

Ab-initio Untersuchungen an Aluminium, seinen
Defekten und Aluminium-Legierungen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Michael Röbel

aus Kerpen

Mai 2005

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

1. Referent: Prof. Dr. Karl Maier
2. Referent: Prof. Dr. Peter Herzog

Tag der Promotion:

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Abbildungen | viii |
| Tabellen | ix |
| 1 Kristalle und ihre Fehler | 3 |
| 1.1 Die Einheitszelle | 3 |
| 1.2 Punktdefekte | 4 |
| 1.3 Liniendefekte | 5 |
| 1.4 Flächendefekte | 7 |
| 1.4.1 Korngrenzen | 7 |
| 1.4.2 Phasengrenzen | 8 |
| 1.4.3 Stapelfehler | 8 |
| 1.5 3D-Defekte | 8 |
| 1.5.1 Ausscheidungsvorgänge | 8 |
| 1.5.2 Keimbildungsprozesse | 9 |
| 1.5.3 Ausscheidungen | 9 |
| 1.5.4 Eutektische Entmischung | 9 |
| 1.5.5 Diskontinuierliche Ausscheidung | 10 |
| 1.5.6 Verzerrungsenergie | 10 |
| 2 Dichtefunktionaltheorie | 15 |
| 2.1 Born-Oppenheimer-Näherung | 16 |
| 2.2 Dichte-Funktional-Theorie | 17 |
| 2.3 Lokale Dichte-Näherung (LDA) | 18 |
| 3 Computersimulation | 21 |
| 3.1 Grenzen der Leistungsfähigkeit | 21 |
| 3.2 Klassische Molekular Dynamik | 22 |
| 3.3 Ab-initio Molekulare Dynamik | 23 |
| 3.4 Ab-initio Methoden | 23 |
| 4 Programmpakete | 27 |
| 4.1 SIESTA | 27 |
| 4.1.1 Basissatz | 27 |
| 4.1.2 Pseudopotentiale | 28 |
| 4.1.3 K-Punkte und Brillouin Zone | 31 |
| 4.2 POSNEW | 32 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.3 | Superzelle | 33 |
| 5 | Positronenannihilation | 37 |
| 5.1 | Positronenlebensdauer | 37 |
| 5.2 | Positronen als Fehlstellensonden | 38 |
| 6 | Ergebnisse | 41 |
| 6.1 | Simulationsparameter | 41 |
| 6.2 | Vergleich zu experimentellen Daten | 42 |
| 6.2.1 | Gitterkonstante | 42 |
| 6.2.2 | Kompressionsmodul | 44 |
| 6.3 | Aluminium | 47 |
| 6.3.1 | Einfachleerstelle in Aluminium | 47 |
| 6.4 | Aluminium Zwischengitter | 49 |
| 6.5 | Wasserstoff | 53 |
| 6.5.1 | Das Wasserstoffmolekül | 53 |
| 6.5.2 | Fester Wasserstoff | 54 |
| 6.6 | Wasserstoff an Aluminium-Oberflächen | 57 |
| 6.7 | Wasserstoff in Aluminium | 59 |
| 6.7.1 | Wasserstoff im Aluminium Zwischengitter | 59 |
| 6.7.2 | Positronenlebensdauer | 62 |
| 6.7.3 | Einfachleerstelle | 62 |
| 6.7.4 | Fehlstellen mit mehreren H-Atomen | 69 |
| 6.8 | Aluminium-Kupfer Legierung | 75 |
| 6.8.1 | Legierungsprozess und Alterung von Al-Cu | 75 |
| 6.8.2 | Vergleich des Formfaktor von Al-Cu und Al-Ag | 76 |
| 6.8.3 | Guinier-Preston I Zone | 80 |
| 6.8.4 | GP-II Zone | 83 |
| 6.8.5 | Θ' und Θ -Phase Al_2Cu | 86 |
| 6.9 | Lithiumniobat | 89 |
| 6.9.1 | Test der Elementeigenschaften | 89 |
| 6.9.2 | LiNbO_3 | 90 |
| 6.9.3 | Lithium Zwischengitteratome | 92 |
| 7 | Zusammenfassung und Ausblick | 95 |
| 7.1 | Zusammenfassung | 95 |
| 7.2 | Ausblick | 96 |
| 8 | Danksagung | 97 |
| A | Materialkonstanten ungestörter Gitter | 99 |
| A.1 | Silber | 99 |
| A.2 | Aluminium | 99 |
| A.3 | Wasserstoff | 100 |
| A.4 | Kupfer | 102 |
| A.5 | Lithium | 103 |
| A.6 | Magnesium | 103 |
| A.7 | Niob | 104 |

| | |
|-----------------------------|------------|
| A.8 Silizium | 106 |
| A.9 Zink | 106 |
| B Parallele Prozesse | 109 |
| B.1 Amdahl's Law | 109 |
| B.2 Blocksize | 110 |
| Literaturverzeichnis | 113 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Punktdefekte | 4 |
| 1.2 | Versetzen | 6 |
| 1.3 | Stufenversetzung | 7 |
| 1.4 | Kipp- und Drehkorngrenze | 7 |
| 1.5 | Phasendiagramm Al-Cu | 9 |
| 1.6 | Keimbildung | 11 |
| 1.7 | Ausscheidungen | 12 |
| 1.8 | Formfaktor | 12 |
| 3.1 | Programmablauf | 24 |
| 4.1 | Pseudopotential | 29 |
| 4.2 | Wellenfunktion des Pseudopotentials | 30 |
| 4.3 | Aufbau einer Superzelle | 33 |
| 4.4 | periodische Fortsetzung | 34 |
| 4.5 | Überlapp der Wellenfunktion | 35 |
| 5.1 | Positronendiffusion | 38 |
| 5.2 | Schematische Darstellung der potentiellen Energie von Positronen um eine Einfachleerstelle | 39 |
| 6.1 | Mesh cutoff | 42 |
| 6.2 | Konvergenz Kgrid cutoff | 43 |
| 6.3 | Schematische Darstellung der Zwischengitterposition | 49 |
| 6.4 | Potentialpfad eines Aluminium-Atoms im Aluminium Zwischengitters . . . | 50 |
| 6.5 | Wasserstoff Adsorption an einer Aluminium Oberfläche | 57 |
| 6.6 | Wasserstoff Bindung an eine Aluminium Oberfläche | 58 |
| 6.7 | Energieplot Oktaeder- zur Tetraeder-Position | 60 |
| 6.8 | Energieplot Oktaeder- zur Tetraeder-Position mit relaxierten Atomen . . . | 61 |
| 6.9 | Positronenaufenthaltswahrscheinlichkeit im ungestörten Aluminium-Gitter | 64 |
| 6.10 | Positronenaufenthaltswahrscheinlichkeit im Aluminium-Gitter mit Leerstelle | 65 |
| 6.11 | Positronenaufenthaltswahrscheinlichkeit im Aluminium-Gitter mit einem Wasserstoffatom in der Leerstelle | 66 |
| 6.12 | Einfluss einer Leerstelle auf die Positronenaufenthaltswahrscheinlichkeit . . | 67 |
| 6.13 | Position eines H-Atoms in einer Al-Leerstelle | 68 |
| 6.14 | Energieabhängigkeit der H-Position in einer Al-Leerstelle in $\langle 001 \rangle$ -Richtung | 69 |
| 6.15 | Energieabhängigkeit der H-Position in einer Al-Leerstelle in $\langle 110 \rangle$ -Richtung | 70 |
| 6.16 | Energieabhängigkeit der H-Position in einer Al-Leerstelle in $\langle 111 \rangle$ -Richtung | 71 |

| | | |
|------|--|-----|
| 6.17 | Energieabhängigkeit der H-Position in einer Leerstelle | 72 |
| 6.18 | Aluminium mit Leerstelle: Elektronendichte I | 73 |
| 6.19 | Aluminium mit Leerstelle: Elektronendichte II | 73 |
| 6.20 | Alterungsprozess Al-Cu-Legierung | 75 |
| 6.21 | Einfluss der Alterung auf die Fließspannung | 77 |
| 6.22 | Formfaktor-Modellsystem Kugel | 77 |
| 6.23 | Formfaktor-Modellsystem Nadel | 78 |
| 6.24 | Formfaktor-Modellsystem Scheibe | 79 |
| 6.25 | Formfaktor Aluminium-Silber | 79 |
| 6.26 | Formfaktor Aluminium Kupfer | 80 |
| 6.27 | Schematische Darstellung von GP-I Zonen | 81 |
| 6.28 | GP-I mit sechs Einheitszellenhöhen | 81 |
| 6.29 | Simulation einer kleinen GP-Zone | 82 |
| 6.30 | Al-Cu System mit einer am Rand liegenden Leerstelle | 83 |
| 6.31 | Al-Cu System mit einer in der Leerstelle in der Cu-Mitte | 84 |
| 6.32 | GP-II-Zone $\langle 001 \rangle$ -Richtung | 85 |
| 6.33 | Projektion einer GP-II-Zone in $[100]$ -Richtung. | 85 |
| 6.34 | GP-II-Zone mit angelagerter Al-Fehlstelle | 85 |
| 6.35 | GP-II-Zone mit Cu-Fehlstelle | 86 |
| 6.36 | Schematische Darstellung der Θ' - und der Θ -Phase | 87 |
| 6.37 | LiNbO_3 in Richtung der $\langle 001 \rangle$ -Achse | 91 |
| 6.38 | Interstitielles Lithium in LiNbO_3 | 92 |
| 6.39 | Energie eines interstitiellen Lithium Atoms zwischen T_d und O_h | 93 |
| | | |
| A.1 | Silber: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante (SZ, DZ) | 99 |
| A.2 | Silber: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante (SZP, DZP) | 100 |
| A.3 | Aluminium: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante | 101 |
| A.4 | Wasserstoff: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante (SZ, DZ) | 101 |
| A.5 | Wasserstoff: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante (SZP, DZP) | 101 |
| A.6 | Kupfer: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante (SZ, DZ) | 102 |
| A.7 | Kupfer: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante (SZP, DZP) | 102 |
| A.8 | Lithium: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante (DZ) | 103 |
| A.9 | Magnesium: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante (SZ, DZ) | 104 |
| A.10 | Magnesium: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante (SZP, DZP) | 104 |
| A.11 | Niob: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante (DZ) | 105 |
| A.12 | Silicium: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante (SZ, DZ) | 106 |
| A.13 | Silizium: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante (SZP, DZP) | 106 |
| A.14 | Zink: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante (SZ, DZ) | 107 |
| A.15 | Zink: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante (SZP, DZP) | 107 |
| | | |
| B.1 | SIESTA:Rechenzeit in Abhängigkeit der Knoten | 109 |
| B.2 | SIESTA:Rechenzeit in Abhängigkeit von Blocksize | 111 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|------|--|-----|
| 6.1 | Übersicht über die Gitterkonstante a_0 | 43 |
| 6.2 | Übersicht über die Gitterkonstante a_0 | 44 |
| 6.3 | Positronenlebensdauer im Aluminium Gitter | 48 |
| 6.4 | Bindungslänge der Wasserstoffatome in einem H_2 -Molekül | 53 |
| 6.5 | Energie des Wasserstoffmoleküls | 54 |
| 6.6 | Gitterkonstante des festen Wasserstoffs | 55 |
| 6.7 | Positronenlebensdauern in Aluminium mit und ohne Wasserstoff im Aluminium Zwischengitter | 62 |
| 6.8 | Aluminium: Vergleich der Fehlstellenbildungsenergie für eine Einfachfehlstelle | 63 |
| 6.9 | Positronenlebensdauer mit Wasserstoff dekorierten Leerstellen | 70 |
| 6.10 | Abstand der Al-Ebene zur Cu-Ebene in der Mitte einer ausgedehnten GP-I Zone | 81 |
| 6.11 | Abstände der Ebenen in einer GP-II-Zone | 86 |
| 6.12 | Vergleich der Positronenlebensdauern τ verschiedener Systeme | 87 |
| 6.13 | Atompositionen $BaTiO_3$ (Perowskit-Struktur) | 90 |
| 6.14 | Vergleich des c/a Verhältnis aus experimentellen Beobachtungen und SIESTA-Berechnungen. | 91 |
| A.1 | Gitterkonstante und Bulk-Modul von Silber | 100 |
| A.2 | Gitterkonstante und Bulk-Modul von Aluminium | 100 |
| A.3 | Gitterkonstante von Wasserstoff | 102 |
| A.4 | Gitterkonstante und Bulk-Modul von Kupfer | 103 |
| A.5 | Gitterkonstante und Bulk-Modul von Lithium | 103 |
| A.6 | Gitterkonstante und Bulk-Modul von Magnesium | 105 |
| A.7 | Gitterkonstante und Bulk-Modul von Niob | 105 |
| A.8 | Gitterkonstante und Bulk-Modul von Silizium | 107 |
| A.9 | Gitterkonstante und Bulk-Modul von Zink | 108 |

Einleitung

Das beginnende 21. Jahrhundert ist geprägt von technologischen Entwicklungen, die vor wenigen Jahrzehnten als kühne Science Fiction gegolten haben. Mobiles Kommunizieren mit Handys, die den drahtlosen Austausch von Informationen ermöglichen, neben unzähligen Funktionen, wie das Abspielen von Musik, war in dem heutigen Maße noch nicht mal mit den "Kommunikatoren" der Raumschiff Enterprise Serie aus den Jahren 1966-1969 möglich. Diese Miniaturisierung bei gleichzeitiger Leistungssteigerung findet sich in allen Bereichen der Informations- und Telekommunikationstechnik wieder. Die hierfür eingesetzten Werkstoffe sind genau so vielfältig wie ihre Einsatzgebiete, z.B. bei der Verwendung von Halbleitern zur Herstellung von Speicherchips oder beim Einsatz von Werkstoffen, wie LiNbO_3 , mit optoelektronischen Eigenschaften für die Datenübertragung mittels Lichtwellenleiter.

Der Transport von 800 Menschen über die Distanz von 15.000 km mit einem modernen Großflugzeug wie dem Airbus A380, dessen Realisierung ohne Aluminium-Legierungen nicht möglich ist, gehört genau so zu den technologischen Errungenschaften unserer Zeit, wie die o. g. Beispiele. Das Flugzeug stellt die Entwicklung hin zu großen Strukturen dar, wie auch vergleichbare architektonische Großprojekte, z.B. der über 500 m große Taipei 101 Tower in Taipei oder die Petronas Twintower in Kuala Lumpur. Die verarbeitende Industrie verlangt, z.B. für den Bau von Transportmitteln, nach immer neuen Werkstoffen, die leichter und stabiler sind, um damit Materialkosten und Energie einzusparen.

Voraussetzung hierzu ist jedoch eine genaue Kenntnis der Materialeigenschaften. Neben der experimentellen Materialforschung kommen, durch immer leistungsfähigere Rechner, zunehmend auch numerische Verfahren bei der Untersuchung von Materialeigenschaften zum Einsatz.

In den Ingenieurwissenschaften bilden die Finite Elemente Methoden (kurz FEM) eine wichtige Grundlage bei der Entwicklung neuer Produkte. Die Belastung einzelner Bauteile werden mit deren Hilfe untersucht, bewertet und optimiert, aber auch ganze Crashtests von Automobilen werden mit FEM kostengünstig und zuverlässig durchgeführt. Voraussetzung für die Anwendung solcher Verfahren sind jedoch genaue Kenntnisse der Materialeigenschaften der verwendeten Werkstoffe.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von Kristallstrukturen und deren Defekte in Hinblick auf die experimentelle Nachweisbarkeit mit Positronenlebensdauer - Spektroskopie. Die Untersuchungen der Kristallstrukturen wird mit Hilfe des ab-initio Molekulardynamik Codes SIESTA vorgenommen. Für die Berechnungen der Positronenlebensdauer wird das Programmpaket POSNEW verwendet. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf Aluminium. Es sollen charakteristische Positronenlebensdauern von Defekten in Aluminium und Ausscheidungen in Aluminium-Kupfer Legierungen berechnet werden. Weiterhin werden die Auswirkung auf die charakteristischen Positronenlebensdauern durch

Wasserstoff in Aluminium und dessen Leerstellen untersucht. Ergänzend zu geplanten NMR Experimenten an LiNbO_3 soll die Zwischengitterposition von Li in der Kristallmatrix bestimmt werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird unter SIESTA die Reproduzierbarkeit einiger experimentell wohlbekannter Materialeigenschaften, wie die Gitterkonstante und das Kompressionsmodul, an einzelnen Elementen durchgeführt. Diese Tests sind notwendig, da diese Elemente als Teile von komplexen Kristallstrukturen eingesetzt werden sollen, die in weiterführenden Berechnungen untersucht werden.

Für reines Aluminium werden Berechnungen zu dem bevorzugten Zwischengitterplatz eines interstitiellen Aluminium Atoms durchgeführt. Weiterhin sollen Berechnungen des Einflusses von in Leerstellen lokalisierten Wasserstoff-Atomen unternommen werden, die zunächst Untersuchungen an der Bindung von Wasserstoff an der Aluminium-Oberfläche voraussetzen.

Um Aussagen über den Formfaktor von Aluminium-Kupfer und Aluminium-Silber Legierungen machen zu können, werden Modell-Kristallstrukturen berechnet. Diese bestehen aus der Kristallmatrix des Aluminium Wirtsgittes mit den scheiben-, nadel- und kugelförmig angeordneten Fremdatomen, Kupfer und Silber.

Aluminium-Kupfer-Legierungen bilden zuerst scheibenförmige, einatomige Kupferausscheidungen, die man als Guinier-Preston Zonen I bezeichnet. Molekardynamische Untersuchungen dieser Kupfer-Lagen sollen durchgeführt werden, um zu klären, ob diese sich spontan bilden können oder ob spezielle Keime hierfür notwendig sind. Weiterhin sollen auch die Guinier-Preston Zonen II untersucht werden. Die Untersuchungen mit SIESTA sollen durch die Berechnungen der Positronenlebensdauern mit POSNEW ergänzt werden um einen Vergleich mit experimentellen Daten zu ermöglichen.

Die Gesamtenergie der Aluminium-Kupfer Ausscheidungen der Θ' - und der stabilen Θ -Phase sollen berechnet werden, um Hinweise auf die Auflösung der Θ' -Phase zugunsten der Θ -Phase zu gewinnen.

Die letzte Struktur, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden soll, ist LiNbO_3 . Ausgehend von der einfachen Perowskit Gitterstruktur soll durch Einbringen einer Störung und durch die Relaxation der Atompositionen die reale Kristallstruktur gewonnen werden. Somit kann die Position im Kristallgitter eines interstitiellen Lithium-Atoms berechnet werden. Für die Interpretation der Ergebnisse eines geplanter NMR Experimente ist es von Belang zu wissen, ob das ^8Li einen tetraedrischen oder oktaedrischen Zwischengitterplatz bevorzugt.

Kapitel 1

Kristalle und ihre Fehler

Unter Festkörpern versteht man in der Physik Materie, die im festen Aggregatzustand vorliegt. Das wichtigste Ordnungskriterium ist die räumliche Struktur. Man unterscheidet dabei zwischen kristallinen und amorphen Festkörpern. Die amorphen Festkörper zeichnen sich durch eine unregelmäßige Anordnung der Atome bzw. Moleküle ohne Fernordnung¹ aus. Der Schmelzpunkt amorpher Stoffe ist nicht definiert, da man sie als unterkühlte Schmelzen mit extrem hoher Viskosität betrachten kann. Die kristallinen Festkörper haben einen regelmäßigen, periodischen Aufbau ihrer Atome. Weist dieses Kristallgitter keinen Fehler in seinem Aufbau auf, so spricht man von einem idealen Kristallgitter.

Im Jahr 1995 wurde von der *International Union of Crystallography* folgende Definition für Kristalle vorgeschlagen [Sen95]:

A crystal is any solid with an essentially discrete diffraction diagram.

Dies beinhaltet auch so genannte Quasikristalle. Diese wurden erstmals 1984 durch Shechtman, Blech, Gratias und Cahn [She84] gefunden. Sie zeigten Beugungsbilder, die auf eine Fernordnung in den untersuchten Al-Mn Legierung hinwiesen, welche nach der bisher gültigen Kristall Definition "verboten" waren.

1.1 Die Einheitszelle

Als Einheitszelle oder Elementarzelle eines Kristalls bezeichnet man die kleinste Einheit dieses Kristalls, welche durch periodische Fortsetzung im dreidimensionalen Raum das gesamte Kristallgitter aufbaut. Die Einheitszelle wird durch 6 Gitterkonstanten definiert. Drei Vektoren beschreiben den kleinsten Abstand zur nächsten gleichwertigen Gitterebene, die drei weiteren den Winkel zwischen den Vektoren.

In der Natur kommen keine idealen Kristallgitter vor, vielmehr sind die Gitter in ihrer Periodizität durch Fehlstellen gestört. Diese Fehler in der Struktur des Kristalls können nachhaltig die elektrischen und mechanischen Materialeigenschaften beeinflussen. Durch ihre Dimension lassen sich die Fehler in dem gleichmäßigen Aufbau eines Festkörpers, wie im Folgenden erklärt, klassifizieren.

¹Im idealen Kristall sind die Atome regelmäßig angeordnet. Diese Ordnung ist nicht lokal, sondern setzt sich in alle drei Raumrichtungen endlos fort. Diese Fortsetzung bezeichnet man als Fernordnung.

1.2 Punktdefekte

Kristallfehler mit der Dimension 0 bezeichnet man als Punktdefekte (siehe Abbildung 1.1). In reinen Elementen gibt es im Prinzip zwei Arten von Punktdefekten; das Fehlen eines Atoms in der regelmäßigen Struktur des Kristallgitters oder die zusätzliche Besetzung des Gitters mit einem weiteren interstitiellen Zwischengitteratom [Kit99]. Von einem Schottky Defekt spricht man, wenn es sich um unbesetzte Gitterplätze handelt. Bei einem Frenkel-Defekt handelt es sich um ein z.B. durch Ionenbeschuss erzeugtes Leerstellen-Zwischengitter-Atom-Paar (siehe Abbildung 1.1).

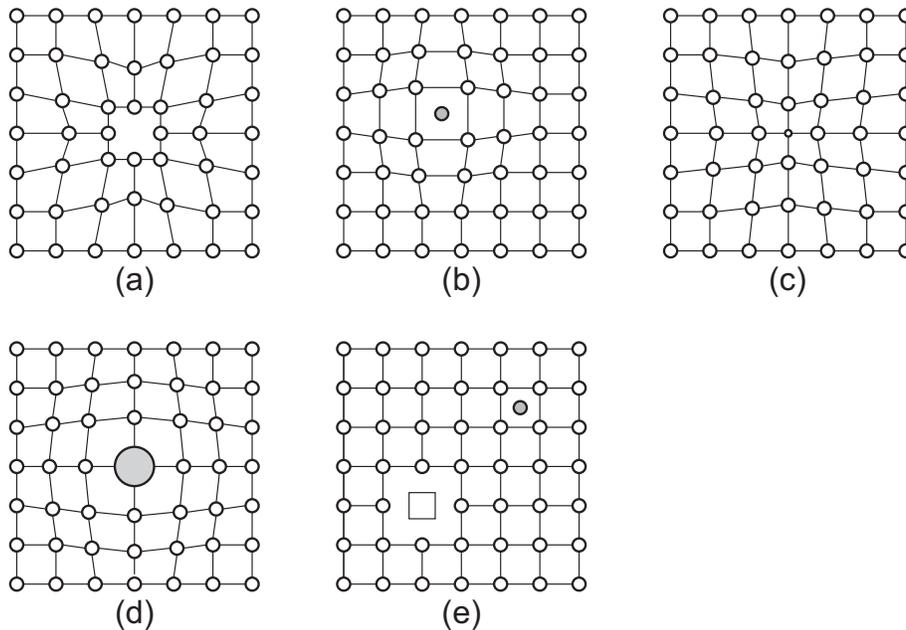


Abbildung 1.1: Punktdefekte: (a) Die **Leerstelle**, ein in der Struktur fehlendes Atom ist die einfachste Form des Gitterdefektes. (b) Ein **interstitiell** eingebautes Atom ist ein zusätzlich in das Gitter eingefügtes Atom. (c)+(d) Bei der **substitutionellen** Fehlstelle ersetzt ein Fremdatom die Position eines Atoms des Wirtsgitters. Die Größe des Atoms hat Auswirkungen auf die Gitterverzerrung. (e) Beim **Frenkel-Defekt** handelt es sich um ein Zwischengitter-Atom und eine Leerstelle.

Der Einbau von Fremdatomen in die Gitterstruktur erfolgt in Folge von Verunreinigungen, z.B. durch gezielte Dotierung in der Halbleiterfertigung oder durch Zulegieren anderer Atomsorten in der Metallurgie. Weiterhin können Fehlstellen durch Teilchenbeschuss, bei dem Atome aus der Gitterstruktur heraus gerissen werden, durch die Verformung des Materials oder im thermischen Gleichgewicht bei hohen Temperaturen erzeugt werden. In der Realität enthalten reine Elemente mehr als 10^{-6} Fremdatome.

Die Leerstelle ist einer der wichtigsten Punktdefekte in Festkörpern. In Metallen ermöglichen Leerstellen Diffusionsprozesse. So kann z.B. in vielen Metallen bei Raumtemperatur (z.B. Cu, Ni, Fe) ein Atom in eine Leerstelle springen. Hierbei hinterlässt es wiederum eine

Leerstelle an seinem alten Gitterplatz. Das Atom und die Leerstelle haben einen atomaren Platzwechsel vollzogen. Geschieht das mehrfach hintereinander, so spricht man von einer Leerstellenwanderung.

Hohe Temperaturen haben thermisch aktivierte atomare Eigenfehlstellen im Festkörper zur Folge. Die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten der Atome wird durch diesen Umbau erhöht und bewirkt eine Entropieerhöhung. Die Konzentrationen C_{1V} von Einfachleerstellen folgt einer Boltzmann-Verteilung und lässt sich schreiben als:

$$C_{1V}(T) = \exp\left(-\frac{G_{1V}^F}{k_B \cdot T}\right) \quad (1.1)$$

$$G_{1V}^F = H_{1V}^F - S_{1V}^F \cdot T \quad (1.2)$$

Hierbei ist k_B die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur. Gleichung 1.1 lässt sich durch die Minimierung der freien Enthalpie ableiten [Sch81]. Bei einer endlichen Temperatur folgt für den Grundzustand eines Festkörpers somit eine endliche Zahl an Fehlern in dessen Kristallstruktur. Die Gibbsche freie Energie G_{1V}^F der Leerstellenbildung ergibt sich aus der Leerstellenbildungsenthalpie H_{1V}^F und der Leerstellenbildungsentropie S_{1V}^F . Die Leerstellenbildungsenthalpie kann durch Experimente unter anderem mit Positronen-Annihilationsmessungen (vgl. Kapitel 5) bestimmt werden. Die Leerstellenbildungsenergie kann durch theoretische Überlegungen [See55, Sch87] oder durch Messung der absoluten Leerstellenkonzentration durch Dilatationsmessungen bestimmt werden [Heh94]. Typische Werte für H_{1V}^F reichen z.B. von ~ 0.4 eV (Cadmium) über ~ 1.6 eV (für-Eisen) bis ~ 3.6 eV (Wolfram) [Erh91a, Got98, Sch81]. Als typische Werte für die Entropie S_{1V}^F bei Metallen findet man $0.6 k_{1V}$ und $1.5 k_{1V}$ [Erh91a, Sch81].

1.3 Liniendefekte

Zu den eindimensionalen Defekten gehören linienförmig gestörte Gitterbereiche. Diese kann man in zwei Klassen unterteilen: Stufen- und Schraubenversetzungen. Im Allgemeinen treten beide Versetzungsarten jedoch gemeinsam auf (siehe Abbildung 1.2). Zur topologischen Beschreibung beider Fälle betrachtet man den Linienvektor \vec{s} , welcher in Richtung der Linie des Kristalldefektes verläuft und den Burgersvektor \vec{b} . Der Burgersvektor ist hierbei der Vektor, welcher die Translation des Gitters beschreibt, die die ursprüngliche Gitterstruktur herstellt, er charakterisiert somit die Fehlstelle.

- Eine Stufenversetzung (siehe Abbildung 1.3) hat eine eingeschobene Halbebene. Der Burgers-Vektor \vec{b} steht senkrecht auf der Versetzungslinie \vec{s} .
- Bei einer Schraubenversetzung ist der Burgers-Vektor \vec{b} parallel zur Versetzungslinie \vec{s} .

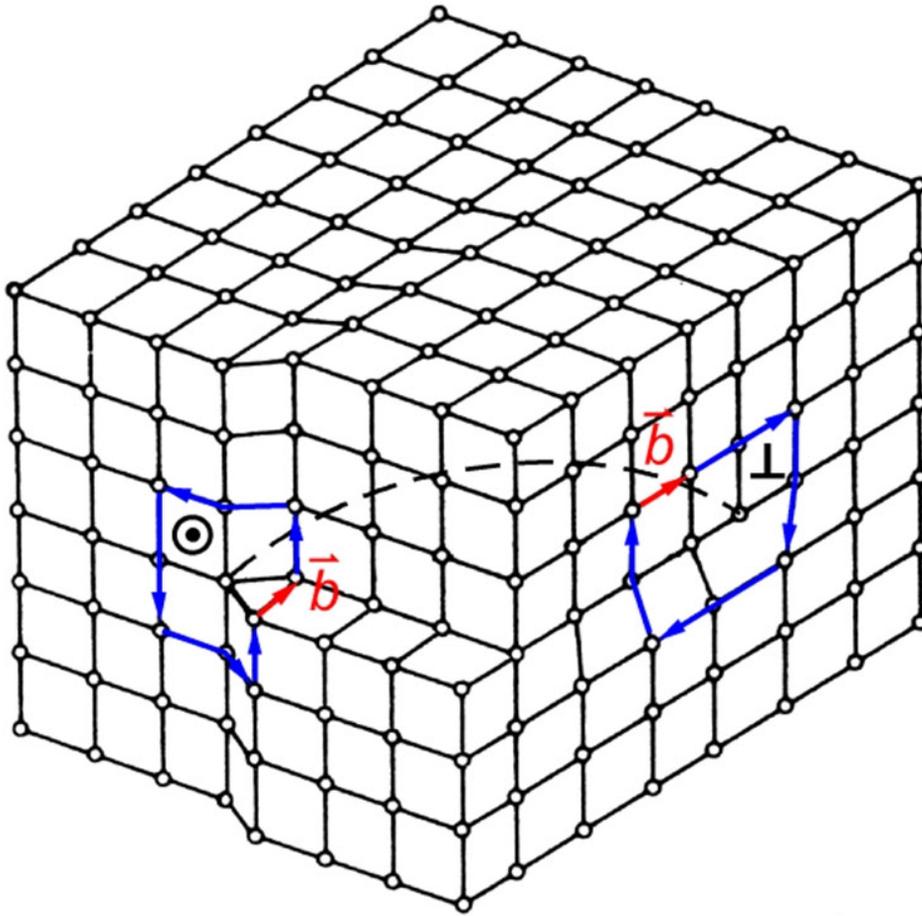


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung einer Versetzung in einem kubisch primitiven Raumgitter [Haa03]. Je nach Richtung hat die Versetzung den Charakter einer Schraubenversetzung S (links) oder einer Stufenversetzung T (rechts). Die Burgers-Vektoren \vec{b} sind rot eingezeichnet, der Verlauf der Versetzungslinie ist gestrichelt.

Die entlang der Versetzungslinien liegenden Verzerrungen haben mechanische Spannungsfelder zur Folge. Über diese Spannungsfelder können die einzelnen Versetzungen in Wechselwirkung treten. Die Spannung selber nimmt mit $\frac{1}{r}$ ab. Hierbei ist r der Abstand zur Versetzungslinie. Versetzungen können nicht im Inneren eines Kristalls enden. Vielmehr bilden sie kreis- oder knotenförmige Strukturen aus oder sie enden an anderen Versetzungen bzw. an der Oberfläche des Kristalls. Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte stellen Hindernisse für weitere Versetzungsbewegungen dar, da sie teilweise unbeweglich sind [Hul84, See65]. Durch die Anhäufung solcher unbeweglicher Hindernisse (Waldversetzungen), während der plastischen Verformung, kommt es zu einer makroskopischen Verfestigung des Festkörpers [Vol89].

Als Versetzungsdichte bezeichnet man die Anzahl der Defekte (Länge) pro Volumen in einem Kristall. Eine andere Angabe der Versetzungsdichte ist die Anzahl der Durchstoßpunkte, z.B. sichtbar durch Ätzgrübchen, an der Oberfläche. Typische Größen reichen von 10^0cm^{-2} in Si-Einkristallen bis zu 10^{15}cm^{-2} in stark deformierten Metallen [Kle90].

