in atomarer Superposition berechnet werden (siehe Abb. 4.1).

Durch die Verwendung der mit ABINIT berechneten Valenzelektronendichten bei der Berechnung der Positronen-Wellenfunktion im Programm AtSup99 ergeben sich nur sehr geringe Unterschiede im simulierten Dopplerspektrum von reinem Al. Generell wird das Dopplerspektrum von Al durch die neue Simulationsmethode sehr gut beschrieben. Nur im Hochimpulsanteil sind leichte Abweichungen erkennbar.

Deutlichere Unterschiede zwischen den einzelnen Verfahren bei der Simulation zeigen sich bei der Betrachtung von Leerstellen in Al. Die Messung wurde bei  $-40\text{ °C}$  an einer abgeschreckten Probe aus reinem Al durchgeführt, so dass eine hohe Konzentration an thermischen Leerstellen erhalten blieb. Diese liegen als Einzelleerstellen vor, da sich in Al keine Leerstellencluster bilden [Car03]. Durch eine Lebensdauermessung an der Probe konnte festgestellt werden, dass knapp die Hälfte der Positronen in Leerstellen eingefangen werden. Zum Vergleich wurden deshalb die simulierten Spektren entsprechend skaliert (siehe Abb. 4.2).

Es zeigt sich, dass die Veränderung des Dopplerspektrums durch den Einfang der Positronen in Leerstellen deutlich besser durch die Simulationen beschrieben wird, bei denen die Impulsverteilungen der Valenzelektronen aus einer ABINIT-Rechnung mit PAW-

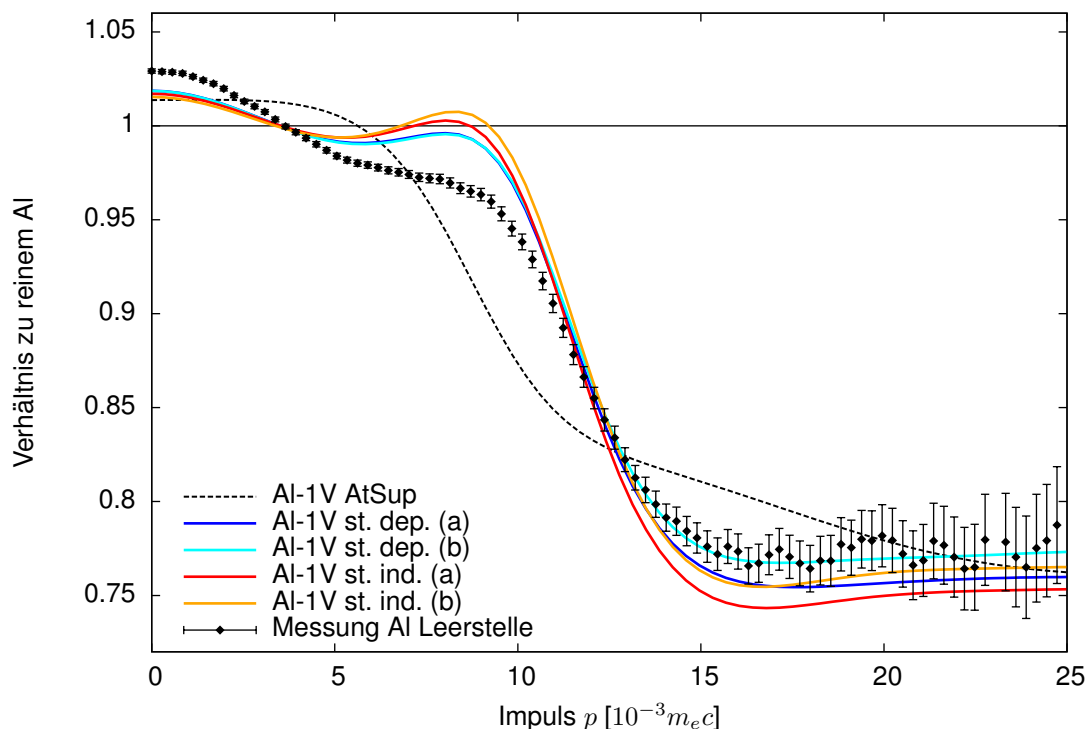


**Abbildung 4.1.:** Vergleich von Dopplerspektren für reines Al. Neben einer Messung (schwarz) sind simulierte Spektren für unterschiedliche Methoden aufgetragen. Die unterschiedliche Behandlung des Enhancement-Factors („state dependent“, blau und „state independent“, rot) führt zu keinen größeren Veränderungen. Die Unterschiede durch die Verwendung von PAW-Elektronendichten bei der Berechnung der Positronen-Wellenfunktion sind noch kleiner und würden innerhalb der Linibreite liegen. Für „AtSup“ wurden alle Impulsverteilungen in atomarer Superposition gerechnet. Alle simulierten Spektren wurden mit der Detektorauflösung von 1,37keV gefaltet.

Potentialen stammen. Der Einfluss, den die unterschiedlichen Berechnungsverfahren dabei haben, ist auch hier eher gering.

Am Beispiel der einfachen Leerstelle in Al kann auch der Einfluss der Relaxationen der Atome in unmittelbarer Nachbarschaft der Leerstelle betrachtet werden (siehe Abb. 4.3). Die Verschiebung der Atomkoordinaten hat dabei einen größeren Einfluss auf das Dopplerspektrum als die unterschiedliche Behandlung des Enhancement-Factors.

Dabei findet sich eine bessere Übereinstimmung der Messung mit der Simulation für unrelaxierte Koordinaten. Die erste Annahme wäre jedoch, dass die relaxierten Atompositionen der Realität deutlich näher kommen. Dies ist ein Hinweis darauf, wie das in der Leerstelle lokalisierte Positron selber die Relaxationen der benachbarten Atome beeinflusst. In der Simulation bleibt ein solcher Effekt bislang unberücksichtigt. In diesem Falle würden die relaxierten Atomkoordinaten mit einem Positron eher denen der unrelaxierten Leerstelle entsprechen.

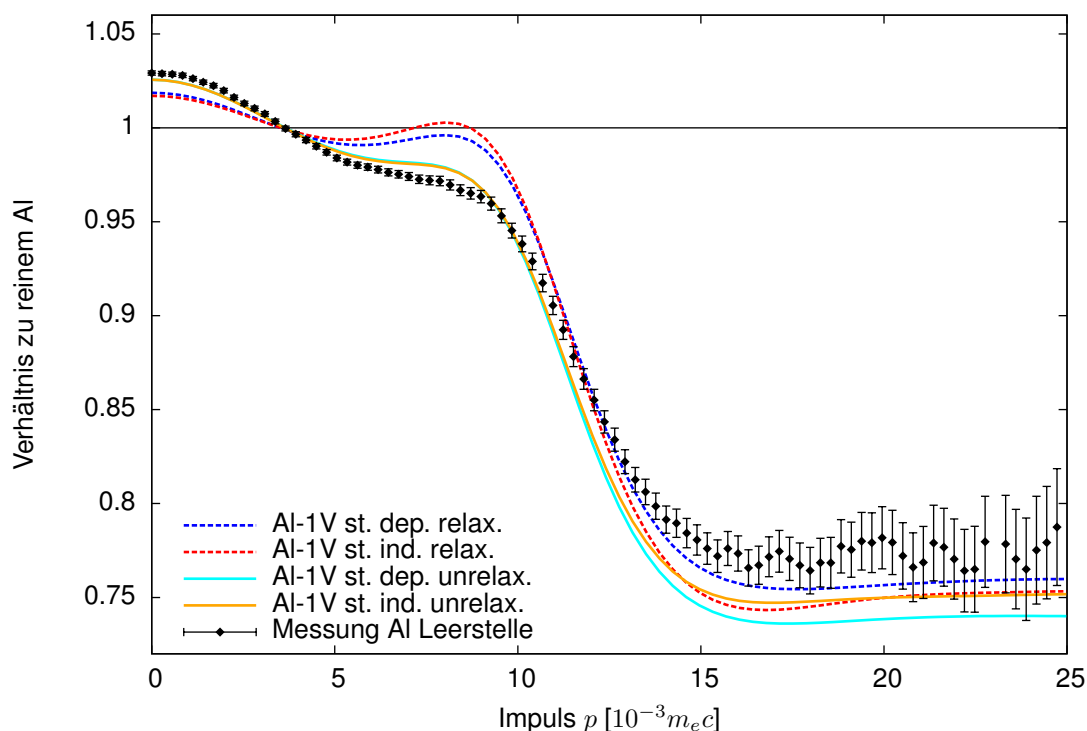


**Abbildung 4.2.:** Simuliertes Dopplerspektrum einer einfachen Leerstelle in Al und Messung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  an einer abgeschreckten Reinst-Al-Probe. Für die Simulation wurden relaxierte Koordinaten verwendet. Die simulierten Spektren wurden auf einen Positroneneinfang von 44% in Leerstellen skaliert, was dem durch Lebensdauermessungen ermittelten Wert entspricht. Neben der Simulation für die reine atomare Superposition „AtSup“ sind hier noch die unterschiedlichen Ergebnisse für die vier verschiedenen Berechnungsverfahren aufgetragen. Dabei zeigen sich sowohl durch die unterschiedliche Behandlung des Enhancement-Factors („st. dep.“ und „st. ind.“) wie auch durch die Verwendung von Valenzelektronendichten aus der PAW-Rechnung (b) anstelle der atomaren Superposition (a) bei der Berechnung der Positronen-Wellenfunktion nur kleine Verschiebungen. Die relativ ungenaue Beschreibung des Bereiches niedriger Impulse kann an einer Berechnung der Relaxationen ohne Positron liegen (siehe dazu Abb. 4.3).

Verkleinert sich die Leerstelle durch Einwärts-Relaxation, so wird die Positronen-Wellenfunktion stärker lokalisiert. Dadurch erhöht sich der Impuls des Positrons, was zu einem Anstieg des Dopplerspektrums in einem Bereich um  $8 \cdot 10^{-3} m_e c$  führt [Cal05]. Auf diese Weise wird der Einfluss der veränderten Relaxation auf das Dopplerspektrum verstärkt.

**Kupfer** Im Gegensatz zu den anderen hier betrachteten Elementen sind beim Cu Orbitale aus der vierten Schale besetzt. Besonders die Elektronen des 3d-Orbitals tragen in den Dopplerspektren zum Hochimpulsanteil bei.

Beim Vergleich der simulierten Dopplerspektren mit einer Messung an reinem Cu zeigt sich, dass dieses im „state independent“-Schema deutlich besser beschrieben wird (siehe



**Abbildung 4.3.:** Simuliertes Dopplerspektrum einer einfachen Leerstelle in Al für relaxierte sowie unrelaxierte Koordinaten im Vergleich zur Messung. Der Einfluss der unterschiedlichen Behandlung des Enhancement-Factors („st. dep.“ und „st. ind.“) hat dabei einen geringeren Einfluss auf das Dopplerspektrum als die Relaxation der Atomkoordinaten. Besonders im Bereich niedriger Impulse kann die Simulation mit unrelaxierten Koordinaten die Messung deutlich besser beschreiben. Dies kann ein Hinweis auf eine Veränderung der Relaxation durch das in der Leerstelle lokalisierte Positron sein.

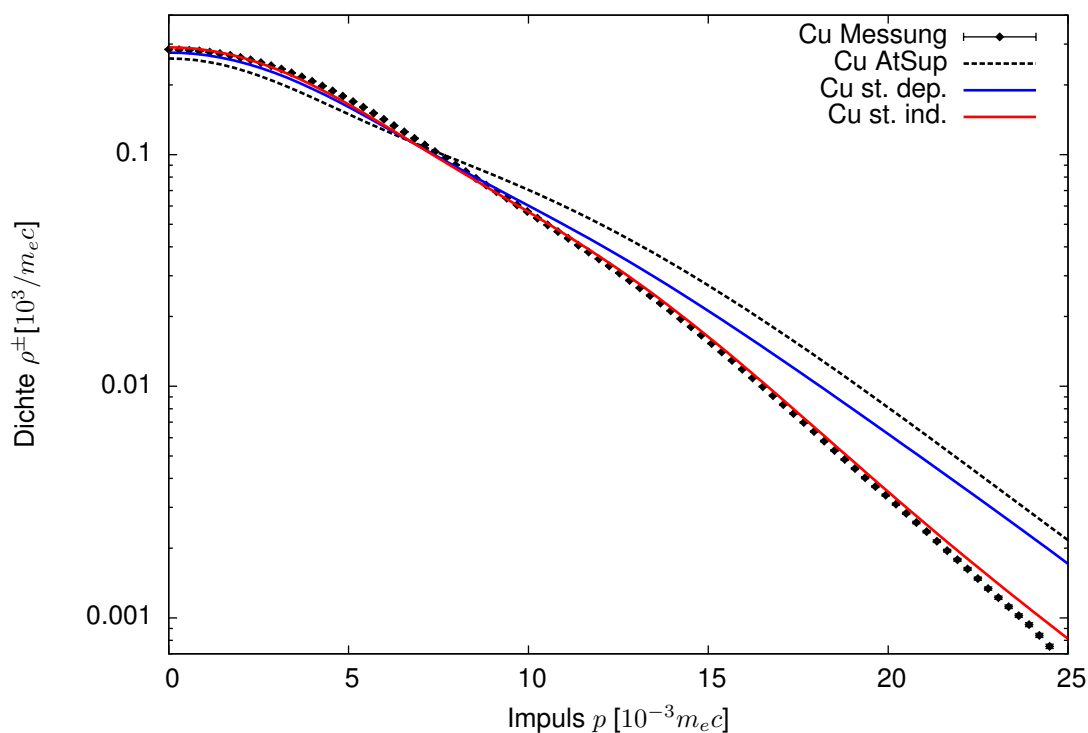
Abb. 4.4). Im Verhältnis zu reinem Al sieht man deutlich den erhöhten Hochimpulsanteil.

Da bei Cu die Valenzelektronen stärker als bei den anderen Elementen zum Hochimpulsanteil beitragen, ist hier eine gute Beschreibung der Valenzelektronen von besonderer Bedeutung. Deshalb wurde für Cu ein Pseudopotential generiert, bei dem die PAW-Basis um drei Funktionen erweitert wird. Damit lässt sich die Beschreibung des Hochimpulsanteils deutlich verbessern (siehe Abb. 4.5).

Bei ABINIT-Berechnungen mit Cu-Pseudopotentialen, die im „Vanderbilt“-Schema generiert wurden, treten zudem in einigen Fällen Probleme bei der Konvergenz der Gesamtenergie während des iterativen Lösens der Kohn-Sham-Gleichungen auf. Deshalb wurde bei den weiteren Berechnungen ein Pseudopotential verwendet, das mit dem „Blöchl“-Schema erzeugt wurde.

Durch die erweiterte PAW-Basis kann vor allem der Hochimpulsanteil des Dopplerspektrums sowohl absolut (Abb. 4.4) als auch im Verhältnis zu Al (Abb. 4.5) relativ gut





**Abbildung 4.4.:** Vergleich eines gemessenen Dopplerspektrums von reinem Cu mit unterschiedlichen Simulationen. Fließt der Enhancement-Factor entsprechend der „state independent“-Methode in die Berechnung des Dopplerspektrums ein (rot), so kann die Messung deutlich besser beschrieben werden.

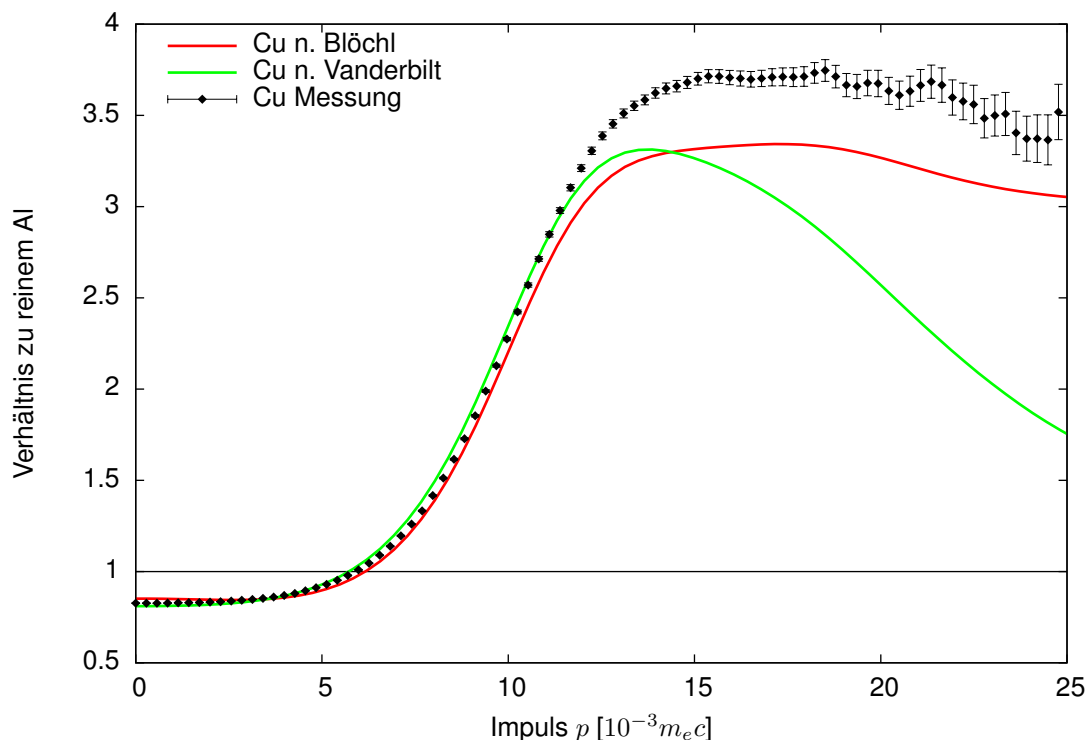
beschrieben werden. Dass die Verhältnis-Kurve im Hochimpulsanteil dennoch unterhalb der Messwerte liegt, ist eher in Abweichungen des Al-Spektrums begründet (vgl dazu Abb. 4.1).