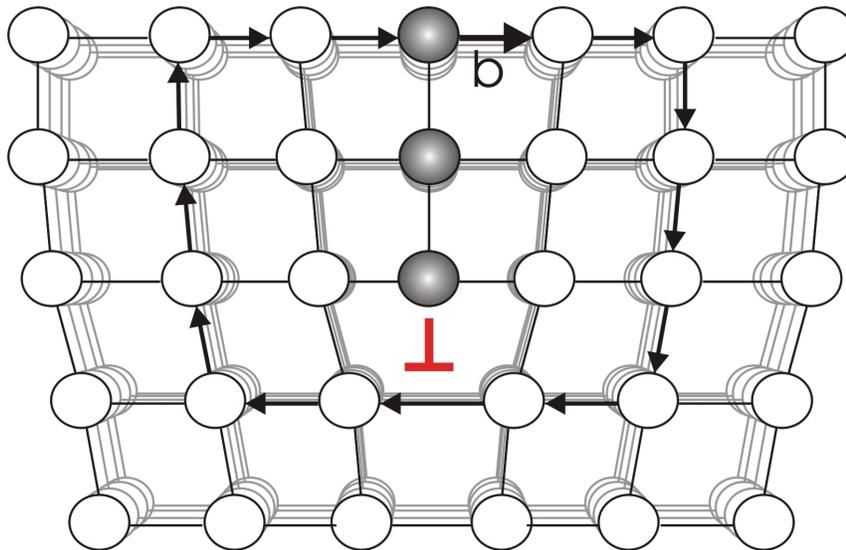


Abbildung 1.3: Bei der Stufenversetzung steht der Burgersvektor \vec{b} , senkrecht auf die Versetzungslinie \vec{s} , die in die Zeichenebene hineingeht. Die Versetzung wird durch eine eingeschobene Halbebebe (hervorgehoben) hervorgerufen.

1.4 Flächendefekte

Zu den zweidimensionalen Defekten in einem Kristallgitter zählt man Korn- und Phasengrenzen sowie Stapelfehler. Sowohl Korn- als auch Phasengrenzen stellen ein unüberwindbares Hindernis für die Versetzungsbewegung dar. Sie bilden eine Senke für diffundierende Leerstellen.

1.4.1 Korngrenzen

Die Korngrenzen werden an den Grenzflächen zwischen zwei Gebieten im Festkörper gebildet, welche eine zueinander unterschiedliche Orientierung besitzen. Diese beschreibt man mit Hilfe von drei Parametern zur Definition der Verkippungsachse (vgl. Abb. 1.4) und zwei Parametern für die Lage der Korngrenze in Bezug auf das Gitter.

Klein- Großwinkelkorngrenzen

Hat man eine Aneinanderreihung von Versetzungen, so bilden diese eine sogenannte Kleinwinkelkorngrenze. Der dadurch erzeugte Winkel zwischen den beiden Körnern ist bei dieser Korngrenzenart kleiner als 4° [Kle90].

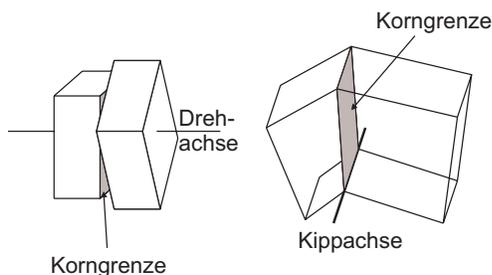


Abbildung 1.4: Drehkorngrenze (links) und Kippkorngrenze (rechts)

1.4.2 Phasengrenzen

Von einer Phasengrenze spricht man, wenn zwei nebeneinander liegenden Gebiete in einem Festkörper eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung, die Phase, aufweisen. Diese Phasengrenzen werden in Abhängigkeit der Übereinstimmung der Gitterkonstanten mit denen der Matrix in kohärente, teilkohärente und inkohärente Phasengrenzen eingeteilt (siehe Kapitel 1.5.6).

1.4.3 Stapelfehler

Stapelfehler können bei kubisch raumzentrierten (bcc) und bei kubisch flächenzentrierten (fcc) Kristallgittern vorkommen. Ein fcc Gitter besitzt z.B. die Stapelfolge der $\{111\}$ -Ebenen ABCABC. Diese Folge ändert sich, falls eine Ebene entfernt wird oder zusätzlich eingebaut wird. Im ersten Fall spricht man von einem **intrinsischen Stapelfehler**. Man erhält z.B. die Gitterfolge ABABC. Im zweiten Fall wird eine $\{111\}$ -Ebene eingefügt mit der resultierenden Gitterfolge ABCAABC. Dies wird als **extrinsischer Stapelfehler** bezeichnet.

1.5 3D-Defekte

1.5.1 Ausscheidungsvorgänge

Ein Metall im festen Zustand hat nicht zwingend eine thermisch stabile Kristallstruktur. Schon bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes kann sich diese Struktur verändern. Die Kristallstruktur, die mit der geringsten freien Enthalpie verbunden ist, liegt im thermodynamischen Gleichgewicht vor.

Die freie Enthalpie wird vornehmlich durch die Elektronenstruktur bestimmt, da diese für die Bindungen verantwortlich ist. Kristallfehler wiederum beeinflussen die Elektronenstruktur, welches eine Änderung der Kristallstruktur zur Folge hat. Diese verschiedenen Kristallstrukturen eines Elementes im festen Zustand bezeichnet man als **allotrope Modifikation** oder Phase. Der Übergang von einer allotropen Modifikation in eine andere geschieht beim Überschreiten einer bestimmten Temperatur. Diese Änderungen finden über Keimbildungen statt und geschehen nicht instantan und sprunghaft, sondern langsam.

Liegt eine Legierung vor, also ein System mit zwei oder mehr Atomsorten, so können neben den bekannten Phasenübergängen von flüssig nach fest auch Festkörperreaktionen auftreten. Bei diesen kommt es zu einer Auflösung einer Phase zugunsten einer anderen oder zur Umwandlung von einer Phase in eine andere ohne einen Wechsel in einen flüssigen Zustand. Im Gegensatz zu reinen Metallen gibt es bei Legierungen einen weiteren Freiheitsgrad, die Konzentration.

Als Beispiel dient das Phasendiagramm von Aluminium-Kupfer-Legierungen (siehe Abbildung 1.5). Wird die Legierung hinreichend lange bei einer Temperatur oberhalb der Löslichkeitslinie geglüht, bildet sich ein homogener α -Mischkristall, die Kupferatome nehmen regellos Gitterplätze in der Aluminium Matrix ein. Bei langsamer Abkühlung des

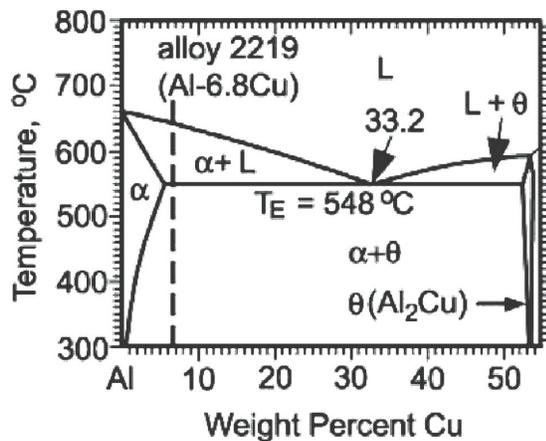


Abbildung 1.5: Phasendiagramm der aluminiumreichen Seite von Al-Cu [ASfM86]

α -Mischkristalls scheidet sich die intermetallisch Θ -Phase aus. Der Mischkristall verarmt an Kupfer, die Menge der Θ -Phase nimmt zu.

1.5.2 Keimbildungsprozesse

Bei der Bildung von Ausscheidungen in Festkörpern unterscheidet man zwischen der Keimbildung und Wachstum durch Bergab-Diffusion sowie der spinodalen Entmischung durch Bergauf-Diffusion. Eine wesentliche Voraussetzung ist, dass in der atomaren Struktur des Festkörpers noch keine Gleichgewichtskonzentration herrscht.

1.5.3 Ausscheidungen

Man kann verschiedenen Ausscheidungen unterscheiden [Haa84]:

Kontinuierliche Ausscheidungen

Von kontinuierlichen Ausscheidungen spricht man, wenn überall in einem übersättigten Mischkristall einzelne Atome ausgeschieden werden. Diese Atome wirken dann als Keime. Diese wachsen aufgrund der Verschiebung der Gleichgewichtskonzentration.

1.5.4 Eutektische Entmischung

Zerfällt eine feste Phase in zwei andere feste Phasen ($\alpha \rightarrow \beta + \gamma$), so spricht man von einer eutektischen Entmischung. Man beobachtet häufig eine lamellenförmige Struktur, die durch unterschiedlichen Konzentrationen der Phasen β und γ hervorgerufen wird. Diese unterschiedliche Konzentration wird am leichtesten dadurch erreicht, dass beide Phasen im Wechsel nebeneinander liegen. Bei der Bildung der Phase α an einer Korngrenze kommen die Atome, für deren Aufbau, aus deren unmittelbaren Umgebung. Diese Verarmung hat eine Anreicherung der anderen Atomsorte zur Folge. Diese Anreicherung bildet nun den neuen Keim für die Phase β . Das beobachtete Ergebnis ist ein lamellenförmiger Aufbau. Der Lamellenabstand ist um so geringer, je höher die Umwandlungsgeschwindigkeit ist,

da der Phasenbildung eine Diffusion zugrunde liegt, deren Reichweite umso größer ist, je mehr Zeit zur Verfügung steht. Ein Beispiel hierfür ist die Lamellenbildung von Perlit.

1.5.5 Diskontinuierliche Ausscheidung

Sind die Ausscheidungen nicht homogen verteilt, so spricht man von diskontinuierlichen Ausscheidungen. Diese treten vor allem an Korngrenzen auf. An diesen Grenzen ist die Diffusion erhöht und somit können die Konzentrationsänderungen schneller und mit weniger Energieaufwand vollzogen werden. Weiterhin gilt für diskontinuierliche Ausscheidungen, dass mit der Reaktionsfront die Korngrenze verschoben wird. Man kann diesen Vorgang auch als Rekristallisationsprozess betrachten. Erst das Wandern der Korngrenze ermöglicht, den daran angelagerten Ausscheidungen, durch Korngrenzendiffusion ein Weiterwachsen. Durch die Wanderung segregieren gelöste Atome zu den Ausscheidungen. Man kann ein Ausbauchen der Korngrenze beobachten, da diese an Haltepunkten zurückbleibt.

Bergab-Diffusion

Man spricht von einer Bergab-Diffusion, wenn sich ein Keim gebildet hat, dessen Zusammensetzung der der Ausscheidung entspricht (siehe Abbildung 1.6). Der Keim hat somit die Gleichgewichtskonzentration. Dies hat eine Verarmung von Atomen, die zum Weiterwachsen des Keimes benötigt werden, in dessen Umgebung in der Matrix, zur Folge. Es entsteht eine Verarmungszone um den Keim mit einem Konzentrationsgradienten. In diese Verarmungszone, dem Gradienten "bergab" folgend, diffundieren von außerhalb neue Keimbausteine [Haa84].

Bergauf-Diffusion

Bei der spontanen (spinodalen) Entmischung (siehe Abbildung 1.6) befinden sich Konzentrationsschwankungen in dem Festkörper. In diesen Konzentrationsschwankungen ist die Gleichgewichtskonzentration der Ausscheidung noch nicht erreicht. Die Atome diffundieren gegen den Konzentrationsgradienten **Bergauf-Diffusion** zum Zentrum des entmischten Zustandes. Hierbei nähert sich die Zusammensetzung der Ausscheidung immer mehr dem Endzustand an, bei dem die Gleichgewichtskonzentration erreicht ist [Haa84].

1.5.6 Verzerrungsenergie

Abhängig von der Übereinstimmung der Kristallstruktur der entmischten Phasen mit der Matrix unterscheidet man unterschiedliche Typen von Ausscheidungen (vgl. Abb.1.7):

- **kohärent**

Die kohärente Ausscheidung zeichnet sich dadurch aus, dass sie keine größere Verzerrung des Gitters zur Folge hat. Sowohl die Gitterstruktur, als auch die Gitterabstände der Ausscheidung stimmen mit denen der umgebenen Matrix überein.

- **semi-kohärent oder teil-köhärent**

Die Struktur des Gitters stimmt zwar mit der Struktur der Ausscheidung überein,

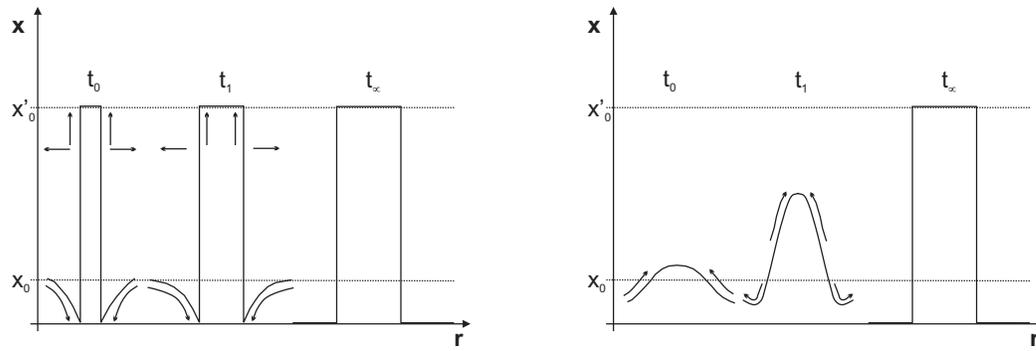


Abbildung 1.6: Bei der **Bergab-Diffusion** (links) ist ein Keim mit der Gleichgewichtskonzentration x'_0 vorhanden. Dieser wächst, bis es in seiner Umgebung keinen Konzentrationsgradienten mehr gibt. Bei der **Bergab-Diffusion** stellt sich die Gleichgewichtskonzentration der Ausscheidung erst nach einiger Zeit mit einer bestimmten Größe der Ausscheidung ein [Haa84].

jedoch sind die Gitterabstände unterschiedlich. Dies hat somit Anpassungsversetzungen zur Folge. Sind in der Matrix Versetzungen vorhanden, so findet Keimbildung der semi-kohärenten Phasen häufig dort statt.

- **halb-kohärent**

Auch diese Ausscheidung wird bevorzugt an Versetzungen gebildet. Bei der halb-kohärenten Ausscheidung stimmen die Strukturen der Gitter der Teilchen A aus der Matrix und der Teilchen B aus der Ausscheidung, bezogen auf die Raumrichtungen nur zum Teil überein. Dies ist beispielsweise bei Elementen mit gleicher Gitterstruktur und gleichem a_0 , jedoch unterschiedlichen c/a Verhältnis der Fall. Dies hat zur Folge, dass das Gitter, z.B. in einer Richtung nicht verzerrt ist. In dieser Richtung ist die Kohärenz gegeben. In den anderen Raumrichtungen hingegen ist das Gitter verzerrt.

- **inkohärent**

Inkohärente Ausscheidungen zeichnen sich dadurch aus, dass sowohl die Struktur als auch die Abstände des Gitters überhaupt nicht mit denen der Ausscheidung übereinstimmen. Diese Ausscheidungen bilden sich bevorzugt an Korngrenzen oder an Fremdatomen in der Matrix. Sind diese jedoch nicht vorhanden, so werden inkohärente Ausscheidungen über den Vorgang der sipnodalen Entmischung gebildet (vgl. 1.5.5).

Das in dieser Arbeit genauer betrachtete System von Aluminium und Kupfer ist hierfür ein gutes Beispiel. Die Bildung der stabilen in-kohärenten θ -Phase verläuft über die instabilen kohärenten Guinier-Preston Zone I [Gui38],[Pre38] und die voll-kohärente Guinier-Preston Zone II, der θ'' -Phase. Diese gehen über in die halb-kohärente θ' -Phase, welche als Keim zur Bildung der θ -Phase dient.

Die Form der Ausscheidung aus der Matrix hängt von zwei Mechanismen ab. Einerseits muss bei der Bildung der Ausscheidung Oberflächenenergie und andererseits Verzerrungs-

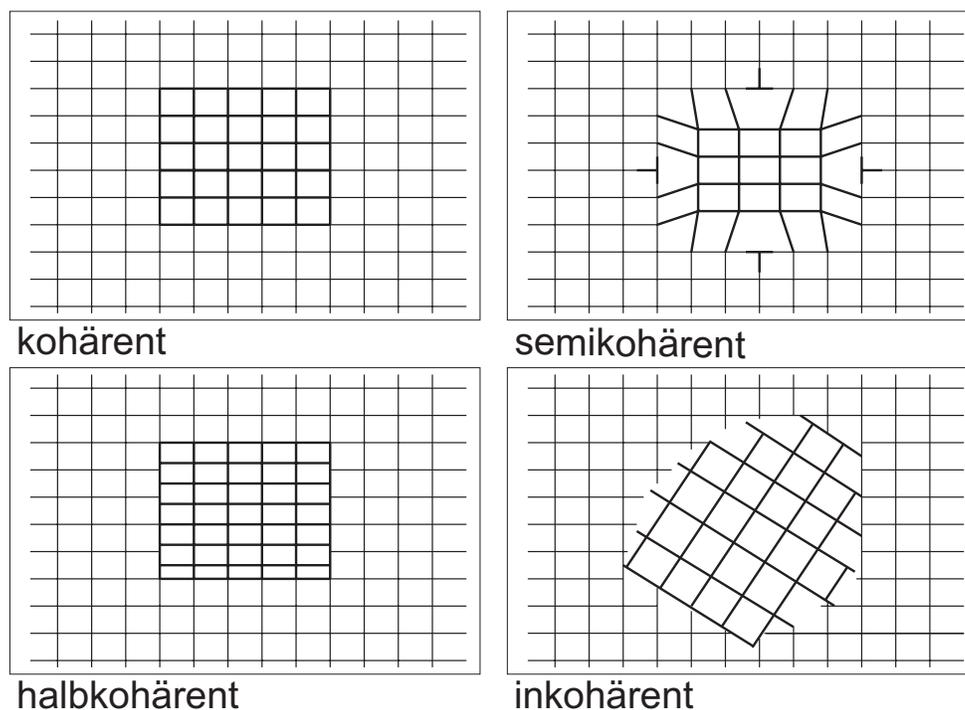


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung der Gitterebenen bei unterschiedlicher Kohärenz der Grenzflächen der Ausscheidung

energie aufgebracht werden. Stimmen die Gitterkonstanten der Matrix und der Ausscheidung, wie z.B. in Al-Ag Legierungen, weitestgehend überein, so ist die Verzerrungsenergie gering. Die Ausscheidung gewinnt am meisten Energie durch die Minimierung der Oberflächenspannung. Das Volumen strebt somit die Kugelform an. Hat die Ausscheidung eine Gitterkonstante, die stark von der Matrix abweicht, wie z.B. bei Al-Cu Legierungen, so ist die Verzerrungsenergie größer als die Oberflächenenergie. Um die Verzerrungsenergie zu minimieren, nimmt die Ausscheidung die Form einer Scheibe an.

Allgemein kann man die Form als Rotationsellipsoid mit der Rotationsachse c und der zweiten Achse a beschreiben [Sch05]. Der Formfaktor $\phi = (c/a)$ ist somit je nach Form der Ausscheidung (Kugel, Nadel oder Scheibe) unterschiedlich.

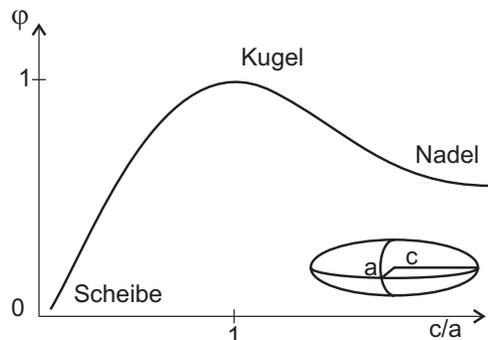


Abbildung 1.8: Formfaktor, dargestellt in Abhängigkeit des Achsenverhältnisses c/a eines Rotationsellipsoides. Der Formfaktor kann Werte zwischen 0 (Scheibe) und 1 (Kugel) annehmen.

Aus Beobachtungen lässt sich schließen, dass wenn sich die Gitterkonstanten der die Ausscheidungen bildenden Elemente, sich gegenüber der Gitterkonstante der Matrixatome um mehr als 5% unterscheiden, dann überwiegt die Verzerrungs- der Oberflächenenergie. Beobachten kann man, dass bei Aluminium-Kupfer Legierungen scheibenförmige Guinier-Preston Zonen entstehen. Der Unterschied der Gitterkonstante a_0 ist hier größer als 10%. Aluminium-Silber Legierungen bilden hingegen kugelförmige Silber-Ausscheidungen. Der Unterschied der Gitterkonstante beträgt hier nur ca. 1%. Das Wachstum der Ausscheidungen verläuft diffusionsgesteuert. Dies hat zur Folge, dass die mittlere Konzentration, der in den Ausscheidungen vorkommenden Atome, in der Matrix abnimmt. Dieses Keimwachstum kann für kugelförmige Ausscheidungen angenähert werden. Man kann hier

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \frac{\delta x_B}{\delta t} = \vec{j}_B(r) 4\pi r^2 \quad (1.3)$$

schreiben. Dabei ist x_B die Konzentration der Matrix, j_B der Strom der Atome der Sorte B in die Ausscheidung, r der Radius der Ausscheidung und dem Radius R , der das mittlere Matrixvolumen pro Ausscheidung enthält [Sch05]. Die Lösung der Gleichung 1.3 zeigt, dass die Ausscheidungen proportional zu $\sqrt{D_B t}$ wachsen.

Die Bildung der Ausscheidungen kommt nicht zum Stillstand, wenn sich der Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Man beobachtet hingegen, dass kleine Ausscheidungen sich zu Gunsten von größeren auflösen. Diese Teilchenvergrößerung wird als **Ostwald-Reifung** bezeichnet [Haa84]. Dieser Vorgang hat eine Minimierung der Grenzflächen-Energie zur Folge.

Ausschlaggebend dafür, ob sich eine Ausscheidung auflöst oder wächst, ist das chemische Potential eines Atoms in der Nähe der Ausscheidung. Ist dieses kleiner als das mittlere chemische Potential, so bewegt es sich nicht in Richtung der Ausscheidung. Für Ausscheidungen, die nicht kugel-, sondern nadel- oder scheibenförmig sind, gilt das gleiche Verhalten. Kleine Ausscheidungen lösen sich zugunsten von größeren auf.

Kapitel 2

Dichtefunktionaltheorie

Den Grundstein der Dichtefunktionaltheorie (DFT) legte die Arbeit von Hohenberg und Kohn im Jahr 1964 [Hoh64]. Diese Arbeit wurde ein Jahr später durch Kohn und Sham fortgesetzt und zur Dichtefunktionaltheorie weiterentwickelt [Koh65]. Diese Theorie stellt das Fundament für die Entwicklung von Modellen, die eine numerische Behandlung, von quantenmechanischen Vielteilchensystemen ermöglichen, zur Verfügung. Die Dichtefunktionaltheorie ist einer der wichtigsten Bestandteile in der numerischen Untersuchung von Molekülen und Festkörpern. Sowohl die theoretische Chemie, als auch die Physik nutzt eine Vielzahl an Programmpaketen zur Untersuchung elektronischer Eigenschaften von Festkörpern, Oberflächen und Molekülen, welche auf der Dichtefunktionaltheorie aufbauen.

Die aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung (SG) gewonnenen Größen können zur Bestimmung aller Eigenschaften eines vielatomigen Systems dienen.

Theoretisch können somit die atomaren Anordnungen sowie die elektrischen und optischen Eigenschaften des Systems bestimmt werden. Da die SG jedoch eine Differenzialgleichung zweiter Ordnung ist, ist sie im Allgemeinen, ohne besondere Näherungen, nur für einfache Systeme analytisch lösbar.

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

$$\psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_K}, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, t) \quad (2.1)$$

beschrieben [Jon89]. Hierbei sind \mathbf{R}_i die Atompositionen und $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s)$ die Elektronenkoordinaten, mit der Ortsvariablen \mathbf{r}_i und den Spinvariablen s . Die Schrödingergleichung lautet:

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

wobei H der Hamiltonoperator ist. Durch die Separation von ψ in einen Zeit- und einen Ortsanteil kann man die SG mit der Gesamtenergie des Systems E schreiben als:

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

Diese Gleichung wird auch **stationäre SG** genannt. Der Hamiltonoperator H setzt sich aus folgenden Beiträgen zusammen:

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

Hierbei ist H_e der Elektron-Elektron Wechselwirkungsanteil

$$H_e = \sum_{\nu=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_{\nu}^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{\nu} - \mathbf{r}_{\mu}|} , \quad (2.5)$$

H_K ist der Kern-Kern Wechselwirkungsanteil mit

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

$V_K^{(j)}$ ist das Coulomb-Potential

$$V_K^{(j)} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} , \quad (2.7)$$

und schließlich V_{e-K} der Elektron-Kern-Wechselwirkungspotential

$$V_{e-K} = - \sum_{\nu,j}^{N,N_K} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{\nu} - \mathbf{R}_j|} . \quad (2.8)$$

2.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Der große Massenunterschied zwischen Atomkernen und den Elektronen führt dazu, dass man die Bewegung der Elektronen von denen der Kerne entkoppeln kann. Da die Kerne aufgrund ihrer ≈ 1800 fachen Masse, im Vergleich zu den Elektronen träge sind, kann man annehmen, dass die Elektronen instantan der Bewegung der Atome folgen. Somit kann man die Schrödingergleichung für das rein elektronische Problem in einem durch die Kerne erzeugten Coulombpotential lösen. Diese nach ihnen benannte Näherung schlugen Max Born und Julius Robert Oppenheimer vor [Bor27].

Veranschaulichen kann man sich dieses Prinzip anhand einer von Fliegen umschwärmten Kuh:

Während die Kuh (Atomkern) aufgrund ihrer hohen Masse träge ist, ist es den Fliegen (Elektronen) leicht möglich der Bewegung der Kuh zu folgen. Die Bewegung der Fliegen kann also unabhängig von der Bewegung der Kuh betrachtet werden.

Wendet man diese Näherung auf ein quantenmechanisches Vielteilchen-System mit unbewegten Atomen an, so reduziert sich die Gleichung 2.3 mit Gleichung 2.4 zu

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

wobei $\psi_e = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_K})$ die elektronische Wellenfunktion ist, und die E_{α} die von den Kernpositionen abhängigen Eigenwerte sind.

2.2 Dichte-Funktional-Theorie

Um ein quantenmechanisches Viel-Elektronen-System zu beschreiben, muss neben dem bekannten Coulomb-Potential auch das externe Potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, in welchem sich die Elektronen bewegen, bekannt sein. Dadurch ist der Hamilton-Operator des Systems vollständig bestimmt. Somit muss nur noch die Schrödinger-Gleichung gelöst werden. Hierbei hilft das Theorem von Hohenberg und Kohn [Hoh64], welches einen Zusammenhang zwischen dem externen Potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ und der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ im Grundzustand herstellt.

Theorem:

Sei $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ein beliebiges externes Potential, dann gilt:

- Für einen nicht entarteten Grundzustand $|\Psi\rangle$ des Systems ist das externe Potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ bestimmt als ein Funktional der elektronischen Dichte $n(\mathbf{r})$, und einer einfachen additiven Konstanten.
- Bei einem gegebenen externen Potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ minimiert die korrekte Grundzustands-Dichte $n(\mathbf{r})$ die Grundzustands-Energie E_0 , welche ein durch $n(\mathbf{r})$ eindeutig bestimmtes Funktional ist. Es gilt:

$$E_0 \leq E_v[\tilde{n}] \quad (2.10)$$

mit der beliebigen Testdichte $\tilde{n}(\mathbf{r})$, welche $\tilde{n}(\mathbf{r}) \geq 0$ erfüllt und $\int d^3r n(\tilde{\mathbf{r}}) = N$. N ist dabei die Anzahl der Elektronen des Systems.

Das Theorem besagt also, dass ein Energiefunktional $E[n]$ existiert, welches für die richtige Dichte $n(\mathbf{r})$ sein Minimum annimmt. Um die Gesamt-Energie $E[n]$ zu bestimmen, wählt man folgenden Separationsansatz:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{Coul}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \quad (2.11)$$

Hierbei ist $T_s[n(\mathbf{r})]$ die kinetische Energie des nicht wechselwirkenden Elektronengases, $E_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})]$ die Coulomb-Energie der Elektronen, die sich im externen Potential V_{ext} bewegen und $E_{\text{Coul}}[n(\mathbf{r})]$ die Energie der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Der letzte Term ist der Austausch-Korrelationsterm $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$. Er lässt sich als Summe aus dem Austauschfunktional E_{X} (engl. exchange) und dem Korrelationsfunktional E_{C} (engl. correlation) auffassen. E_{xc} gibt die Energie an, die von der elektrostatischen Wechselwirkung eines Elektrons mit dem umgebenden Austausch-Korrelationsloch herrührt und kann nur näherungsweise bestimmt werden.

Durch die Anwendung des Variations-Prinzip wird die Gesamtenergie durch die Grundzustandsdichte minimiert. Nach W. Kohn und L. J. Sham [Koh65, Jon89] erhält man mit den Standardableitungen und dem sogenannten Austausch-Korrelationspotential

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{\text{xc}}[\tilde{n}(\mathbf{r})]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} \right|_{\tilde{n}(\mathbf{r})=n(\mathbf{r})} \quad (2.12)$$

die Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

Hierbei ist das effektive Potential als ein Funktional der elektronischen Dichte gegeben

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{eff}}[n(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.14)$$

Die elektronische Dichte des o.g. Systems schreibt sich als [Jon89]:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (2.15)$$

Die letzten drei Gleichungen sind auch als Kohn-Sham (KS) Gleichungen bekannt. Diese müssen selbstkonsistent gelöst werden. Dies bedeutet, dass man Berechnungen mit einer möglichst guten Abschätzung für das Potential der Elektronendichte $V_{\text{eff}}[n(\mathbf{r})]$ beginnen muss. Die Gleichungen werden gelöst und man erhält eine neue Elektronendichte. Die Elektronendichte bestimmt nach Gleichung (2.14) das Potential V_{ext} . Damit löst man die Gleichung (2.13) erneut und erhält wieder eine - diesmal schon bessere Elektronendichte. Dies wiederholt man so oft, bis das Ergebnis hinreichend konvergiert ist. Die KS-Gleichungen sind einfacher zu lösen als das ursprüngliche Problem (Gleichung 2.9), da sie ein System nicht wechselwirkender Teilchen beschreiben. Obwohl die KS Elektronen sich in einem Potential bewegen, welches durch die anderen Elektronen erzeugt wird, können Viel-Teilchen-Systeme mit Hilfe der KS-Gleichungen gelöst werden. Solange keine weiteren Näherungen gemacht werden, beschreiben die KS-Gleichungen das Viel-Elektronen System exakt.

Das Austausch-Korrelationspotential E_{xc} muss durch Näherungen beschrieben werden. Eine gebräuchliche, von Kohn und Sham [Koh65] postulierte Näherung, ist die Lokale-Dichte-Näherung kurz LDA (engl. local density approximation).

2.3 Lokale Dichte-Näherung (LDA)

Bei der LDA wird angenommen, dass die Dichte eines inhomogenen Elektronengases lokal durch die Dichte eines homogenen Elektronengases beschrieben werden kann [Koh65]. Ein homogenes Elektronengas ist vollständig durch seine Teilchendichte n beschrieben, welche häufig in Bezug auf den Wigner-Seitz Radius r_s geschrieben wird [Wig46]. Dieser ist definiert als

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.16)$$

Innerhalb der LDA kann das Funktional der Austausch-Korrelationsenergie E_{xc} als

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r [n(\mathbf{r})] \epsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] \quad (2.17)$$

geschrieben werden. Hierbei ist $\epsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}$ die Austausch-Wechselwirkungsenergie pro einzelnen Teilchen des homogenen Elektronengases mit der Dichte n . Die lokale Austausch-Energie für eine homogenes Elektronengas ist durch die Dirac'sche Austausch-Energie Funktion

$$\epsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3(3\pi^2 n(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}}}{4\pi}, \quad (2.18)$$

beschrieben. Für die numerische Auswertung von Gleichung 2.17 haben Vosko et al. [Vos80] bzw. Ceperley und Alder [Cep80] Einteilchenenergien für konkrete Dichten berechnet. Hierzu benutzten sie Quanten-Monte-Carlo Methoden, an deren Ergebnisse ein universeller, für alle Dichten gültiger parametrisierter Ausdruck angepasst wurde. Diese Parametrisierung sind keine empirische Anpassung an experimentelle oder aus genäherten Berechnungen gewonnenen Daten. Die Anpassung bezieht sich nur auf das homogene Elektronengas, dessen Formulierung exakt ist. Somit ist die Bestimmung von $\epsilon_{xc}^{\text{LDA}}$ ab-initio also parameterfrei.

Die LDA ist exakt für jedes homogene Elektronengas. Daher bietet sie sich vor allem bei metallischen Systemen an, da Metalle ihre Leitungselektronen an das Elektronengas abgeben. Solange die elektronische Dichte sich langsam ändert, ist die LDA ebenfalls geeignet.

Trotz dieser Einschränkungen für sich stark mit dem Ort veränderten Elektronendichten, liefert die LDA in vielen physikalischen Systemen sinnvolle Ergebnisse [Sol00, Yu97, Car03]. Dies lässt sich dadurch begründen, dass Effekte und Fehler, die von E_x herrühren, von E_c bei der Zusammenführung zu E_{xc} kompensiert werden [Cep80]. Dies ist der Grund dafür, dass die LDA auch in nichtmetallischen Festkörpern, an Oberflächen oder Molekülen gute Ergebnisse erzielt, obwohl hier die Elektronendichte weder konstant ist, noch sich langsam mit dem Ort ändert.

Die LDA versagt allerdings dann, wenn Atome mit lokalisierte d -Elektronen in den zu berechnenden Systemen vorhanden sind. Diese Unzulänglichkeiten führten zu einer Suche nach geeigneteren Näherungen. Eine der wichtigsten Verbesserungen bietet die verallgemeinerte Gradientenentwicklung GGA (**g**eneralized **g**radient **a**pproximation). In Bezug auf die GGA sei auf weiterführende Literatur verwiesen [Lan80, Per86].

Die Ergebnisse der Berechnungen mit der LDA tendieren häufig zu zu kurzen Bindungen, die GGA hingegen streckt die Bindungen, was eher zu große Werte liefert. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind ausschließlich mit LDA gewonnen worden.

Kapitel 3

Computersimulation

Computersimulationen gewinnen als Ergänzung zum Experiment in der Physik immer größeren Einfluss. Analog zum Experiment können in der Simulation die Parameter verändert werden und man erhält ein Ergebnis, welches ausgewertet werden muss. Da den Simulationen theoretische Modelle zugrunde liegen und somit deren Basis bilden, wird aus den Simulationen keine "neue" Physik gewonnen oder erfunden. Sie bieten jedoch die Möglichkeit überraschende und unvorhergesehene Ergebnisse zu beobachten. Die unvorhergesehenen Beobachtungen, die bei Experimenten gemacht werden, können hingegen sehr wohl auf neue, nicht beschriebene physikalische Phänomene hinweisen und somit zu einer "neuen" Physik führen.

Trotz dieses Handicaps haben sich Simulationen mit zunehmender Rechenleistung als ein mächtiges Werkzeug in der Physik entwickelt und bieten z.B. auf molekularer Ebene teilweise Einblicke in das Verhalten von Stoffen, welches Experimente nicht einfach erschließen können.

3.1 Grenzen der Leistungsfähigkeit

Einschränkungen, welchen die Berechnungen physikalischer Systeme mit Hilfe von Computern unterliegen, sind zahlreich. Die Haupteinschränkung liegt in der Größe der zu untersuchenden, in unserem Fall atomaren, Systeme. Die benötigte Rechenleistung steigt mit der Anzahl N der im System enthaltenen Atome. Beim Einsatz gängiger Algorithmen, z.B. der direkten Diagonalisierung, skaliert die benötigte Rechenleistung mit N^3 oder mit $N \cdot \ln(N)$ [Car85]. In den letzten Jahren wurden erfolgreich Anstrengungen unternommen Algorithmen zu finden, die effektiver arbeiten. Diese skalieren für große Systeme linear mit der Anzahl der Atome N und werden daher Order- N ($O(N)$) Methoden genannt [Sol, Ord93, Ord95].

Zu den weiteren Einschränkungen gehört die Rechenleistung und der begrenzte Speicher eines einzelnen Computers. Zur Lösung komplexer Probleme setzt man daher viele Rechner parallel ein. Einen solchen Zusammenschluss von Rechnern bezeichnet man als Cluster. Die einzelnen Rechner in einem solchen Cluster werden Knoten genannt. Durch das Verteilen der Rechenaufgaben auf mehrere Knoten verringert sich benötigte Zeit im Vergleich zu einem einzelnen Rechner. Dadurch, dass die Knoten jedoch Ergebnisse untereinander austauschen und teilweise aufeinander warten müssen, bedeutet dies, dass eine

Verdopplung der Knoten nicht eine Halbierung der benötigten Rechenzeit zur Folge hat (siehe Anhang B.1). Es gilt somit einen idealen Kompromiss aus möglichst großer Systemgröße und möglichst geringen Kosten für die Rechenzeit zu finden.

3.2 Klassische Molekular Dynamik

Die Methoden der Molekular Dynamik (**MD**) erlauben es atomare oder molekulare Bewegungen zu simulieren sowie thermodynamische und statistische Eigenschaften eines Materials zu berechnen. Zu den mit Hilfe der MD untersuchten Phänomenen gehören unter anderem Fehlstellen, Oberflächen, Cluster und Biomoleküle.

Festkörper, Flüssigkeiten und Gase werden als Vielteilchensystem bezeichnet. Sind die Kräfte \mathbf{F}_i , die zwischen den einzelnen Teilchen wirken, zu einem bestimmten Zeitpunkt bekannt, so kann man im Prinzip den Zustand des Systems zu einem bestimmten Zeitpunkt vorhersagen. Hierzu müssen die Newtonschen Bewegungsgleichungen gelöst werden. Die Newtonschen Gleichungen schreiben sich

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad \text{für } i = 1, \dots, N, \quad (3.1)$$

mit dem interatomaren Potential V und der Masse m_i des beteiligten i -ten Atoms. Die analytische Lösung von N gekoppelten Differenzialgleichungen 3.1 ist in der Praxis nicht möglich. Das Potential V ist für schnelle Lösungsverfahren ebenfalls zu komplex. Aus diesem Grund bedient man sich eines genäherten Potentials, welches an experimentelle Daten oder an ab-initio Rechnungen angepasst wurde oder auf theoretischen Überlegungen basiert (z.B. Lennard-Jones [Jon24]). Verschiedene numerische Integrations-Schemata wie Verlet [Ver67], velocity Verlet [Swo82] oder leapfrog [All89] können für die Lösung der Gleichung 3.1 herangezogen werden. Als Resultat erhält man für jeden Zeitschritt, auch MD-Schritt genannt, die Atompositionen und die Geschwindigkeiten der Atome.

Eine Schlüsselrolle bei MD Simulationen hat hierbei die geeignete Wahl des Potentials V . Die Wahl hängt hierbei von dem zu untersuchenden System und den Umgebungsbedingungen ab. Bekannte empirische Potentiale sind Lennard-Jones [Jon24], Dzugutov [Dzu91], Stillinger-Weber [Sti85] und Keating [Kea66]. Das Lennard-Jones-Potential lautet:

$$V(r) = 4\epsilon \left(\frac{r_0^{12}}{r^{12}} - \frac{r_0^6}{r^6} \right). \quad (3.2)$$

Hierbei ist r_0 die Bindungslänge der Gleichgewichtslage und ϵ die "Tiefe" der Potentialmulde. Die Parameter ϵ und r_0 werden mit dem Experiment abgeglichen.

Empirischen Potentiale können schlecht von einem System auf das andere übertragen werden. Je nach Art des Systems und den äußeren Bedingungen bedürfen sie neuen Anpassungen.

3.3 Ab-initio Molekulare Dynamik

Einen Fortschritt im Vergleich zu klassischen MD bildet die ab-initio Molekulare Dynamik. Das interatomare Potential des Grundzustandes $V(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ wird aus quantenmechanischen Grundprinzipien berechnet (first-principle calculations).

Der Wert des interatomaren Potentials für eine gegebene Konfiguration von Kernen $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$ erhält man als Gesamtenergie des Systems. Dies entspricht den Summen der Kohn-Sham Gleichung 2.4, und dem repulsiven Potential V_{nn} . Die Kräfte können durch die Grundzustands-Wellenfunktion und der aus dem Hamiltonian gewonnene Matrix, mit Hilfe des Hellman-Feynman Theorems [Fey39] abgeleitet werden.

$$\mathbf{F}_i = - \left\langle \psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{F}_i} \right| \psi \right\rangle \quad (3.3)$$

Der Nutzen des Hellman-Feynman Theorems liegt darin, dass es eine Berechnung der Kräfte auf die Atome erlaubt, ohne die Energie in 6 Raumrichtungen zu berechnen. Dies hätte zur Folge, dass $6N$ Energiegleichungen für N Atome gelöst werden müssten. Stattdessen ist nur eine Energiegleichung für jedes Atom im Grundzustand notwendig. Die Hellman-Feynman Kraft ist eine Abschätzung. Für lokale Basen muss man eine Korrektur vornehmen. Diese ist unter dem Namen Pulley-Korrektur bekannt [Pul69].

Man bewegt die Kerne entsprechend der auf sie wirkenden errechneten Kräfte für den MD-Schritt. Die elektronische Struktur wird nun für die neu erhaltenen Koordinaten berechnet. Dies führt zu einem neuen Wert für die Gesamtenergie, so dass neue Kräfte berechnet werden können, welche auf die Kerne wirken. Der beschriebene Vorgang kann nun wiederholt werden, bis das System kräftefrei ist. Möglich ist die getrennte Betrachtung der Kerne und der Hüllen aufgrund der unterschiedlichen Masse der Nukleonen und der Elektronen 2.1.

3.4 Ab-initio Methoden

Ab-initio Methoden können in zwei Teile aufgespalten werden. Im ersten Teil wird die elektronische Struktur des Systems berechnet, im zweiten Teil betrachtet man das dynamische Verhalten der Kerne oder die Relaxation. Verwendet man eine ab-initio Methode auf der Grundlage der Dichte-Funktional Theorie, so erhält man durch die Lösung der Kohn-Sham Gleichungen das interatomare Potential. Die Methode, die hierfür üblicherweise angewandt wird, ist die Diagonalisierung des genäherten Hamiltonian unter Verwendung eines Basis-Satzes 4.1.1. Man kann die Kohn-Sham Gleichungen in Operatorform schreiben als:

$$\hat{H}_{ks} |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \quad . \quad (3.4)$$

Dies führt zu einem Matrix-Eigenwert-Problem. Es gibt zwei numerische Verfahren zur Lösungen der Gleichungen. Direkte Diagonalisierung oder direkte Minimierung [MCP92].

Eine schematische Umsetzung des geschilderten Verfahrens, zum Erhalt der Elektrodichte, der Grundzustandsenergie und der relaxierten Koordinaten einer gegebenen

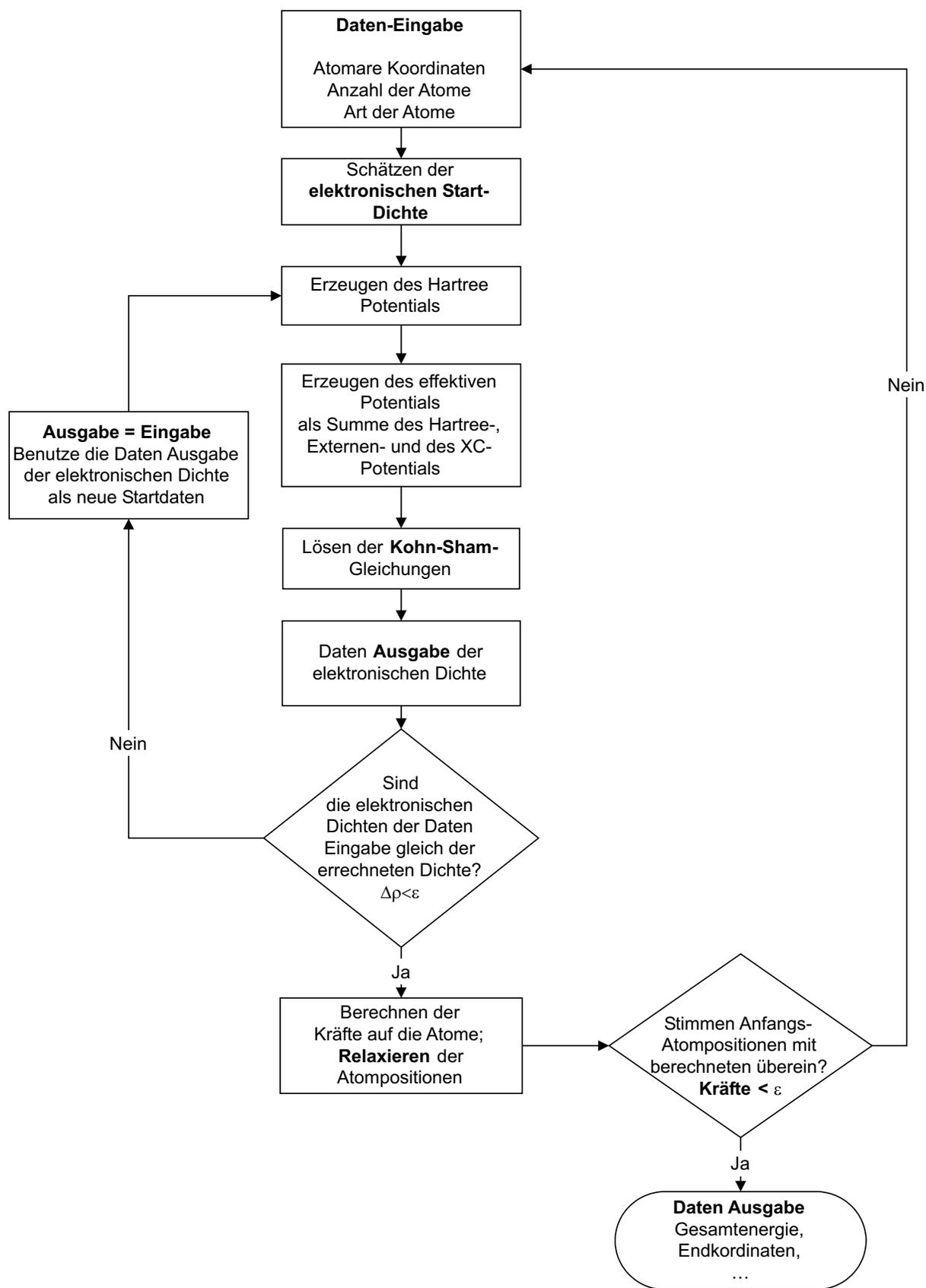


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Programmablaufes

Atomkonfiguration, wie z.B. einer Superzelle oder eines Moleküls, kann man der Abbildung 3.1 entnehmen.

Dem Computer werden die einzelnen Atome mit ihren Positionen als Startwerte übergeben. Auf dieser Basis erfolgt eine Abschätzung der elektronischen Dichte. Hieraus wird das Potential errechnet, welches zur Lösung der Kohn-Sham Gleichungen benötigt wird. Das Ergebnis ist die elektronische Dichte der vorgegebenen Atomkonfiguration. Mit diesem Resultat wird nun als Startwert die Rechnung erneut begonnen. Dieser Vorgang (selbst konsistent) wird N mal wiederholt, bis die Differenz des aktuellen N ten und des vorherigen $N - 1$ ten Ergebnisses hinreichend klein ($\leq \epsilon$) ist.

Ist eine Relaxation der Atompositionen erwünscht, so werden nun die Kräfte, welche auf die einzelnen Atome bei der gegebenen Konfiguration wirken, errechnet. Auf der Grundlage der auf sie wirkenden Kräfte werden die Atome verrückt. Stimmen die neuen Atompositionen hinreichend genau mit denen der Ausgangskonfiguration überein, so erfolgt die Ausgabe der Daten mit der Gesamtenergie und den Endkoordinaten. Weichen die Atompositionen von denen der Ausgangskonfiguration ab, so werden die neu errechneten Atompositionen als Startwerte für eine neue Rechnung benutzt und der Programmablauf beginnt, mit der Schätzung der elektronischen Dichte für diese Atomkonfiguration, erneut.

Kapitel 4

Programmpakete

4.1 SIESTA

Die hier vorgestellten Berechnungen der Gesamtenergie und der relaxierten Koordinaten der Systeme wurden mit Hilfe des ab-initio Molekular-Dynamik Codes SIESTA [Sol, Art03] vorgenommen.

Die Version 0.15 des Programmes SIESTA (**S**panish **I**nitiative for **E**lectronic **S**imulations with **T**housands of **A**toms) wurde im Jahr 2000 veröffentlicht. Das Programmpaket dient der Berechnung der Gesamtenergien von Festkörpern und Molekülen. Die darin verwendete Order- N Methode wurde erstmals 1996 durch Ordejón et al. vorgeschlagen [Ord96] und fand 1997 in einer Vorabversion des Programmes seine erste Anwendung [SP97].

Es ermöglicht Berechnungen von Gitterstrukturen mit und ohne Fehlstellen sowie Oberflächen und Molekülen. SIESTA nutzt hierbei die selbst konsistente Dichtefunktionaltheorie (DFT) für die Berechnungen der elektronischen Struktur [Sol]. Weiterhin ermöglicht es Berechnung von *ab initio* Molekulardynamik.

Als Ergebnis der Berechnungen erhält man die Gesamtenergie des Systems und die Ladungsverteilung der Atome. Bei der Verwendung der MD erhält man zusätzlich die relaxierten Koordinaten der Atome und die Kräfte, die auf die einzelnen Atome wirken und deren Geschwindigkeiten.

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse wurden mit Hilfe der aktuellen Programmversion SIESTA 1.3 gewonnen [Sol, Art03]. Diese Version ist in Fortran90 geschrieben und ermöglicht mit MPI¹ auch die Nutzung paralleler Systeme.

4.1.1 Basissatz

Ein Basissatz ist ein Satz von Funktionen, der dazu verwendet wird, die Gestalt von Orbitalen in Atomen zu beschreiben. Molekülorbitale werden als Linearkombinationen von

¹MPI steht für **M**essage **P**assing **I**nterface. Dies ist eine Bibliothek, die die Kommunikation zwischen verschiedenen Rechnern bzw. Prozessoren regelt und somit verteiltes Rechnen erst möglich macht [Mes94], [Mes95]. Mit Hilfe von MPI können sowohl normale PC z.B. als Beowulf-Cluster [Bro04], als auch spezielle für komplexe Berechnungen konfigurierte Rechnercluster gesteuert werden.

Atomorbitalen ausgedrückt. Herkömmliche DFT Codes wie ABINIT [Kre96] und VASP [Kre94, Kre93] benutzen einen Ebenen-Wellen Basissatz, der aufgrund seiner Orthogonalität, Vollständigkeit und Einfachheit für die Berechnung der kinetischen Energie gut geeignet ist. Ein Nachteil dieses Basissatzes ist, dass er für große Systeme rechenintensiv ist, da eine große Anzahl an Basis-Funktionen zur Beschreibung der nicht lokalen Wellenfunktionen benötigt wird [MCP92].

Ein anderer Ansatz ist die Verwendung einer Linearkombination von Atom Orbitalen LCAO (engl. **l**inear **c**ombination of **a**tomic **o**rbitals). Hierbei werden an den Atomen lokalisierte Funktionen, die den exakt bekannten Atomorbitalen des Wasserstoffatoms ähneln, gewählt. Man erhält also Molekülorbitale aus einer Linearkombination von Atomorbitalen. Da diese Orbitale lokalisiert sind, ist der Hamiltonian auch für große Systeme relativ einfach und kann mit wenigen Matrix Operationen diagonalisiert werden. SIESTA benutzt hierfür einen numerischen LCAO Basissatz, welcher sich an das Sankey atomartige Orital [San89] anlehnt.

SIESTA benutzt Basis-Funktionen, die mehrfach radial (ζ) und sphärisch (polarisiert P) sind. **SZ** (single- ζ) entspricht einem einzelnen s-Orbital und **DZ** (double- ζ) entspricht zwei konzentrischen s-Orbitalen, bei dem das eine Orbital einen kleineren Radius als das andere besitzt. Sind diese Basissätze zusätzlich polarisiert, so werden sie SZP und DZP genannt.

4.1.2 Pseudopotentiale

Alle Atome mit einer höheren Ordnungszahl als Helium besitzen mindestens eine komplett gefüllte innere Elektronenschale. Diese inneren Elektronen sind stark an den Atomkern gebunden und werden daher als Kern- oder Rumpfelektronen bezeichnet. Die für die chemischen Eigenschaften verantwortlichen Elektronen sind die der äußeren Schalen. Diese werden Valenzelektronen genannt. Der Kern und seine Kernelektronen beeinflussen die chemischen Eigenschaften des Elementes nicht, sondern üben auf die Atomumgebung nur über die Valenzelektronen einen Einfluss aus. Da die Wellenfunktionen der Kernelektronen sich nur geringfügig in Bezug auf die elektronische Umgebung also auf Grund der Valenzelektronen oder Nachbaratome ändert, ist es möglich die Wirkung des Kerns und seiner Kernelektronen zusammenzufassen und das durch sie erzeugte Potential als ein einziges externes Potential zu betrachten. Dieses externe Potential wird **Pseudopotential** genannt und wirkt auf die Valenzelektronen.

Das Pseudopotential wird erzeugt, indem zuerst unter Anwendung der DFT die elektronische Struktur aller Elektronen (AE engl. **a**ll **e**lecton) für ein einzelnes Atom berechnet wird. Sind die AE Wellenfunktionen gefunden, so werden sie für die Parametrisierung des Pseudopotentials verwendet. Die Wellenfunktion von Elektronen im Pseudopotential sollte frei von Knoten sein (siehe Abbildung 4.2), um die Anzahl der benötigten Wellenfunktionen klein zu halten und somit den Rechenaufwand zu minimieren. Weiterhin soll das Pseudopotential normerhaltend (engl. **n**orm-**c**onserving) sein. Das bedeutet, dass die Ladung des Kerns und der Kernelektronen korrekt wiedergegeben werden. Für Entfernungen r vom Kern, die größer als die kritische elementabhängige Entfernung r_c sind, muss das Pseudopotential mit dem AE Potential übereinstimmen, da dieser Bereich den Einfluss

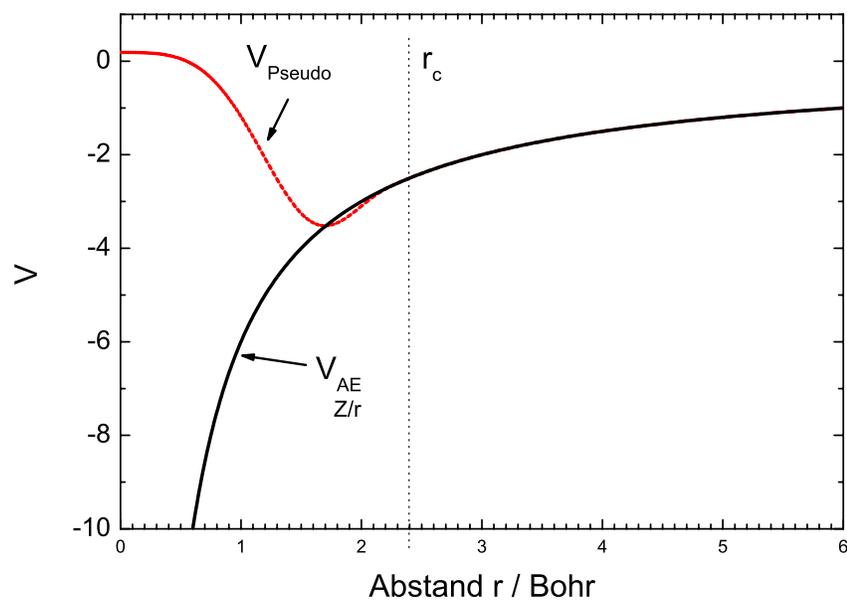


Abbildung 4.1: Vergleich des realen Potentials V_{AE} mit dem $\frac{Z}{r}$ Verhalten und dem Pseudopotentials V_{Pseudo} am Beispiel für Aluminium. Deutlich zu erkennen ist, dass im kernnahen Bereich der Potentialverlauf des Pseudopotentials deutlich von dem Potential mit **A**llen **E**lektronen abweicht, jedoch den Verlauf ab dem Abstandes r_c korrekt wiedergibt.

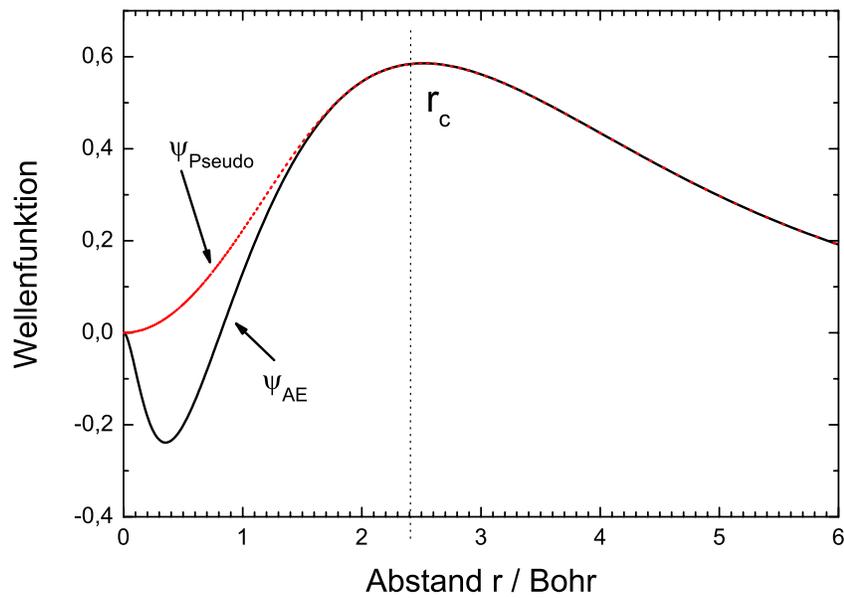


Abbildung 4.2: Vergleich der Wellenfunktion ψ_{AE} mit der Wellenfunktion des Pseudopotentials ψ_{Pseudo} am Beispiel für die s-Schale des Aluminium. Im kernnahen Bereich hat die AE Wellenfunktion einen Knoten. Für Abstände, die größer als r_c und somit relevant für die Wirkung auf die Valenzelektronen sind, stimmen beide Wellenfunktionen überein.

des Kerns auf die Valenzelektronen bestimmt.

In meinen Berechnungen wurden ausschließlich verbesserte Troullier-Martins (TM) [Tro91] Pseudopotentiale verwendet, da diese gute Konvergenzeigenschaften haben und im Vergleich zu den andern möglichen Pseudopotentialen (Hamann-Schluter-Chiang (HSC) [Ham79], Bachelet-Hamann-Schluter (BHS) [Bac82], Kerker [Ker80], Vanderbilt [Van90]) bei Tests an Aluminium ähnliche oder bessere Resultate lieferten.

Programme, die die Pseudopotentiale ermitteln beruhen auf der Dichtefunktionaltheorie. Sie verwenden als Näherungen LDA oder GGA. Es bietet sich jedoch an bei der Erzeugung des Pseudopotentials dieselbe Näherung zu verwenden, die bei Untersuchung der Kristalle verwendet wird. Somit kann man ggf. auftretende systematische Abweichungen der Ergebnisse im Vergleich zu der anderen Näherung betrachten.

4.1.3 K-Punkte und Brillouin Zone

Jedes periodische System kann mit einem Satz diskreter Fourier Komponenten durch eine Fourier Transformation ausgedrückt werden. Dieser Satz von **k-Punkten** wird reziprokes Gitter genannt [Mon76]. Es gibt eine Zelle auf dem reziproken Gitter, genannt **Brillouin Zone**, welche zu der Einheitszelle uc (engl. **unit cell**) gehört. Wie die Einheitszelle, besitzt auch die Brillouin Zone Gitter Vektoren. Diese werden dann reziproke Gitter Vektoren genannt. Sie sind so definiert, dass das Produkt eines Gitter Vektors mit einem reziproken Gitter Vektor 2π ist.

Nach dem Bloch Theorem [Sak] variieren die Eigenwerte der Hamiltonians von einer zu einer anderen Zelle mit einem Phasenfaktor von e^{ikr} , wobei k der zu der anderen Zelle gehörende k -Punkt ist. Es zeigt sich, dass jeder k -Punkt außerhalb der Zelle genau zu einem k -Punkt in der Brillouin Zone gehört. Somit ergibt der Mittelwert der Energie der besetzten Eigenzustände aller k -Punkte innerhalb der Brillouin Zone die Gesamtenergie eines unendlichen Kristalls pro Einheitszelle. Die Auswahl weniger geeigneter k -Punkte innerhalb der Brillouin Zone kann diesen Mittelwert nähern. SIESTA benutzt hierzu die durch Mokhorst und Pack [Mon76] beschriebene Methode zur Auswahl der k -Punkte. Hierbei sind die k -Punkte gegeben durch

$$k(n_1, n_2, n_3) = \sum_1^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} G_i \quad , \quad (4.1)$$

wobei G_i die reziproken Gittervektoren sind. $N_i \in \mathbb{N}$ wird durch den Benutzer definiert und $n_i = 0, \dots, N_i$. Der hierzu gehörenden Programmparameter ist der **kgrid-cutoff** [Art03], über den die Feinheit des Gitters definiert wird, dessen Knoten die k -Punkte bilden. Diese Methode von Mokhorst und Pack hat den Vorteil, dass die Punkte gleichmäßig in der Brillouin Zone verteilt liegen und sie die optimale Wahl ist, um Werte, wie Kräfte oder Energien durch die Integration über diese Punkte, zu erhalten. Die Gesamtzahl der k -Punkte ist $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$. Durch vorhandene Symmetrien ist es möglich, dass viele k -Punkte dieselben Eigenzustände haben. In diesem Fall kann SIESTA einen k -Punkt auswählen und ihn im Vergleich zu den anderen k -Punkten gewichten.

SIESTA benutzt ein reales Raunggitter um das externe Potential und die Dichte zu berechnen. Die Auflösung dieses Gitters wird durch den Programmparameter **Mesh Cutoff** [Art03] festgelegt.

4.2 POSNEW

Die Positronenlebensdauern wurden mit dem Programmpaket POSNEW berechnet. Hierzu wurden bei der Betrachtung unrelaxierter Strukturen dieselben Atom-Koordinaten verwendet, wie bei Berechnungen mit SIESTA. Für Systeme mit relaxierten Atom-Koordinaten wurden die aus den Ergebnissen des Programms SIESTA gewonnenen Koordinaten verwendet.

Das Programm POSNEW stammt aus der Feder von M. Puska [Pus83]. Es dient der Berechnung der Lebensdauer von Positronen in Halbleiter- oder Metallgittern. Der Code ist in Standard-Fortran 77 geschrieben. Kleine Änderungen an dem Programmcode wurden von mehreren Personen des "Laboratory of Physics" an der technischen Universität zu Helsinki vorgenommen. Die Parallelisierung, unter Verwendung von MPI, des Codes wurde von mir im Rahmen meiner Diplomarbeit durchgeführt [Röb02].

Das Programm verwendet DFT und LDA um die Korrelation der Positronen mit den Elektronen und den Kernen zu berechnen. Als Startwerte wird die atomare Konfiguration des Kristalls an das Programm übergeben. Weiterhin benötigt POSNEW die Elektronenkonfiguration der verwendeten Elemente. Anhand dieser Daten wird die Elektronendichte gewonnen. Für den genauen Ablauf des Programmes und die verwendeten Algorithmen sei auf die Arbeiten von Seitsonen und Harju [Sei92, Har94] verwiesen. Die Lebensdauer τ der Positronen ergibt sich dann direkt aus Gleichung (5.5).

4.3 Superzelle

Für die Berechnungen mit SIESTA und POSNEW benötigt man als Ausgangspunkt die Gitterkoordinaten der einzelnen Atome des zu untersuchenden Systems. Handelt es sich um ein ungestörtes, ideales Gitter, so reicht die Angabe der Gitterkonstanten und die Angabe der Atompositionen der Einheitszelle (engl. unit cell kurz uc). Diese Einheitszelle stellt die kleinste Anordnung dar, mit deren Hilfe man eine beliebig große Superzelle, die durch Aneinanderreihung dieser Zellen komplettiert wird, erzeugen kann. Man setzt aus einer Einheitszelle eine Superzelle zusammen (siehe Abbildung 4.3). Aus 2^3 kubischen Einheitszellen wird eine neue rechteckige Superzelle erzeugt. Die nächstgrößere Superzelle hat eine Kantenlänge von 3 Einheitszellen und besteht somit aus $3^3 = 27$ Einheitszellen.