Durch die hohe Zahl an Valenzelektronen ist der Rechenaufwand für Cu deutlich höher als beispielsweise für Al. Die vergrößerte PAW-Basis erhöht den Rechenaufwand zusätzlich. Deshalb wurde für diese Simulation nur eine Superzelle mit 32 Atomen verwendet.

**Magnesium** Mg ist in vielen Al-Legierungen enthalten. Da seine Ordnungszahl nur um eins niedriger als die des Al ist, zeigen die Dopplerspektren von Mg und Al deutlich geringere Unterschiede als die von Cu und Al. Wie auch beim Dopplerspektrum von Al zeigt bei Mg die Messung gegenüber der Simulation einen niedrigeren Hochimpulsanteil (siehe Abb. 4.6).

In der Verhältnisdarstellung lässt sich erkennen, dass die Abweichungen von Al und Mg nur im Rahmen von 10-20% liegen. Dabei ist die Überschätzung des Hochimpulsanteils durch die Simulation bei Mg größer als bei Al (siehe Abb. 4.7).

Die unterschiedlichen Verfahren bei der Berechnung des Dopplerspektrums haben im

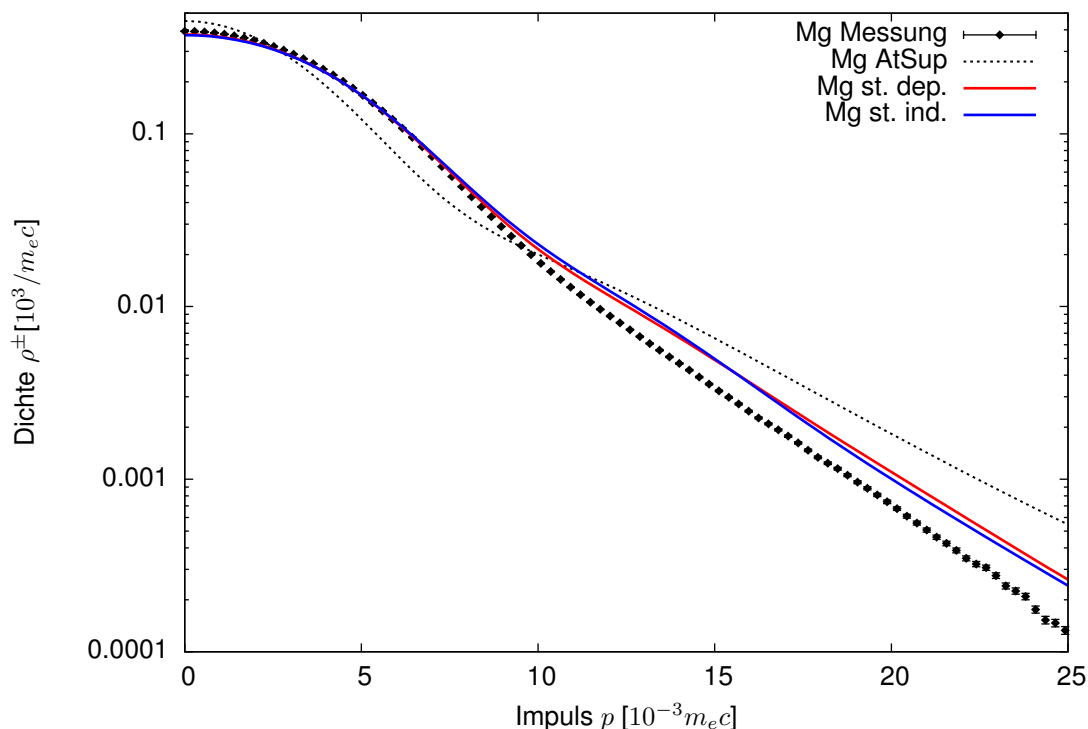


**Abbildung 4.5.:** Gemessenes Dopplerspektrum von reinem Cu im Verhältnis zu reinem Al (schwarz). Im Vergleich dazu Spektren, die mit unterschiedlichen Pseudopotentialen für Cu im „state dependent“-Schema simuliert wurden. Das eine Pseudopotential wurde mit 6 Basisvektoren im Schema nach Blöchl erzeugt. Das andere Pseudopotential im Schema nach Vanderbilt beruht hingegen nur auf 3 Basisvektoren. Durch erweiterte Basis wird vor allem der Verlauf im Hochimpulsanteil besser beschrieben, bleibt aber immer noch etwas zu niedrig.

Fall von Mg nur einen sehr geringen Einfluss. In den Abbildungen 4.6 und 4.7 sind jeweils die Ergebnisse für die unterschiedlichen Behandlungsweisen des Enhancement-Factors („state dependent“, blau und „state independent“, rot) dargestellt. Die Unterschiede durch die Berechnung der Positronen-Wellenfunktion mit Valenzelektronen-Dichten aus ABINIT sind auch in diesem Falle zu vernachlässigen.

**Silizium** In seiner Elektronen-Konfiguration ist Si ebenfalls Al ähnlich. Da reines Si in der Diamantstruktur vorliegt, wurden die Simulationen mit einer Supercelle von nur 96 Atomen durchgeführt. Wie auch bei Mg, weist das Dopplerspektrum von Si große Ähnlichkeiten zu dem von Al auf. Im Bezug auf die Verfahren zur Berechnung des Dopplerspektrums zeigen sich hier jedoch im Hochimpulsanteil größere Unterschiede (siehe Abb. 4.8). Im Gegensatz zu Cu wird Si jedoch durch das „state dependent“-Schema besser beschrieben.

Im Verhältnis zu reinem Al zeigen sich bei Si wie auch bei Cu eine Unterschätzung des

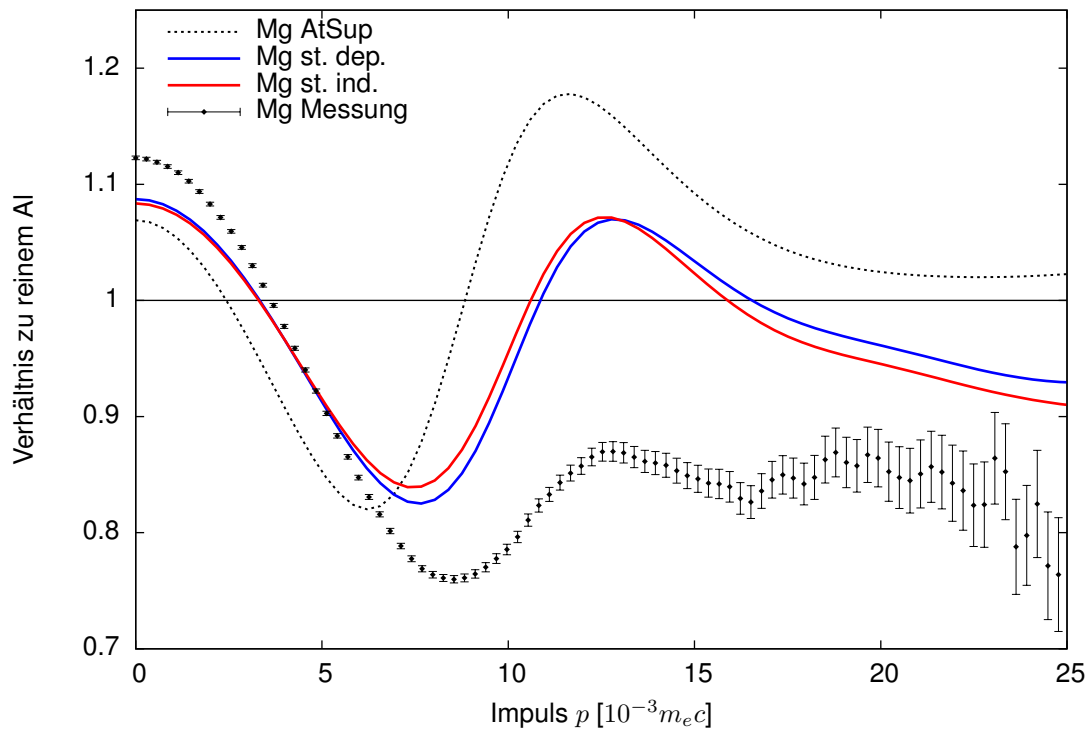


**Abbildung 4.6.:** Vergleich eines gemessenen Dopplerspektrums von reinem Mg mit unterschiedlichen Simulationen. Die Simulation in atomarer Superposition (AtSup) ist in schwarz dargestellt. Deutlich besser werden die Messwerte durch Rechnungen mit der neuen Methode beschrieben. Die unterschiedliche Behandlung des Enhancement-Factors („st. dep.“ und „st. ind.“) hat dabei nur geringe Auswirkungen.

Hochimpulsanteils durch die Simulation gegenüber der Messung (siehe Abb. 4.9). Dies ist zum größeren Teil auf Abweichungen beim Dopplerspektrum von Al zurückzuführen, das als Referenz dient.

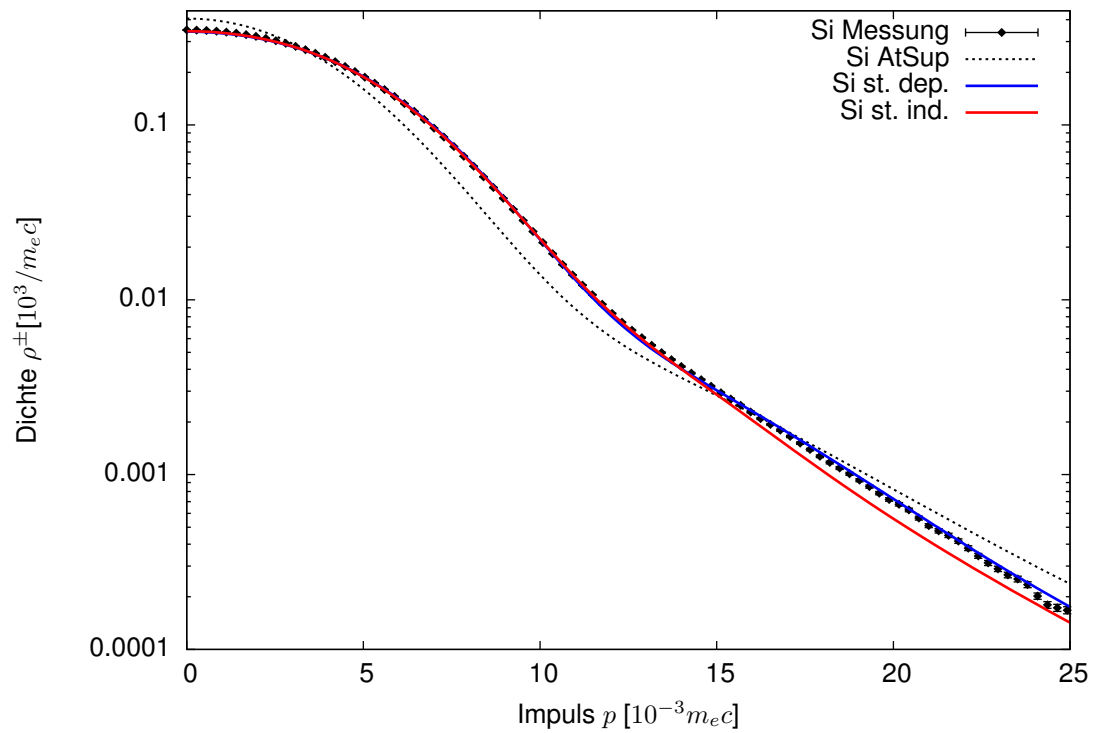
**Zusammenfassung** Insgesamt stellen die Simulationen der Dopplerspektren auf Basis von PAW-Wellenfunktionen aus ABINIT eine deutliche Verbesserung gegenüber der reinen atomaren Superposition dar. Dies zeigt, dass die unzureichende Beschreibung der Valenzelektronen die größte Schwachstelle der bisherigen Simulationen ist. Durch die Verwendung der PAW-Valenzelektronendichten bei der Berechnung der Positronen-Wellenfunktion ergeben sich jedoch nur sehr geringe Verschiebungen. An dieser Stelle scheint die atomare Superposition also bereits eine ausreichend gute Beschreibung liefern zu können.

Bezüglich der Verfahren zur Einbeziehung des Enhancement-Factors in die Dopplerspektren zeigen sich bei Al und Mg kaum Unterschiede. Bei Cu ist die Beschreibung durch das „state independent“-Schema besser, bei Si hingegen durch das „state dependent“-Schema. Eine klare Entscheidung, zugunsten des einen oder anderen Schemas lässt sich

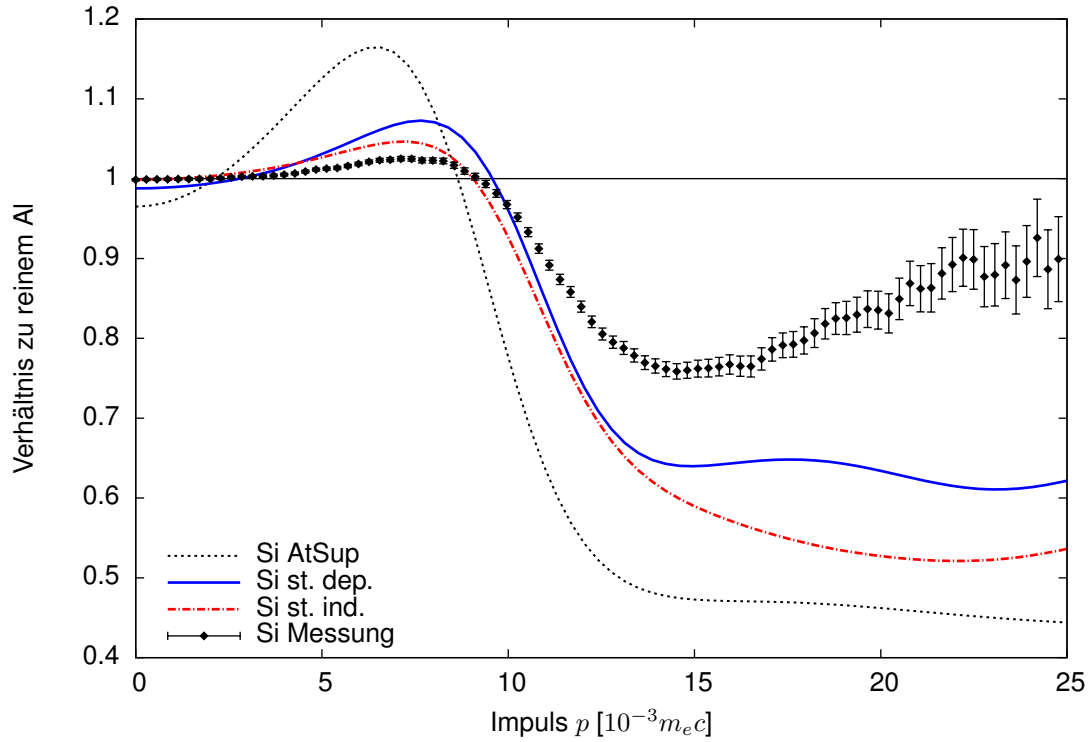


**Abbildung 4.7.:** Vergleich eines gemessenen Verhältnisses von reinem Mg zu reinem Al mit unterschiedlichen Simulationsrechnungen.

damit nicht treffen. Deswegen wird im Folgenden für die Simulationen der Al-Cu- und Al-Mg-Cu-Legierungen das „state independent“-Schema und für Al-Mg-Si-Legierungen das „state dependent“-Schema verwendet.



**Abbildung 4.8.:** Vergleich eines gemessenen Dopplerspektrums von reinem Si mit Simulationen in atomarer Superposition (schwarz) sowie dem „state dependent“- (blau) und dem „state independent“-Schema (rot).

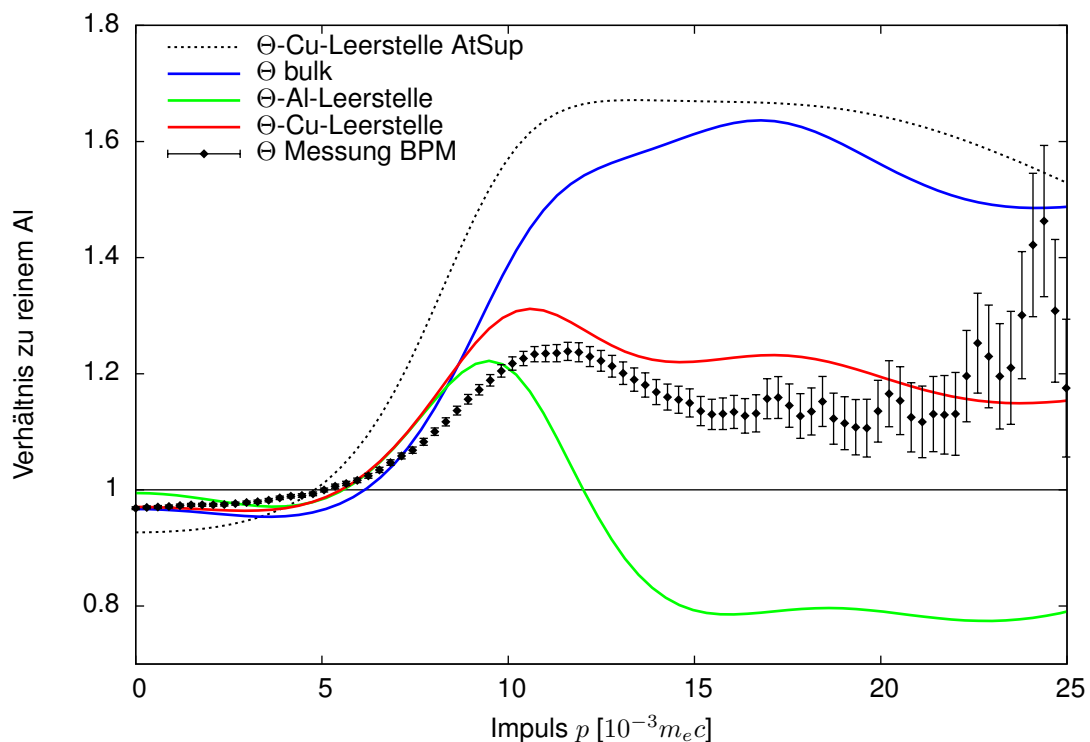


**Abbildung 4.9.:** Gemessenes Dopplerspektrum von reinem Si im Verhältnis zu reinem Al (schwarz). Im Vergleich dazu Spektren, die mit unterschiedlichen Methoden simuliert wurden. Es ist erkennbar, dass die Simulationen mit Valenzelektronen aus PAW-Rechnungen die Messwerte besser beschreiben, als die reine atomare Superposition. Es zeigt sich im Vergleich zu Al eine ähnliche Unterschätzung des Hochimpulsanteils wie bei Cu. Diese Differenz zu den Messwerten wird größtenteils durch Abweichungen im Hochimpulsanteil des simulierten Dopplerspektrums von reinem Al erzeugt.

## 4.2. Al-Cu-Legierungen

Im Al-Cu-System sind vor allem die Frühstadien der Ausscheidungsbildung interessant, die sich schon nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur bilden. Im Weiteren kann auch die Umgebung der Leerstellen betrachtet werden, die sich bei Bildung der weiteren Ausscheidungsphasen bei höheren Temperaturen verändert.

**$\Theta$ -Phase** Als Beispielsystem mit bekanntem Zustand dient hier eine Messung an der  $\Theta$ -Phase, die mit der Bonner Positronen-Mikrosonde (BPM) durchgeführt wurde. Durch die hohe räumliche Auflösung der BPM konnte diese Messung selektiv an einer Ausscheidung vorgenommen werden. Die gemessene Annihilationsstrahlung stammt damit fast vollständig von Positronen, die in der  $\Theta$ -Phase zerstrahlt sind. Als Vergleich kommen in diesem Fall nicht nur die Simulation für die reine  $\Theta$ -Phase in Frage, sondern auch die Simulation für die beiden Leerstellentypen auf dem Al- bzw. Cu-Untergitter (siehe Abb. 4.10). Da die Ausscheidung der  $\Theta$ -Phase in einer Al-Matrix eingebettet ist und unter Al-reichen und Cu-armen Bedingungen gebildet wurde, kann man davon ausgehen, dass sich die Leerstellen vor allem auf dem Cu-Untergitter befinden.



**Abbildung 4.10.:** Gemessenes Dopplerspektrum einer Ausscheidung der  $\Theta$ -Phase im Verhältnis zu reinem Al. Im Vergleich dazu Spektren für die reine  $\Theta$ -Phase, sowie für die Leerstellen auf dem Al- und Cu-Untergitter.

Beim Vergleich von Simulation und Messung zeigt sich, dass das gemessene Signal nur mit Hilfe von Leerstellen zu erklären ist. Ein Einfang in Cu-Leerstellen ist dabei am wahrscheinlichsten. Denkbar wäre auch eine Überlagerung mit Signalen aus Al-Leerstellen und einem geringen Anteil aus dem Zwischengitter. In jedem Falle bestätigt die Simulation die erwartete Dominanz von Leerstellen auf dem Cu-Untergitter.

Es wird auch deutlich, dass diese Schlussfolgerungen erst durch die verbesserte Simulation ermöglicht werden. Mit dem Ergebnis aus der reinen atomaren Superposition, das ebenfalls in Abb. 4.10 dargestellt ist, ließe sich die Messung nicht beschreiben.

**Frühstadien bei Kaltauslagerung** Zur Untersuchung der Frühstadien der Ausscheidungs- bildung wurde eine Al-Legierung mit 4 Gew.% ( $\approx 1,7$  At.%) Cu nach dem Abschrecken bei Raumtemperatur gelagert. Nimmt man direkt nach dem Abschrecken eine gleichmäßige Verteilung der Cu-Atome in der Al-Matrix an, so befindet sich bei dieser Konzentration schon bei etwa 19% aller Cu-Atome mindestens ein weiteres Cu-Atom unter den 12 nächsten Nachbarn. Nimmt man die Nachbaratome der beiden nächsten Schalen hinzu, so steigt diese Wahrscheinlichkeit auf 55%. Da die Diffusion auf der Bewegung der Leerstellen be- ruht, ist damit gut vorstellbar, dass sich schon recht bald nach dem Abschrecken mehrere Cu-Atome in der Nachbarschaft der Leerstellen anlagern.

In Abb. 4.11 sind Messungen für Auslagerungsdauern von 2 Minuten bis 26 Stunden bei Raumtemperatur dargestellt. Obwohl sich in dieser Zeit die GP-Zonen bilden [Son05], ist kaum eine Veränderung in der Umgebung der Leerstellen erkennbar. Zum Vergleich bieten sich Simulationen zu Leerstellen mit angelagerten Cu-Atomen an.

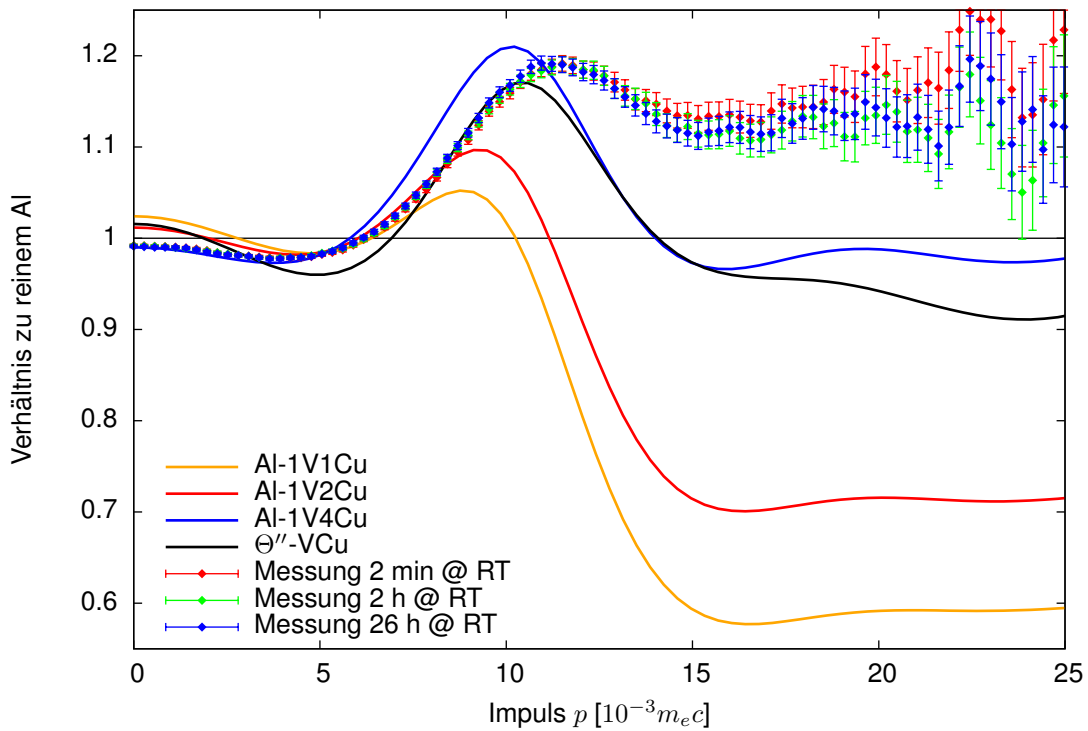
Die Anzahl der Cu-Atome, die in nächster Nachbarschaft zur Leerstelle benötigt wer- den, um die Messungen zu erklären, liegt mit etwa vier unerwartet hoch. Auch wird für vier Cu-Atome und eine Leerstelle nicht erwartet, dass die Leerstelle von den Cu-Atomen umgeben ist, da sich eine derartige Anordnung in Simulationsrechnungen als energetisch ungünstig erwiesen hat [Sta08]. Hier scheint die Messung also schon für eine Auslagerungs- dauer von 2 Minuten einen Hinweis auf größere Ansammlungen von Cu-Atomen zu geben. Alternativ kann auch angenommen werden, dass die Cu-Atome im ersten Stadium der Ausscheidungs- bildung noch nicht flächig auf einer  $\{100\}$ -Ebene angeordnet sind.

Haben sich nach ein paar Stunden GP-Zonen gebildet, so kann die Messung auch durch Leerstellen in einer Cu-Ebene erklärt werden. Dazu wurde eine Simulation für ei- ne Leerstelle in einer Cu-Ebene der  $\Theta''$ -Phase durchgeführt. Berücksichtigt man die Un- terschätzung des Cu-Hochimpulsanteils durch die Simulation, so zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Dennoch kann diese Rechnung nur einen groben Hinweis geben, da sie nur mit 32 Atomen durchgeführt wurde und für eine derartige Struktur keine relaxierten Koordinaten vorlagen.

**Warmauslagerung** Bei Auslagerungstemperaturen bis 200 °C zeigt sich wenig Verände- rung gegenüber der Kaltauslagerung (siehe Abb. 4.12). In diesem Temperaturbereich wach- sen die GPZ und bilden die  $\Theta''$ -Phase. Als Vergleich zu diesen Messungen ist noch einmal die Simulation zur unrelaxierten Cu-Leerstelle dargestellt.

Bei 270 °C sollte die  $\Theta'$ -Phase die dominierende Ausscheidung sein. Die Messungen zeigen für diese Auslagerungstemperatur einen deutlichen Anstieg im Hochimpulsanteil.

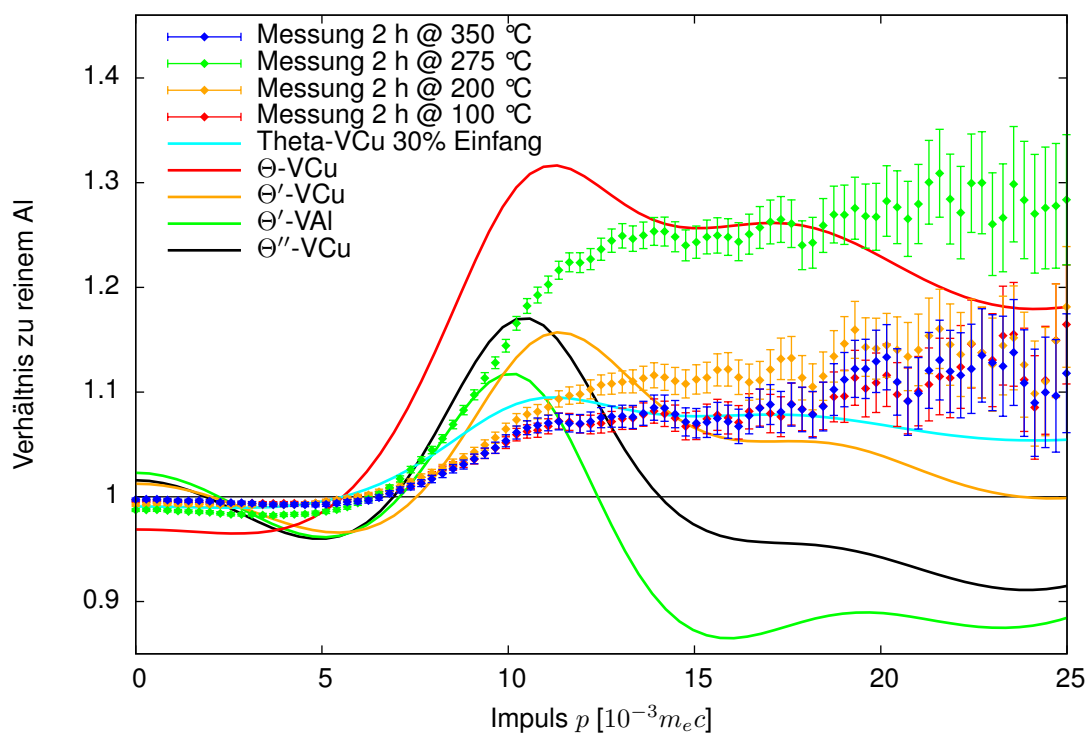




**Abbildung 4.11.:** Gemessenes Dopplerspektrum einer kalt ausgelagerten Probe von Al mit 4 Gew.% Cu im Verhältnis zu reinem Al für Lagerzeiten von 2 Minuten bis 26 Stunden. Im Vergleich dazu Simulationen für eine Leerstelle in Al mit einer unterschiedlichen Anzahl an angelagerten Cu-Atomen. Die Cu-Atome sind dabei auf einer  $\{100\}$ -Ebene um die Leerstelle angeordnet. Ab etwa 4 Cu-Atomen (blau, Al-1V4Cu) in nächster Nachbarschaft zur Leerstelle findet sich eine akzeptable Beschreibung der Messwerte.

Dieser Befund lässt sich mit den Simulationen leider nicht nachvollziehen. Diese Diskrepanz liegt wahrscheinlich in der Struktur der  $\Theta'$ -Phase begründet, in der eine Cu-Leerstelle ein relativ großes offenes Volumen erzeugt. Die daraus resultierende schwächere Lokalisierung des Positrons führt in einer Superzelle von 107 Atomen zu „finite size“-Effekten. Dabei wird die Positronen-Wellenfunktion durch den zu geringen Abstand der Leerstellen zusätzlich ins Zwischengitter gezogen. Zur Vermeidung dieses Problems wäre eine weitere Vergrößerung der Superzelle auf 287 Atome notwendig. Dies übersteigt jedoch die zur Verfügung stehende Rechenleistung. Generell lässt sich für die  $\Theta'$ -Phase jedoch feststellen, dass die Messung eher durch eine Leerstelle auf dem Cu- als auf dem Al-Untergitter beschrieben wird.

Für die  $\Theta$ -Phase, die nach Auslagerung bei 350 °C in der Probe vorhanden ist, führt die Simulation einer Leerstelle auf dem Cu-Untergitter zu der größten Übereinstimmung. Im Gegensatz zur gezielten Messung an einer Ausscheidung mit der BPM muss hier jedoch zusätzlich ein unvollständiger Einfang der Positronen in die Ausscheidungen angenommen



**Abbildung 4.12.:** Gemessenes Dopplerspektrum einer bei unterschiedlichen Temperaturen warm ausgelagerten Probe von Al mit 4 Gew.-% Cu im Verhältnis zu reinem Al. Im Vergleich dazu Simulationen für Leerstellen in den entsprechenden Ausscheidungsphasen.

werden. Dieser unvollständige Einfang wäre in diesem Fall auf die im Rahmen des Ausscheidungs Wachstums gesunkene Dichte der Defekte zurückzuführen. In Abb. 4.12 ist zu erkennen, dass man unter dieser Annahme zu einem Wert von etwa 30% für den Positroneneinfang kommt.