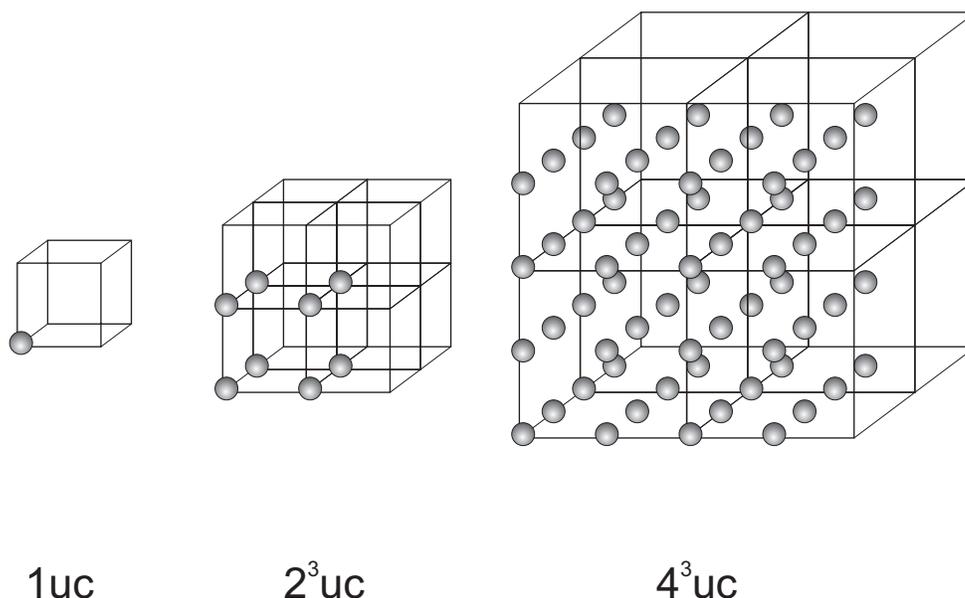


Abbildung 4.3: Aufbau einer Superzelle aus Einheitszellen am Beispiel eines kubischen Gitters. Links sieht man die Einheitszelle, in der Mitte eine Superzelle aufgebaut aus $2^3 = 8$ Einheitszellen und rechts eine Superzelle bestehend aus $4^3 = 64$ Einheitszellen

Diese Superzelle enthält alle für die Untersuchung wichtigen Strukturen. Durch Einfügen eines weiteren Atoms erzeugt man eine Superzelle mit einem interstitiellen Zwischengitteratom, durch Entfernen eines Atoms aus der Zelle, erhält man eine Leerstelle.

Bei der Simulation verwenden die Programme SIESTA und POSNEW die Methode der periodischen Fortsetzung. Hierbei wird jeweils am Rand der zu berechnenden Superzelle die vorgegebene Struktur fortgesetzt (siehe Abbildung 4.4). Der rechte Rand der Superzelle mit der Kantenlänge a_0 schließt somit an den linken Rand, der um a_0 in x -Richtung verschobenen Superzelle, an.

Ist ein Defekt, z.B. eine Leerstelle in einem Festkörper vorhanden, so weicht dessen Struktur von der des idealen Gitters ab. Dieser Defekt hat Einfluss auf seine Umgebung und kann Gitterverzerrungen hervorrufen. Die Größe der Superzelle, mit der man die Auswirkung des Defektes auf die Struktur und die physikalischen Eigenschaften des Kristalls

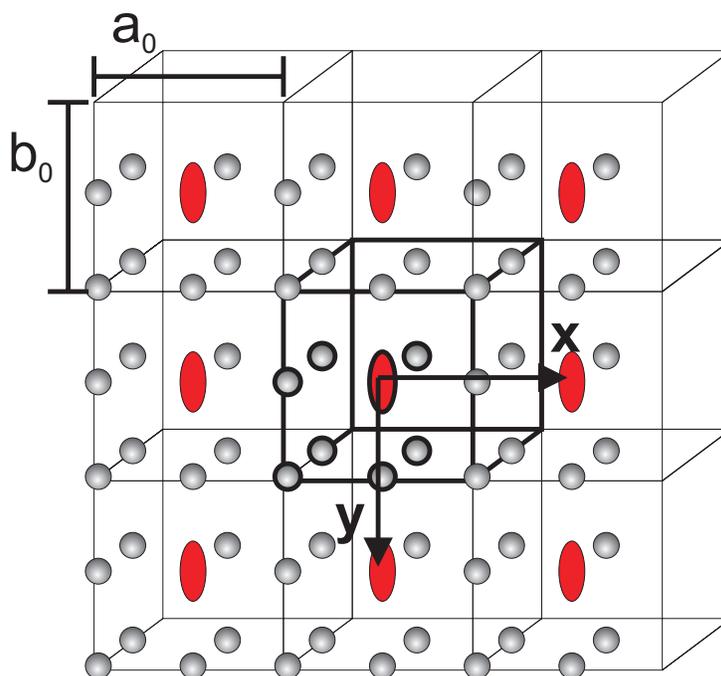


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der periodischen Fortsetzung einer Defektbehafteten (rot) Superzelle. Die Zelle mit der Breite a_0 und der Höhe b_0 durch eine Verschiebung um a_0 in x -Richtung und um b_0 in y -Richtung periodisch fortgesetzt. Hier ist die periodische Fortsetzung in der xy -Ebene gezeigt.

mit SIESTA untersuchen möchte, muss so groß sein, dass die Verzerrungen des Gitters komplett in dem durch sie beschriebenen Volumen um den Defekt abgebaut sind. Dies ist notwendig, da sonst durch die periodischen Randbedingungen, scheinbar ein "Nachbardefekt" entsteht. Der Einfluss beider Defekte überlagert sich und kann somit eine falsche Gitterrelaxation zur Folge haben.

Ähnliches gilt auch für die Größenwahl der Superzelle in POSNEW zur Berechnung der Positronenlebensdauern. Hier muss die Superzelle so groß sein, dass die Positronenwellenfunktion des Defektes sich nicht mit der des durch die periodische Fortsetzung der Superzelle entstandenen Nachbardefektes überlappt (siehe Abbildung 4.5). Ist die Überlappung zu groß, so führt dies in einer zu klein gewählten Superzelle zu höheren Positronenlebensdauern als in hinreichend großen Superzellen.

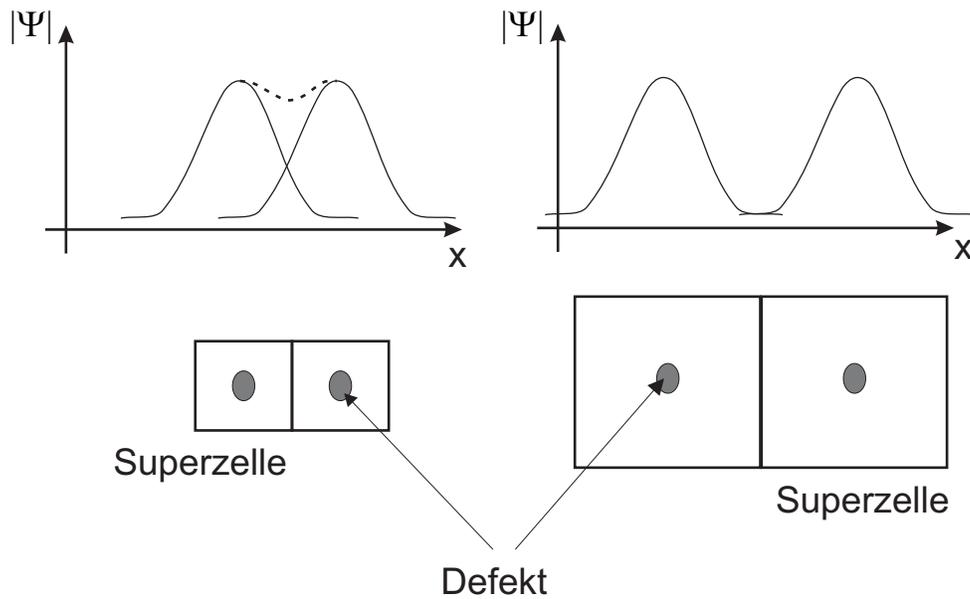


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Einflusses der Größe der Supercelle auf den Überlapp der Positronen-Wellenfunktionen des Defektes. Ist die Supercelle zu klein (links), so erzeugt die periodische Fortsetzung der Zelle einen großen Überlapp der Positronen-Wellenfunktion. Bei einer hinreichend großen Supercelle (rechts) ist der Überlapp der Positronen-Wellenfunktionen vernachlässigbar klein.

Kapitel 5

Positronenannihilation

Positronen besitzen als Antiteilchen der Elektronen dieselbe Masse, den gleichen Spin und die gleiche Lebensdauer, tragen jedoch eine dem Elektron entgegengesetzte Ladung [Wes73, See73, Hau79a, KR99]. Im Jahr 1928 sagte Dirac die Existenz dieses Teilchens voraus [Dir30]. Dies wurde durch die Beobachtungen von Anderson mit Hilfe von Blasen-kammer Experimenten 1933 [And33] bestätigt. Neben Kernzerfallsprozessen neutronenarmer Atome können Positronen beim Zerfall von Myonen¹ aus der Höhenstrahlung, durch Paarbildung oder aus γ - oder Bremsstrahlung entstehen. Trifft ein Positron auf sein Antiteilchen, das Elektron, so zerstrahlen beide. Dieser Prozess wird als Annihilation bezeichnet.

5.1 Positronenlebensdauer

Dringt ein Positron in kondensierte Materie ein, so verliert es einen Großteil seiner kinetischer Energie im Prozess der Thermalisierung [Rit59, Per70, Nie80]. Binnen weniger 10^{-12} s geht die Energie zuerst durch Bremsstrahlung und dann durch inelastische Stöße mit Elektronen und Plasmonen verloren. Durch Phononenanregung wird es schließlich auf thermische Energie von ca. 0,04 eV bei Raumtemperatur

$$E_{\text{kin}} = \frac{3}{2}KT \approx 0,04\text{eV} \quad (5.1)$$

abgebremst. Hierbei ist K die Boltzmannkonstante und T die Temperatur in K. Schließlich diffundiert es durch das Atom-Gitter des Festkörpers und annihiliert (siehe Abbildung 5.1) nach einer charakteristischen Lebensdauer mit einem Elektron [Hau79b], [Sch88].

Die **Positronenlebensdauer** τ ist reziprok proportional zur Elektronendichte [Hau79a, Pus94, KR99]. Das gemessene Lebensdauerspektrum setzt sich aus den Beiträgen der Lebensdauer im ungestörten Gitter und den charakteristischen Lebensdauern der verschiedenen Fehlstellen zusammen.

Die Zerstrahlungsrate λ ist durch den Überlapp der Positronendichte $n_+(\mathbf{r})$ und der Elektronendichte $n_-(\mathbf{r})$ gegeben. Hierbei ist die Positronendichte

¹Elementarteilchen der Familie der Leptonen mit der Masse $m=105,6$ MeV und einer mittleren Lebensdauer $2,2 \cdot 10^{-6}$ s

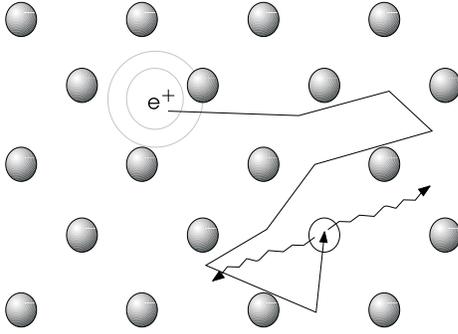


Abbildung 5.1: Positronendiffusion: Schematische Darstellung der Thermalisierung und Diffusion eines Positrons durch das Kristallgitter. Das Positron diffundiert bis zum Erreichen der Positronenlebensdauer oder dem Einfang in einer Leerstelle (offener Kreis) im Zwischengitter. Es folgt die Annihilation.

$$n_+(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_+} |\psi^+(\mathbf{r})|^2 \quad (5.2)$$

und die Elektronendichte

$$n_-(\mathbf{r}) = \sum_{\epsilon_i < \epsilon_F} |\psi^-(\mathbf{r})|^2, \quad (5.3)$$

mit der Fermienergie ϵ_F der Elektronen und der Anzahl N_+ der Positronen. Normalerweise kann man davon ausgehen, dass sich zur selben Zeit nur ein Positron in einer Probe befindet und somit gilt $N_+ = 1$. Für die Positronenlebensdauer τ ergibt sich hiermit [Pus94]:

$$\tau = 1/\bar{\lambda} \quad (5.4)$$

$$= \pi r_0^2 c \int n_+(\mathbf{r}') n_-(\mathbf{r}') \gamma(n_0(\mathbf{r}'), n_-(\mathbf{r}')) d\mathbf{r}' \quad (5.5)$$

Hierbei ist $r_0 = e^2/m_0 c^2$ der klassische Elektronenradius. Die Korrelationsfunktion γ beschreibt den Zuwachs Δn_- in der Elektronendichte aufgrund der zwischen Elektron und Positron herrschenden Anziehung, n_0 ist die ungestörte Elektronendichte, ohne den Einfluss des Positrons. Der Wert $\gamma(n_-)$ wird auch als **Enhancementfaktor** der Elektronendichte am Ort des Positrons bezeichnet [Pus94].

5.2 Positronen als Fehlstellensonden

Während seiner Lebensdauer von $\tau \approx 100 - 300$ ps legt das Positron einen Diffusionsweg von $L_+ \approx 200 - 400$ nm zurück. Der mittlere Diffusionsweg L_+ beträgt [Nie83]

$$L_+ = \sqrt{6D_+\tau}. \quad (5.6)$$

Hierbei ist D_+ die materialabhängige Diffusionskonstante des Positrons. Sie liegt im Aluminium bei [Soi90]

$$D_+ \approx 1,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}.$$

Da Messungen von D_+ große Fehler beinhalten, dienen die Werte nur als Orientierung. Mit einer mittleren Positronenlebensdauer von 160 ps im defektfreien Aluminium Gitter ergibt sich nach Gleichung (5.6) ein mittlerer Diffusionsweg von $L_+ \approx 0,39 \mu\text{m}$.

Durch seine positive Ladung erfährt das Positron, durch die ebenfalls positiv geladenen Atomrümpfe, eine abstoßende Kraft. Es wird daher im ungestörten Kristall ins Zwischengitter gedrängt. Fehlt z.B. im einfachsten Fall ein Atomrumpf in einem regelmäßigen Kristallgitter, so hat dies lokal eine Absenkung der potentiellen Energie des Positrons zur Folge. Es entsteht somit ein für das Positron attraktives Potential. Einmal in einem solchen Potentialtrog mit einer Tiefe von ca. 1 eV [Häk90] eingefangen, kann das Positron dank seiner geringen kinetischen Energie (vgl Gleichung 5.1), nicht mehr entweichen.

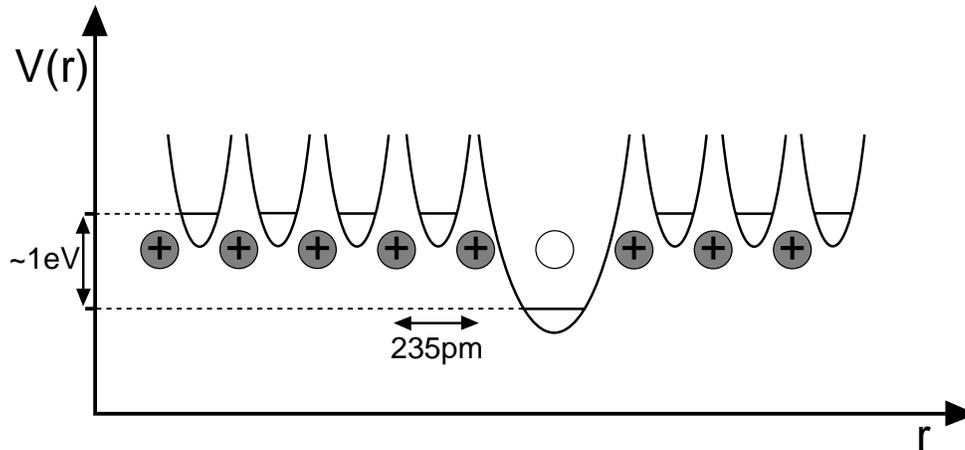


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der potentiellen Energie von Positronen um eine Einfachleerstelle. Am Ort der Leerstelle fehlt der auf Grund seiner positiven Ladung auf Positronen abstoßend wirkende Atomrumpf. Dieses Potential mit einer Bindungsenergie $E_B \geq 1\text{eV}$ wirkt auf die Positronen attraktiv. Ein in die Leerstelle eingefangenes Positron mit thermischer Energie kann diese Haftstelle bis zur Zertrahlung nicht verlassen.

Das Fehlen eines Atomes bewirkt an dieser Stelle eine niedrige Elektronendichte als im Zwischengitter. Dadurch erhöht sich die Positronenlebensdauer messbar um einige 10ps, wie Experimente zeigen [McK74, Dau74, Doy79]. Einen Zugang zu dem Einfang von Positronen in Gitterdefekte liefert das *trapping-Modell* [Con71, Bra72, Fra74]. Durch den großen Diffusionsweg, den ein Positron im Gitter zurücklegt, stellt es eine empfindliche Sonde für Fehlstellen in der Kristallmatrix dar. Als Sondenteilchen besitzt es zu dem eine Ortsauflösung im atomaren Bereich [Haa03].

Kapitel 6

Ergebnisse

Materialkonstanten ungestörter Gitter

Bevor komplexe Kristallstrukturen untersucht werden können, müssen die darin verwendeten Elemente in Hinblick auf die Genauigkeit der Rechnungen untersucht werden. Hierzu verwendet man experimentell zugängliche Materialkonstanten, wie z.B. die Gitterkonstanten und das Kompressions-Modul auch Bulk-Modul genannt. Erst wenn diese Ergebnisse mit den experimentellen Vergleichsdaten übereinstimmen, qualifizieren sie sich für den Einsatz in komplexeren Strukturen. Treten in einfachen Kristallstrukturen kleiner Superszellen (vgl. Kapitel 4.3), mit nur einer Atomsorte, große Abweichungen im Vergleich zu den experimentellen Daten auf, so sind diese Berechnungen von komplexen Strukturen unter Verwendung dieser Elemente nicht vertrauenswürdig.

6.1 Simulationsparameter

Mesh Cutoff

Der Mesh Cutoff legt die Feinheit des realen Gitters fest (vgl. Kapitel 4.1.3). Um einen geeigneten Wert dieses Parameters für Simulationsrechnungen zu finden, berechnet man die Gesamtenergie bei verschiedenen Mesh cutoffs. Hierbei verwendet man stets dieselbe Zelle mit identischen Parametern (Gitterkonstante a_0 , Kgrid cutoff, keine Relaxation). Man findet hierbei, dass der Mesh cutoff zu keinem Wert konvergiert, sondern sich sprunghaft in einem bestimmten Energiebereich ändert. Da dieser Energiebereich im Beispiel mit 4 Aluminium Atomen, mit 0,01 eV klein ist im Verhältnis zur Gesamtenergie (siehe Abbildung 6.1), kann man davon ausgehen, dass die Sprünge aus Rundungsfehlern resultieren. Weiterhin fällt auf, dass über bestimmte Mesh cutoff Bereiche die Energie konstant ist. Die Mitte eines solchen konstanten Wertes wählt man als Mesh cutoff für weitere Rechnungen mit demselben Element.

Kgrid Cutoff

Der Simulationswert Kgrid cutoff ist entscheidend für die Anzahl und Wahl der K-Punkte (siehe Kapitel 4.1.3). Um einen geeigneten Kgrid cutoff zu finden, geht man genau so vor

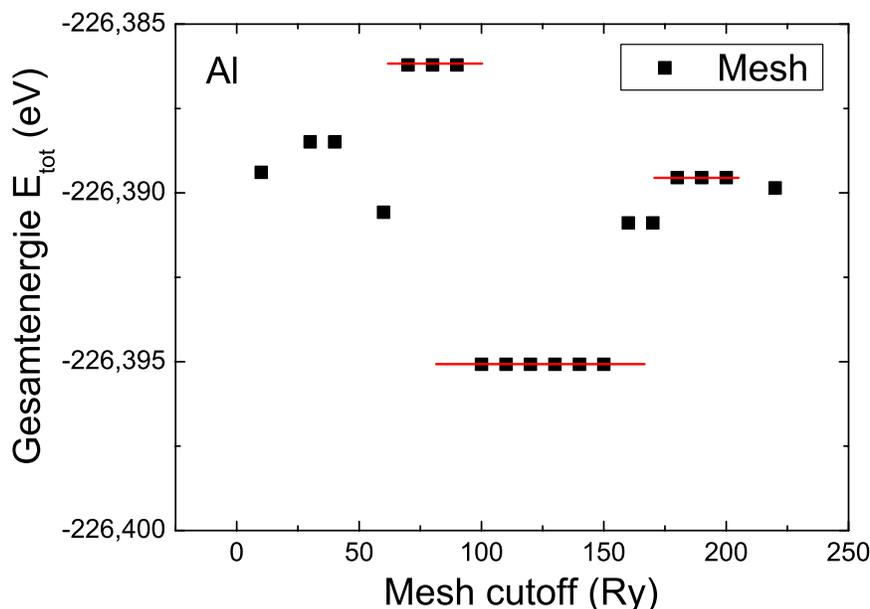


Abbildung 6.1: Gesamtenergie der Aluminium Zelle mit 4 Atomen in Abhängigkeit des Mesh cutoffs. Es ist kein eindeutiges Konvergenzverhalten erkennbar, jedoch Bereiche, in denen die Energie konstant bleibt (rot).

wie bei der Berechnung des Mesh cutoffs. Alle Simulationsparameter werden festgehalten (Gitterkonstante a_0 , Mesh cutoff, keine Relaxation) und man berechnet die Gesamtenergie der Zelle in Abhängigkeit vom Kgrid cutoff. Die Gesamtenergie der Zelle konvergiert bei größeren Werten für den Kgrid cutoff (siehe Abbildung 6.2).

Für die Berechnungen der Materialeigenschaften wählt man einen Mesh cutoff, in dessen Umgebung die Gesamtenergie konstant ist. Der Kgrid cutoff wird so groß gewählt, dass die Energie genügend konvergiert ist.

6.2 Vergleich zu experimentellen Daten

6.2.1 Gitterkonstante

Es gibt 6 Gitterkonstanten, die einen Kristall mit seiner Einheitszelle (siehe Kapitel 4.3) beschreiben. Hierzu gehören die Kantenlängen a_0, b_0, c_0 der Einheitszelle und die Winkel α, β, γ zwischen den Vektoren, die diese Zelle aufspannen. Bei den kubischen Kristallsystemen, Kubisch-Primitives Gitter **cpp** (engl. **cubic-primitive packing**), Kubisch-Raumzentriertes Gitter **bcc** (engl. **body-centred cubic**), Kubisch-Flächenzentriertes Gitter **fcc** (engl. **face-centred cubic**) reicht, aufgrund der Symmetrie, die Angabe der Kantenlänge a_0 , da alle Seiten der Einheitszelle gleich lang sind und die Winkel 90° betragen.

Um die Gitterkonstante a_0 eines Elementes mit Hilfe von SIESTA zu ermitteln, erstellt

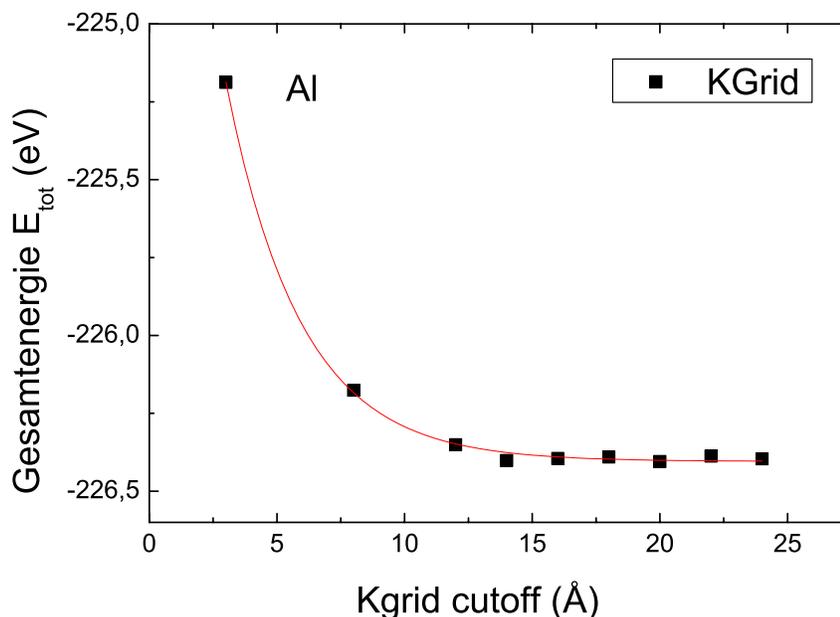


Abbildung 6.2: Gesamtenergie der Aluminium Zelle mit 4 Atomen in Abhängigkeit des Kgrid cutoffs. Die Energie konvergiert bei größer werdenden Kgrid cutoff

man eine passende Superzelle mit möglichst wenig Atomen¹. Für verschiedene Gitterkonstanten a_i , um die erwartete experimentelle Gitterkonstante a_0 , berechnet man die Gesamtenergie des ungestörten Kristallgitters. Trägt man diese Energie gegen die gewählte Gitterkonstante auf, so erhält man eine parabelförmige Kurve mit einem Energie-Minimum (siehe Kapitel A). Die Gitterkonstante am Ort des Minimums ist die gesuchte Gitterkonstante a_0^{calc} .

| Formel | Element | a_0^{calc} DZ (Å) | Abweichung von a_0 exp. | a_0^{exp} (Å) |
|--------|-----------|----------------------------|---------------------------|------------------------|
| Ag | Silber | 4,067 | -0,4% | 4,0826 [Erh91b] |
| Al | Aluminium | 4,096 | +1,1% | 4,0496 [Erh91b] |
| Cu | Kupfer | 3,561 | -1,5% | 3,6147 [Erh91b] |
| Li | Lithium | 3,520 | +0,3% | 3,5100 [Erh91b] |
| Mg | Magnesium | 3,379 | +5,3% | 3,2094 [Erh91b] |
| Nb | Niob | 3,330 | -1,0% | 3,2986 [Erh91b] |
| Si | Silicium | 5,489 | +1,1% | 5,4307 [Erh91b] |
| Zn | Zink | 3,356 | +25,9% | 2,6647 [Erh91b] |

Tabelle 6.1: Übersicht über die Ergebnisse der Berechnungen der Gitterkonstante a_0^{calc} für den Basissatz DZ im Vergleich zu dem experimentellen Literaturwert a_0^{exp} .

¹Aufgrund der Rechenzeit wählt man möglichst wenig Atome. Im ungestörten Gitter ist die Größe der Superzelle aufgrund der periodischen Fortsetzung unerheblich.

In der Tabelle 6.1 sind die berechneten Gitterkonstanten a_0^{calc} für den Basissatz DZ im Vergleich zu den experimentellen Werten eingetragen. Der Basissatz DZ wurde für die meisten Rechnungen an komplexeren Strukturen, wie Fehlstellen oder Phasen, verwendet, da er ein gutes Genauigkeits- zu Rechenzeitverhältnis bot. Die berechneten Werte für die Basissätze SZ, SZP, DZP finden sich im Anhang A. Für die Elemente mit kubischen Einheitszellen liegen die berechneten Werten dicht an den experimentellen. Sowohl Magnesium als auch Zink im Besonderen weichen hiervon deutlich ab. Beide besitzen eine hexagonale Kristallstruktur. Während sich für Magnesium mit dem Basissatz SZP eine Abweichung von 1,1%, mit DZP nur 0,5% im Vergleich zu dem experimentellen Wert ergibt, weicht Zink mit -3,8% (SZP) bzw. -5,3% (DZP) stark davon ab. Dies führt dazu, dass dieses Element in keinen komplexen Strukturen verwendet wurde.

6.2.2 Kompressionsmodul

Der Kompressions-Modul oder Bulk-Modul B_0 ist eine stoffeigene, physikalische Größe, die aus der Elastizitätslehre stammt. Er beschreibt, welche Druckänderung nötig ist, um eine bestimmte Volumenänderung hervorzurufen. Er ist für den Gleichgewichtszustand bei a_0 durch

$$B_0 := -\frac{V dp}{dV} = -\frac{dp}{dV/V} \quad (6.1)$$

definiert. Hierbei ist V das Volumen des Körpers, dp die infinitesimale Druckänderung und dV die infinitesimale Volumenänderung. dV/V beschreibt die relative Volumenänderung. Die Ergebnisse, die aus Elektronenstrukturrechnungen mit DFT und Näherungen wie LDA oder GGA gewonnen werden, unterliegen Abweichungen von mehreren 10 % gegenüber den experimentellen Werten. Dies liegt unter anderem daran, dass B_0 experimentell häufig bei Raumtemperatur gemessen wird. In DFT-Rechnungen wird die Temperatur jedoch auf 0 K "gesetzt". Dadurch wird in den Berechnungen der Einfluss der Temperatur und der Phononen-Effekte vernachlässigt [Gau02].

| Formel | Element | B_0^{calc} DZ (GPa) | Abweichung von B_0 | B_0^{exp} (GPa) |
|--------|-----------|------------------------------|----------------------|--------------------------|
| Ag | Silber | 116 | +12% | 103,6 [Smi91] |
| Al | Aluminium | 56 | -26% | 75,2 [Smi91] |
| Cu | Kupfer | 164 | +19% | 137,8 [Smi91] |
| Li | Lithium | 9 | -18% | 11 [htt05] |
| Mg | Magnesium | 79 | +122%; +75% | 35,6 [Smi91]; 45 [htt05] |
| Nb | Niob | 185 | +9% | 170 [htt05] |
| Si | Silicium | 85 | -12% | 97 [Smi91] |
| Zn | Zink | - | - | 69,4 [Smi91] |

Tabelle 6.2: Übersicht über die Ergebnisse der Berechnungen der Gitterkonstante a_0^{calc} für den Basissatz DZ im Vergleich zu dem experimentellen Literaturwert a_0^{exp} .

Für die Abweichungen der berechneten Werte des Bulkmoduls B_0^{calc} gegenüber den experimentellen Daten B_0 ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei der Gitterkonstante a_0^{calc} . Für die kubischen Elemente liefert SIESTA für den Basissatz DZ Werte, die im Vergleich

mit anderen DFT Rechnungen nah an den experimentellen Daten liegen. Lediglich die Elemente mit hexagonaler Gitterstruktur, Magnesium und Zink, weichen stark von den experimentellen Daten ab. Für die anderen Basissätze SZ, SZP, und DZP ergeben die Berechnungen mit SIESTA für Magnesium mit 8%, 44% und 29% deutlich kleinere Abweichungen. Dies gilt nicht für die Zink-Ergebnisse, deren Abweichung beim Bulk-Modul so groß sind, dass sie hier nicht angegeben werden. Mit Abweichungen von 308% bei dem rechenintensivsten Basissatz DZP disqualifiziert sich Zink für weitere Rechnungen.

6.3 Aluminium

Aluminium hat sich in den letzten hundert Jahren zu einem wichtigen Werkstoff entwickelt. Es spielt eine im wahrsten Sinn des Wortes tragende Rolle, egal ob es um einfache Profile für den Trockenbau, leichte Leitern in Heim und Garten oder um hochtechnologische Produkte, wie sie die Flugzeug- oder Automobilindustrie herstellt, geht. Ermöglicht wurde dieser Siegeszug jedoch erst durch die Entdeckung der Aluminiumhärtung von Alfred Wilm [Wil11] im Jahr 1906. Reines Aluminium ist als Werkstoff aufgrund seiner geringen Festigkeit nicht geeignet für die Konstruktion tragender Teile. Die Zumischung anderer Elemente, wie z. B. Kupfer und Magnesium verändert die Materialeigenschaften nachhaltig. Der neue Werkstoff wurde Duraluminium² (lat. durus = hart) getauft und fand zuerst im Schiffs- und später im Flugzeugbau Verwendung. Bereits 1911 fand Duraluminium eine großtechnische Anwendung als Traggerüst für das britische Luftschiffs "Mayfly" (HMA No. 1). 1914 wurde dieser neue Werkstoff auch für den deutschen Zeppelin LZ 26 / Z XII eingesetzt. Die Junkers F13 wurde als erstes serienmäßiges Ganzmetallflugzeug 1919 aus Duraluminium gebaut.

Im Folgenden sollen, die mit Hilfe des ab-initio Codes SIESTA gewonnenen Ergebnisse, von Kristallgittern aus reinem Aluminium vorgestellt werden. Das wird im Kontext zu den bekannten experimentellen Daten geschehen. Es wird gezeigt, dass die numerischen Daten im Einklang mit den experimentellen Werten sind. Dies ist die Voraussetzung für die weiteren Schritte hin zur komplexeren Kristallstrukturen.

Die Betrachtung dieser komplexeren Strukturen kann hierbei in zwei Gruppen unterteilt werden. Die erste Gruppe von Kristallgittern dient der Untersuchung der Wechsel-Wirkung von Wasserstoff und Aluminium. Dies geschieht, weil Wasserstoff in Verbindung mit Aluminium meist ungewollte Effekte, wie eine Versprödung des Materials zur Folge hat. Der andere Interessensschwerpunkt bezieht sich auf die Untersuchung der Auswirkungen von Wasserstoff beim Nachweis von Fehlstellen mit Hilfe von Positronenlebensdauerspektroskopie.

Die zweite Gruppe wird durch Aluminium-Kupfer Gitterstrukturen gebildet. Hierbei werden die verschiedenen Phasen der Al-Cu Legierung genauer untersucht, sowohl in Hinblick auf die Gesamtenergie der einzelnen Phasen, als auch auf die Bildung der damit verbundenen Fehlstellen und der daraus resultierenden charakteristischen Positronenlebensdauer dieses Kristalldefektes.