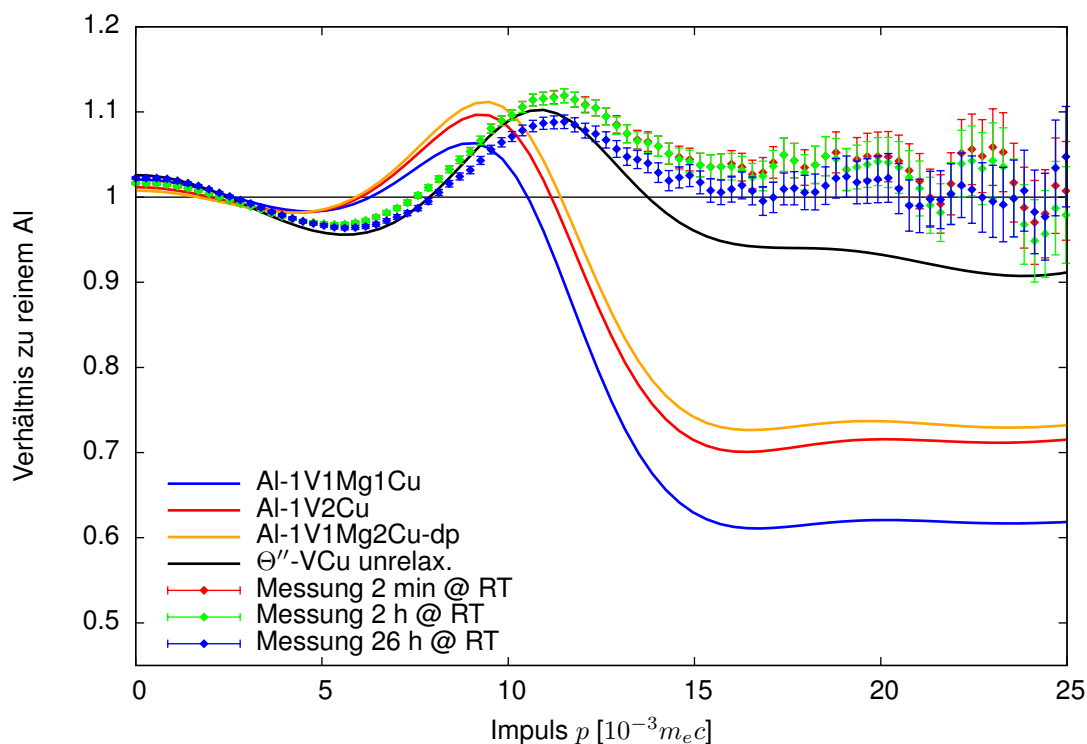
**Zusammenfassung** Bei der Ausscheidungsbildung in Al-Cu-Legierungen kommt es schon in einem sehr frühen Stadium zu einer Ansammlung von Cu-Atomen in der Umgebung der Leerstellen. Schon nach 2 Minuten bei Raumtemperatur zeigt die Messung ein Dopplerspektrum, das auf einen mittleren Wert von vier oder mehr Cu-Atomen in der Umgebung der Leerstelle hindeutet. Im weiteren Ausscheidungs Wachstum liegen die Leerstellen größtenteils auf dem Cu-Untergitter, da die Ausscheidungen unter Cu-armen Bedingungen wachsen.

### 4.3. Al-Mg-Cu-Legierungen

In Al-Mg-Cu-Legierungen wird bei Raumtemperatur keine Bildung von Zonen wie bei Al-Cu-Legierungen beobachtet. Damit fehlt ein Vorbild dafür, wie in diesem System die

Frühstadien von Ausscheidungen aussehen könnten. Die in Atomsondenmessungen nachgewiesenen Mg-Cu-Cocluster legen jedoch nahe, dass sich auch schon von Anfang an Mg- und Cu-Atome zusammenlagern.

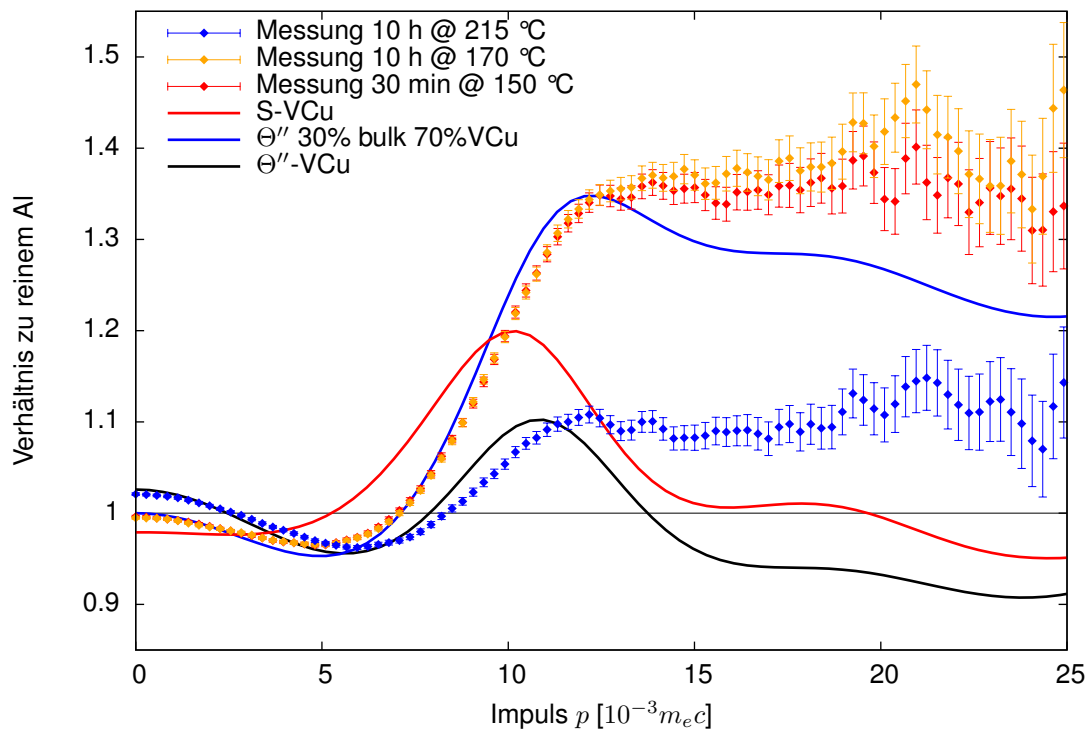
**Frühstadien bei Kaltauslagern** Die Messungen an einer Al-Mg-Cu-Legierung, die nach dem Abschrecken bei Raumtemperatur ausgelagert wurde, zeigt im Vergleich zur Al-Cu-Legierung einen niedrigeren Hochimpulsanteil (siehe Abb. 4.13). Während der Kaltauslagerung gibt es auch hier keine größeren Veränderungen des Dopplerspektrums.



**Abbildung 4.13.:** Verhältnis zu reinem Aluminium von den gemessenen Dopplerspektren einer Al-Legierung mit 1,6 Gew.% Mg und 4,4 Gew.% Cu für Kaltauslagerungszeiten zwischen 2 Minuten und 26 Stunden. Im Vergleich dazu sind simulierten Spektren für Leerstellen-Fremdatom-Komplexe dargestellt. Liegt ein Cu-Atom in direkter Nachbarschaft zur Leerstelle, so passt die Simulation besser zur Messung. Eine gute Übereinstimmung wird jedoch erst bei einer höheren Anzahl von Cu-Atomen, wie z.B. um eine Cu-Leerstelle in der  $\Theta''$ -Phase (schwarz), erreicht.

Vergleicht man die Messungen mit Simulationen an Leerstellen mit nur einem angelagerten Mg-Cu-Paar, so zeigen sich deutliche Abweichungen im Hochimpulsanteil. Diese Abweichungen verringern sich, wenn man die Zahl der Cu-Atome erhöht. Als Beispiel für eine Struktur mit mehr Cu ist hier noch einmal die Simulation zur Cu-Leerstelle in der  $\Theta''$ -Phase in unrelaxierten Koordinaten eingetragen.

**Warmauslagerung** Bei einer Temperatur von 150 °C setzt bei Al-Mg-Cu-Legierungen sofort das „rapid hardening“ ein. Das in diesem Zustand gemessene Dopplerspektrum zeigt dabei einen noch stärkeren Anstieg im Hochimpulsanteil als in Al-Cu-Legierungen. Während sich bei der weiteren Auslagerung GPB-Zonen sowie die  $S''$ -Phase bilden, bleibt das Signal weitgehend unverändert. Erst mit der Bildung der  $S$ -Phase nach 10 Stunden bei 215 °C zeigt sich eine deutliche Veränderung im Dopplerspektrum (siehe Abb. 4.14). Zum Vergleich kann in diesem Fall nur eine Simulation einer unrelaxierten Cu-Leerstelle in der  $S$ -Phase herangezogen werden, da bislang noch keine relaxierten Koordinaten für Defekte in dieser Phase verfügbar sind. Die Ähnlichkeiten zwischen Messung und Simulation lassen dabei auf einen Einfang der Positronen in Leerstellen der  $S$ -Phase schließen. Für eine genauere Identifikation des Defektes sind die Vereinfachungen der Simulation zu stark, zumal sich die Simulation auf eine Rechenzelle von 63 Atomen beschränkt.



**Abbildung 4.14.:** Gemessene Dopplerspektren einer Al-Mg-Cu-Legierung bei Warmauslagerung. Bis zu einer Temperatur von 215 °C, bei der sich die  $S$ -Phase bildet, zeigen sich dabei wenig Veränderungen. Zum Vergleich können in diesem Fall nur unrelaxierte Defekte in Ausscheidungsphasen herangezogen werden. Eine gute Beschreibung der Messergebnisse durch die Simulation ist aufgrund dieser Einschränkung nicht möglich.

Zur Erklärung des starken Hochimpulsanteils nach Einsetzen des „rapid hardening“ gibt es mehrere Ansätze. In einem Modell für die  $S''$ -Phase, das sich bei Simulationen als energetisch günstig erwiesen hat, sind die  $\{100\}$ -Ebenen des Al-Gitters abwechselnd in der

Schichtreihenfolge Mg-Al-Cu-Al besetzt [Wol01]. Die atomare Umgebung einer Leerstelle auf dem Cu-Untergitter entspricht dabei weitgehend der in einer  $\Theta''$ -Phase. Ein Einfang der Positronen in Leerstellen, die sich in einer Cu-Ebene befinden, vergrößert den Hochimpulsanteil des simulierten Spektrums. Um jedoch in die Größenordnung der Messung zu kommen, muss jedoch zusätzlich angenommen werden, dass die Positronen zu einem gewissen Anteil in Cu-Schichten ohne Leerstelle zerstrahlen (siehe Abb. 4.14). Dass ein solcher Zustand über eine längere Zeit der Ausscheidungsbildung konstant bleibt, ist jedoch sehr unwahrscheinlich.

**Zusammenfassung** In der untersuchten Al-Mg-Cu-Legierung zeigt sich schon nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur ein Dopplerspektrum, das wie auch bei der Al-Cu-Legierung die Ansammlung von im Mittel etwa vier Cu-Atomen an einer Leerstelle nahelegt. Geht man davon aus, dass sich in diesem Fall Mg-Cu-Paare bilden, so ergeben sich eine große Zahl von möglichen Anordnungen der Paare um die Leerstelle. Die geringen Verschiebungen im Dopplerspektrum während der Kaltauslagerung deuten darauf hin, dass gewisse Geometrien dabei bevorzugt sind, da sich die Umgebung der Leerstellen kaum verändert. Zur Identifikation der bevorzugten Anordnungen sind jedoch weitere Simulationen zur Relaxation von Atomkoordinaten notwendig.

## 4.4. Al-Mg-Si-Legierungen

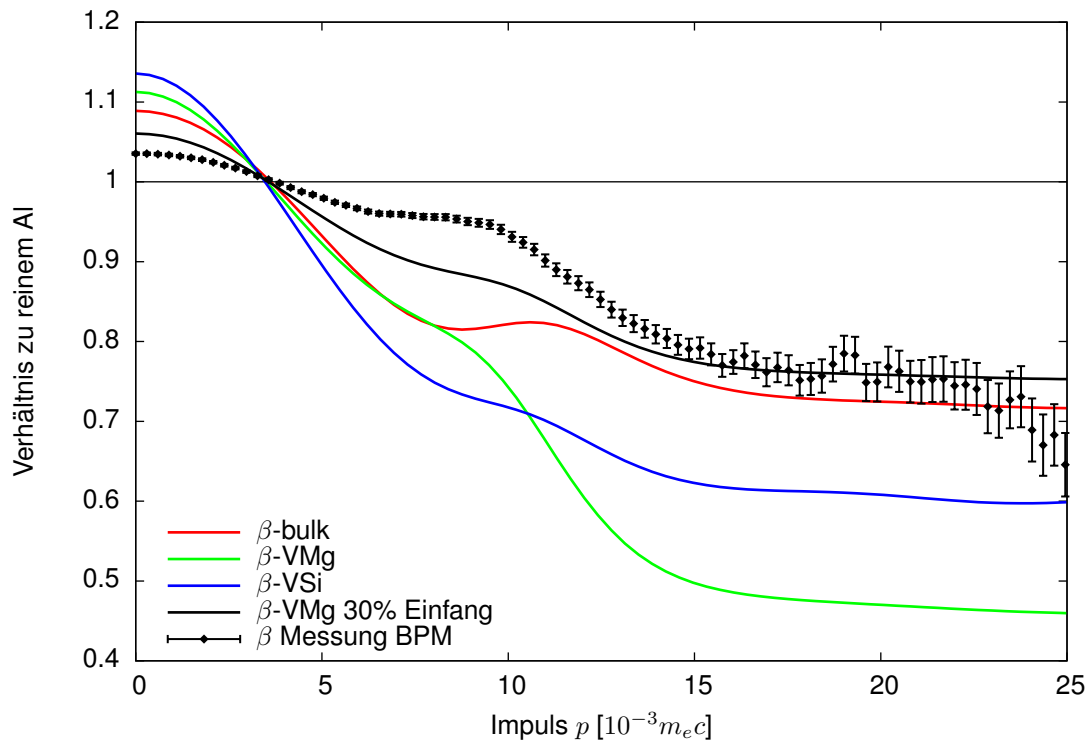
Für dieses Materialsystem wurden neben Messungen an der ternären Legierung auch Messungen an den beiden binären Systemen Al-Mg und Al-Si durchgeführt.

**$\beta$ -Phase** Mit der BPM wurde ein Dopplerspektrum von einer einzelnen Ausscheidung der  $\beta$ -Phase aufgenommen (siehe Abb. 4.15). Bei einem Vergleich mit Simulationen zeigt sich die größte Übereinstimmung mit der defektfreien  $\beta$ -Phase.

Nimmt man dennoch den Einfang in einer Leerstelle an, so benötigt man zusätzlich die Annahme, dass die Positronen nur teilweise in der Ausscheidung zerstrahlen. In Abbildung 4.15 ist dies beispielsweise für die Mg-Leerstelle und einem Positronen-Einfang von 30% dargestellt. Die unregelmäßige Form der Ausscheidung in diesem Fall dazu führen, dass auch einige Positronen im defektfreien Al annihilieren. Ein so niedriger Anteil an eingefangenen Positronen ist aber dennoch unwahrscheinlich. Die  $\beta$ -Phase scheint also vergleichsweise defektarm zu sein und wegen ihrer offenen Struktur auch ohne Leerstellen Positronen einzufangen.

**Frühstadien** In Abbildung 4.16 sind die gemessenen Dopplerspektren einer Al-Legierung mit 1 Gew.% Mg, einer mit 0,8 Gew.% Si sowie einer Legierung mit 0,4 Gew.% Mg und 0,4 Gew.% Si dargestellt. Vergleicht man simulierte Dopplerspektren für Leerstellen-Fremdatom-Komplexe mit den Messungen, so lassen sich deutliche Unterschiede erkennen.

Im Falle der Al-Si-Legierung lassen sich die Messergebnisse mit der Simulation einer Leerstelle mit einem benachbarten Si-Atom erklären, wenn man einen Einfang von nur



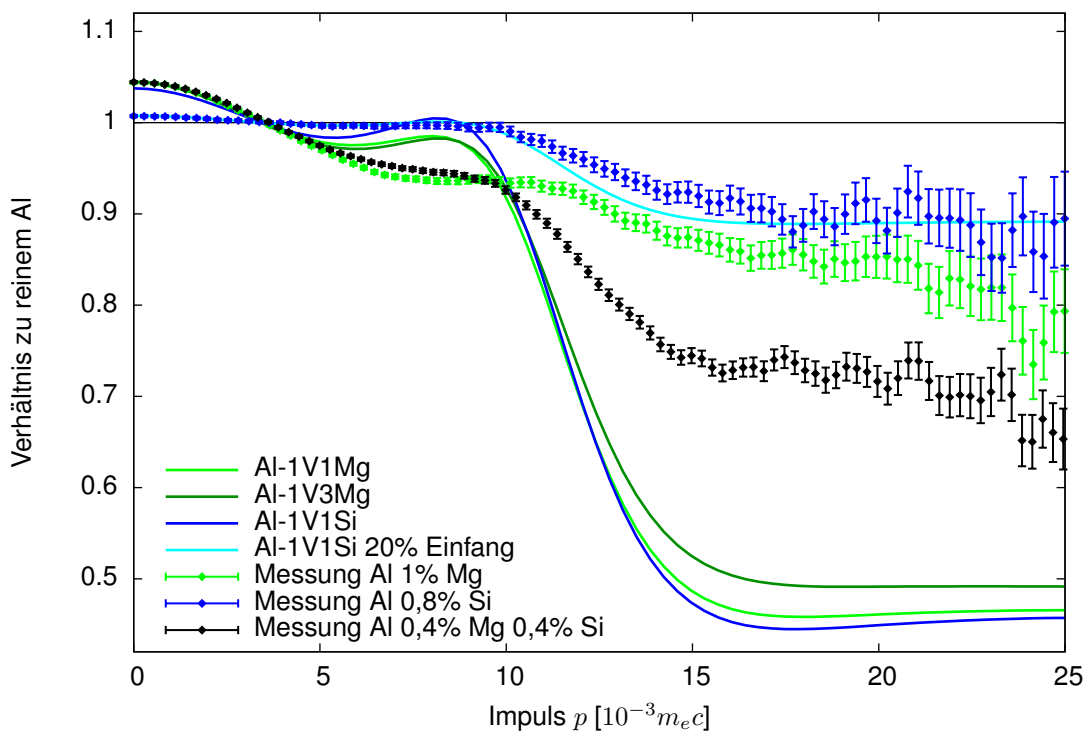
**Abbildung 4.15.:** Gemessenes Dopplerspektrum einer  $\beta$ -Phase im Verhältnis zu reinem Al (schwarz). Im Vergleich dazu sind Simulationen für die defektfreie  $\beta$ -Phase, sowie für Leerstellen auf den beiden Untergittern dargestellt.

20% in diesen Defekt annimmt (siehe Abb. 4.16). Dieser im Vergleich zu Cu-haltigen Legierungen niedrige Wert kann in einer geringeren Bindung der Leerstellen an die Fremdatome begründet sein, was die Konzentration der eingeschreckten Leerstellen bei Raumtemperatur sinken lässt.

Bei der Al-Mg-Legierung würde die Annahme eines unvollständigen Positroneneinfangs die Übereinstimmung zumindest für den Bereich der hohen Impulse verbessern. Für niedrige Impulse verringern sich dann jedoch die Übereinstimmungen in diesem Fall. Eine steigende Anzahl an Mg-Atomen in der Nähe der Leerstelle führt zwar zu einer Zunahme im Hochimpulsanteil, die jedoch zu gering ist, um die Messergebnisse zu erklären.

**Warmauslagerung** Bei einer Auslagerung von 4 Stunden bei 190 °C zeigen sich in der Al-Si- und der Al-Mg-Si-Legierung wenig Veränderungen. Das Dopplerspektrum der Al-Mg-Legierung gleicht sich weitgehend dem Wert von reinem Al an. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Leerstellenkonzentration ihr thermisches Gleichgewicht erreicht hat und die Mg-Atome keine Ausscheidungen gebildet haben (siehe Abb. 4.17).

Vergleicht man das Dopplerspektrum der warm ausgelagerten Al-Mg-Si-Legierung mit einer Simulation der defektfreien  $\beta$ -Phase, so ergibt sich eine Übereinstimmung, die etwa

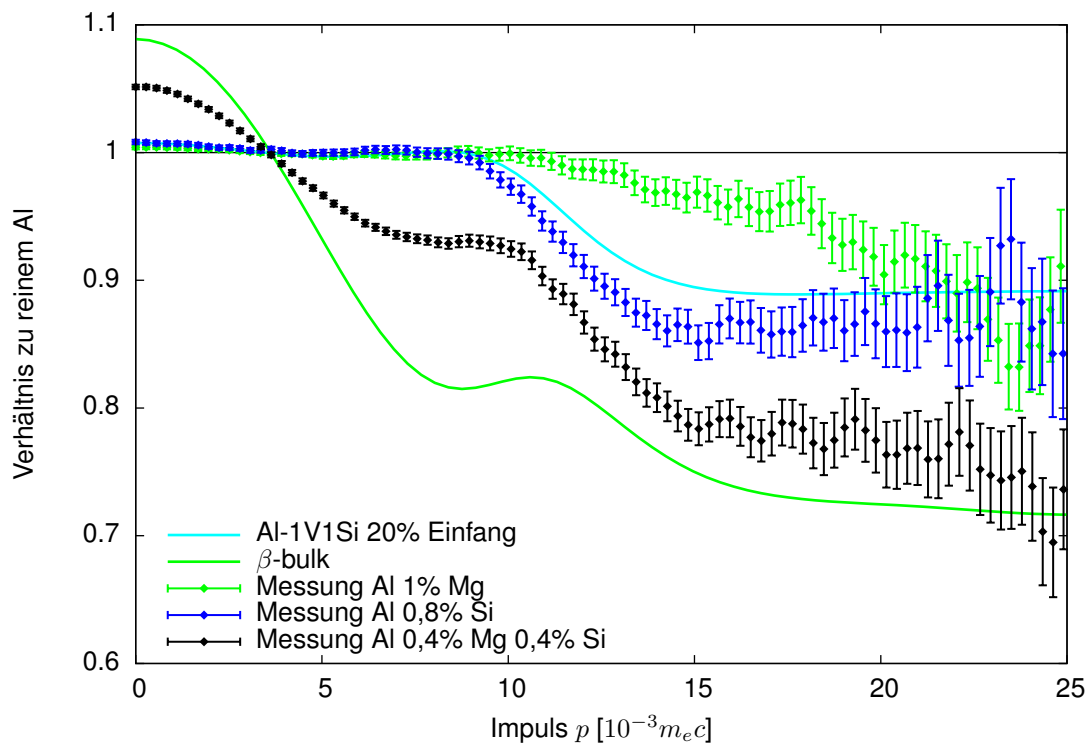


**Abbildung 4.16.:** Gemessene Dopplerspektren einer Al-Legierung mit 1 Gew.% Mg, einer mit 0,8 Gew.% Si sowie einer Legierung mit 0,4 Gew.% Mg und 0,4 Gew.% Si direkt nach dem Abschrecken. Im Vergleich dazu Simulationen zu Leerstellen-Fremdatom-Komplexen.

mit der Messung an einer einzelnen Ausscheidung in der BPM vergleichbar ist.

**Zusammenfassung** Die Messungen an der Al-Si-Legierung lassen sich mit Simulationen zu einer Leerstelle mit angelagertem Si-Atom in Übereinstimmung bringen, wenn ein relativ geringer Positroneneinfang angenommen wird. Im Fall der Al-Mg-Legierung ist dies weniger deutlich, was unter Umständen an einer generell schlechteren Beschreibung von Mg durch die Simulationen liegt (siehe Kap. 4.1). Die Messung an der Al-Mg-Si-Legierung, die schon direkt nach dem Abschrecken einen Verlauf zeigt, der etwa der defektfreien  $\beta$ -Phase entspricht, lässt sich auf diese Weise nicht erklären.

Für die Al-Mg-Si-Legierung wird bei Kaltauslagerung eine Positronenlebensdauer von etwa 210 ps gemessen. Dieser Wert liegt niedriger als die berechneten Werte für Leerstellen-Fremdatom-Komplexe, die bei etwa 230 ps liegen. Auch die berechnete Lebensdauer in einer defektfreien  $\beta$ -Phase liegt in dieser Größenordnung. Bei Rechnungen in in atomarer Superposition erhält man für die  $\beta''$ -Phase eine Lebensdauer von 205 ps. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass in Al-Mg-Si-Legierungen schon bei Raumtemperatur ein Einfang in Mg-Si-Ausscheidungen ohne Leerstelle stattfindet.



**Abbildung 4.17.:** Gemessene Dopplerspektren einer Al-Legierung mit 1 Gew.% Mg, einer mit 0,8 Gew.% Si, sowie einer Legierung mit 0,4 Gew.% Mg und 0,4 Gew.% Si nach Auslagerung für 4 Stunden bei 190 °C. Im Vergleich dazu die Simulation für eine defektfreie  $\beta$ -Phase sowie für den unvollständigen Einfang in eine Leerstelle mit benachbartem Si.



## 5. Diskussion und Ausblick

Durch die neue Methode zur Berechnung der Impulsverteilungen für die Positronenannihilation mit Valenzelektronen-Wellenfunktionen aus ABINIT können gemessene Dopplerspektren in vielen Fällen sehr gut beschrieben werden. Die im Vergleich zu Simulationen, die die atomare Superposition für Valenzelektronen verwenden, deutlich verbesserte Genauigkeit ermöglicht dabei in einigen Fällen eine genauere Identifikation von Ausscheidungen bis auf atomares Niveau. Auch lässt sich beispielsweise bei Messungen an eingeschreckten Leerstellen in reinem Al der Anteil eingefangener Positronen mit Hilfe des simulierten Dopplerspektrums ableiten.

Auf der anderen Seite erhöhen die PAW-Rechnungen zur Bestimmung der Elektronen-Wellenfunktionen den Rechenaufwand erheblich. Die hier vorgestellten Rechnungen sind dabei in vielen Fällen ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand, da kein Zugang zu massiv-parallelen Rechnern zur Verfügung stand. Durch die stetig wachsende Rechenleistung der Computer ergeben sich daher weitere Spielräume zur Verbesserung der Rechnungen.

### 5.1. Al-Legierungen

Der Vergleich von Simulationen und Messwerten zur  $\Theta$ -Phase (Abb. 4.10) zeigt die Möglichkeiten, die die neue Simulationsmethode bietet. Durch die besonderen Eigenschaften der BPM konnte die Vergleichsmessung selektiv in einer einzelnen  $\Theta$ -Ausscheidung durchgeführt werden. Das so erhaltene Dopplerspektrum lässt sich auch eindeutig einer Simulation zuordnen. Damit kann gezeigt werden, dass die Positronen in der  $\Theta$ -Phase in Leerstellen lokalisiert werden und sich die Leerstellen dabei größtenteils auf dem Cu-Untergitter befinden.

Die Messungen lassen sich jedoch nicht in allen Fällen so gut durch die Simulationen erklären, wie bei der  $\Theta$ -Phase. Ein Grund dafür ist, dass sich in einer Al-Legierung meist mehrere unterschiedliche Umgebungen für Leerstellen gleichzeitig befinden. Da eine Simulation immer nur eine Umgebung beschreibt, muss für den Vergleich mit der Messung eine Überlagerung mehrerer Simulationen gebildet werden. Dies erschwert die Suche nach den passenden Defekten.

Aus den vorgestellten Simulationsrechnungen zu den Cu-haltigen Al-Legierungen lässt sich ableiten, dass sich schon in wenigen Minuten nach dem Abschrecken Cu-Atome in der Umgebung der Leerstelle ansammeln. Die mittlere Anzahl der Cu-Atome scheint dabei mit etwa vier Atomen in nächster Nachbarschaft zur Leerstelle deutlich höher zu liegen, als ursprünglich angenommen. Aus statistischen Gründen haben bei den Cu-Konzentrationen der untersuchten Legierungen nur knapp 20% der Cu-Atome schon direkt nach dem Abschrecken ein weiteres Cu-Atom in nächster Nachbarschaft. Die Leerstellen scheinen also

sehr schnell die Cu-Atome aus dem Umkreis von einigen Nanometern zu agglomerieren. Da bislang die möglichen Anordnungen von vier Cu-Atomen um eine Leerstelle herum noch nicht systematisch untersucht wurden, lässt sich nicht entscheiden, ob schon im ersten Stadium der Ausscheidungsbildung eine bestimmte Struktur bevorzugt vorkommt.

**Al-Cu-Legierungen** Bei einer reinen Al-Cu-Legierung ist es naheliegend, dass sich die Cu-Atome schon früh auf den  $\{100\}$ -Ebenen anordnen und dann zu GP-Zonen von ca. 1-2 nm Größe wachsen. In diesem Szenario wären zwei Möglichkeiten denkbar, um die hohe Anzahl an Cu-Nachbaratomen zu erreichen. Zum Einen könnte sich die Leerstelle in derselben Ebene wie die Cu-Atome befinden. Sie müsste dann allerdings mitten in der kleinen Ausscheidung liegen. In Simulationsrechnungen zeigt sich diese Möglichkeit als energetisch ungünstig im Vergleich zu einer Position am Rand der Cu-Scheibe [Sta08].

Zum Anderen wäre in diesem Szenario auch eine Lage der Leerstelle direkt neben der Cu-Scheibe möglich. Eine solche Anordnung wurde bislang noch nicht betrachtet, da die Leerstelle in der Al-reichen Umgebung eher auf dem Platz eines Cu-Atoms innerhalb der Scheibe erwartet wird. Für sehr kleine Ausscheidungen ist jedoch eine solche Aufteilung der Gitterplätze in zwei Untergitter noch nicht möglich. Ein häufiger Aufenthalt der Leerstellen neben den Cu-Scheiben kann also nicht ausgeschlossen werden.

Denkbar wäre auch eine ungeordnete, oder auch eine eher kugelförmige Ansammlung der Cu-Atome in der Nähe der Leerstelle, solange die Ausscheidung noch aus sehr wenigen Atomen besteht. Die Umgebung der Leerstellen verändert sich jedoch bei Kaltauslagerungen nur in sehr geringem Umfang. Da sich dabei GP-Zonen bilden, ist es sehr wahrscheinlich, dass die ersten Stadien der Ausscheidungsbildung ebenfalls schon Scheibenform haben. Die Leerstelle wäre dabei unabhängig von der Größe der Cu-Scheibe an einer vergleichbaren Position, so dass es kaum Veränderungen in der atomaren Umgebung eines eingefangenen Positrons gibt.

Auch in Röntgenabsorptionsmessungen lässt sich ein rasches Zusammenlagern der Fremdatome beobachten. Durch eine Analyse der „Extended X-ray Absorption Fine Structure“ (EXAFS) wird für die mittlere Anzahl der Cu-Nachbaratome um jedes Cu-Atom nach einer Auslagerungsdauer von einer Stunde bei Raumtemperatur ein Wert von  $3,6 \pm 0,7$  bestimmt [Klo10]. Berechnet man die entsprechenden Werte für kleine kreisförmige Cu-Scheiben auf einer  $\{100\}$ -Ebene, so erhält man bei optimaler Anordnung durchschnittlich 3,1 Cu-Nachbarn für 21 Cu-Atome ( $\sim 1,2$  nm Durchmesser), 3,2 für 37 Cu-Atome (1,6 nm) und 3,5 für 69 Cu-Atome (2,4 nm). Im Grenzwert gegen eine unendlich ausgedehnte GPZ hat jedes Cu-Atom im Mittel 4 nächste Cu-Nachbarn. Damit liegt innerhalb der Fehlergrenzen des mit EXAFS bestimmten Wertes ein weiter Bereich möglicher Größen für die Cu-Scheiben. Die Mindestzahl der Atome in der Cu-Scheibe liegt bei etwa 20. Die Anordnung der Cu-Atome in Form monoatomarer Lagen auf den  $\{100\}$ -Ebenen kann dabei auch in Untersuchungen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) bestätigt werden [Kon01]. Diese Beobachtungen unterstützen die Annahme der schnellen Bildung von GP-Zonen bei Raumtemperatur nach dem Abschrecken.

Größere Verschiebungen im Dopplerspektrum sind erst zu beobachten, wenn sich bei Warmauslagerung die  $\Theta''$ -Phase auflöst und sich an Versetzungen neue Ausscheidungen der  $\Theta'$ -Phase bilden. Die Messung an einer Al-Cu-Legierung nach einer Auslagerungszeit

von 2 Stunden bei 275 °C zeigt jedoch keine gute Übereinstimmung mit Simulationen zur Annihilation in Leerstellen der  $\Theta'$ -Phase. Dies kann zum Einen an der zu kleinen Superzelle bei der Simulation liegen. Zum Anderen kann bei der Messung aber auch nicht angenommen werden, dass die Positronen ausschließlich in Defekten der  $\Theta'$ -Phase zerstrahlen.

Durch Vergrößerung der Ausscheidungen bei weiterem Wachstum sinkt die Wahrscheinlichkeit des Einfangs von Positronen [Glä91]. Der Vergleich von Messwerten, die an einer Al-Cu-Legierung nach einer Auslagerungsdauer von 2 Stunden bei 350 °C ermittelt wurden, mit Simulationen zur Cu-Leerstelle in der  $\Theta$ -Phase (Abb. 4.12), deutet dabei auf einen Positronen-Einfang von 30% hin.