6.3.1 Einfachleerstelle in Aluminium

Da Aluminium schon seit Beginn des letzten 20ten Jahrhunderts untersucht worden ist, sind die Materialeigenschaften von Werkstoffen auf Basis dieses Elementes sehr gut aus Experimenten bekannt. Reines Aluminium bildet ein fcc-Gitter. Die Einheitszelle hierzu

²Duraluminium besteht aus ca. 93 bis 95 Prozent reinem Aluminium mit Zusätzen 3,5-5,5 Prozent Kupfer. Weiterhin enthält es geringe Beigaben von Magnesium, Mangan und Silizium. Die Legierung findet auch heute noch nahezu unverändert in der Luftfahrt ihre Verwendung, da z.B. leichtere Magnesiumlegierungen immer noch Korrosionsprobleme zeigen. Magnesium ist zudem in der Verarbeitung aufgrund seiner Reaktivität nicht einfach zu handhaben. Gegenüber reinem Aluminium hat Duraluminium nur eine geringfügig größere Dichte (2,7 g/cm³ zu etwa 2,75g/cm³ bis 2,87 g/cm³). Die Zugfestigkeit entspricht mit 85 kg/mm² dem 11-fachen Wert von reinem Aluminium mit 8 kg/mm². Die technisch wichtige Streckgrenze beträgt über 25 kg/mm² gegenüber 3 kg/mm² von reinem Aluminium. Duraluminium büßt während der Alterung über Jahrzehnte nur geringfügig seine Festigkeit ein.

besteht aus 4 Al-Atomen.

Eine Einfachleerstelle erhält man durch Entfernen eines Atomes aus der Superzelle, die die ungestörte Bulk-Kristallstruktur nachbildet. Die Atome der so veränderten Superzelle lässt man relaxieren. Die **Leerstellenbildungsenergie** E_F^V (engl. **vacancy, formation**) für eine Einfachleerstelle berechnet sich nach

$$E_F^V = E_F^{N-1} - \frac{N-1}{N} E^N \quad (6.2)$$

mit der Anzahl N der Atome im der Superzelle des ungestörten Bulk-Kristallgitters, deren Gesamtenergie E^N und der Gesamtenergie E_F^{N-1} der Superzelle mit der Leerstelle. Für eine Kristallstruktur mit $N = 108$ Aluminium Atomen und den Simulationsparametern Kgrid cutoff = 16 Å und Mesh cutoff = 180 Ry ergibt sich nach der Gleichung (6.2) der Wert $E_F^V = 0,85$ eV. Dies liegt wenig über den experimentellen Werten von 0,77 eV [Vol89] und 0,67 eV [Erh91a].

Der Abstand der einzelnen Atome zum nächsten Nachbarn beträgt im ungestörten Gitter 286 pm. Entfernt man ein Atom und erzeugt so eine Leerstelle, so relaxieren die Atome leicht auf die Leerstellenmitte hin (Einwärtsrelaxation). Der Abstand der Leerstellenmitte zu den nächsten Nachbarn beträgt dann nur noch 278 pm. Dies entspricht einer, gegenüber den unrelaxierten Atompositionen, einwärts gerichteten Relaxation von -2,8%.

Positronenlebensdauer

Mit den Atompositionen des ungestörten Gitters und den relaxierten Atompositionen der Leerstelle ist es möglich, die Positronenlebensdauer τ zu bestimmen. Für den Bulk-Wert erhält man 167 ps, was in Übereinstimmung mit dem experimentellen Daten 163 ps [Sch87, AS89] ist. Die mittlere Positronenlebensdauer wird durch das Vorhandensein von Leerstellen deutlich erhöht. Die charakteristische Positronenlebensdauer τ_{defect} liegt bei 240 ps für ein unrelaxiertes Gitter und bei 231 ps, wenn die Atome auf den relaxierten Koordinaten sind. Dies erklärt sich dadurch, dass durch die Einwärtsrelaxation die Leerstelle etwas kleiner wird und somit die Elektronendichte etwas höher liegt.

| Method | Positronenlebensdauer τ_{bulk} (ps) |
|--------------------------|---|
| SIESTA / POSNEW | 167 |
| LMTO-ASA [Kor96] | 165 |
| FP-LMTO [Kor96] | 168 |
| AT-SUP [Kor96] | 170 |
| Experiment [Sch87, AS89] | 163 |

Tabelle 6.3: Positronenlebensdauer im Aluminium Gitter

6.4 Aluminium Zwischengitter

In einem bcc und fcc Gitter gibt es zwei pathologische Fälle von Atompositionen im Zwischengitter. Man unterscheidet die **Tetraederposition** T_d und die **Oktaederposition** O_h (siehe Abbildung 6.3). Die Tetraederposition ergibt sich aus den 4 nächsten Nachbaratomen des Zwischengitteratoms. Diese Atome bilden die Ecken eines Tetraeders mit dem Zwischengitteratom in der Mitte. Analog hierzu hat ein Atom, welches die Oktaederposition einnimmt, 6 nächste Nachbarn, die ihrerseits die Ecken eines Oktaeders bilden, in deren Mitte das zusätzliche Atom sitzt. Die Atome können jedoch auch andere Bindungen annehmen, die zwischen der Tetraeder- und der Oktaederposition liegen. Denkbar sind auch Hantelpositionen, bei denen der Schwerpunkt von zwei Atomen mit einer Atomposition des ungestörten Gitters zusammenfällt.

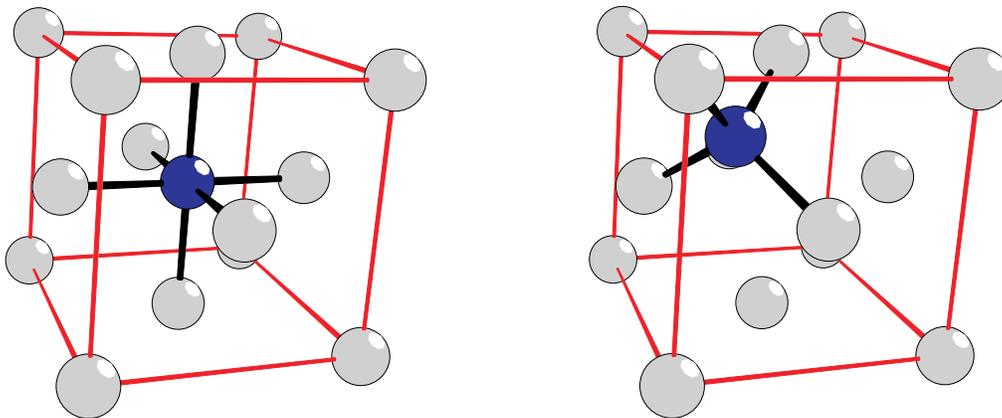


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Zwischengitterpositionen in einem fcc Gitter. Bei der Oktaederposition O_h (links) ist das Zwischengitteratom in der Mitte der Einheitszelle. Es besitzt 6 nächste Nachbarn. Die Tetraederposition T_d (rechts) liegt auf der halben Strecke zwischen der Mitte und einem Eckpunkt der Einheitszelle. Das Zwischengitter Atom besitzt 4 nächste Nachbarn.

Um die für das Aluminium-Zwischengitter Atom günstigste Lage zu finden, betrachtet man den Energieverlauf entlang des Pfades von der T_d Position hin zur O_h Position. Das Potential der Gitterstruktur hat ein lokales Minimum an der Stelle der T_d - und ein absolutes Minimum an der Stelle der O_h -Position (siehe Abbildung 6.4).

Bei der **Tetraederposition** sind die Bindungslängen zwischen dem interstitiellen Atom und seinen nächsten Nachbarn im unrelaxierten Zustand 175pm. Lässt man eine Relaxation zu, so vergrößert sich dieser Abstand bei den nächsten Nachbarn auf 235 pm d.h. um 34%. Die Winkel, die die Bindungen des Zwischengitteratoms mit den nächsten Nachbarn bilden, ist im unrelaxierten Fall 109° . Diese Winkel bleiben auch nach der Relaxation erhalten.

Bei der **Oktaederposition** beträgt die Bindungslänge zu den nächsten Nachbarn im unrelaxierten Fall 202 pm. Die Winkel zwischen zwei Nachbarn und dem Zwischengitteratom betragen 90° . Dieser Winkel bleibt bei den relaxierten Koordinaten erhalten. Die

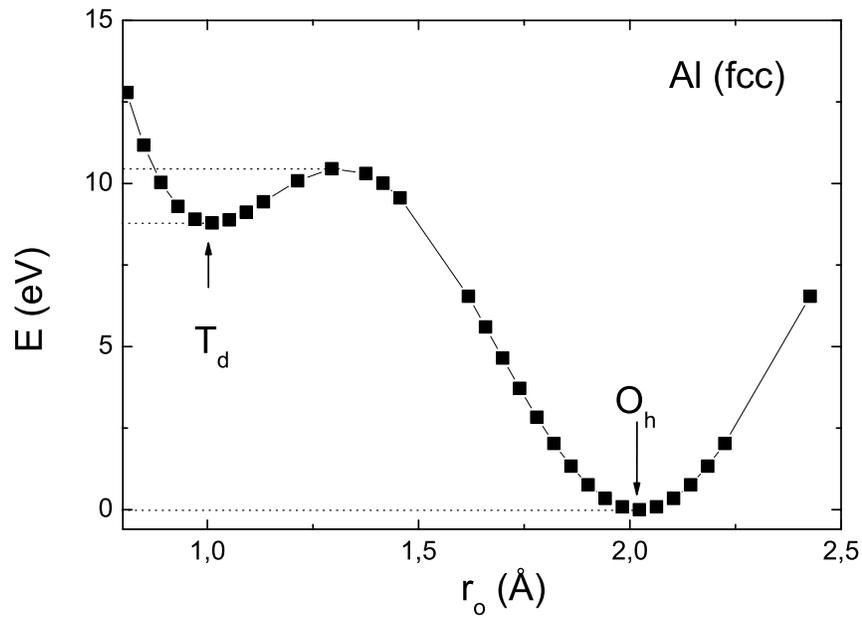


Abbildung 6.4: Potentialpfad eines Aluminium-Atoms im Aluminium Zwischengitter. Hierbei ist r der Abstand des Zwischengitteratoms zum Aluminiumatom in der linken oberen Ecke der fcc Einheitszelle aus Abbildung 6.3. Die T_d -Position ist für das zusätzliche Aluminium Atom metastabil, während die O_h -Position energetisch am günstigsten ist.

Bindungslänge erhöht sich auf 220 pm, d.h. um 9 % gegenüber den unrelaxierten Koordinaten.

Der **Positroneneinfang** wird durch Zwischengitteratome nicht messbar beeinflusst, da diese im Metall immer neutral sind. Somit ändern sich die Messgrößen wie die Positronenlebensdauer nicht.

6.5 Wasserstoff

Metalle, in denen sich Wasserstoff z.B. durch den Einfluss korrosiver Atmosphäre [Zam04] oder durch bewusste Implantation [Arn03] befindet, sind das Ziel aktueller Forschungen. Einerseits ist man bemüht einen technologischen Vorteil aus dem Zusammenspiel von Metallen und Wasserstoff zu ziehen, z.B. um Wasserstoff für die Verwendung in Brennstoffzellen zu speichern. Andererseits sind Effekte, wie die Versprödung des Materials, die den Werkstoff brüchiger, und somit weniger belastbar machen, ungewollt. Es besteht somit ein gewichtiges, technologisches Interesse an einem besseren Verständnis des Verhaltens von Wasserstoff in Metallen. Im Folgenden werden zwei unterschiedliche Wasserstoff-Systeme untersucht, zu denen experimentelle Vergleichsdaten vorliegen. Mit Hilfe von SIESTA wurden zum Einen das Wasserstoff-Molekül berechnet und zum Anderen fester Wasserstoff zum Vergleich hinzugezogen.

6.5.1 Das Wasserstoffmolekül

Wasserstoff ist ein wohlbekanntes Element. Schon zu Beginn des letzten Jahrhunderts wurden genaue Untersuchungen der Spektrallinien von Wasserstoff durchgeführt. Die erste Liste von ultravioletten Spektrallinien (UV) an molekularem Wasserstoff wurde 1904 von Lyman, nach ihm Lyman-Serie benannt, veröffentlicht [Lym04, Lym06]. Die experimentell bestimmte Bindungslänge d_0 , zwischen den beiden Wasserstoffatomen des H_2 -Moleküls beträgt $0,7414 \text{ \AA}$ [Her59].

Zur ab-initio Untersuchung eines Wasserstoffmoleküls mit Hilfe von SIESTA wurde ein System berechnet, in welchem zwei Wasserstoffatome in eine kubische Einheitszelle gesetzt wurden, deren Kantenlänge ein Vielfaches der Bindungslänge beträgt. Man simuliert hierdurch einen leeren Raum, der nur mit Wasserstoff gefüllt ist. Der kleinere Würfel hat eine Kantenlänge von 4 \AA , die Seiten des größeren sind 5 \AA lang. Der Einfluss auf das durch die periodische Fortsetzung erzeugte Nachbarmolekül ist somit klein. Beide würfelförmigen Volumina sind so groß gewählt worden, dass ein Einfluss des Wasserstoffmoleküls auf die, durch die periodische Fortsetzung, entstandenen Nachbarmoleküle vernachlässigbar klein ist. Als Kgrid cutoff wurden 16 \AA gewählt. Der Mesh cutoff lag für alle gerechneten Systemen bei 100 Ry .

| Kantenlänge (\AA) | Bindungslänge (\AA) | | | |
|------------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | SZ | DZ | SZP | DZP |
| 4 | 0,897 | 0,795 | 0,876 | 0,794 |
| Δd | +21,0 % | +7,3 % | +18,1 % | +7,1 % |
| 5 | 0,897 \AA | 0,794 \AA | 0,872 \AA | 0,792 \AA |
| Δd | +21,0 % | +7,1 % | +17,7 % | 6,8 % |

Tabelle 6.4: Abweichung der Bindungslängen des H_2 -Moleküls vom experimentellen Wert der Bindungslänge von d_0 $0,7414 \text{ \AA}$ [Her59] für verschiedene Systemgrößen und Simulationsparameter.

Die Abweichungen vom experimentellen Wert sind bei dem größeren Würfel ein wenig

kleiner, als die bei dem Würfel mit der Kantenlänge von 4 Å. In beiden Fällen überwiegt die Genauigkeit mit der Basiswahl DZ bzw. DZP über SZ und SZP. Ergebnisse mit einer Abweichung der errechneten Bindungslänge des H₂-Moleküls vom experimentellen Wert, die kleiner als 25 % beträgt, sind für ab-initio Rechnungen zufriedenstellend. Dies gilt insbesondere in Hinblick darauf, dass die Berechnungen mit Hilfe der LDA vorgenommen wurden (vgl. Kapitel 2.3).

| Kantenlänge (Å) | Energie / Atom | | | |
|-----------------|----------------|------------|------------|------------|
| | SZ | DZ | SZP | DZP |
| 4 | -14,872 eV | -15,265 eV | -14,942 eV | -15,280 eV |
| Abweichung | -2,7 % | -0,1 % | -2,6 % | 0,0 % |
| 5 | -14,867 eV | -15,257 eV | -14,934 eV | -15,268 eV |
| Abweichung | -2,6 % | -0,07 % | -2,2 % | 0,0 % |

Tabelle 6.5: Vergleich der Energie pro Atom des H₂-Moleküls bei verschiedenen Systemgrößen und Simulationsparametern.

Im Gegensatz zu den Bindungslängen fallen die Unterschiede der Gesamtenergien verschiedener Würfelgrößen und verschiedener Basissätze geringer aus. Auch hier sieht man, dass die Abweichung zwischen den Basissatzgruppen SZ, SZP und DZ bzw. DZP groß sind.

6.5.2 Fester Wasserstoff

Ein Pseudopotential soll, unabhängig davon in welcher Umgebung (Molekül, Oberfläche, Festkörper) es zum Einsatz kommt, zu verlässlichen Ergebnisse führen. Wird in DFT-Rechnungen die LDA verwendet, so erwartet man für einen Festkörper, aufgrund der Art der Näherung (siehe Kapitel 2.3) eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Daten, als für Moleküle, da für festen Wasserstoff experimentelle Daten zu den Gitterkonstanten vorliegen. Somit wurden diese berechnet.

Die ersten Untersuchungen an festem Wasserstoff wurden 1930 von Keestone et al. [Kee30] mit Hilfe von Röntgenuntersuchungen durchgeführt. Sie wiesen auf eine hexagonal dichtest gepackte (hcp) Gitterstruktur hin. Diese Experimente fanden bei Helium Temperaturen 4,22 K statt. Untersuchungen von Kranendonk und Gush 1962 zeigten ebenfalls diese hcp Struktur [vK62]. An den Stellen der normalen Atompositionen, bei der von ihnen gefundenen Gitterstruktur, sitzt jeweils ein H₂-Molekül. Die Orientierung der H₂-Moleküle untereinander kann als zufällig verteilt betrachtet werden. Diese Struktur wurde durch Untersuchungen des Infrarot-Spektrums an kristallinen Wasserstoff bei einer Temperatur von ca. 1,5°K durch Clouter und Gush bestätigt [Clo65]. Neue Untersuchungen infraroter Linien des Spektrums von festem Wasserstoff ergaben eine experimentelle Gitterkonstante von 3,783 Å [Mom01]. Das c/a Verhältnis liegt bei 0,723 [vK62]. Einen guten, auch chronologischen Überblick zu Untersuchungen an festem Wasserstoff bietet der Artikel aus dem Jahr 1980 von Silvera [Sil80].

Auf der Grundlage dieser experimentellen Daten wurde ein System mit insgesamt 4 H Atomen, welche jeweils paarweise als Molekül mit dem Molekülabstand d_0 in die hcp Gitterstruktur eingebracht wurden, aufgebaut. Als Wert für den Kgrid cutoff wurden 16 Å

gewählt. Der Mesh cutoff für die Berechnungen lag bei 150 Ry. Als Basissätze für die Berechnungen der Gitterkonstante a_0 wurden SZ, DZ, SZP und DZP gewählt.

| Basis | SZ | DZ | SZP | DZP |
|---------------------------|---------|--------|--------|--------|
| Gitterkonstante a_0 (Å) | 3,519 | 3,966 | 3,477 | 3,830 |
| Δa | -7,0 % | +4,8 % | -8,1 % | +1,2 % |
| Abstand H-H (Å) | 1,219 | 1,107 | 1,178 | 1,103 |
| Δd | +10,5 % | +0,4 % | -6,8 % | 0,0 % |

Tabelle 6.6: Gitterkonstanten des festen Wasserstoffs in Abhängigkeit des Basissatzes. Der experimentelle Wert der Gitterkonstante ist $a_0=3,783$ Å. Für die Angabe von Δd wurde d des Basissatzes DZP als d_0 verwendet.

Die errechnete Gitterkonstante zeigt ein ähnliches Verhalten in Abhängigkeit der gewählten Basis, wie das die Atomabstände des H_2 -Moleküls auch an den Tag legen. Auch hier findet sich in der Gruppe mit den Basissätzen SZ bzw. SZP eine größere Abweichung zu den experimentellen Werten als in der Gruppe mit DZ und DZP Basissätzen. (vgl. Tabelle 6.6). Die Übereinstimmung der berechneten Werte von knapp 5% für das System mit dem DZ Basissatz und die Abweichung von 1,2% für das System mit dem Basissatz DZP im Vergleich mit den experimentellen Werten sind gut.

Beobachtet werden kann, dass die Bindungslängen der einzelnen H_2 -Moleküle im festen Wasserstoff mit 1,103 Å ca. 1/3 größer sind, als die des normalen H_2 Moleküls mit 0,74 Å. Dieses Verhalten kann auf die Wechselwirkung der Nachbaratome zurückgeführt werden, da diese attraktiv auf die einzelnen H-Atome wirken. Einer Verwendung von Wasserstoff in den komplexen Kristallstrukturen steht, aufgrund der für ab-initio Rechnungen guten Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, nichts im Wege.

6.6 Wasserstoff an Aluminium-Oberflächen

Wird ein Aluminium Atom aus dem Gitter entfernt, entsteht an dieser Stelle in grober Näherung ein kugelförmiges Volumen. Ein einzelnes Wasserstoffatom in einer solchen Fehlstelle "sieht" somit die Oberfläche der Innenseite einer Kugel. Es sollte ähnliche Bindungen in einer solchen Fehlstelle mit den Aluminium "Oberflächen Atomen" eingehen, wie an einer richtigen flachen Aluminium-Oberfläche. Zur Untersuchung von Wasserstoff in Fehlstellen wurde daher getestet, in wie weit die Bindungslängen von Wasserstoff an Aluminium-Oberflächen, die bekannt sind, mit Hilfe von SIESTA rekonstruiert werden können.

Wasserstoff wird an der Aluminium Oberfläche gebunden. Bei dieser Adsorption eines Wasserstoff-Atoms wurde die Bindungslänge zwischen dem Wasserstoffatom und den beiden Aluminium Atomen von Lu et. al [Lu02] auf je 180 pm bestimmt. Diese Bindungslänge diente als Richtwert für die Bindungslänge eines Wasserstoffatoms mit den Aluminiumatomen in einer Aluminiumleerstelle für die Untersuchung von Positronenlebensdauern [Röb02].

Um Untersuchungen an einer Materialoberfläche zu simulieren, wird eine Gitterstruktur basierend auf den Supercellen aufgebaut. Hierbei wird der mittlere Teil der Atome des Gitters ausgespart, so dass zwei getrennte Aluminium Blöcke entstehen, dies wird auch als **slab-Geometrie** bezeichnet. Das hier verwendete Testsystem besteht aus $2 \times 2 \times 6$ Einheitszellen mit je 4 Atomen. Der ausgeschnittene Bereich ist würfelförmig und hat eine Kantenlänge von $2 \times 2 \times 2$ Einheitszellen (siehe Abbildung 6.5). Als Startkonfiguration für die Berechnung der relaxierten Atomposition wird das Wasserstoff-Atom im Abstand von 75 pm zur Oberfläche asymmetrisch zu den Atomen des Aluminiumgitters plaziert.



Abbildung 6.5: Wasserstoff (rot) Adsorption an einer Aluminium-Oberfläche. Das System hat eine Kantenlänge von $2 \times 2 \times 6$ Einheitszellen. Die Vergrößerung des Bereiches mit dem Wasserstoff-Atom zeigt die Abbildung (6.6)

Als Simulationsparameter wurde ein Mesh cutoff von 50 Ry. gewählt. Die verwendete Basis ist DZ. Dies führt nach der Relaxation aller Atome zu einer Bindung des Wasserstoff-Atoms an die Oberfläche. Hierbei ergibt sich ein Abstand von 174 bzw. 175 pm der Al-Atome zu dem H-Atom (siehe Abbildung 6.6). Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

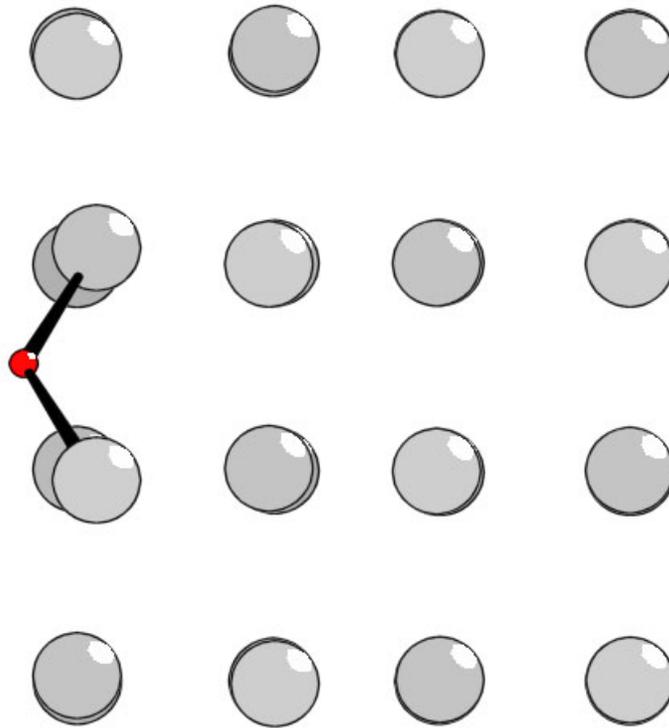


Abbildung 6.6: Bindung eines Wasserstoffatoms (rot) an die Aluminium Oberfläche (Ausschnitt aus Abbildung 6.5).

6.7 Wasserstoff in Aluminium

Im Folgenden wird untersucht, welches die bevorzugte Position des Wasserstoff-Atoms im Aluminium Zwischengitter ist, und welchen Einfluss der Wasserstoff auf die Positronenlebensdauer in Aluminium Leerstellen hat.

6.7.1 Wasserstoff im Aluminium Zwischengitter

Schon 1976 untersuchten Bugeat et al. [Bug76] mit Hilfe von Channeling Experimenten implantierten Wasserstoff in Aluminium. Sie kamen bei einer Temperatur von 33 K zu dem Ergebnis, dass der Wasserstoff im Aluminium Gitter eine tetraedrische Position T_d gegenüber einer oktaedrischen O_h bevorzugt. Unterschiedliche numerische Untersuchungen hingegen führten zu widersprüchlichen Ergebnissen. Einige dieser Untersuchungen ergaben eine Bevorzugung von T_d Positionen im Aluminium-Zwischengitter [Lar75], [Sol83], andere hingegen sagten O_h Zwischengitterpositionen [Man79], [Per81] voraus. Auch Simulationen, die einen substitutionellen Gitterplatzes als energetisch günstiger voraussagten, sind bekannt [Pop74], [Pop76]. Jüngere Arbeiten bezüglich der bevorzugten Zwischengitterposition sind ebenso kontrovers. So fanden Ruda et al. 1996 [Rud96] mit einer "embedded atom" Methode und Lu et al. 2002 [Lu02] unter Verwendung von first-principle DFT Untersuchungen eine bevorzugte O_h Aluminium-Zwischengitter Position.

Irodova et al. [Iro88] fand bei Untersuchungen von Wasserstoff in Verbindungen mit den Übergangsmetallen heraus, dass ein Zusammenhang zwischen der vom Wasserstoff bevorzugten Zwischengitterposition T_d und O_h besteht. Bei Metallen, die einen Radius unterhalb des kritischen Radius $r_c \sim 1,34 - 1,40 \text{ \AA}$ haben, wird die oktaedrische Zwischengitterposition bevorzugt. In Gittern von Elemente mit größeren Atomradien nimmt der Wasserstoff bevorzugt die tetraedrische Position ein. Im fcc Gitter besitzt das Al einen Abstand von $2,86 \text{ \AA}$ zu seinen nächsten Nachbarn. Dies ergibt einen Atomradius, der mit $1,43 \text{ \AA}$ leicht über dem kritischen Radius r_c liegt, den Irodova als Grenze für die bevorzugte Zwischengitterposition vorhergesagt hat.

Die Untersuchungen mit SIESTA wurden anhand einer Superzelle mit 32 Aluminium Atomen durchgeführt. Hierbei wurden die Systemvariablen mit der DZ-Basis, einem Kgrid cutoff von 16 \AA und einem Mesh cutoff von 100 Ry festgelegt. Für verschiedene Positionen des Wasserstoff-Atoms auf der Strecke zwischen der T_d - und der O_h -Position wurden die Gesamtenergien der Superzelle berechnet.

Verbietet man die Relaxation der Al-Atome, so ergibt sich eine Bevorzugung der O_h Position von Wasserstoff im Aluminium Zwischengitter (siehe Abbildung 6.7). Dass die Relaxation einen großen Einfluss auf den Energieverlauf entlang der Strecke zwischen T_d und O_h hat, das zeigt eine Berechnung mit relaxierten Aluminium Atompositionen (siehe Abbildung 6.8). Hierbei ergibt sich zwischen der T_d und der O_h Position eine im Vergleich zur unrelaxierten Rechnung kleine Differenz zwischen der O_h Position und der T_d Position. Im Gegensatz zur unrelaxierten Rechnung ist die T_d Position um ca. 0,14 eV energetisch günstiger als die O_h Position.

Die hier gefundene energetisch günstigere T_d Position des Wasserstoffs im Aluminium

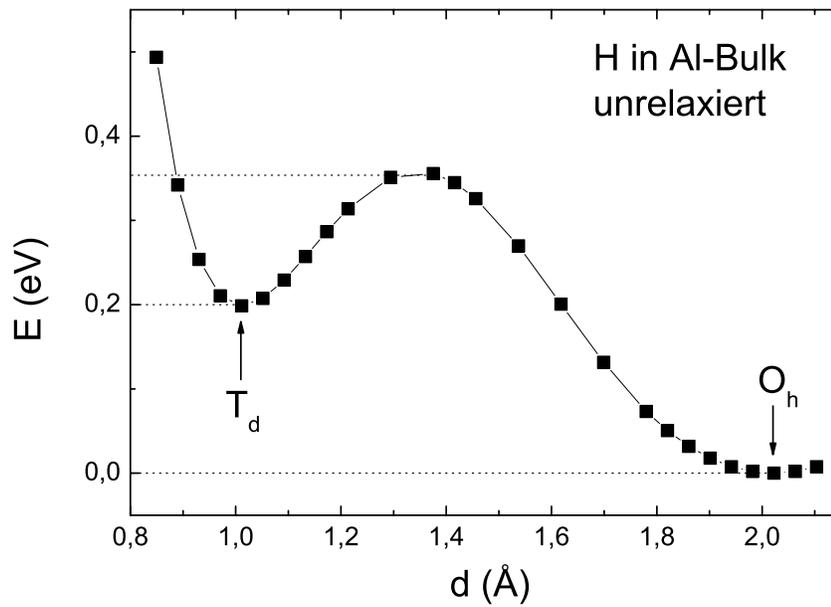


Abbildung 6.7: Relative Energie des H-Zwischgitteratoms zur energetisch günstigsten O_h -Position während einer Bewegung von der Tetraederposition T_d im Zwischengitter bei $(0, 25|0, 25|0, 25)$ bis zur Oktaederposition O_h bei $(0, 5|0, 5|0, 5)$. Die Al-Atome werden nicht relaxiert, die Position des Wasserstoffatoms wird festgehalten.

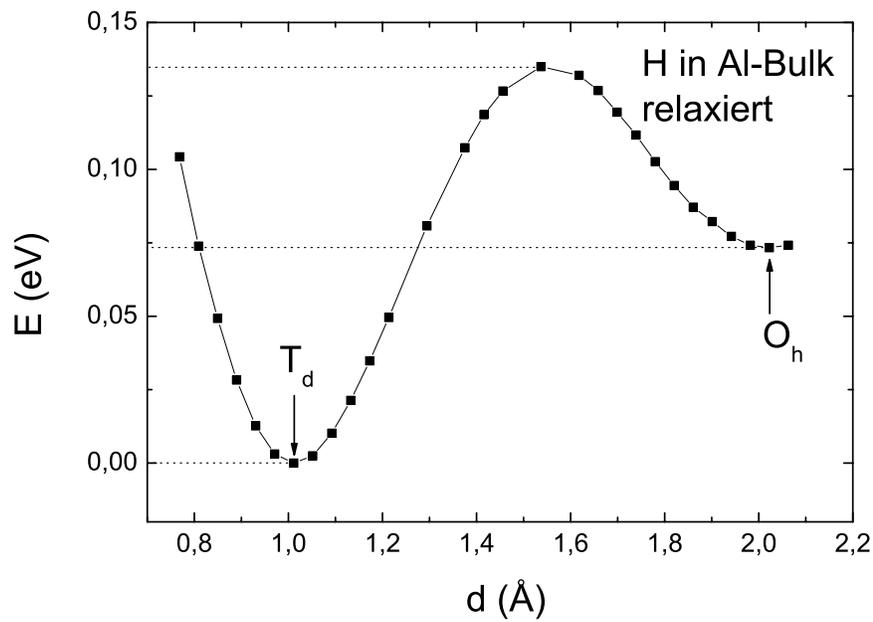


Abbildung 6.8: Relative Energie des H-Zwischgitteratoms zur energetisch günstigsten T_d -Position mit relaxierten Aluminium Atomen während einer Bewegung von der Tetraederposition T_d im Zwischengitter bei $(0, 25|0, 25|0, 25)$ bis zur Oktaederposition O_h bei $(0, 5|0, 5|0, 5)$. Die Position des Wasserstoffatoms wird festgehalten.

Zwischengitter stimmt mit den experimentellen Beobachtungen durch Bugeat [Bug76] überein. Weiterhin spiegeln die SIESTA Berechnungen die Vorhersage durch Irodova [Iro88] für Aluminium wieder. Da der Unterschied des kritischen Atomradius im Vergleich zu dem Radius des Aluminium Atoms gering ist, können kleine Unterschiede in gewählten Näherungen und die Wahl von relaxierten Atom-Koordinaten gegenüber unrelaxierten Atompositionen, wie im o.g. Fall, ausschlaggebend für ein anderslautendes Ergebnis sein. Dies erklärt auch die unterschiedlichen Voraussagen älterer numerischer Untersuchungen bezüglich der bevorzugten Wasserstoff Zwischengitterpositionen.

6.7.2 Positronenlebensdauer

Für Messungen von Aluminium, welches einer korrosiver Atmosphäre ausgesetzt ist [Zam04], ist es notwendig für die Interpretation der Messergebnisse zu wissen, wie groß der Einfluss von Wasserstoff in Leerstellen wie auch im Zwischengitter ist. Berechnungen der Positronenlebensdauer ergeben für die Zwischengitter H-Atome einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Positronenlebensdauer im Vergleich zum Bulk-System (siehe Tabelle 6.7).

| System | Positronenlebensdauer τ (ps) |
|------------------|-----------------------------------|
| Al-Bulk | 167,39 |
| Al-Bulk 1H O_h | 166,49 |
| Al-Bulk 1H T_d | 166,60 |

Tabelle 6.7: Positronenlebensdauern in Aluminium mit und ohne Wasserstoff im Aluminium Zwischengitter. Der Einfluss von Wasserstoff Zwischengitteratomen auf die Positronenlebensdauer ist mit weniger als 1 ps zu gering, um experimentell messbar zu sein.

6.7.3 Einfachleerstelle

Einfachleerstellen sind Gitterdefekte, bei denen ein Atom in der Gitterstruktur fehlt. Sie sind die einfachste Form von Fehlern in der Gitterstruktur und spielen eine wichtige Rolle bei vielen Materialeigenschaften. Sie können Einfluss auf das kinetische, elektrische, mechanische und optische Verhalten eines Festkörpers haben [Haa84]. Ein Beispiel hierfür ist der Massentransport in Gittern mit dichtest gepackten Strukturen. Hier spielen die Diffusionsvorgänge über Defekte eine maßgebliche Rolle [Haa84]. Die Defektkonzentration kann unter Verwendung experimenteller Methoden über weite Temperaturbereiche hin mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Bei hohen Temperaturen bis ca. 620 K eignet sich eine Bestimmung der Konzentration über die Differential Dilatometrie. [Klu92],[Heh94],[Cha99]. In niedrigeren Temperaturbereichen eignen sich Positronen-Annihilations-Techniken [Flu84]. Typische Wasserstoffkonzentrationen in Aluminium bei Raumtemperatur liegen bei ca. $10^{17} - 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

Bildungsenergie

Eine Leerstelle in einem Gitter bringt zwei Effekte mit sich. Der erste Effekt besteht in der Herabsetzung der Elektronendichte um die Stelle des fehlenden Atoms herum, der zweite Effekt ist die Relaxation des Gittes um das fehlende Atom. In Aluminium erfolgt die Relaxation der umgebenden Atome in Richtung des Zentrums der Leerstelle, also in die Leerstelle hinein. Der Effekt ist jedoch klein. Die Relaxation beträgt nur 2,7 % des ursprünglichen Atomabstandes für die nächsten Nachbarn der Leerstelle. Dieser Beitrag zur Bildungsenergie ist klein im Vergleich zur Elektronendichte, jedoch nicht vernachlässigbar [Mat02]. Die Leerstellenbildungsenergie ergibt sich nach der Gleichung (6.2). Es ist nicht notwendig, neben der Relaxation der einzelnen Atome, auch das Volumen der Zelle relaxieren zu lassen. Wichtig hingegen ist, dass die Größe der Superzelle entsprechend groß gewählt werden muss. Ein Methode zur Sicherstellung vertrauenswürdiger Werte bietet ein Konvergenztest für Systeme mit $N=32, 64, 128, 256, \dots$ Atomen. Es zeigt sich, dass eine Systemgröße von $N=80$ Atomen hinreichend genau mit einer Konvergenz von 0,01 eV ist [San02].

| System | Relaxiert | Bildungsenergie H_V^F (eV) |
|--------------------|-----------|------------------------------|
| 32 Al SIESTA | ja | 0,75 |
| 108 Al SIESTA | ja | 0,85 |
| Carling et. al LDA | ja | 0,70 |
| Carling et. al GGA | ja | 0,55 |
| Experiment | ja | $0,67 \pm 0,03$ |

Tabelle 6.8: Aluminium: Vergleich der Fehlstellenbildungsenergie für eine Einfachfehlstelle: Mit Hilfe von SIESTA bestimmter, durch Carling et. al simulierter und experimentell gewonnener Daten.

Untersuchungen der Leerstellenbildungsenergie von Einfachfehlstellen in Aluminium durch Carling et al. 2002 [Car00] mit Hilfe von DACAPO [ea] und VASP[Kre94] zeigen für die LDA Methode eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die GGA Methode ergibt, mit einer Abweichung von 21 %, einen zu kleinen Wert. Die mit SIESTA ermittelten Werte konvergieren zu 0,85 eV und sind somit mit 21 % zu groß, liegen jedoch noch in einem Bereich der für numerische Methoden akzeptabel ist.

Positronenlebensdauer

Die mit Hilfe des SIESTA-Codes gewonnen relaxierteren Koordinaten werden verwendet, um Positronenlebensdauern mit Hilfe des Programmes POSNEW zu berechnen. Ein weiteres Ergebnis der Berechnungen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Positrons (das Betragsquadrat der Positronenwellenfunktion siehe Abbildung 6.9).

Positronen, die in einem ungestörten Gitter diffundieren, werden aufgrund ihrer positiven Ladung von den ebenfalls positiven Atomkernen ins Zwischengitter verdrängt (vergleiche Abbildung 6.9). Hier annihilieren sie mit Elektronen des freien Elektronengases. Die Positronenlebensdauer liegt in einem ungestörten Aluminium-Gitter bei ca. 160 ps.

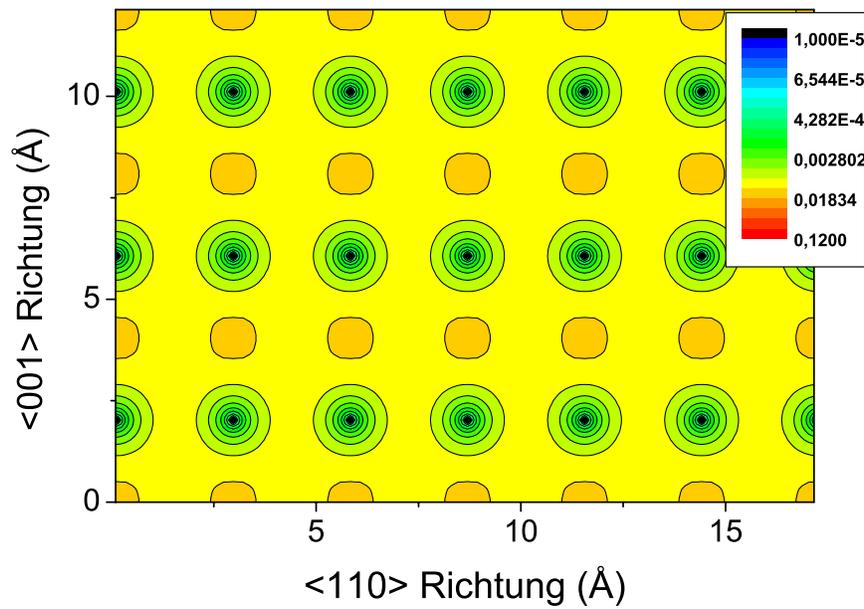


Abbildung 6.9: Positronenaufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi_+^2|$ im ungestörten Al-Gitter. Dargestellt ist ein Schnitt in der $\langle 110 \rangle$ Ebene. Die gesamte Superzelle besteht aus 108 Atomen. Die Positronen werden aufgrund der positiven Ladung der Atomkerne (blau) ins Zwischengitter verdrängt (gelb).

Fehlt in dem Kristall ein Gitteratom, so hat man eine Leerstelle. Es entsteht, aufgrund der fehlenden positiven Atomladung, ein für die Positronen attraktives Potential. Dies hat eine Erhöhung der charakteristischen Positronenlebensdauer τ_{defect} auf ca. 240 ps zur Folge. Durch die Beladung der Leerstelle mit einem Wasserstoff-Atom wird τ_{defect} um ca. 10 ps kleiner. Die errechnete Positronenlebensdauer liegt bei $\tau_{\text{defect}} = 229$ ps.

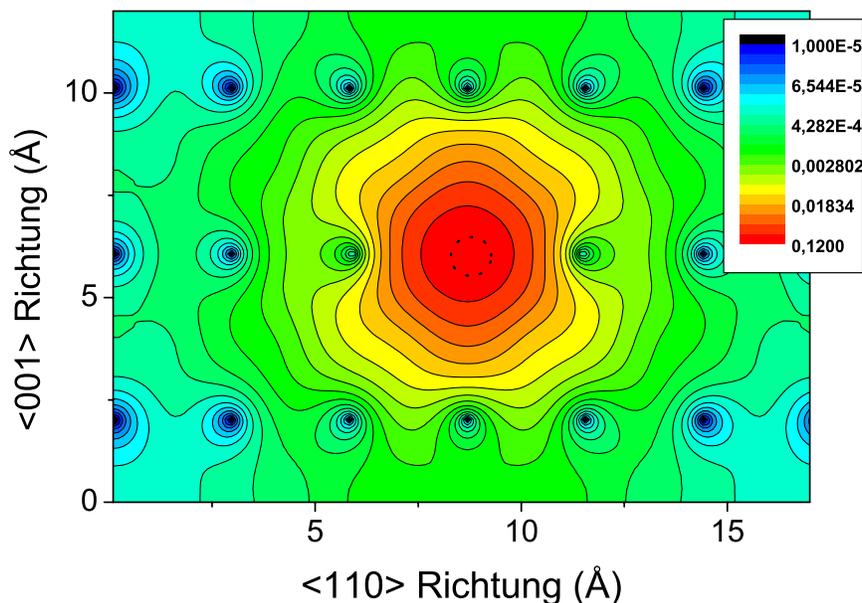


Abbildung 6.10: Positronenaufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi_+^2|$ im Al-Gitter mit einer Leerstelle. Dargestellt ist ein Schnitt in der $\langle 110 \rangle$ Ebene. Die gesamte Superzelle besteht aus 107 Atomen. Das entfernte Atom ist durch den gestrichelten Kreis angedeutet. Die Positronen haften an der Leerstelle (rot)

Position des H-Atoms in der Leerstelle

Ist das Wasserstoffatom in einer Einfachleerstelle eingefangen, so nimmt es nicht die zentrale Position ein. Vielmehr ist es um 157 pm von der Mitte der Leerstelle hin zum Rand verschoben (siehe Abbildung 6.13). Das Wasserstoff Atom besitzt vier Aluminium Atome als nächste Nachbarn mit dem identischen Abstand von 204 pm (siehe Abbildung 6.13). Die Adsorption eines Wasserstoff-Atoms an einer Aluminium Oberfläche wurde von Lu et al [Lu02] auf 180 pm bestimmt. Der in der Leerstelle größere Abstand zu den Aluminium Atomen lässt sich durch die Kräfte begründen, die von allen Seiten auf das Wasserstoff Atom wirken.

In den Abbildungen 6.14, 6.15, 6.16 ist die Energie abhängig von der Position eines einzelnen Wasserstoff Atoms in der Leerstelle dargestellt.

Abbildung 6.17 zeigt den Vergleich der Energien in Abhängigkeit von der Position des für Pfade entlang der $\langle 001 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und der $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Die günstigste Position liegt

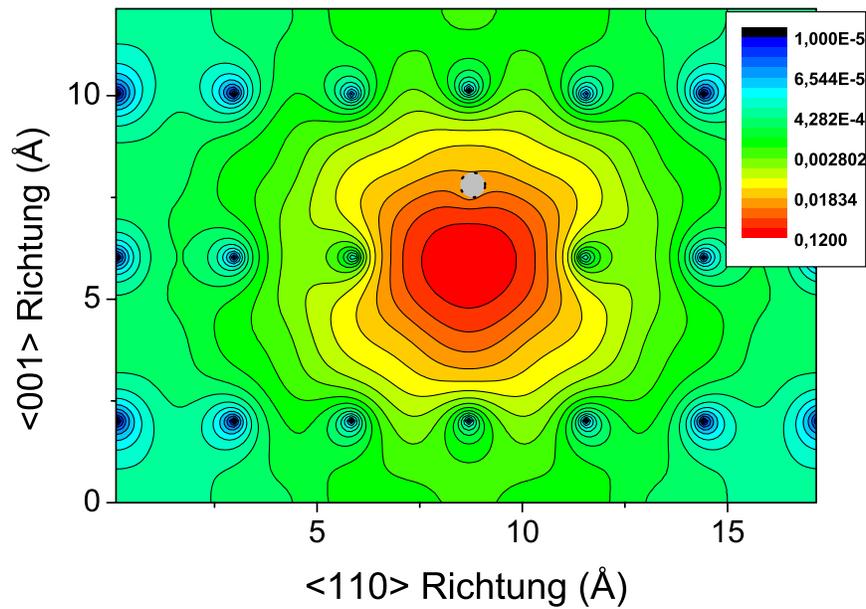


Abbildung 6.11: Positronenaufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi_+^2|$ im Aluminium Gitter das eine Leerstelle enthält, die mit einem Wasserstoff Atom besetzt ist. Dargestellt ist ein Schnitt in der $\langle 110 \rangle$ Ebene. Die gesamte Superzelle besteht aus 107 Atomen. Das Wasserstoff Atom (blau) in der Leerstelle wirkt abstoßend auf in der Leerstelle (rot) gefangenen Positronen.

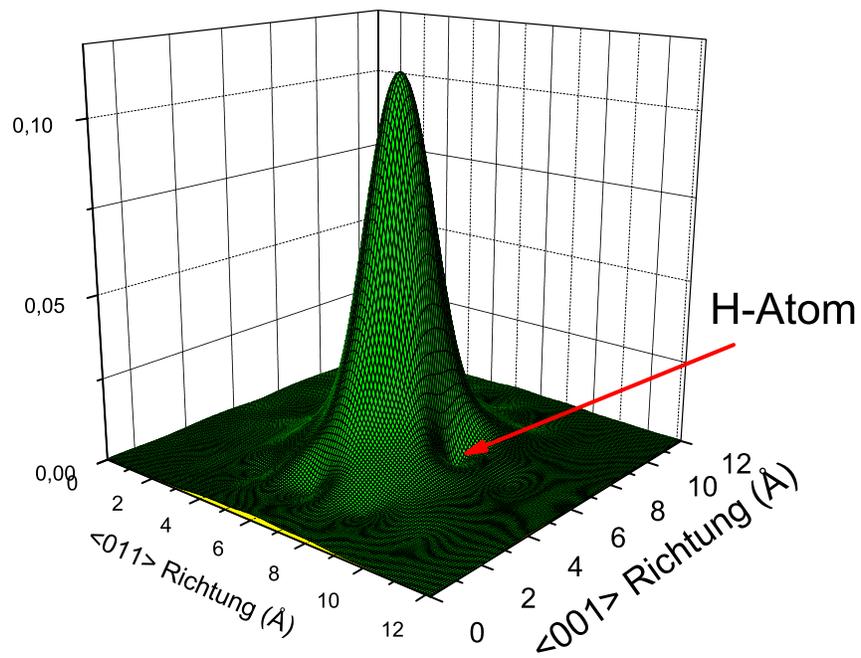


Abbildung 6.12: Positronenaufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi_+^2|$ im ungestörten Al-Gitter mit einer Leerstelle. Deutlich zu erkennen ist der Einfluss der Leerstelle auf die Wellenfunktion des Positrons. An dem Ort der Leerstelle ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Positrons drastisch erhöht. Das am Rand der Leerstelle sitzende Wasserstoff Atom bewirkt eine lokale Erniedrigung von $|\psi_+^2|$.

entlang der $\langle 001 \rangle$ -Richtung.

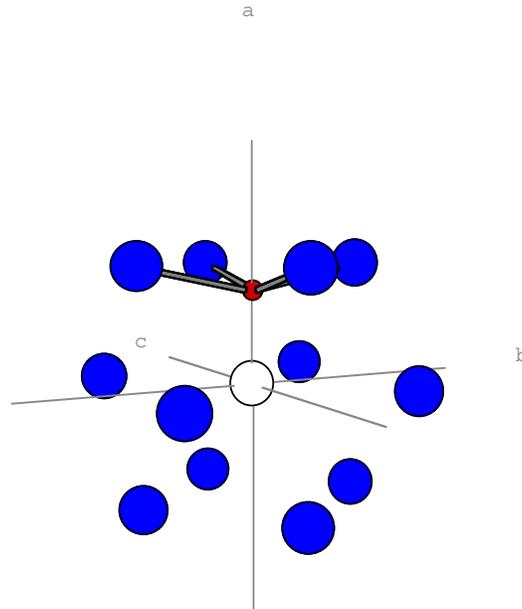


Abbildung 6.13: Das Wasserstoffatom ist nicht in der Mitte der Leerstelle substitutionell an der Aluminium Position lokalisiert. Es liegt am Rand der Leerstelle und bildet Bindungen zu 4 Aluminium Atomen.

Polarisation der Fehlstelle

Das Einbringen eines Wasserstoffatoms in eine zuvor neutrale Leerstelle ändert die Ladungsverteilung in der Umgebung der Leerstelle. Die Leerstelle wird polarisiert (siehe Abbildung 6.18). Entsprechend seines Platzes in der Leerstelle geht das H-Atom eine Vierfachbindung mit den nächsten Nachbarn ein. Hierbei erhält das H-Atom zusätzlich eine Ladung von etwa 0,1 e. Diese zusätzliche Ladung wird von den vier Nachbaratomen transferiert, welche hierdurch ca. 0,025 e der Eigenladung verlieren und damit positiver werden.

Untersuchungen von Puska et al. [Pus89] an Halbleitermaterialien haben gezeigt, dass das Einbringen einer Ladung in eine Leerstelle temperaturabhängig den Einfang von Positronen deutlich beeinträchtigt. Hierbei zeigte sich bei Raumtemperatur, durch das Hinzufügen einer negativen Elementarladung in eine Leerstelle, ein um den Faktor 5 höherer Trapping-Koeffizient. Bei geringerer Temperatur ist der Effekt noch größer.

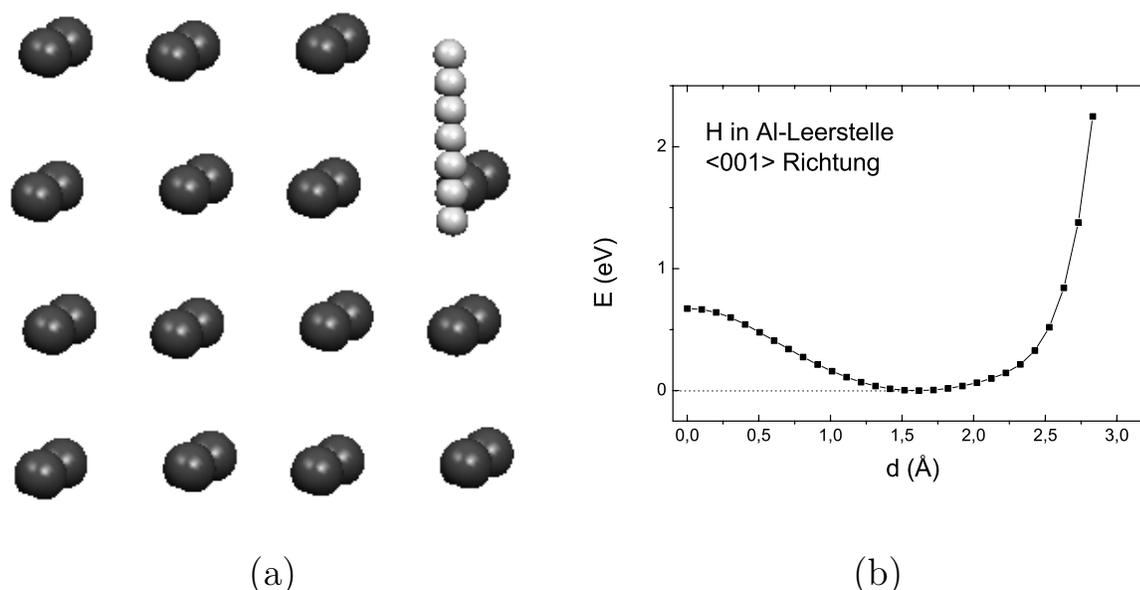


Abbildung 6.14: Darstellung der relativen Gesamtenergie einer Superzelle mit einem Wasserstoff-Atom in Abhängigkeit der Position in einer Aluminium Leerstelle in $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Der Weg in der Leerstelle ist in (a) dargestellt. Der 0-Punkt des Koordinatensystems entspricht der Position des fehlenden Aluminium-Atoms. Aufgrund der periodischen Fortsetzung der dargestellten Superzelle grenzt der linke Rand an die Leerstelle auf der rechten Seite.

Dieses Ergebnis kann nur bedingt auf Metalle übertragen werden. Das Vorhandensein der Bandlücke bei Halbleitern verändert die Dichten der Ausgangs- und Endzustände im Prozess der Elektronen-Loch Bildung.

In Halbleitern hingegen ist der Screening-Effekt, also das Verbergen der Atomladungen durch die Hüllenelektronen, kleiner als bei Metallen.

Zusammenfassend kann man daraus schließen, dass der hohe Faktor der spezifischen Einfangrate von ca. einer halben Größenordnung in Metallen kleiner ausfallen sollte. Eine polarisierte Fehlstelle im ansonsten neutralen Gitter wird wahrscheinlich einen, wenn auch im Vergleich zu den Untersuchungen am Halbleiter, kleinen Effekt auf den Positroneneinfang in die Leerstelle haben.

6.7.4 Fehlstellen mit mehreren H-Atomen

Bevölkern zwei H-Atome die Leerstelle, so ist eine Bildung eines H_2 -Moleküls in der Mitte der Leerstelle möglich. Der Energiegewinn von 0,19 eV ist sogar verhältnismäßig groß im Vergleich zur thermischen Energie der Protonen von $k_B T \sim 0,025$ eV und er ist groß im Vergleich zu dem System mit 2 Wasserstoffatomen am Rand der Leerstelle.

Positronenlebensdauer

Die Beladung einer Leerstelle mit mehr als einem Wasserstoff Atom hat eine weitere Herabsetzung der Positronenlebensdauer τ zur Folge (vergleiche Tabelle 6.9). Die Relaxation

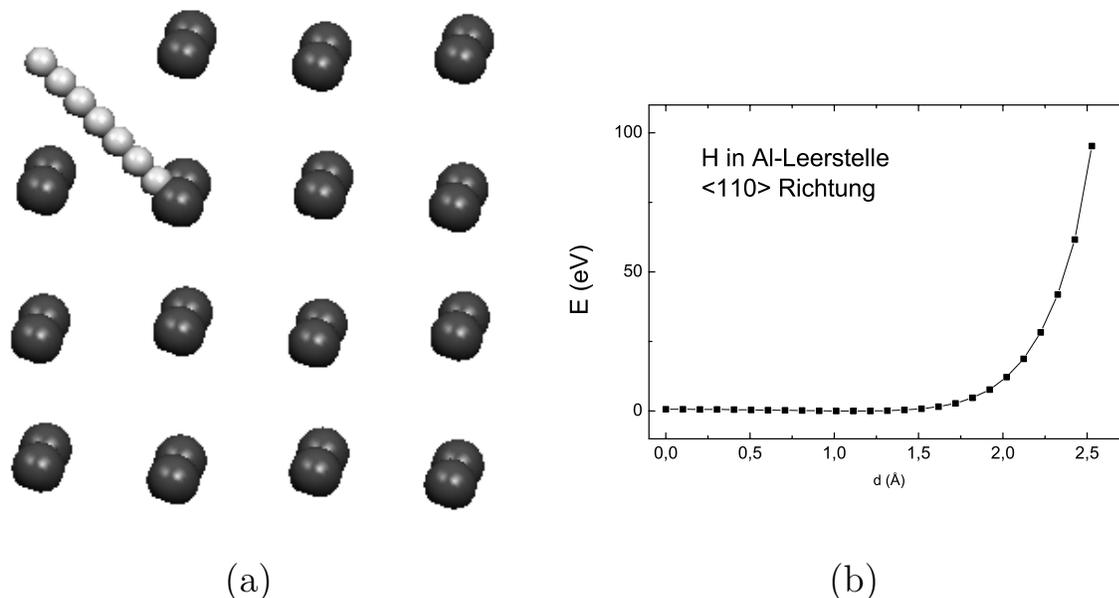


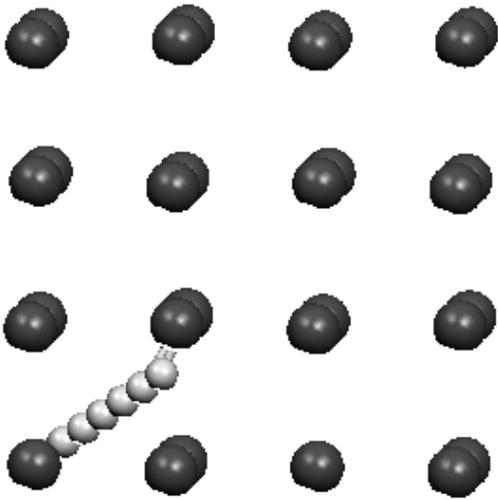
Abbildung 6.15: Darstellung der relativen Gesamtenergie einer Superzelle mit einem Wasserstoff-Atom in Abhängigkeit der Position in einer Aluminium Leerstelle in $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Der Weg in der Leerstelle ist in (a) dargestellt. Der 0-Punkt des Koordinatensystems entspricht der Position des fehlenden Aluminium-Atoms. Aufgrund der periodischen Fortsetzung der dargestellten Superzelle grenzt der linke Rand an die Leerstelle auf der rechten Seite.

| System | relax: τ_{defect} (ps) | unrelax: τ_{defect} (ps) |
|----------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| Leerstelle | 229 | 241 |
| 1 Vac 1 H Rand | 223 | 228 |
| 1 Vac 2 H Rand cis | 216 | 220 |
| 1 Vac 2 H Rand trans | 217 | 212 |
| 1 Vac 3 H Rand | 210 | 203 |
| 1 Vac 4 H Rand | 207 | 193 |

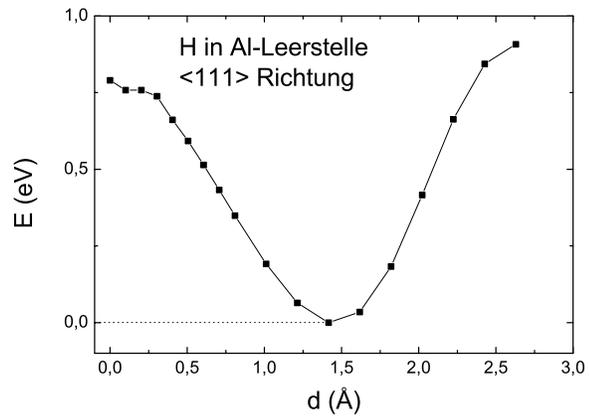
Tabelle 6.9: Positronenlebensdauer τ_{defect} in mit Wasserstoff dekorierten Leerstellen. Berechnungen in Systemen mit unrelaxierten Aluminium-Koordinaten führen zu höheren Werten für τ_{defect} im Vergleich zu relaxierten Systemen.

der Atome in der Superzelle bewirkt eine, im Vergleich zu der Struktur mit den unrelaxierten Atompositionen, erhöhte Positronenlebensdauer. Dies lässt sich durch die Einwärts-Relaxation der die Leerstelle umgebenden Aluminium Atome begründen (siehe Kapitel 6.3.1). Sind zwei Wasserstoff Atome in der Leerstelle vorhanden, so spielt deren relative Position (nebeneinander **cis** oder gegenüber **trans**) mit einem Unterschied von ca. 1 ps für Messungen keine Rolle

Anhand der ermittelten Werte der charakteristischen Positronenlebensdauer τ_{defect} für eine mit einem und mehreren Wasserstoff-Atomen besetzte Leerstelle kann man feststellen, dass τ_{defect} mit jedem H-Atom kleiner wird. Die charakteristische Positronenlebensdauer



(a)



(b)

Abbildung 6.16: Darstellung der relativen Gesamtenergie einer Superzelle mit einem Wasserstoff-Atom in Abhängigkeit der Position in einer Aluminium Leerstelle in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Der Weg in der Leerstelle ist in (a) dargestellt. Der 0-Punkt des Koordinatensystems entspricht der Position des fehlenden Aluminium-Atoms. Aufgrund der periodischen Fortsetzung der dargestellten Superzelle grenzt der linke Rand an die Leerstelle auf der rechten Seite.

τ_{defect} wird jedoch, bei bis zu vier Wasserstoff-Atomen, nicht so drastisch reduziert, dass sie der Lebensdauer des ungestörten Gitters τ_{bulk} entspricht. Daraus ergibt sich, dass experimentell auch Systeme, in denen mehr als ein Wasserstoff Atom in der Leerstelle eingefangen ist, nachweisbar sein werden.

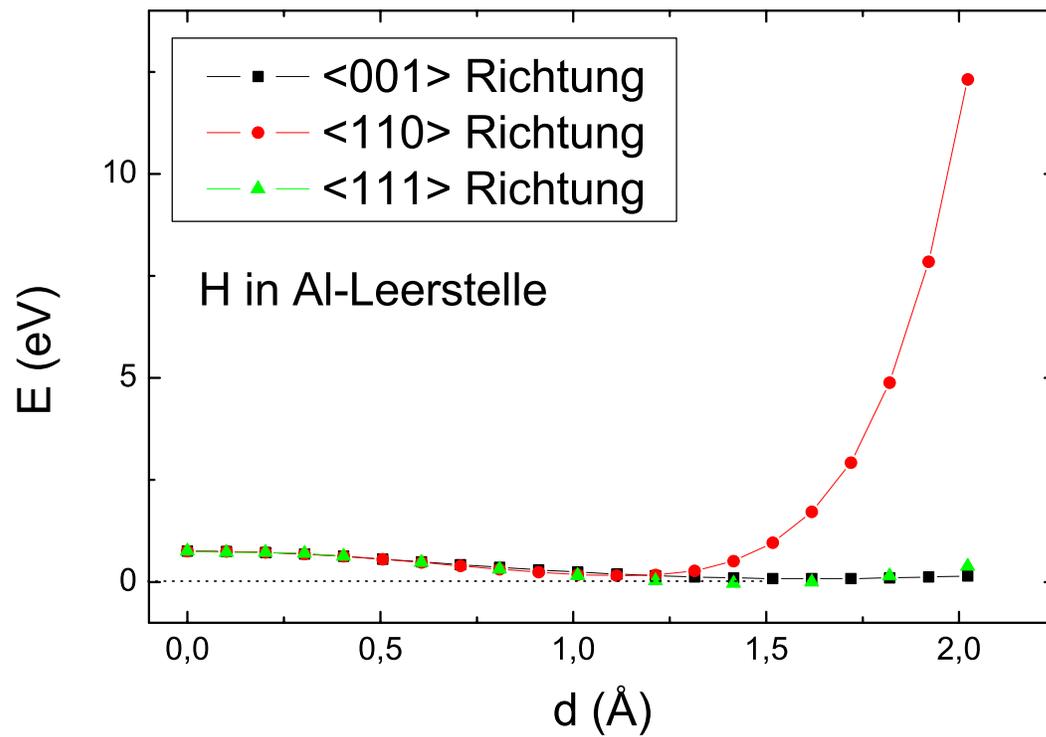


Abbildung 6.17: Gesamtenergie E_{tot} einer Aluminium Superzelle in Abhängigkeit der Position eines Wasserstoff Atoms in einer Leerstelle. Der 0-Punkt des Koordinatensystems entspricht der Position des fehlenden Aluminium-Atoms.

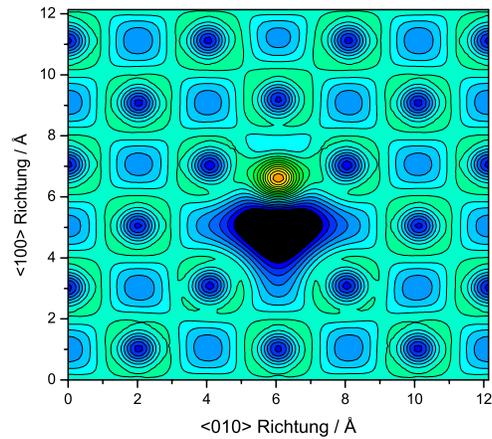


Abbildung 6.18: Elektronendichte einer mit Wasserstoff beladenen Leerstelle in einem Aluminium Kristall. Die höchste Dichte (rot) ist an der Stelle um das H-Atom zu finden. Die Ebene verläuft senkrecht zur Ebene, in der die vier nächsten Nachbaratome des Wasserstoff-Atoms liegen.