**Al-Mg-Cu-Legierungen** Bei Legierungen die neben Cu auch Mg enthalten, sammeln sich die beiden Elemente gemeinsam an [Sta05]. Die Bildung von Mg-Cu-Paaren ist dabei wichtig für das Aushärten der Legierung [Sta09b]. Man kann also davon ausgehen, dass die Cu-Atome, die sich auch bei Al-Mg-Cu-Legierungen schon kurz nach dem Abschrecken in der Nachbarschaft von Leerstellen befinden, von einer entsprechenden Anzahl an Mg-Atomen begleitet wird. Der im Vergleich zu einer reinen Al-Cu-Legierung niedrigere Hochimpulsanteil im Dopplerspektrum zeigt den Einfluss von Mg auf die Anordnung der Cu-Atome. Diese sammeln sich im Mittel in geringerer Anzahl in nächster Nachbarschaft zu einer Leerstelle an, obwohl die Cu-Konzentration der Legierung nicht niedriger ist.

Denkbar wäre, dass die Zusammenlagerung von mehreren Mg-Atomen in nächster Nachbarschaft zueinander energetisch ungünstig ist. Wenn für Cu-Atome zudem eine direkte Nachbarschaft zu einem Mg-Atom bevorzugt ist, würde dies die Möglichkeiten zum Zusammenlagern von Cu-Atomen einschränken. Eine Leerstelle in der Nähe einer solchen Ansammlung von Fremdatomen hätte damit im Schnitt weniger Cu-Atome in direkter Nachbarschaft, als im Umfeld einer GP-Zone in einer reinen Al-Cu-Legierung.

Die Unterschiede zwischen Dopplerspektren von Legierungen mit und ohne Mg können auch durch eine deutlich veränderte Relaxation im Umfeld von Cu-Atomen entstehen, wenn diese Paare mit Mg bilden. Relaxationseffekte könnten helfen, den Anstieg des Hochimpulsanteils während des „rapid hardening“ zu erklären. Dabei besteht die Möglichkeit, dass sich komplexere Strukturen aus Mg-Cu-Paaren bilden und sich in Richtung der in [Kov08] beschriebenen GPB-Zonen entwickeln.

Der Anstieg im Hochimpulsanteil kann auch im Zusammenhang mit der Bildung einer  $S''$ -Phase stehen, wie sie von Wolverson [Wol01] vorgeschlagen wird. Dabei können sich, wie auch bei der  $\Theta''$ -Phase, Ebenen aus reinem Cu bilden. Mit der Annahme eines zusätzlichen Einfangs in Cu-Ebenen ohne Leerstelle lässt sich mit dem Modell der  $\Theta''$ -Phase hier bereits eine große Ähnlichkeit von experimentellen und simulierten Dopplerspektren erreichen.

Für die  $S$ -Phase, die sich bei höheren Temperaturen bildet, kann mit den vorliegenden Rechnungen nur festgestellt werden, dass die Positronen in Leerstellen eingefangen werden. Um zu ermitteln, auf welchem Untergitter die Leerstellen liegen und wie groß der Einfang ist, sind weitere Simulationen mit relaxierten Koordinaten notwendig.

Insgesamt lässt sich die Ausscheidungsbildung in der Al-Mg-Cu-Legierung mit den bestehenden Simulationen noch nicht vollständig erklären. Dies liegt vor allem daran, dass bislang aufgrund des hohen Rechenaufwands nur ein kleiner Teil der möglichen Konfigurationen simuliert wurde.

**Al-Mg-Si-Legierungen** Die sehr geringen Unterschiede, die sich in einer Al-Mg-Si-Legierung während der Ausscheidungsbildung zeigen, machen eine Beschreibung der Messwerte durch Simulationen generell schwierig. Für die reine Al-Si-Legierung kann die Messung durch eine Simulation eines einfachen Leerstellen-Si-Paares erklärt werden. Bei der reinen Al-Mg-Legierung ist diese einfache Zuordnung jedoch nicht möglich. Die Probleme könnten hier daran liegen, dass gerade die Impulsverteilung des Mg in der PAW-Rechnung relativ ungenau beschrieben wird, was sich auch im Vergleich von reinem Mg mit Al (Abb. 4.7) zeigt.

Die relativ ungenaue Beschreibung der  $\beta$ -Phase durch die Simulationen kann an einer Beeinflussung der Relaxation um Leerstellen durch die Positronen liegen. Die  $\beta$ -Phase hat dabei eher die Eigenschaften eines Halbleiters [Sta09a]. Durch den kovalenten Charakter der Bindungen und die offene Struktur des Gitters könnte es dabei zu ähnlich großen Einflüssen wie bei Leerstellen in reinem Si kommen. Eine gute Übereinstimmung von Messwerten und Simulation kann in einem solchen Fall nur erreicht werden, wenn das Positron in die Rechnungen zur Relaxation der Atomkoordinaten einbezogen wird.

## 5.2. Simulationsrechnungen

In einigen Fällen erweist sich auch die verbesserte Simulationsmethode noch als zu ungenau. Durch den Einsatz von mehr Rechenleistung lassen sich jedoch viele der angesprochenen Probleme beheben. Neben einer Vergrößerung der Rechenzelle zur Vermeidung von „finite size“-Effekten würde auch eine dichtere Abtastung des Impulsraumes durch mehr  $k$ -Punkte die Präzision der Rechnungen erhöhen. Eine Vergrößerung der Basen für die PAW-Potentiale könnte zudem zu einer besseren Beschreibung des Beitrages der Valenzelektronen zu den Annihilationsereignissen mit hoher Dopplerverschiebung führen.

Für eine Einbeziehung des Positrons in die Rechnungen zur Relaxation der Atomkoordinaten wäre jedoch eine grundlegende Änderung im Berechnungsschema notwendig. Die Positronen-Wellenfunktion müsste statt in DOPPLER in ABINIT zusammen mit den Elektronen-Wellenfunktionen berechnet werden. Für eine solche Berechnung gibt es bereits Ansätze in ABINIT. Bislang können dort aber lediglich Lebensdauern berechnet werden. Zudem kann die Simulation des Positrons noch nicht mit PAW-Potentialen erfolgen. Eine Zusammenführung dieser Ansätze mit den Methoden zur Berechnung von Impulsverteilungen könnte in Zukunft zu einer weiteren Verbesserung der Simulationen führen.

## 6. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt PD Dr. Torsten E. M. Staab, für die Vergabe dieses interessanten Themas, sowie für seine sehr gute Betreuung.

Prof. Dr. Karl Maier danke ich für die Übernahme des Koreferats, sowie seine konstruktive Unterstützung und die angenehme Zusammenarbeit während der Entstehung dieser Arbeit.

Des Weiteren möchte ich den übrigen Mitgliedern der Promotionskommission Prof. Dr. H.-W. Hammer und Prof. Dr. A. C. Filippou für ihre Bereitschaft zur Teilnahme an dieser Kommission danken.

Prof. Dr. Martti Puska und Dr. Ilja Makkonen von der Technischen Universität Helsinki (HUT) möchte ich für ihre Anregungen zur Weiterentwicklung des Programmpakets DOPPLER sowie für die Überlassung von Quellcode und Simulationsergebnissen danken.

Bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Maier bedanke ich mich für die schöne Zeit und das angenehme Arbeitsklima während der letzten drei Jahre. Insbesondere danke ich Peter Wolf, Niels Räth und Meng Liu, die mich im letzten Jahr immer wieder aufgemuntert haben, Iris Wolfertz (geb. Kohlbach) für die relaxierten Atomkoordinaten sowie Dr. Benedikt Klobes für die zur Verfügung gestellten Messdaten.

Herzlich möchte ich meiner Familie danken, die mich während des Studiums wie auch bei dieser Arbeit stets unterstützt hat.

Der größte Dank gilt jedoch meiner lieben Frau Lucia, die immer für mich da war und ist.

# A. Bedienungsanleitung AB2D

Das Programm AB2D wurde in Fortran95 geschrieben. Da es Programmteile von ABINIT verwendet, steht es ebenfalls unter der GNU General Public Licence.

## A.1. Übersetzen und Binden (compile and link)

Das Programm AB2D gliedert sich in zwei Teile. Der Erste ist das Hauptprogramm in der Datei `ab2d.f90`. Den zweiten Teil bildet das Modul `ab2dmod`, das die Definitionen von Datentypen und sämtliche Unterprogramme und Funktionen enthält. Um den Quellcode von AB2D übersetzen zu können, benötigt der Compiler die `.mod`-Dateien einiger ABINIT-Module, die in AB2D über die Anweisung `USE` eingebunden werden. Beim Binden werden zudem eine Reihe von ABINIT-Bibliotheken verwendet. Deshalb ist es notwendig zunächst ABINIT zu übersetzen. Getestet wurde AB2D bislang nur mit der ABINIT-Version 5.8. Sollten die verwendeten Unterprogramme in kommenden Versionen verändert werden, muss auch AB2D entsprechend angepasst werden.

Die vom Hauptprogramm verwendeten Module sind in Tabelle A.1 aufgelistet. Das Modul `ab2dmod` benötigt von diesen Modulen nur die Konstanten- und Typendefinitionen aus `10.defs`.

Sind beide Teile übersetzt, so können sie zu einem Programm gebunden werden. Dabei werden noch weitere Objekt-Dateien von ABINIT benötigt. Dazu zählen alle Unterprogramme, die von AB2D aufgerufen werden. Da diese oftmals weitere Unterprogramme aufrufen, müssen noch weitere Dateien eingebunden werden, bis sich alle Bezüge auflösen lassen.

Die Objektdateien werden beim Übersetzen von ABINIT in Bibliotheken zusammengefasst. Diese sind mit einer aufsteigenden Nummer versehen, die die Abhängigkeiten der Programmteile untereinander ordnet. Ein Unterprogramm hängt dabei nur von einer Bibliothek mit einer niedrigeren Nummer als der eigenen ab. Die Programmteile lassen sich somit in aufsteigender Reihenfolge übersetzen, ohne dass dabei Abhängigkeiten verletzt werden. In Tabelle A.1 sind alle benötigten Bibliotheken aufgelistet.

Zu den eingebundenen Bibliotheken kommen noch zwei Plugins für Dateiformate, die in ABINIT verwendet werden. Dabei handelt es sich um das „Network Common Data Format“ (`NetCDF`) sowie das Dateiformat der „European Theoretical Spectroscopy Facility“ (`etsf.io`).

ABINIT-Bibliothek	Verwendetes Modul	Genutztes Unterprogramm
10.defs	defs_basis defs_datatypes	
12.hide_mpi		
14.hidewrite		
16.hideleave		
18.timing		
27.toolbox_oop		
28.numeric_noabirule		sort_dp spline splint
32.util		
42.geometry		metric
50.abitypes_defs	defs_abitypes	
51.manage_mpi		
52.fft_mpi_noabirule		
53.ffts		sphereboundary fourwf
56.recipSPACE		kpgio getkpgnorm initylmg
59.io_mpi	interfaces_59_io_mpi	hdr_io rwwf

**Tabelle A.1.:** Liste der ABINIT-Programmteile, die von AB2D verwendet werden. Die Bezeichnungen beziehen sich auf die ABINIT-Version 5.8, mit der AB2D übersetzt und gebunden wurde. `50_abitypes_defs` ist die einzige Bibliothek, die nicht mit eingebunden werden muss. Beim Binden von AB2D müssen dagegen die Bibliotheken von `NetCDF` und `etsf_io` berücksichtigt werden, die als Plugins in ABINIT enthalten sind.

## A.2. Aufrufen

Das Programm AB2D erwartet beim Aufruf mehrere Dateien im gleichen Verzeichnis vorzufinden. Die zuerst geöffnete Datei heißt `ab2d.in` und beinhaltet alle Parameter, die für den Aufruf von AB2D wichtig sind. Das ist zunächst der Name der WFK-Datei, in der die Koeffizienten der Elektronen-Wellenfunktionen enthalten sind. Da die WFK-Datei zusätzlich viele der Angaben enthält, die zuvor schon an ABINIT übergeben wurden, sind nur noch wenige weitere Angaben notwendig.

Als zweite Angabe folgt ein Faktor, mit dem sich die Gitterauflösung im Realraum skalieren lässt. Als Ausgangswert dient die Auflösung, die von ABINIT für die PAW-Berechnungen verwendet wurde. Diese ergibt sich aus den Zelldimensionen und der Grenzenergie, die beim Aufruf von ABINIT als Parameter PAWECUTDG übergeben wird.

Die Anzahl der Gitterpunkte in jeder Raumrichtung wird mit dem Skalierungsfaktor multipliziert und auf eine ganze Zahl gerundet. Anschließend werden diese Zahlen solange um eins verringert, bis ihre Primfaktorzerlegung keine Faktoren größer als fünf enthält. Dies ist notwendig, um auf dem Gitter Fouriertransformationen mit den Algorithmen nach [Goe97] durchführen zu können.

In den meisten Fällen ist eine Vergrößerung der Auflösung nicht notwendig, da bereits die mit dem Parameter PAWECUTDG angegebene Grenzenergie für die PAW-Korrekturen ausreichend sein sollte. Der Skalierungsfaktor kann also auf eins gesetzt werden.

Als Drittes folgen die Pfadangaben für die Dateien der Pseudopotentiale. Bei mehreren Atomtypen ist auf die Reihenfolge der Pseudopotentiale zu achten. Diese muss bei allen Rechenschritten (ABINIT, DOPPLER, AB2D) übereinstimmen. Die Angabe erfolgt mit einer Zeile pro Element.

Die vierte Angabe enthält die notwendigen Informationen zum Positron. Das Programm AB2D kann dabei mehrere Positronendichten gleichzeitig verarbeiten. Dies ist sinnvoll, wenn die Berechnungen mit DOPPLER für ein System mehrfach mit unterschiedlichen Einstellungen durchgeführt wurden. Daher wird zunächst in einer Zeile die Anzahl der zu verarbeitenden Positronendichten angegeben. Danach folgt in jeweils einer Zeile der Name der OUTPUT-Datei, die Dateinamen für die Positronendichte ohne und mit Enhancement-Factor (WAVE3d1 und WAVE3d3), sowie ein Kürzel, das den zugehörigen Ergebnis-Dateien angehängt wird.

Ein Beispiel für eine `ab2d.in`-Datei wäre:

```
A1-bulk_WFK
1.0
./Paw/A1.pawps
2
OUTPUT-LDA WAVE3d1-LDA WAVE3d3-LDA LDA
OUTPUT-GGA WAVE3d1-GGA WAVE3d3-GGA GGA
```

Wie auch das Programm DOPPLER erwartet AB2D je eine Datei pro Orbital mit



der Impulsverteilung für die Annihilation. Während DOPPLER diese für alle Elektronen benötigt, sind für AB2D nur die der Kern-Elektronen erforderlich. Diese Dateien werden im Unterverzeichnis `Rad` erwartet. Deren Zuordnung erfolgt zu den Elementen erfolgt durch das jeweilige chemische Symbol. Da die Elemente sonst nur über ihre Kernladungszahl identifiziert werden, benötigt AB2D noch die Datei `elements`, in der die chemischen Symbole der Elemente 1 bis 118 aufgelistet sind. Die Datei `elements` muss sich beim Aufruf von AB2D im aktuellen Arbeitsverzeichnis befinden.

Das Endergebnis in Form der Impulsverteilung der annihilierenden Elektron-Positron-Paare wird in die Datei `pair_mom_tot` ausgegeben. Die Berechnung erfolgt sowohl für das „state dependent“- als auch für das „state independent“-Schema. Der Dateiname für das Endergebnis wird deswegen noch um das in `ab2d.in` definierte Kürzel für die verwendete Positronen-Dichte und ein Kürzel für das verwendete Schema erweitert. In einer `pair_mom_tot`-Datei werden die Impulse und die Verteilung für alle Elektronen in den ersten beiden Spalten geschrieben. Dahinter folgen die Verteilungen für die Valenzelektronen in den  $\langle 100 \rangle$ -,  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen sowie für die Kernelektronen.

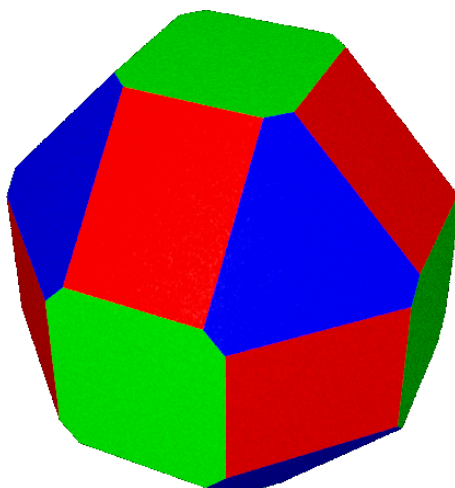
### A.3. Verwaltung der Atomkoordinaten

Zum Verwalten der Atomkoordinaten wurde unter dem Namen „Gitter“ eine Sammlung von Makros für OpenOffice.org zusammengestellt. Dabei werden die Atomkoordinaten zusammen mit allen wichtigen Angaben zu Größe und Geometrie der Rechenzelle in einer Tabelle abgelegt. Die Makros unterstützen den Nutzer beim Anlegen neuer Datensätze für einfache Atomgitter sowie bei der Vervielfältigung von Einheitszellen. Es besteht auch die Möglichkeit relaxierte Atomkoordinaten aus einer Ausgabedatei des Programms SIESTA zu importieren. Der Export bietet eine Schnittstelle zu Kristall-Betrachtungs-Programmen. Hauptanwendung ist die Erzeugung von Eingabe-Dateien für ABINIT und DOPPLER.