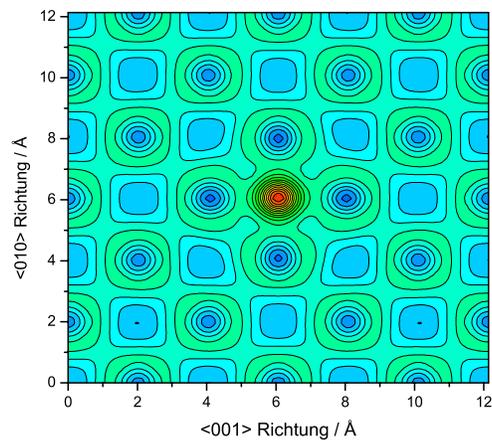


Abbildung 6.19: Elektronendichte einer mit Wasserstoff beladenen Leerstelle in einem Aluminium Kristall. Die Ebene verläuft parallel zur Ebene, in der die vier nächsten Nachbaratome des Wasserstoff-Atoms liegen.

6.8 Aluminium-Kupfer Legierung

Aluminium erhält durch das Zulegieren weiterer Elemente (z.B. Kupfer) erst seine als Werkstoff im Leichtbau erwünschten Eigenschaften (vgl. Kapitel 6.3). Kupfer spielt hierbei eine herausragende Rolle, da Al-Cu-Mg Legierungen schon seit ca. 100 Jahren Einzug in den Leichtbau gewonnen haben. Aluminium Legierungen mit Kupfer werden mit 2xxx³ bezeichnet, hierzu gehört auch die Al 2024 Legierung, die im Flugzeugbau eine wichtige Rolle noch immer spielt. Die folgenden Untersuchungen sollen dazu beitragen, das Verständnis vom Aufbau der Mikrostruktur zu verbessern.

6.8.1 Legierungsprozess und Alterung von Al-Cu

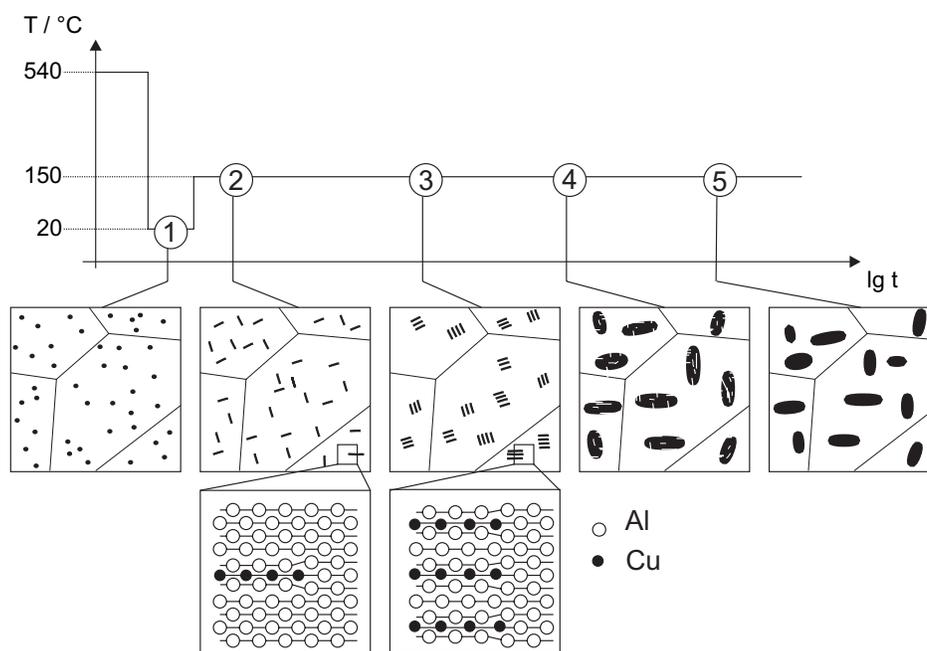


Abbildung 6.20: Alterungsprozess einer Al-Cu-Legierung: Lösungsglühen, Abschrecken (1) und anschließendes Auslagern (2-5) bei 150°C.

Der Alterungsprozess einer Al-Cu Legierung ist schematisch in Abbildung 6.20 dargestellt. Die beiden chemischen Elemente, welche die Komponenten der Legierung bilden, werden oberhalb der eutektischen Temperatur zusammen geschmolzen. Es entsteht ein Mischkristall. Dieser ist an den Legierungszusätzen (Cu) übersättigt. Hierauf erfolgt die Formgebung z.B. als Blech. Darauf folgt das **Lösungsglühen** bei Temperaturen über 540°C. Haben sich die beiden Komponenten bei diesem Vorgang vermischt, erfolgt eine schnelle Abkühlung, das **Abschrecken**.

Durch die tiefe Temperatur werden Diffusionsvorgänge verhindert und somit die Ausscheidung der Gleichgewichtsphase Al_2Cu , welche als Korngrenzensegregat dient, gestoppt.

³xxx steht für die, die Legierung bezeichnenden Ziffern z.B. Al 2024

Auslagerung: Die Temperatur wird erhöht, liegt jedoch deutlich unter der Temperatur der Homogenisierung. Diffusionsprozesse hin zu einem stabilen Gleichgewicht werden möglich, laufen jedoch langsam ab.

1. Es bilden sich kleine Keime. Je höher die Übersättigung des Mischkristalles ist, um so größer ist die Anzahl dieser Keime.
2. Es bilden sich die Guinier-Preston Zonen, kurz GP-I Zonen [Gui38], [Pre38]. Diese sind einatomare Kupfer-Lagen auf $\{100\}$ -Ebenen der Aluminium-Matrix. Sie können einen Durchmesser von ca. 100 Å erreichen. Diese Ausscheidungen sind kohärent in der Al-Matrix.
3. GP-II Zonen entstehen: Hierbei handelt es sich um mehrere, einatomare Kupfer-Lagen auf $\{100\}$ -Ebenen, zwischen denen sich drei Aluminium-Lagen befinden. Die Dicke der Ausscheidung kann ca. 100 Å erreichen. Ihr Durchmesser erreicht bis zu 1500 Å. Mit diesen kohärenten Ausscheidungen sind Verzerrungen der Gitterstruktur verbunden. Die GP-II Zonen werden auch als Θ'' -Phase bezeichnet.
4. Die Θ' -Phase bildet sich. Diese sind plättchenförmige, teilkohärente Ausscheidungen mit einer Dicke bis ca. 300 Å.
5. Die Θ -Phase ist schließlich stabil. Sie bildet inkohärente Al_2Cu Ausscheidungen in der Matrix. Die Al-Cu-Legierung nennt man dann überaltert, da die ursprüngliche Festigkeit deutlich nachgelassen hat.

Die Industrie wünscht sich von solchen Legierungen meist eine hohe Festigkeit. Die Hersteller von Halbzeugen⁴, z.B. von Aluminium Blechen für die Produktion von Karosserien, sollen hierbei ihre Produkte so fertigen, dass die gewünschten Eigenschaften des Halbzeuges nach dem letzten Produktionsschritt erreicht werden und auch über den Zeitraum des Einsatzes erhalten bleiben. Dies stellt hohe Anforderungen an das Konfektionieren des Halbstoffes und des Verständnisses der Legierung. Im Rahmen der Produktion werden Belche verformt. Sie sollten bei diesem Prozessschritt noch nicht ihre endgültige Festigkeit besitzen. Diese sollen sie erst bei der Lackierung des Endproduktes durch Erhitzung beim Einbrennvorgang erhalten. Die Prozesstemperaturen werden durch neue Lackierungsverfahren immer weiter gesenkt, was Kosten spart. Die niedrigen Temperaturen stellen jedoch eine Herausforderung bei der Herstellung der Halbzeuge dar. Bei falscher Wahl der Prozessschritte und Temperaturen kann dies zur Überalterung des Bleches führen, welches dadurch an Festigkeit verlieren kann (vgl. Abbildung 6.21).

6.8.2 Vergleich des Formfaktor von Al-Cu und Al-Ag

Der Formfaktor (siehe Kapitel 1.5.6) gibt an, welche Form eine Ausscheidung von Fremdatomen im Wirtsgitter annehmen wird. Hierzu sind drei verschiedene Modelle erstellt worden. Als Basis wurde eine kubische Superzelle mit einer Kantenlänge von 4 Einheitszellen mit insgesamt 256 Atomen untersucht. Diese Anordnung erfolgte in Form der Aluminiumgitterstruktur als fcc-Gitter. Das System wurde mit 242 Aluminium Atomen und jeweils 14 Fremdatomen versehen (Kupfer oder Silber).

Aus diesem Basis-System heraus wurden drei Untersysteme erstellt:

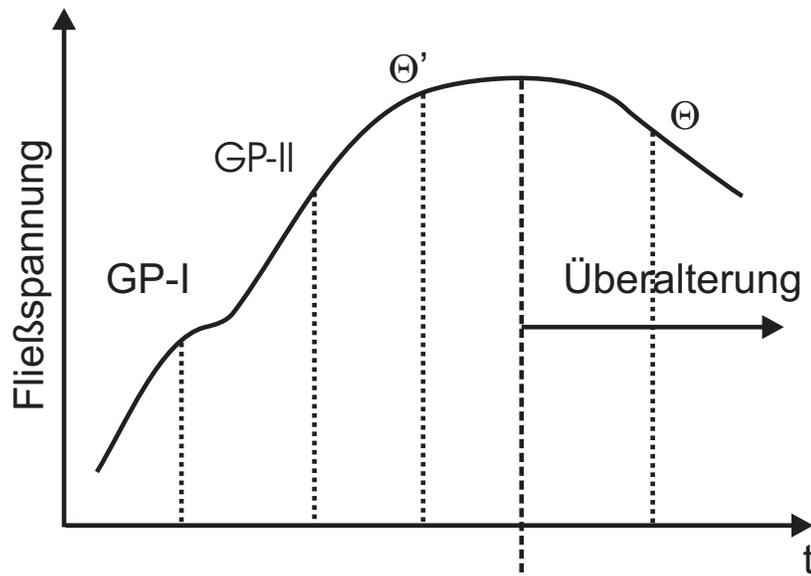


Abbildung 6.21: Einfluss des Alterungsprozesses auf die Fließspannung / Härte bei einer Al-Cu-Legierung

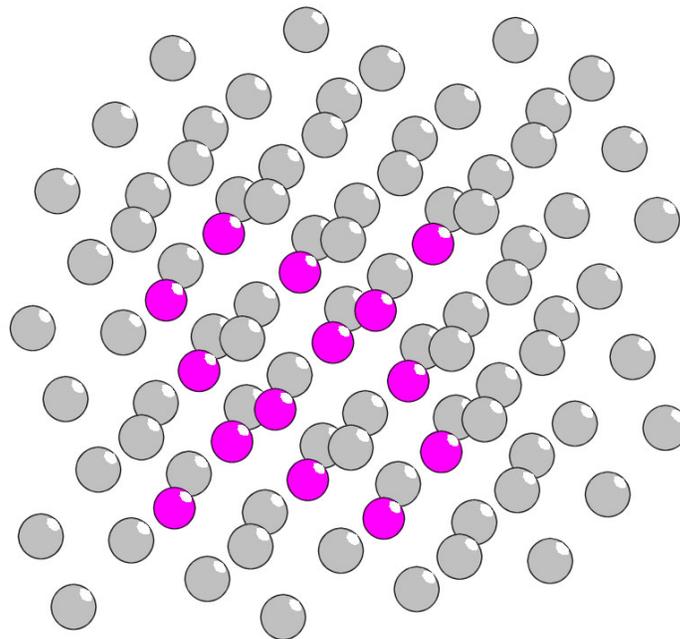


Abbildung 6.22: Kugel-System mit 14 Fremdatomen umgeben von 242 Aluminium Atomen

⁴Halbzeuge sind für die industrielle Produktion vorgefertigte Werkstoffe, die schon die, für die Herstellung eines Produktes, gewünschte Größe und Form aufweisen.

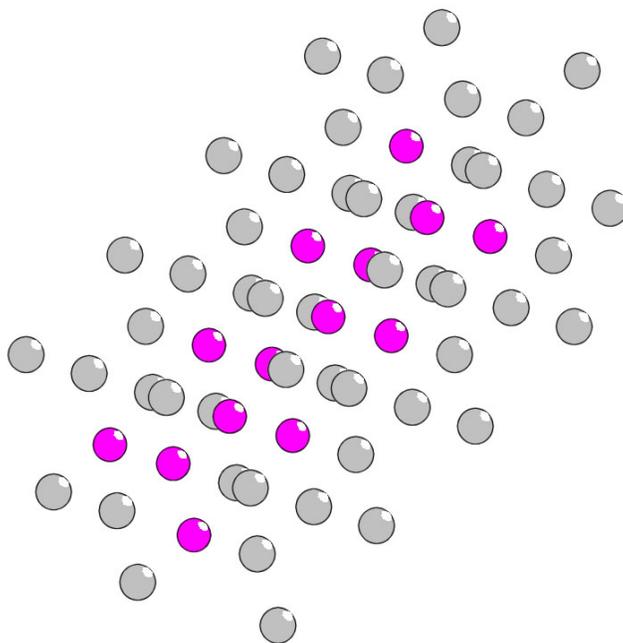


Abbildung 6.23: Nadel-System mit 14 Fremdatomen umgeben von 242 Aluminium Atomen

1. Das Volumen-System erhielt eine in alle drei Raumrichtungen ausgedehnte, näherungsweise kugelförmige Anordnung der Fremdatome (vgl. Abbildung 6.22).
2. Das Nadel-System enthielt eine stabförmige Anordnung der Fremdatome entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtung (vgl. Abbildung 6.23).
3. Das Scheiben-System enthielt eine flächige Ausdehnung der Fremdatome in zwei Raumrichtungen auf der $\{100\}$ -Ebene der Aluminium Matrix (vgl. Abbildung 6.24).

Aluminium mit Silber

Aluminium und Silber besitzen bei gleicher Gitterstruktur ähnliche Gitterkonstanten⁵ (vgl. Anhang A). Man erwartet somit, dass Silber kugelförmige Ausscheidungen bildet, da hier die Verzerrungsenergie klein gegenüber dem Energiegewinn durch die Verminderung der Oberflächenspannung sein wird. Der Test mit den drei Systemen (vgl. Abbildung 6.25) mit unterschiedlichen Volumenausdehnungen ergibt kleine Differenzen in den Gesamtenergien der Systeme von ca. 1,6 eV. Weiterhin ergibt die Rechnung, dass, wie erwartet, die Kugelform um ca. 1,2 eV energetisch günstiger ist, als die scheibenförmige Ausdehnung. Diese wiederum ist um ca. 0,4 eV günstiger, als das nadelförmige System.

Aluminium mit Kupfer

Im Gegensatz zu den Systemen mit Al und Ag besitzt Cu zwar dieselbe Gitterstruktur, hat jedoch mit 3,61 Å eine deutlich kleinere Gitterkonstante als Aluminium. Dies zeigt sich in den Berechnungen besonders an zwei Punkten:

⁵Al: 4,05 Å; Ag: 4,09 Å

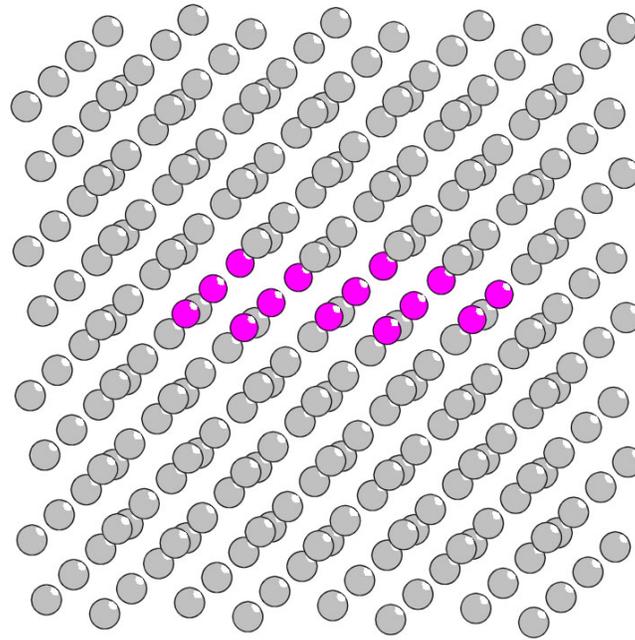


Abbildung 6.24: Scheiben-System mit 14 Fremdatomen umgeben von 242 Aluminium Atomen

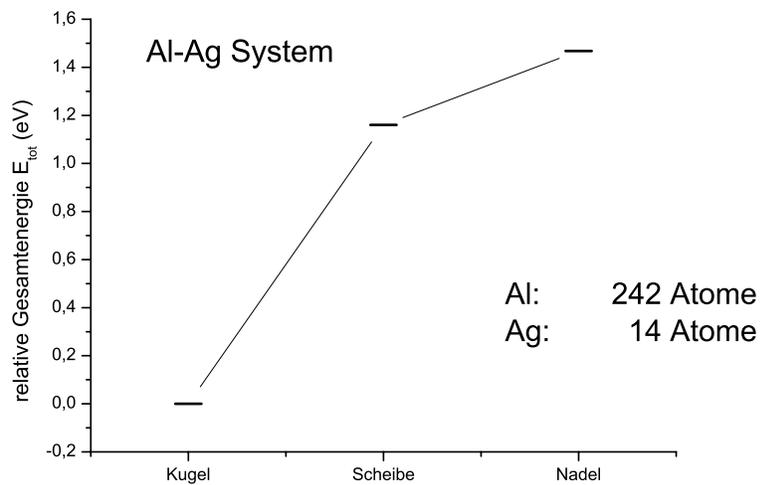


Abbildung 6.25: Al-System mit Ag-Fremdatomen: Vergleich der Differenzen der Gesamtenergie verschiedener Ausscheidungen.

1. Die bevorzugte Form der Ausscheidung ist scheibenförmig.
2. Die Energiedifferenz zwischen den drei Testsystemen ist, verglichen mit dem Al-Ag System, mit ca. 450 eV sehr hoch.

Das erste Ergebnis stimmt mit den experimentellen Beobachtungen überein. Im Vergleich zu Silber-Ausscheidungen [Kra85], die eine geringe Verzerrung des Aluminium Wirtsgitters zur Folge haben, würde für eine kugelförmige Kupfer-Ausscheidung eine große Verzerrungsenergie aufgebracht werden müssen. Dies steht einem verhältnismäßig kleinen Gewinn der minimalen Oberflächenenergie einer Kugel entgegen, wodurch das zweite Ergebnis erklärt wird.

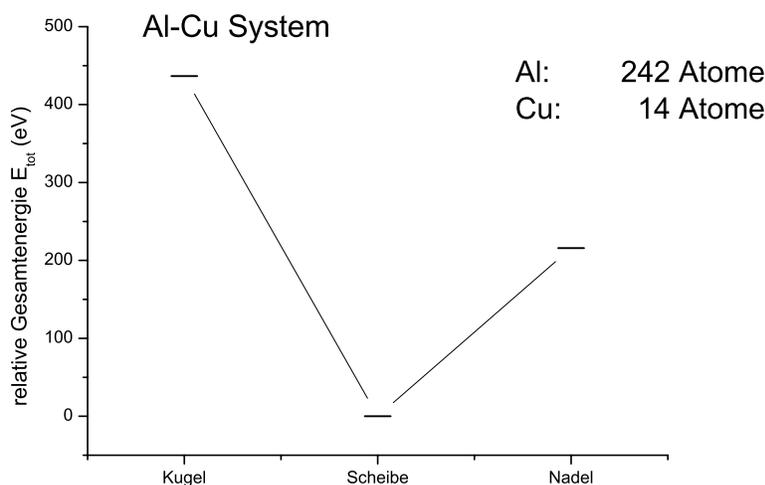


Abbildung 6.26: Al-System mit Cu-Fremdatomen: Vergleich der Differenzen der Gesamtenergie verschiedener Ausscheidungen.

Diese Ergebnisse entsprechen verschiedenen Untersuchungen zu Kupfer Ausscheidungen mit Hilfe von Transmissions Emissions Mikroskopie (TEM) und hochauflösenden (engl. high resolution) TEM-Methoden (HRTEM) [Kon01, Müc03].

6.8.3 Guinier-Preston I Zone

Die Guinier-Preston Zone I (GP-I) bilden sich auf den $\{100\}$ -Ebenen der Aluminium Matrix. Sie bestehen aus einer einzelnen Schicht von Kupferatomen (vgl. Abbildung 6.27). Sie sind kohärent in der Al-Matrix. Konno et al. [Kon01] konnten einen Aufbau von GP-I-Zonen, welche nur durch eine einzelne Aluminium-Ebene getrennt sind, beobachten und mit TEM [Nic58, Sat82, Sat88] und atom-probe FIM Untersuchungen [Hon86] bestätigen.

Die Mitte einer ausgedehnten GP-I Zone

Um zu untersuchen, wie sich das Wirtsgitter in der Mitte einer ausgedehnten GP-I Zone verhält, wurde ein Gitter bestehend aus $1 \times 1 \times z$ ($z = 4 \dots 8$) Einheitszellen erstellt (siehe Abbildung 6.28). Diese enthielt eine Lage Kupfer-Atome. Aufgrund der periodischen Randbedingungen ist es dem System nur möglich in z-Richtung zu relaxieren (vgl. Tabelle 6.10).

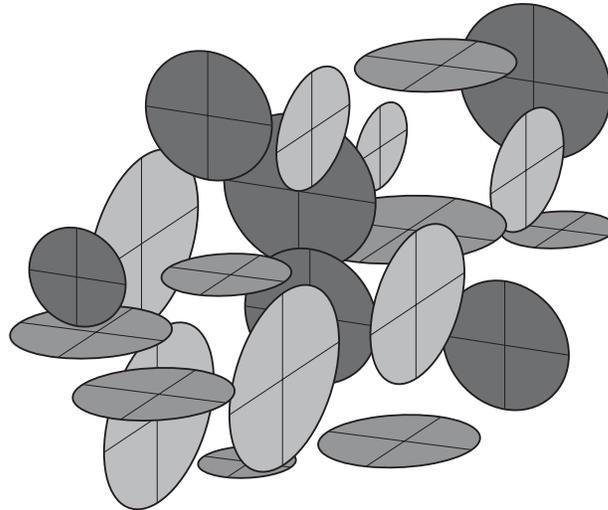


Abbildung 6.27: Schematische Darstellung von GP-I Zonen in Aluminium. Die GP-I Zonen sind plättchenförmig entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtung

| Abstand | 3uc (Å) | 4uc (Å) | 5uc (Å) | 6uc (Å) | 8uc (Å) |
|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Al-GP-I Zone | 1,160 | 1,063 | 1,152 | 1,570 | 1,534 |

Tabelle 6.10: Abstand der Al-Ebene zur Cu-Ebene in der Mitte einer ausgedehnten GP-I Zone

Der Abstand der GP-I Zone zur benachbarten Al-Ebene des 8 Einheitszellen hohen Systems ist mit $1,534 \text{ \AA}$ um 26 % deutlich kleiner, als der normale Gitterabstand der einzelnen Al-Al-Ebenen des ungestörten Gitter-Systems.

Dies lässt sich nicht alleine mit dem geringen Gitterabstand in einem reinen Kupfer-System von $1,801 \text{ \AA}$ erklären, da dieser signifikant größer ist, als der sich aus den SIESTA-Rechnungen ergebende Ebenen-Abstand. Man würde einen Abstand der Ebenen erwarten, der zwischen der des reinen Al-Gitters und der des reinen Cu-Gitters und somit im Bereich von $1,80$ bis $2,02 \text{ \AA}$ liegt.

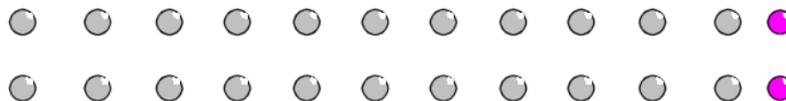


Abbildung 6.28: Modellsystem mit einer Länge von 6 Einheitszellen. Deutlich zu erkennen ist der zwischen den Kupfer-Atomen (rosa) und der benachbarten Al-Ebene verringerte Abstand. Das System wird aufgrund der periodischen Randbedingungen in alle drei Raumrichtungen fortgesetzt.

Relaxation von GP-I Zonen

Die Berechnungen von Systemen mit 1024 Atomen (hiervon 32 Kupferatomen) in einer $\{100\}$ -Ebene zeigten, dass entgegen der Erwartung das System nicht konvergiert. Die einzelnen Kupfer-Atome hatten die Tendenz ohne Energiebarriere auseinanderzudriften. Ein Schritt hin zu einem kleineren System auf Basis von 251 Al-Atomen und 5 Kupferatomen als "Mini GP-I-Zone" (M-GP) zeigt dieselbe Tendenz. Das System⁶ konvergiert nicht. Die Kupfer-Atome driften auseinander und die Al-Matrix wird deutlich gestört (vgl. Abbildung 6.29).

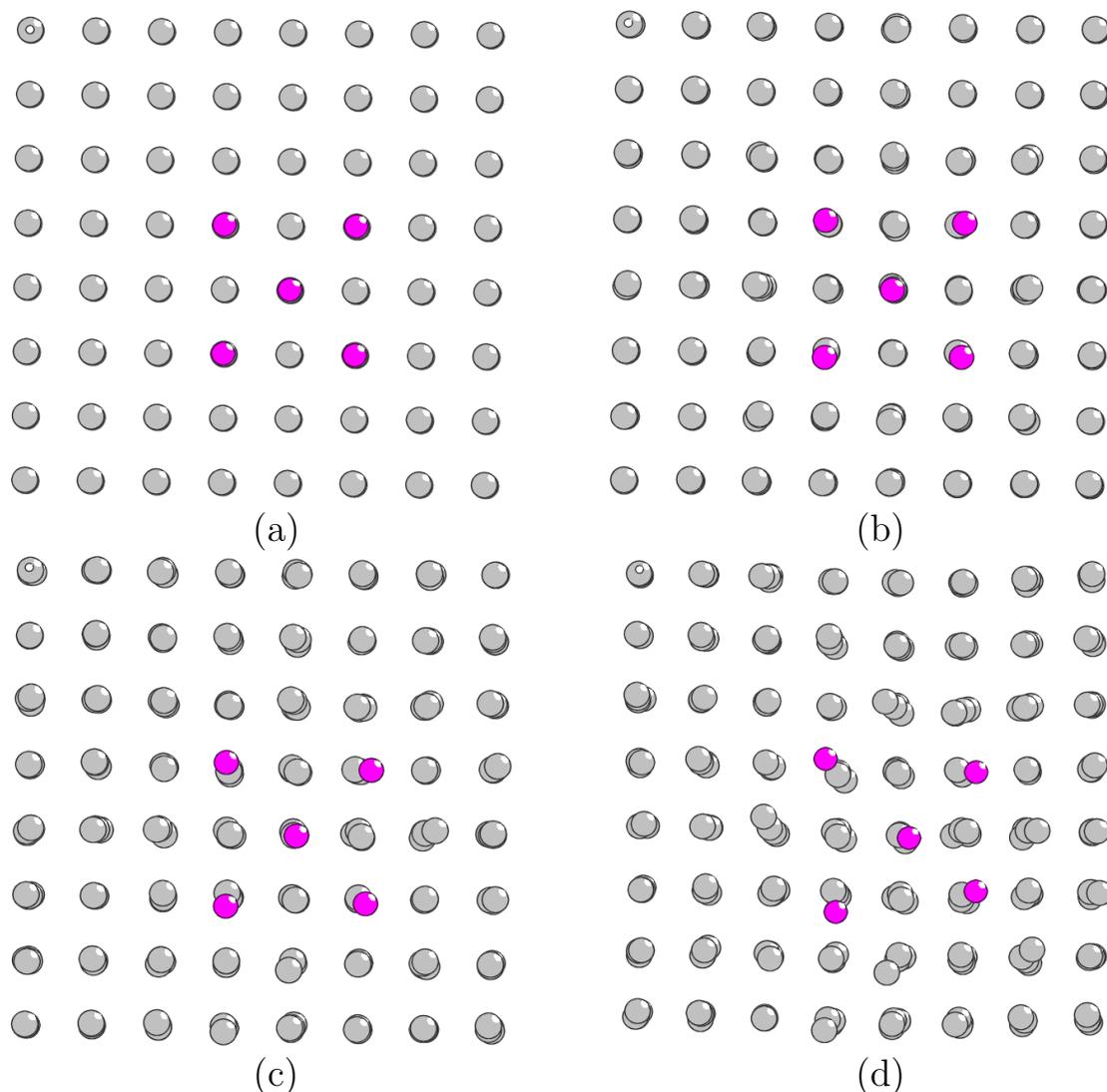


Abbildung 6.29: Simulation einer kleinen GP-I Zone mit 5 Cu-Atomen (pink) in der $\{100\}$ -Ebene einer Al-Matrix. (a) Nach einem Relaxationsschritt. (b) Nach 42 Relaxationsschritten. (c) Nach 68 Relaxationsschritten. (d) Nach 100 Relaxationsschritten.

Das o.g. System wird als Basis für zwei neue Systeme verwendet. Durch Entfernen je eines Kupferatoms von seinem Gitterplatz wird eine Leerstelle gebildet. Diese wurde im

⁶Simulationsparameter: Basis SZ, Mesh-Cutoff 100 Ry., Kgrid-cutoff default

Gegensatz zur GP-Zone ohne Leerstelle diesmal in der Mitte oder am Rand der M-GP lokalisiert.

Beide Systeme driften nicht auseinander. Ist das Cu-Atom aus der Mitte entfernt worden, so resultiert dies in einer Verzerrung der Cu-Positionen im Vergleich zu denen auf dem substitutionellen unrelaxierten Al-Gitterplätzen von 11,6 % (siehe Abbildung 6.31). Im Vergleich hierzu fällt die Verzerrung der Cu-Gitterplätze bei der am Rand lokalisierten Leerstelle mit 5,9 % kleiner aus (siehe Abbildung 6.30). Betrachtet man die Gesamtenergie der Systeme, so ist das System mit der in der Mitte der Cu-Atome liegenden Leerstelle um $\Delta E = 2,19$ eV günstiger, als das System mit der Leerstelle am Rand der M-GP. $E_{\text{tot,Mitte}} < E_{\text{tot,Rand}}$

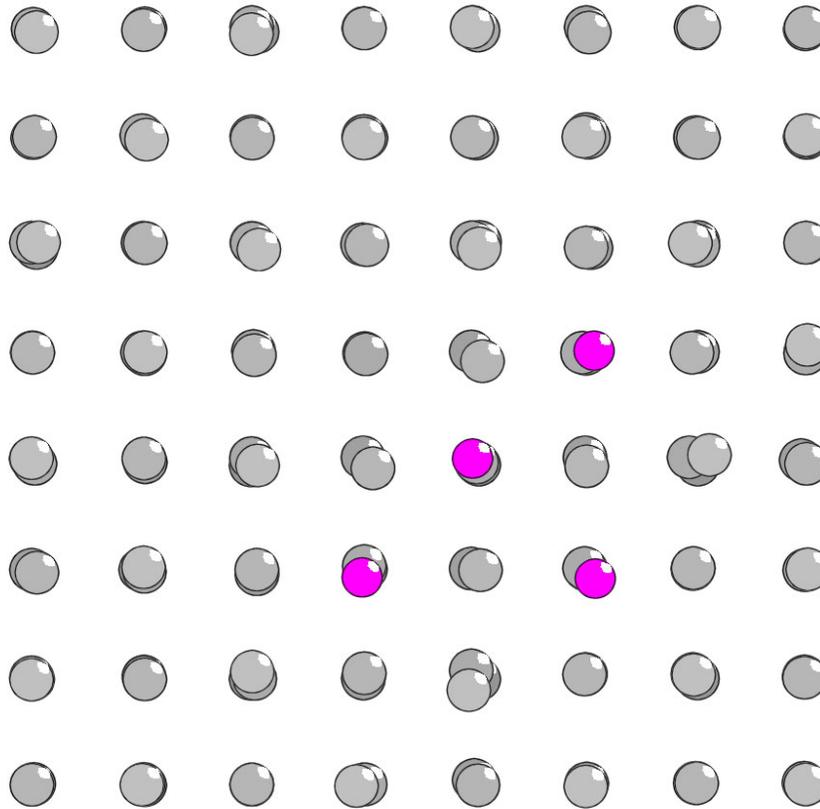


Abbildung 6.30: Relaxiertes Al-Cu System mit einer am Rand liegenden Leerstelle einer kleinen GP-I Zone mit 4 Cu-Atomen.

6.8.4 GP-II Zone

Eine GP-II Zone besteht aus zwei oder mehreren Kupfer-Ebenen, zwischen denen jeweils drei Aluminium-Ebenen liegen [Ger54, Haa84, Got98]. Konno et al. konnten diesen Aufbau direkt beobachten [Kon01] und somit die allgemein gültige Auffassung vom Aufbau der GP-II-Zonen bestätigen. Die Ebenen sind, wie die GP-I Zonen, parallel zu $\{100\}$ -Ebenen in Aluminium.