## B. Gewichtung der Raumrichtungen

Bei der Simulation des Dopplerspektrums werden auf Grund der Diskretisierung des Impulsraumes nur Verteilungen entlang der  $\langle 100 \rangle$ -,  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle 111 \rangle$ -Richtung berechnet. Zum Vergleich mit praktischen Messungen, bei denen viele zufällig orientierte Körner und ein großer Raumwinkel im Detektor erfasst werden, müssen diese Richtungen gemittelt werden.

Um das Gewicht der einzelnen Raumrichtungen zu bestimmen, müsste jeder der 26 Richtungen (6x  $\langle 100 \rangle$ , 12x  $\langle 110 \rangle$  und 8x  $\langle 111 \rangle$ )<sup>1</sup> eine Fläche zugewiesen werden, die die Punkte auf der Einheitskugel enthält, die dieser Richtung am nächsten liegen. Als Näherung kann man auch an allen 26 Punkten, an denen die Strahlen der Richtungen durch die Einheitskugel treten, eine tangentielle Fläche an die Kugel legen. Diese bilden dann ein Polyeder, dessen Seitenflächen etwa den gesuchten Flächen auf der Einheitskugel entsprechen.



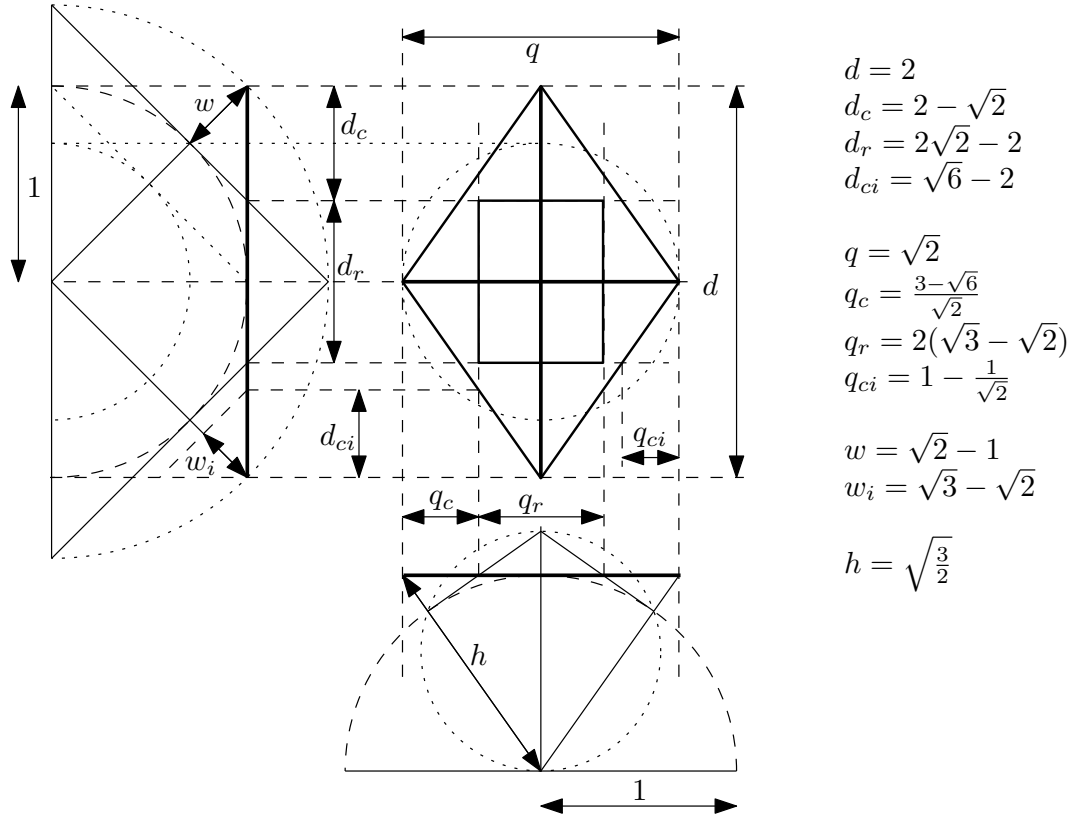
**Abbildung B.1.:** Schnittmenge eines Würfels, Oktaeders und Rhombendodekaeders mit identischer Innenkugel. Die grünen Flächen gehören zum Würfel, die blauen zum Oktaeder und die roten zum Rhombendodekaeder.

Die 6 Ebenen der  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen bilden dabei einen Würfel, die 8 der  $\langle 111 \rangle$ -Richtung ein Oktaeder und die 12 der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen ein Rhombendodekaeder. Die gesuchten Flächen ergeben sich also als Restflächen auf der Schnittmenge eines Würfels, Oktaeders und Rhombendodekaeders mit Innenkugelradius 1 (siehe Abb. B.1). Das Rhombendode-

---

<sup>1</sup>Die Anzahl der Richtungen ergibt sich aus der Zahl der möglichen Permutationen, z.B. für  $\langle 100 \rangle$ :  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ ,  $[\bar{1}00]$ ,  $[0\bar{1}0]$ ,  $[00\bar{1}]$ .

kaeder hat dabei den Außenkugelradius  $\sqrt{2}$  und die Kantenlänge  $\sqrt{\frac{3}{2}}$ , das Oktaeder  $\sqrt{3}$  und  $\sqrt{6}$  und der Würfel  $\sqrt{3}$  und 2.



$$\begin{aligned}
 d &= 2 \\
 d_c &= 2 - \sqrt{2} \\
 d_r &= 2\sqrt{2} - 2 \\
 d_{ci} &= \sqrt{6} - 2 \\
 q &= \sqrt{2} \\
 q_c &= \frac{3 - \sqrt{6}}{\sqrt{2}} \\
 q_r &= 2(\sqrt{3} - \sqrt{2}) \\
 q_{ci} &= 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \\
 w &= \sqrt{2} - 1 \\
 w_i &= \sqrt{3} - \sqrt{2} \\
 h &= \sqrt{\frac{3}{2}}
 \end{aligned}$$

**Abbildung B.2.:** Die Schnittkanten eines Rhombus des Dodekaeders (oben rechts) mit Würfel und Oktaeder. Die Konstruktion der Schnittkante mit dem Würfel ist links, die mit den Oktaeder unten gezeigt.

Das Rhombendodekaeder bietet zur Berechnung der Flächeninhalte eine gute Ausgangsbasis, da sich seine 12 Flächen und 14 Ecken den 26 Richtungen zuordnen lassen. Die Rhomben des Dodekaeders haben eine lange Diagonale von  $d = 2$  und eine kurze von  $q = \sqrt{2}$ . Der Schnittpunkt der Diagonalen ist der Seitenmittelpunkt und Berührungspunkt mit der Einheitskugel. Die Ebene, die aus dem Kugelmittelpunkt und der langen Diagonalen aufgespannt wird, enthält auch die Berührungspunkte der schneidenden Würfel- und Oktaederflächen. Bei der kurzen Diagonalen sind es die der schneidenden Oktaederflächen. Die Spitzen des Rhombus liegen dabei auch auf den Strahlen der entsprechenden Berührungspunkte.

Beim Schnitt mit dem Würfel folgt direkt aus dem Winkel von  $45^\circ$ , in dem Rhombus und Quadrat aufeinander treffen, dass diese Schnittkante von den jeweiligen Seitenmitten einen Abstand von  $w = \sqrt{2} - 1$  hat (siehe Abb. B.2 links oben). Damit verkürzt sich die lange Diagonale um  $d_c = w \cdot \sqrt{2} = 2 - \sqrt{2}$ . Ihre Restlänge beträgt damit noch  $d_r = d - 2d_c = 2\sqrt{2} - 2$ .

Beim Schnitt des Rhombendodekaeders mit dem Oktaeder lässt sich mit der Länge der kurzen Diagonalen der Abstand der stumpfen Rhombus-Ecke von der Kugelmittle berechnen als

$$h = \sqrt{\left(\frac{q}{2}\right)^2 + 1} = \sqrt{\frac{3}{2}} \quad .$$

Durch der Ausnutzung der Ähnlichkeit der Dreiecke mit  $h$  und  $q_c$  als Hypotenuse (siehe Abb. B.2 unten) lässt sich nun  $q_c$  bestimmen als

$$\begin{aligned} \frac{q_c}{h-1} &= \frac{h}{\frac{q}{2}}, \\ q_c &= \frac{2h^2 - 2h}{q} = \frac{3 - \sqrt{6}}{\sqrt{2}} \quad . \end{aligned}$$

Damit ergibt sich als Restlänge der geschnittenen kurzen Diagonalen

$$q_r = q - 2q_c = 2(\sqrt{3} - \sqrt{2}) \quad .$$

Sowohl bei der langen als auch bei der kurzen Diagonalen ist die Restlänge kleiner als die Hälfte der ungeschnittenen. Daher beschneiden sich die Flächen von Oktaeder und Würfel auch gegenseitig, was zu einer gemeinsamen Kante der Restflächen führt.

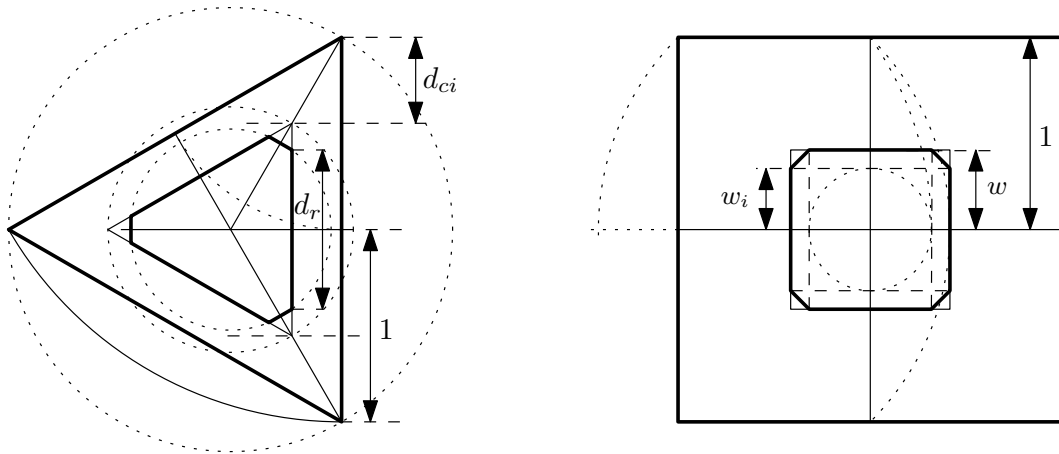
Diese zusätzliche Schnittkante lässt sich bestimmen, indem man die Verkürzung der kurzen Diagonalen  $q_c$  über die Rhombus-Kante auf die lange Diagonale überträgt. Die so erhaltene „kleine“ Schnittlänge  $d_{ci} = \frac{q_r}{2} \cdot \frac{d}{q} = \sqrt{2}(\sqrt{3} - \sqrt{2})$  zeigt an, wie weit sich die Beschneidung durch den Oktaeder in Richtung der langen Diagonalen erstreckt. Wenn man diese Größe auf die Fläche des Würfels projiziert, erhält man  $w_i = d_{ci} \cdot \frac{w}{d_c} = \sqrt{3} - \sqrt{2}$  (siehe Abb. B.2 links unten).

Damit lassen sich die Restflächen berechnen (siehe Abb. B.3).

$$\text{Rhombendodekaeder:} \quad A_R = d_r \cdot q_r = 4(\sqrt{2} - 1) \cdot (\sqrt{3} - \sqrt{2})$$

$$\begin{aligned} \text{Oktaeder:} \quad A_O &= \frac{\sqrt{3}}{4}(d - 2d_{ci})^2 - 3 \cdot \frac{\sqrt{3}}{4}(d_c - d_{ci})^2 \\ &= \frac{\sqrt{3}}{4} \left( (2 - 2\sqrt{6} + 4)^2 - 3 \cdot (4 - \sqrt{2} - \sqrt{6})^2 \right) \\ &= 6\sqrt{6} - 3\sqrt{3} - 9 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Würfel:} \quad A_W &= 4w^2 - 2(w - w_i)^2 = 4ww_i + 2(w^2 - w_i^2) \\ &= 4(\sqrt{2} - 1)(\sqrt{3} - \sqrt{2}) + 2(\sqrt{2} - 1)^2 - 2(\sqrt{3} - \sqrt{2})^2 \\ &= 8\sqrt{6} - 4\sqrt{3} - 12 \end{aligned}$$



**Abbildung B.3.:** Aus den Schnittkanten des Rhombus lassen sich auch die Restflächen von Oktaeder und Würfel berechnen.

Vergleicht man die Summen der Restflächen für Würfel und Oktaeder, so fällt auf, dass sie übereinstimmen:

$$6A_W = 8A_O = 24(2\sqrt{6} - \sqrt{3} - 3)$$

Das Verhältnis der Restflächen des Rhombendodekaeders zu den beiden anderen ist:

$$\frac{12A_R}{6A_W} = \frac{2\sqrt{6} - 2\sqrt{3} - 4 + 2\sqrt{2}}{2\sqrt{6} - \sqrt{3} - 3} = 1 + \frac{2\sqrt{2} - 1 - \sqrt{3}}{2\sqrt{6} - \sqrt{3} - 3} = 1 + \frac{1}{\sqrt{3}} \approx 1,577 \quad .$$

Die Verhältnisse sind also

$$6A_W : 12A_R : 8A_O \cong 1 : 1 + \frac{1}{\sqrt{3}} : 1 \cong 28\% : 44\% : 28\% \quad .$$

Als gute Näherung werden deshalb im Programm AB2D die  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen mit jeweils 28% und die  $\langle 110 \rangle$ -Richtung mit 44% gewichtet.

## C. Atomare Einheiten

In dieser Arbeit wird das System der atomare Einheiten verwendet. Dieses Einheitensystem besitzt nur zwei Basiseinheiten, nämlich die Elementarladung  $e$  und die Elektronenruhemasse  $m_e$ . Dadurch vereinfachen sich viele Berechnungen, da eine zusätzliche Multiplikation mit diesen beiden Naturkonstanten entfällt. Zusätzlich reduzieren sich die Konstanten aus dem SI-System zu  $\hbar = 4\pi\varepsilon_0 = 1$ . Die Lichtgeschwindigkeit wird zu  $c = \frac{1}{\alpha}e^2$ , wobei  $\alpha$  die Feinstrukturkonstante ist. Wichtige Einheiten neben den Basiseinheiten sind:

Größe	Atomare Einheit	Name
Zeit	$\tau_0 = (m_e \cdot e^4)^{-1} \cdot [\hbar^3(4\pi\varepsilon_0)^2]$	Atomare Zeit
Länge	$a_0 = (m_e \cdot e^2)^{-1} \cdot [\hbar^2(4\pi\varepsilon_0)]$	Bohr(scher Radius)
Energie	$E_H = m_e \cdot e^4 \cdot [\hbar^{-2}(4\pi\varepsilon_0)^{-2}]$	Hartree(-Energie)

Für den Impuls gilt  $m_e e^2 = \alpha \cdot m_e c = 7,297352568 \cdot 10^{-3} m_e c$ .

Bei der Umrechnung von atomaren Einheiten hilft folgende Tabelle.

Größe	Atom. Einheit	SI-Einheit	Nat. Einheit
Zeit	$(m_e \cdot e^4)^{-1}$	$2,4188843 \cdot 10^{-17} \text{s}$	$36,749325 \text{ keV}^{-1}$
Länge	$(m_e \cdot e^2)^{-1}$	$5,2917721 \cdot 10^{-11} \text{m}$	$0,26817278 \text{ keV}^{-1}$
Masse	$m_e$	$9,1093822 \cdot 10^{-31} \text{kg}$	$510,99891 \text{ keV}$
Ladung	$e$	$1,6021765 \cdot 10^{-19} \text{C}$	$\sqrt{\alpha} \approx 8,5425 \cdot 10^{-2}$
Energie	$m_e \cdot e^4$	$4,3597439 \cdot 10^{-18} \text{J}$	$27,211384 \text{ eV}$
Impuls	$m_e \cdot e^2$	$1,9928516 \cdot 10^{-24} \text{Ns}$	$3,7289392 \text{ keV}$
Drehimpuls	1	$1,0545716 \cdot 10^{-34} \text{Js}$	1
Kraft	$m_e^2 \cdot e^6$	$8,2387221 \cdot 10^{-8} \text{N}$	$0,10146960 \text{ keV}^2$
E-Feld	$m_e^2 \cdot e^5$	$5,1422063 \cdot 10^{11} \frac{\text{V}}{\text{m}}$	$1,1878272 \text{ keV}^2$
B-Feld (Gauß)	$m_e^2 \cdot e^5$	$1,7152554 \cdot 10^3 \text{ T}$	$1,1878272 \text{ keV}^2$
B-Feld (SI)	$m_e^2 \cdot e^3$	$2,3505174 \cdot 10^5 \text{ T}$	$162,77509 \text{ keV}^2$

Da in atomaren Einheiten die Lichtgeschwindigkeit  $c \neq 1$  ist, ergeben sich für die magnetische Flussdichte unterschiedliche Einheiten, je nachdem, ob sie so wie im Gauß-System oder im SI definiert wird. So erhält man auch für das Bohr-Magneton nur nach der SI-Definition  $\mu_B = \frac{1}{2} \frac{e}{m_e}$ . Nach der Gauß-Definition wäre es  $\mu_B = \frac{\alpha}{2} \frac{1}{m_e \cdot e}$ .

## Literaturverzeichnis

- [Ala95] M. ALATALO, H. KAUPPINEN, K. SAARINEN, M. J. PUSKA, J. MÄKINEN, P. HAUTOJÄRVI und R. M. NIEMINEN: *Identification of vacancy defects in compound semiconductors by core-electron annihilation: Application to InP*. Phys. Rev. B, 51(7):4176–4185, Feb 1995.
- [Ala96] M. ALATALO, B. BARBIELLINI, M. HAKALA, H. KAUPPINEN, T. KORHONEN, M. J. PUSKA, K. SAARINEN, P. HAUTOJÄRVI und R. M. NIEMINEN: *Theoretical and experimental study of positron annihilation with core electrons in solids*. Phys. Rev. B, 54(4):2397–2409, Jul 1996.
- [And98] S. J. ANDERSEN, H. W. ZANDBERGEN, J. JANSEN, C. TRÆHOLT, U. TUNDAL und O. REISO: *The crystal structure of the  $\beta''$  phase in Al-Mg-Si alloys*. Acta Mater., 46(9):3283 – 3298, 1998.
- [Arp79] J. ARPONEN und E. PAJANNE: *Electron liquid in collective description. III. Positron annihilation*. Annals of Physics, 121(1-2):343 – 389, 1979.
- [Bar95] B. BARBIELLINI, M. J. PUSKA, T. TORSTI und R. M. NIEMINEN: *Gradient correction for positron states in solids*. Phys. Rev. B, 51(11):7341–7344, Mar 1995.
- [Bar96] B. BARBIELLINI, M. J. PUSKA, T. KORHONEN, A. HARJU, T. TORSTI und R. M. NIEMINEN: *Calculation of positron states and annihilation in solids: A density-gradient-correction scheme*. Phys. Rev. B, 53(24):16201–16213, Jun 1996.
- [Blo29] F. BLOCH: *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 52:555–600, 1929. 10.1007/BF01339455.
- [Blö94] P. E. BLÖCHL: *Projector augmented-wave method*. Phys. Rev. B, 50(24):17953–17979, Dec 1994.
- [Bor86] E. BOROŃSKI und R. M. NIEMINEN: *Electron-positron density-functional theory*. Phys. Rev. B, 34(6):3820–3831, Sep 1986.
- [Cal05] A. CALLONI, A. DUPASQUIER, R. FERRAGUT, P. FOLEGATI, M. M. IGLESIAS, I. MAKKONEN und M. J. PUSKA: *Positron localization effects on the Doppler broadening of the annihilation line: Aluminum as a case study*. Phys. Rev. B, 72(5):054112, Aug 2005.

- [Car03] K. M. CARLING, G. WAHNSTRÖM, T. R. MATTSSON, N. SANDBERG und G. GRIMVALL: *Vacancy concentration in Al from combined first-principles and model potential calculations*. Phys. Rev. B, 67(5):054101, Feb 2003.
- [Coo62] A. S. COOPER: *Precise lattice constants of germanium, aluminum, gallium arsenide, uranium, sulphur, quartz and sapphire*. Acta Crystallographica, 15(6):578–582, Jun 1962.
- [Edw98] G. A. EDWARDS, K. STILLER, G. L. DUNLOP und M. J. COUPER: *The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys*. Acta Mater., 46(11):3893 – 3904, 1998.
- [Flo64] R. W. FLOYD: *Algorithm 245: Treesort*. Commun. ACM, 7(12):701, 1964.
- [Glä91] U. H. GLÄSER, G. DLUBEK und R. KRAUSE: *Vacancies and Precipitates in Al-1.9 at% Cu Studied by Positrons*. phys. stat. sol. (b), 163(2):337–343, 1991.
- [Goe97] S. GOEDECKER: *Fast Radix 2, 3, 4, and 5 Kernels for Fast Fourier Transformations on Computers with Overlapping Multiply-Add Instructions*. SIAM Journal on Scientific Computing, 18(6):1605–1611, 1997.
- [Goe03] S. GOEDECKER, M. BOULET und T. DEUTSCH: *An efficient 3-dim FFT for plane wave electronic structure calculations on massively parallel machines composed of multiprocessor nodes*. Computer Physics Communications, 154(2):105 – 110, 2003.
- [Gon02] X. GONZE, J. M. BEUKEN, R. CARACAS, F. DETRAUX, M. FUCHS, G. M. RIGNANESE, L. SINDIC, M. VERSTRAETE, G. ZERAH, F. JOLLET, M. TORRENT, A. ROY, M. MIKAMI, P. GHOSEZ, J. Y. RATY und D. C. ALLAN: *First-principles computation of material properties: the ABINIT software project*. Computational Materials Science, 25(3):478 – 492, 2002.
- [Gon05] X. GONZE: *A brief introduction to the ABINIT software package*. Zeitschrift für Kristallographie, 220(5-6-2005):558–562, Mai 2005.
- [Gre97] H. GREIF, M. HAAKS, U. HOLZWARTH, U. MANNIG, M. TONGBHOYAI, T. WIDER, K. MAIER, J. BIHR und B. HUBER: *High resolution positron-annihilation spectroscopy with a new positron microprobe*. Applied Physics Letters, 71(15):2115–2117, 1997.
- [Gui39] A. GUINIER: *La diffraction de rayon X aux tres petits angles: Application a l’etude de phenomenes ultramicroscopiques*. Ann. Phys., 12:161, 1939.
- [Gun76] O. GUNNARSSON und B. I. LUNDQVIST: *Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism*. Phys. Rev. B, 13(10):4274–4298, May 1976.
- [Haa06] M. HAAKS, T. STAAB und K. MAIER: *Analyzing the high-momentum part of positron annihilation Doppler spectra with a single germanium detector*. Nuclear



- Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 569(3):829 – 836, 2006.
- [Haa10] M. HAAKS: *Materialforschung mit Positronen: Von der Doppler-Spektroskopie zur Vorhersage des Ermüdungsbruchs*. Habilitationsschrift, Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn, 2010.
- [Hed71] L. HEDIN und B. I. LUNDQVIST: *Explicit local exchange-correlation potentials*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 4(14):2064, 1971.
- [Hei01] M. HEISKANEN, T. TORSTI, M. J. PUSKA und R. M. NIEMINEN: *Multigrid method for electronic structure calculations*. Phys. Rev. B, 63(24):245106, Jun 2001.
- [Hoh64] P. HOHENBERG und W. KOHN: *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev., 136(3B):B864–B871, Nov 1964.
- [Hol01] N. A. W. HOLZWARTH, A. R. TACKETT und G. E. MATTHEWS: *A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part I: atom-paw for generating atom-centered functions*. Computer Physics Communications, 135(3):329 – 347, 2001.
- [Iye07] S. D. IYER, M. MASCARENHAS-PEREIRA und B. N. NATH: *Native aluminium (spherules and particles) in the Central Indian Basin sediments: Implications on the occurrence of hydrothermal events*. Marine Geology, 240(1-4):177 – 184, 2007.
- [Klo08] B. KLOBES, T. E. M. STAAB, M. HAAKS, K. MAIER und I. WIELER: *The role of quenched-in vacancies for the decomposition of aluminium alloys*. phys. stat. sol. (RRL), 2(5):224–226, 2008.
- [Klo10] B. KLOBES: *Strukturelle Umordnungen in Aluminiumlegierungen: ein komplementärer Ansatz aus der Perspektive von Leerstellen und Fremdatomen*. Dissertation, Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn, 2010.
- [Koe77] D. D. KOELLING und B. N. HARMON: *A technique for relativistic spin-polarised calculations*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 10(16):3107, 1977.
- [Koh65] W. KOHN und L. J. SHAM: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev., 140(4A):A1133–A1138, Nov 1965.
- [Koh10] I. KOHLBACH, B. KORFF und T. E. M. STAAB: *(Meta-)stable phases and pre-Guinier-Preston zones in AlCu alloys constructed from ab initio relaxed atomic positions a Comparison to experimental methods*. phys. stat. sol. (b), 247(9):2168–2178, 2010.
- [Kon01] T. J. KONNO, M. KAWASAKI und K. HIRAGA: *Guinier-Preston zones observed by high-angle annular detector dark-field scanning transmission electron microscopy*. Philosophical Magazine Part B, 81(11):1713–1724, 2001.

- [Kov08] L. KOVARIK, S. COURT, H. FRASER und M. MILLS: *GPB zones and composite GPB/GPBII zones in Al-Cu-Mg alloys*. Acta Mater., 56(17):4804 – 4815, 2008.
- [Kre99] G. KRESSE und D. JOUBERT: *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. Phys. Rev. B, 59(3):1758–1775, Jan 1999.
- [Mak06] I. MAKKONEN, M. HAKALA und M. J. PUSKA: *Modeling the momentum distributions of annihilating electron-positron pairs in solids*. Phys. Rev. B, 73(3):035103, Jan 2006.
- [Mar01] C. D. MARIOARA, S. J. ANDERSEN, J. JANSEN und H. W. ZANDBERGEN: *Atomic model for GP-zones in a 6082 Al-Mg-Si system*. Acta Mater., 49(2):321 – 328, 2001.
- [Mon76] H. J. MONKHORST und J. D. PACK: *Special points for Brillouin-zone integrations*. Phys. Rev. B, 13(12):5188–5192, Jun 1976.
- [Mur99] M. MURAYAMA und K. HONO: *Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al-Mg-Si alloys*. Acta Mater., 47(5):1537 – 1548, 1999.
- [Nag01] Y. NAGAI, M. MURAYAMA, Z. TANG, T. NONAKA, K. HONO und M. HASEGAWA: *Role of vacancy-solute complex in the initial rapid age hardening in an Al-Cu-Mg alloy*. Acta Mater., 49(5):913 – 920, 2001.
- [Nie85] R. M. NIEMINEN, E. BORONSKI und L. J. LANTTO: *Two-component density-functional theory: Application to positron states*. Phys. Rev. B, 32(2):1377–1379, Jul 1985.
- [Pay92] M. C. PAYNE, M. P. TETER, D. C. ALLAN, T. A. ARIAS und J. D. JOANNOPOULOS: *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*. Rev. Mod. Phys., 64(4):1045–1097, Oct 1992.
- [Per43] H. PERLITZ und A. WESTGREN: *The Crystal Structure of Al<sub>2</sub>CuMg*. Arkiv. Kemi. Mineral. Geol., 16B:13, 1943.
- [Pre38] G. D. PRESTON: *The Diffraction of X-Rays by Age-Hardening Aluminium Copper Alloys*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 167(931):526–538, 1938.
- [Pus83] M. J. PUSKA und R. M. NIEMINEN: *Defect spectroscopy with positrons: a general calculational method*. Journal of Physics F: Metal Physics, 13(2):333, 1983.
- [Pus89] M. J. PUSKA, S. MÄKINEN, M. MANNINEN und R. M. NIEMINEN: *Screening of positrons in semiconductors and insulators*. Phys. Rev. B, 39(11):7666–7679, Apr 1989.
- [Pus94] M. J. PUSKA und R. M. NIEMINEN: *Theory of positrons in solids and on solid surfaces*. Rev. Mod. Phys., 66(3):841–897, Jul 1994.

- [Rei99] L. REICH, S. P. RINGER und K. HONO: *Origin of the initial rapid age hardening in an Al-1.7 at.% Mg-1.1 at.% Cu alloy*. Philos. Mag. Lett., 79(9):639–648, 1999.
- [Rø06] J. RØYSET, T. STENE, J. A. SÆTER und O. REISO: *The Effect of Intermediate Storage Temperature and Time on the Age Hardening Response of Al-Mg-Si Alloys*. Materials Science Forum, 519-521:239–244, 2006.
- [Sol02] J. M. SOLER, E. ARTACHO, J. D. GALE, A. GARCIA, J. JUNQUERA, P. ORDEJON und D. SANCHEZ-PORTAL: *The SIESTA method for ab initio order- $N$  materials simulation*. Journal of Physics: Condensed Matter, 14(11):2745, 2002.
- [Son05] S. SON, M. TAKEDA, M. MITOME, Y. BANDO und T. ENDO: *Precipitation behavior of an Al-Cu alloy during isothermal aging at low temperatures*. Mater. Lett., 59(6):629 – 632, 2005.
- [Sta04] M. J. STARINK, N. GAO und J. L. YAN: *The origins of room temperature hardening of Al-Cu-Mg alloys*. Mat. Sci. Eng. A, 387-389:222 – 226, 2004. 13th International Conference on the Strength of Materials.
- [Sta05] M. J. STARINK, N. GAO, L. DAVIN, J. YAN und A. CEREZO: *Room temperature precipitation in quenched Al-Cu-Mg-Alloys: a model for the reaction kinetics and yield strength development*. Philosophical Magazine, 85(13):1395–1417, 2005.
- [Sta08] T. E. M. STAAB, B. KLOBES, I. KOHLBACH, B. KORFF, M. HAAKS, E. DUDZIK und K. MAIER: *Atomic structures of pre-Guinier-Preston and Guinier-Preston-Bagaryatsky zones in Al-alloys*. In: *Proceedings of the International Workshop on Positron Studies of Defects (PSD '08 Prague)*, 2008.
- [Sta09a] T. E. M. STAAB: *Vacancies in magnesium silicide - stoichiometric vacancies preferred?* phys. stat. sol. (b), 246(7):1587–1589, 2009.
- [Sta09b] M. STARINK und S. WANG: *The thermodynamics of and strengthening due to co-clusters: General theory and application to the case of Al-Cu-Mg alloys*. Acta Materialia, 57(8):2376 – 2389, 2009.
- [Tak78] T. TAKEDA: *The scalar relativistic approximation*. Z. Physik B Condensed Matter, 32:43–48, 1978. 10.1007/BF01322185.
- [Tor08] M. TORRENT, F. JOLLET, F. BOTTIN, G. ZÉRAH und X. GONZE: *Implementation of the projector augmented-wave method in the ABINIT code: Application to the study of iron under pressure*. Computational Materials Science, 42(2):337 – 351, 2008.
- [Val02] P. VALMINEN: *Positron parameter calculations using the TB-LMTO-ASA software*. Special Assignment, Helsinki University of Technology, Department of Technical Physics, 2002.
- [Van90] D. VANDERBILT: *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Phys. Rev. B, 41(11):7892–7895, Apr 1990.

- [Vis07] R. VISSERS, M. VAN HUIS, J. JANSEN, H. ZANDBERGEN, C. MARIOARA und S. ANDERSEN: *The crystal structure of the  $\beta'$  phase in Al-Mg-Si alloys*. Acta Mater., 55(11):3815 – 3823, 2007.
- [Wan04] S. WANG und M. STARINK: *The assessment of GPB2/S'' structures in Al-Cu-Mg alloys*. Mat. Sci. Eng. A, 386(1-2):156 – 163, 2004.
- [Wan06] S. WANG, M. STARINK und N. GAO: *Precipitation hardening in Al-Cu-Mg alloys revisited*. Scr. Mater., 54(2):287 – 291, 2006.
- [Wol01] C. WOLVERTON: *Crystal structure and stability of complex precipitate phases in Al-Cu-Mg-(Si) and Al-Zn-Mg alloys*. Acta Mater., 49(16):3129 – 3142, 2001.
- [Zan97] H. W. ZANDBERGEN, S. J. ANDERSEN und J. JANSEN: *Structure Determination of  $Mg_5Si_6$  Particles in Al by Dynamic Electron Diffraction Studies*. Science, 277(5330):1221–1225, 1997.
- [Zhe97] L. ZHEN, W. FEI, S. KANG und H. KIM: *Precipitation behaviour of Al-Mg-Si alloys with high silicon content*. J. Mater. Sci., 32:1895–1902, 1997. 10.1023/A:1018569226499.