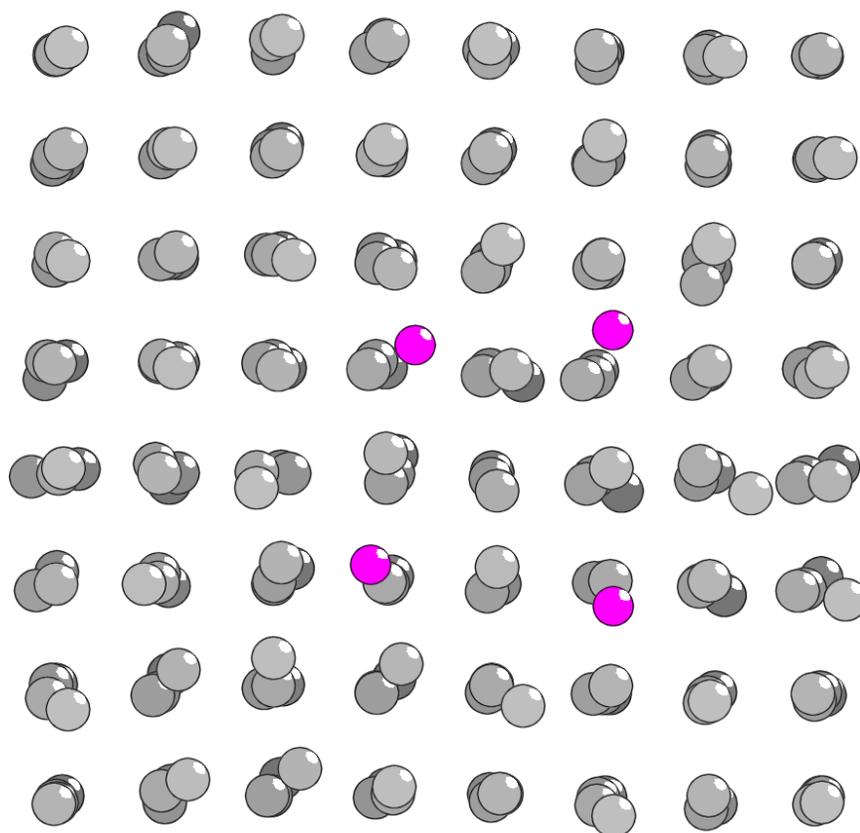


Abbildung 6.31: Relaxiertes Al-Cu System mit einer in der Mitte einer kleinen GP-I Zone mit 4 Cu-Atomen liegenden Leerstelle.

Ungestörte GP-II-Zone

Im Gegensatz zu den untersuchten GP-I Zonen zeigt sich anhand der gerechneten Modellsysteme, dass die GP-II Zonen stabiler sind. Die Kupfer-Atome behalten ihre Positionen bei. Die Aluminium-Ebenen gehen, wie erwartet, auf die Kupfer-Ebenen zu (siehe Abbildungen 6.32 und 6.33). Das System besteht aus 96 Aluminium und 32 Kupfer Atomen. Die Simulationsparameter für SIESTA wurden mit einem Kgrid cutoff 12 und einem Mesh cutoff von 50 Ry. hinreichend genau gewählt. Es zeigt sich, dass der Abstand der Kupfer-Ebene zu den benachbarten Al-Ebenen mit 266pm um ca. 8% kleiner ist, als die normalen Gitterabstände eines reinen Aluminium Kristalls sind. Sie sind jedoch mit 183pm deutlich größer, als die Abstände der Ebenen in einem reinen Kupfer Kristall.

GP-II-Zone mit Fehlstelle

Für eine an einer GP-II-Zone angelagerte Fehlstelle gibt es zwei Möglichkeiten. Einerseits kann in der Kupferebene ein Kupfer-Atom fehlen, andererseits ist es möglich, dass in der benachbarten Aluminium Ebene ein Atom fehlt. Zur Untersuchung der beiden Möglichkeiten wurde das ungestörte Bulk-System mit den unter Kapitel (6.8.4) genannten Parametern verwendet. Es wurde ein Aluminium- (siehe Abbildung 6.34) und ein Kupfer-Atom (siehe Abbildung 6.35) aus dem System entfernt.

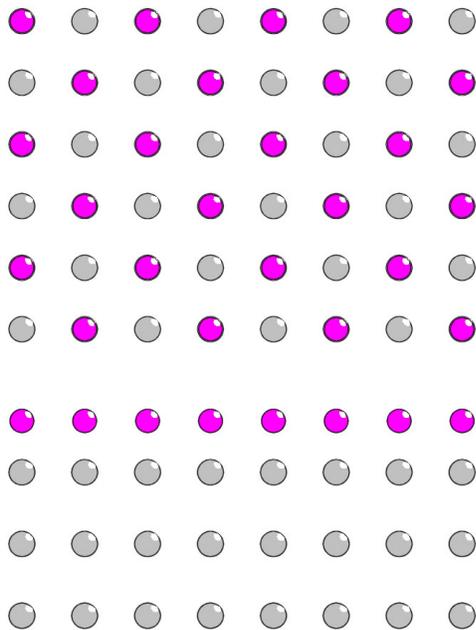


Abbildung 6.32: Projektion einer GP-II-Zone in $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Das System mit 96 Al- und 32 Cu-Atomen ist vollständig relaxiert.

Abbildung 6.33: Projektion einer GP-II-Zone in $[100]$ -Richtung.

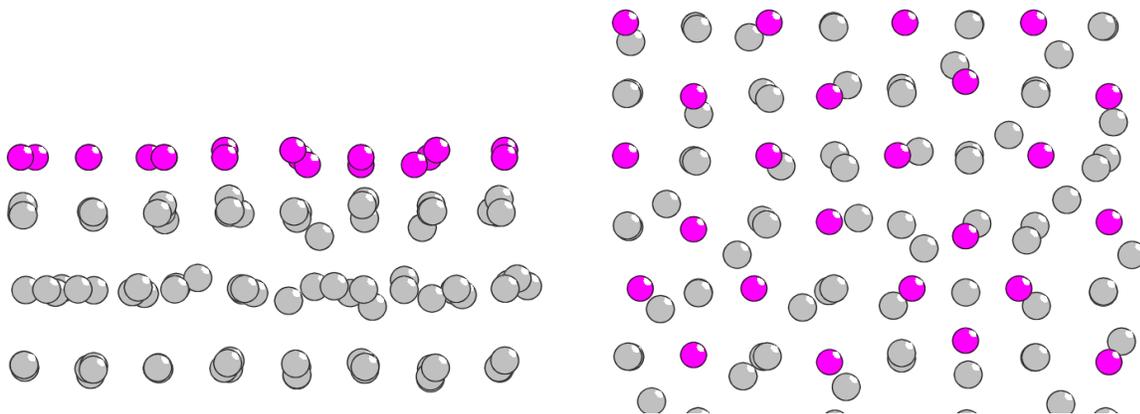


Abbildung 6.34: Projektion einer GP-II-Zone mit angelagerter Aluminium Leerstelle in $[100]$ -Richtung (links) und $[001]$ -Richtung (rechts). Das vollständig relaxierte System weist große Verzerrungen auf.

Man kann hierbei deutlich erkennen, dass das entfernte Aluminium-Atom eine höhere Gitterverzerrung nach sich zieht, als dies bei einem fehlenden Kupfer-Atom in der Kupfer-Ebene der Fall ist. Die Abstände der einzelnen Ebenen beider Strukturen kann man der Tabelle 6.11 entnehmen. Hierbei kann man feststellen, dass in der Kupfer-Struktur die Abweichung der Werte der Abstände der Al-Al-Ebene weniger von den Werten der ungestörten Struktur abweichen, als dies bei den Werten der Aluminium-Leerstelle der Fall ist.

Weiterhin sieht man an den Positionen der Kupfer-Atome um die Kupfer-Leerstelle, dass diese von der entstandenen Lücke wegstreben. Die entstandene Fehlstelle wird somit größer als in einem unrelaxierten System. Dies stimmt mit den Beobachtungen aus Kapitel

| System | Abstand Al-Cu (pm) | Abstand Al-Al (pm) |
|---------------|--------------------|--------------------|
| Al-Bulk | 266 | 317 |
| Al-Fehlstelle | 256 - 288 | 269 - 285 |
| Cu-Fehlstelle | 255 - 286 | 299 - 335 |

Tabelle 6.11: Vergleich der Abstände der Ebenen in einer GP-II-Zone

6.8.3 an den Mini-GP-Zonen überein.

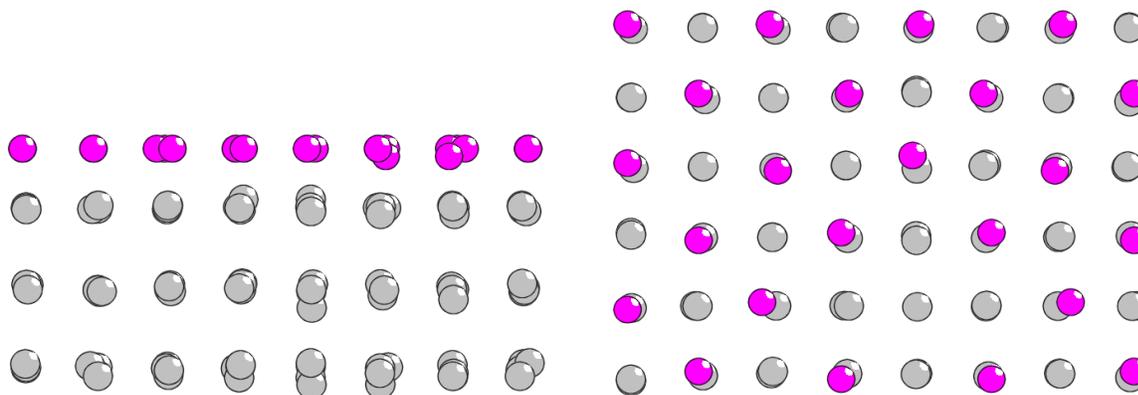


Abbildung 6.35: Projektion einer GP-II-Zone mit eingebetteter Kupfer-Leerstelle in $[100]$ -Richtung (links) und $[001]$ -Richtung (rechts). Die Verzerrungen sind wesentlich kleiner als bei der Vergleichsstruktur mit der Aluminium Leerstelle (siehe Abbildung 6.34)

Aufgrund der Beobachtungen [Kon01] mit Hilfe von modernen weiterentwickelten Transmissions Elektronen Mikroskopen (TEM) wie HRTEM konnte die Struktur der GP-II-Zone direkt beobachtet werden. Die Rechnungen legen nahe, dass, sollten Fehlstellen in den GP-II-Zonen vorhanden sein, Leerstellen in der Kupfer-Ebene lokalisiert sind. Die Verzerrungen, welche durch Leerstellen in den Aluminium-Ebenen hervorgerufen werden, würden eine gute Abbildung mittels HRTEM nicht ermöglichen.

6.8.5 Θ' und Θ -Phase Al_2Cu

Die Bildung der Θ' -Phase bedeutet eine Überalterung der Al-Cu Legierung. Sie bewirkt eine Verringerung der Festigkeit des Materials. Diese Phase ist noch nicht stabil. Der Alterungsprozess ist mit der Ausbildung der stabilen Θ -Phase, welche Al_2Cu entspricht, beendet (siehe Abbildung 6.36).

Um beide Phasen in Hinblick auf die Gesamtenergie untersuchen zu können, wurden beide Phasen in ein Aluminium Gitter mit 233 Aluminium und 15 Kupfer Atomen eingebaut. Nach der Relaxation weist die Struktur der Θ' -Phase eine 0,14 eV günstigere Gesamtenergie auf. Dies entspricht einem Unterschied im Vergleich zur Gesamtenergie von $4 \cdot 10^{-4} \%$. Somit wird deutlich, dass die Bildung der Θ - zugunsten der Θ' -Phase sehr langsam vor sich geht. Die Positronenlebensdauern τ beider Strukturen unterscheiden sich in den Berechnungen nur unwesentlich. Die Θ -Phase hat mit 219 ps eine um 3 ps höhere Positronenlebensdauer als die Θ' -Phase. Dies ist außerhalb der experimentellen

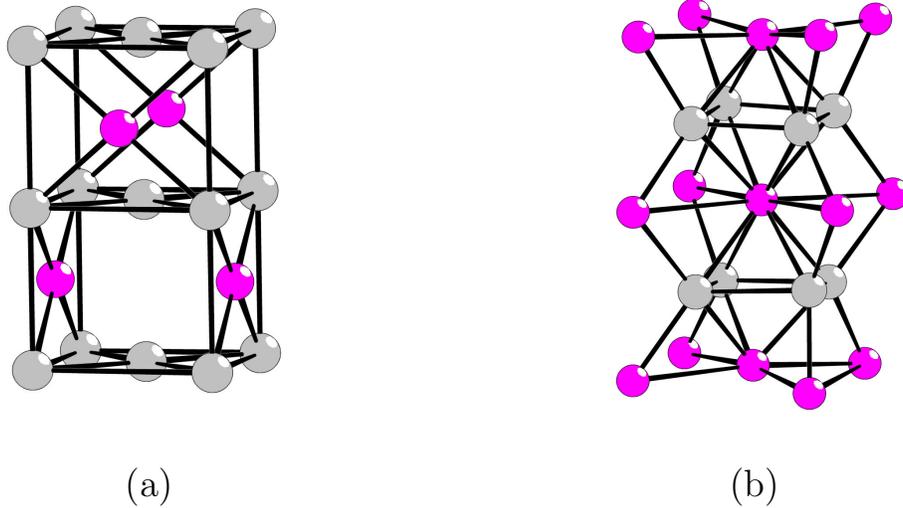


Abbildung 6.36: Schematische Darstellung der Θ' - (a) und der Θ -Phase (b)

Nachweisbarkeit. Berechnet man die Positronenlebensdauer τ der reinen Al_2Cu -Phase, frei von einem umgebenden Aluminium Gitter, so ergibt sich $\tau = 206$ ps. Dies entspricht den experimentellen Daten (vgl. Tabelle 6.12).

| System | τ posnew (ps) | τ Experiment (ps) |
|--------------------------|--------------------|--|
| Al-Bulk | 168 | 163 [Sch87, AS89], 158 ± 2 [Sta00] |
| Cu-Bulk | 113 | 110 ± 2 [Sta00] |
| GP-I Cu Leerstelle Mitte | 196 | |
| GP-I Cu Rand | 238 | |
| GP-II Cu Leerstelle | 205 | 200 - 210 [Glä91] |
| GP-II Al Leerstelle | 225 | 200 - 210 [Glä91] |
| Θ' | 216 | |
| Θ | 219 | |
| Al_2Cu | 206 | |

Tabelle 6.12: Vergleich der Positronenlebensdauern τ verschiedener Systeme

6.9 Lithiumniobat

Lithiumniobat (LiNbO_3) gehört zu den ferroelektrischen Oxiden. Es hat gute elektrooptische, photorefraktive ⁷ [Ash66], nicht lineare optische Eigenschaften, die es für einen weiten industriellen Einsatz qualifizieren. Hierzu gehören u. a. der Einsatz als Modulator für fieber-optische Kommunikationssysteme [Lin77] oder holographischen Anwendungen [Bus98].

Messungen an lokal strahlengeschädigten LiNbO_3 zeigten, dass sich in diesen geschädigten Bereichen der Brechungsindex ändert. Der physikalische Effekt, der der Änderung des Brechungsindex zugrunde liegt, soll in Zukunft durch Engelbertz et al. mit Hilfe der NMR⁸ näher untersucht werden. Eine Möglichkeit, die geschädigte Zone genauer zu untersuchen, besteht z.B. darin, ⁸Li zu implantieren und den β -Zerfall zu untersuchen. Dieser weist eine von der Spinorientierung des Kernes abhängige Asymmetrie auf. Ändert sich durch die Schädigung die Struktur in der direkten Umgebung des implantierten ⁸Li, so hat dies eine andere Spinorientierung zur Folge, was durch die Asymmetrie sichtbar wird.

Weiterhin existieren verschiedene Relaxationszeiten für das ⁸Li, abhängig vom Ort, im Zwischengitter. Für die Auswertung der experimentellen Daten ist es hilfreich, das Besetzungsverhältnis des ⁸Li für die möglichen Zwischengitterpositionen zu kennen. Dies ermöglicht eine bessere Interpretation des Messwerte.

Aufgrund der Optimierung der Rechenzeit wurden sämtliche Berechnungen in SIESTA mit der DZ - Basis gerechnet. Dies gilt insbesondere auch für die Konvergenztests der einzelnen Elemente Sauerstoff O, Lithium Li, und Niob Nb.

6.9.1 Test der Elementeigenschaften

Sauerstoff

Sauerstoff kommt bei Raumtemperatur als gasförmiges O_2 -Molekül vor. Die Bindungslänge beträgt 120,7 pm. Die Rechnungen mit SIESTA wurden mit einem Mesh cutoff von 150 Ry. und einem Kgrid cutoff von 16 Å durchgeführt. Als Ergebnis der Berechnungen, wie sie in Kapitel (6.5.1) für H_2 -Molekül durchgeführt wurden, erhält man einen Atomabstand von 126,3 pm der beiden Atome des O_2 Moleküls. Die Abweichung von 4,5 % ist für ab-initio Rechnungen befriedigend. Somit empfiehlt sich das getestete Sauerstoff Pseudopotential zur Weiterverwendung in komplexeren Systemen.

⁷Substanzen, in denen das Einstrahlen nicht-einheitlicher Strahlung ein Raum-Ladungsfeld erzeugt, welches den Brechungsindex des Materials phasen-verschoben, nicht-einheitlich verändert, nennt man photorefraktiv [Mee].

⁸Die Kernspinresonanz (NMR von engl. Nuclear Magnetic Resonance) ist eine physikalische Messmethode. Die NMR erlaubt einen Einblick in das "Innerste der Materie". In der Medizin wird die NMR zur Untersuchung der Dichteverteilung eines Atomes in einem Körper im Rahmen bildgebender Systeme zur Diagnostik eingesetzt. In der Physik setzt man sie zur Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Atomen (Kern-Kern-Wechselwirkungen) ein. Hierbei funktioniert die NMR wie das Anstoßen eines Kreisels: Der Spin eines Atomkernes (Kernspin) richtet sich nach dem äußeren Magnetfeld aus. Durch Einstrahlen einer Radiostrahlung werden die Kernspins aus dem Gleichgewicht gebracht, sie präzidieren um das Magnetfeld. Das rotierende magnetische Moment induziert in einer Spule eine messbare Wechselspannung. Die Frequenz der Wechselspannung wird als Larmorfrequenz bezeichnet und ist abhängig vom Magnetfeld und ist materialspezifisch.

Lithium und Niob

Lithium (siehe Kapitel A.5) und Niob (siehe Kapitel A.7) weisen, unter der Verwendung des Basissatzes DZ, eine Abweichung in der experimentellen Gitterkonstanten a_0 ca 1% auf. Auch das Bulk-Modul ist für ab-initio Verfahren in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

6.9.2 LiNbO₃

Die exakten Atompositionen für das LiNbO₃-Bulk-System wurden mit Hilfe der Relaxation gewonnen. Hierzu wurde von einem kubischen System, welches dieselbe Perowskit-Struktur wie BaTiO₃ besitzt (vgl. Tabelle 6.13), ausgegangen, mit einer Gesamtanzahl von 40 Atomen. Das System wurde gewählt, da die Struktur für LiNbO₃ sich nicht einfach auf das von SIESTA benötigte Format übertragen ließ. Weiterhin sollte Abweichung der Perowskit-Struktur von der endgültigen LiNbO₃-Gitterstruktur nur geringfügig unterscheiden, was wenige Relaxationsschritte zur Folge hätte. Die Rechnungen wurden mit einem Kgrid cutoff von 6 Å und einem Mesh cutoff von 100 Ry. durchgeführt.

| Element | Position |
|---------|---------------|
| Li | (0.0 0.0 0.0) |
| Nb | (0.5 0.5 0.5) |
| O | (0.0 0.5 0.5) |
| | (0.5 0.0 0.5) |
| | (0.5 0.5 0.0) |

Tabelle 6.13: Ausgangs-Atompositionen entsprechend der Atome in BaTiO₃ Perowskit-Struktur als Basis für die zu relaxierende LiNbO₃ Gitterstruktur.

Bei den vorgegebenen Atom-Positionen relaxiert das System zunächst nicht. Dies weist auf einen metastabilen Gleichgewichtszustand hin. Werden einzelne Atompositionen leicht variiert, so beginnt das System zu relaxieren und man erhält andere Positionen der Atome. Diese Struktur stimmt mit den experimentellen Beobachtungen überein (vgl. Abbildung 6.37) und entspricht einem rhomboedrischen Kristall der Raumgruppe R3c. Man erhält ein System, welches in den Atompositionen den experimentellen Beobachtungen [Boy94] nahe ist (vgl. Tabelle 6.14). Die Abweichung von a_0 gegenüber den experimentellen Daten von ca. 5,2% und c_0 von 7,2% sind hoch. Für genauere Untersuchungen sollte man einen geeigneteren Basissatz verwenden.

Der Fehler des c/a Verhältnisses von 3,6% gegenüber den experimentellen Daten ist, verglichen mit den in den vorherigen Kapiteln gerechneten Systemen, relativ hoch. Die Tendenz der LDA-Rechnungen von Veithen et al. [Vei02], kleinere Werte zu ergeben, spiegelt sich nicht in der SIESTA Rechnung wieder.

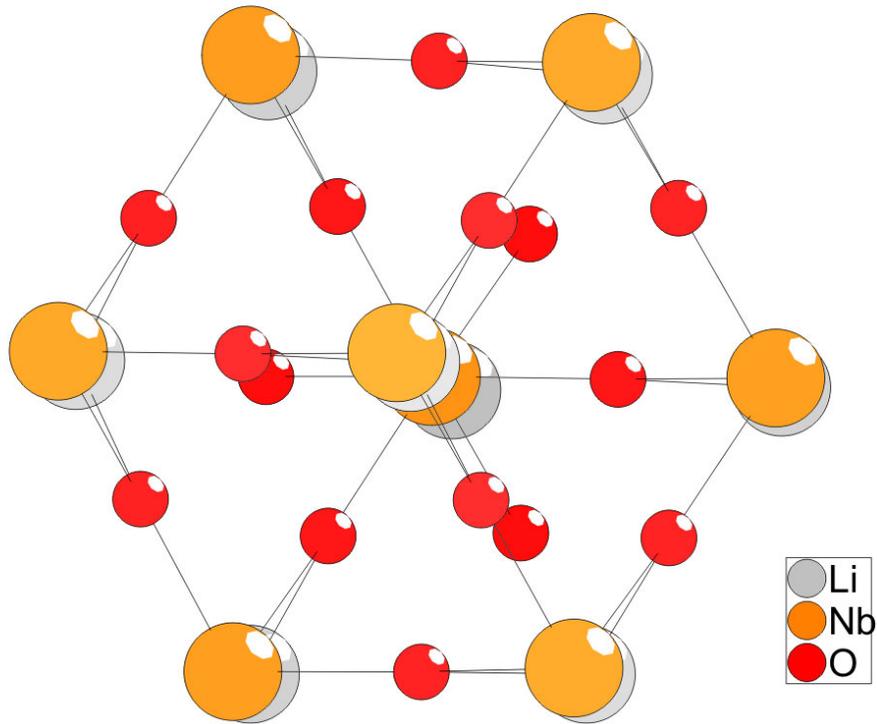


Abbildung 6.37: LiNbO_3 in Richtung der $\langle 001 \rangle$ -Achse

| | a (Å) | c (Å) | c/a |
|---------------------------------|-------|--------|-------|
| Experiment (Ref [Boy94]) | 5,289 | 13,848 | 2,618 |
| SIESTA | 5,564 | 14,955 | 2,688 |
| ab-initio DFT,LDA (Ref [Vei02]) | 5,125 | 13,548 | 2,644 |

Tabelle 6.14: Vergleich des c/a Verhältnis aus experimentellen Beobachtungen und SIESTA-Berechnungen.

6.9.3 Lithium Zwischengitteratome

Um die für die experimentelle Auswertung durch Engelbertz et al. notwendigen Besetzungswahrscheinlichkeiten zu erhalten, sollte die Bevorzugung der Besetzung von Tetraeder- oder Oktaeder-Zwischengitterplätzen ermittelt werden. Die Gesamtenergie der Superzelle entlang des Weges des Lithium Atoms über die T_d - hin zu der O_h -Position wurde berechnet. Lässt man die Atome im Gitter nicht relaxieren, so findet man, dass weder die T_d noch die O_h Position energetisch günstig ist (siehe Abbildung 6.39). Das interstitielle Lithium Atom ist mit 163 pm sehr nahe an dem benachbarten Lithium Atom des Gitters platziert (siehe Abbildung 6.38). Dies ist insofern unerwartet, da dieser Abstand ca. der Hälfte der Bindungslänge von 304 pm zweier Lithium Atome entspricht.

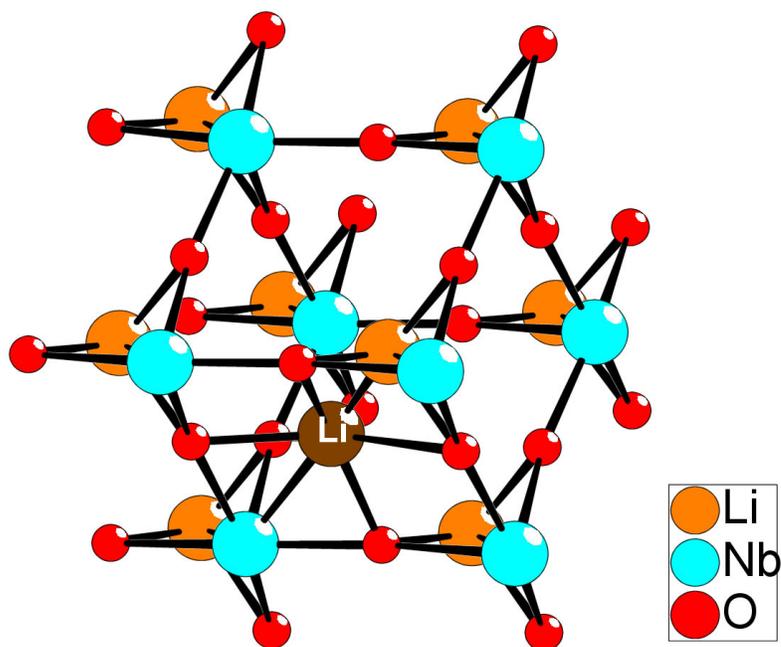


Abbildung 6.38: Interstitielles Lithium (dunkler) in LiNbO_3 . Das zusätzliche Lithium Atom ist mit einem Abstand von 163 pm nah am benachbarten Lithium Atom des Gitters.

Die Berechnung mit den relaxierten Atompositionen liefert ein ähnliches Ergebnis. Auch hier findet sich kein lokales Energieminimum bei der T_d oder der O_h -Position (siehe Abbildung 6.39). Die energetisch günstigste Position des Lithium Atoms ist im Abstand von ca. 210 pm vom Niob Atom und ca. 163 pm vom Lithium Atom.

Für die NMR-Messungen bedeutet dies, dass man keine Besetzungsverteilung in Bezug auf die T_d oder die O_h -Position beobachten wird. Dies bedeutet, dass Messungen, die einen Effekt in einer Verschiebung von einer besetzten O_h - zur T_d -Position oder umgekehrt, beobachten, nicht möglich sein werden.

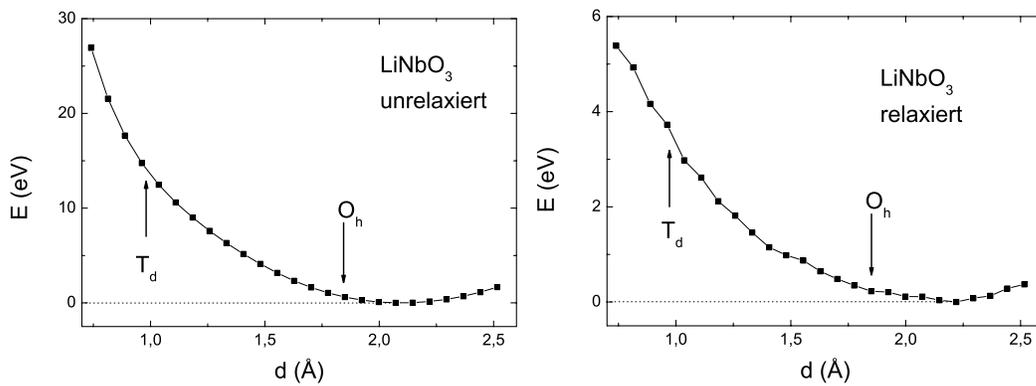


Abbildung 6.39: Energie eines interstitiellen Lithium Atoms zwischen T_d - und O_h -Position. Hierbei ist links das Ergebnis für das unrelaxierte Gitter, rechts das Resultat mit Relaxation dargestellt. Eine lokales Energieminimum ist weder bei der T_d - noch bei der O_h -Position vorhanden. Die Gesamtenergie der Supercelle ist in beiden Fällen bei einem Abstand vom Niob Atom von ca. 210 pm minimal.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von Kristallstrukturen und deren Defekte in Hinblick auf die experimentelle Nachweisbarkeit mit Positronenlebensdauer - Spektroskopie. Die Untersuchungen der Kristallstrukturen wurden mit Hilfe des ab-initio Molekulardynamik Codes SIESTA vorgenommen. Für die Berechnungen der Positronenlebensdauer wurde das Programmpaket POSNEW verwendet.

Das Hauptaugenmerk lag hierbei auf Aluminium. Es sollten charakteristische Positronenlebensdauern von Defekten in Aluminium und Ausscheidungen in Aluminium-Kupfer-Legierungen berechnet werden, da die mittlere Positronenlebensdauer ein experimentell zugänglicher Werte ist. Weiterhin sollten die Auswirkung auf die charakteristischen Positronenlebensdauern durch Wasserstoff in Aluminium und dessen Leerstellen untersucht werden. Ergänzend zu geplanten NMR Experimenten an LiNbO_3 sollte die Zwischengitterposition von Li in der Kristallmatrix bestimmt werden.

Um komplexe, z.B. defektbehaftete, Strukturen untersuchen zu können, mussten die darin enthaltenen Elemente einzeln untersucht werden. Dies geschah im ersten Teil dieser Arbeit mit Hilfe von SIESTA. Hierbei wurde die Reproduzierbarkeit einiger experimentell wohlbekannter Materialeigenschaften, wie die Gitterkonstante und das Kompressionsmodul, an einzelnen Elementen durchgeführt. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ergab eine gute Übereinstimmung der berechneten Gitterkonstanten mit den experimentellen Werten. Lediglich Zink lieferte extrem schlechte Werte, so dass dieses Element nicht für weitere Untersuchungen herangezogen wurde.

Für reines Aluminium wurden Berechnungen zu dem bevorzugten Zwischengitterplatz eines interstitiellen Aluminium-Atoms durchgeführt. Der hieraus berechnete Einfluss auf die charakteristische Positronenlebensdauer stellte sich als so gering dar, dass er unter dem experimentellen Fehler von Positronenlebensdauer-Messungen liegt. Weiterhin wurden Berechnungen über den Einfluss von in Leerstellen lokalisierten Wasserstoff-Atomen unternommen, die zunächst Untersuchungen an Wasserstoffbindungen an der Aluminium-Oberfläche voraussetzen. Die berechneten Bindungslängen mit den Aluminium-Oberflächenatomen stimmten mit den Referenzwerten überein. Die Befüllung einer Leerstelle im Aluminium-Kristall mit Wasserstoff führt nach den Berechnungen zu einer Verkleinerung der charakteristischen Positronenlebensdauer um ca. 10ps pro Wasserstoffatom. Dies hat zur Folge, dass mehrere Wasserstoff-Atome nicht in der Lage sind, die Leerstelle vollständig zu maskieren. Für den Nachweis von Defekten, mit Hilfe der Positronenlebensdauer-

Spektroskopie, hat dies eine große Bedeutung, da man Defekte auch unter korrosiven Bedingungen, bei denen Wasserstoff in die Fehlstellen gelangt, nachweisen kann.

Die Ergebnisse der Berechnungen der Gesamtenergien von Modell-Kristallstrukturen mit kugel-, nadel- und scheibenförmig angeordneten Fremdatomen im Aluminium Gitter stimmten mit experimentellen Beobachtungen überein. Wurde als Fremdatom Silber verwendet, so bildete das kugelförmige Modell die energetisch etwas günstigere Variante. Kupfer als Fremdatom bewirkt eine starke Verzerrung im Aluminium-Wirtsgitter, so dass die energetisch günstigste Modell-Struktur die scheibenförmige Struktur aufwies, was mit TEM Beobachtungen übereinstimmt.

Obwohl Aluminium-Kupfer-Legierungen zuerst scheibenförmige, einatomige Kupferausscheidungen, die so genannten Guinier-Preston Zonen I, bilden, zeigten Molekardynamische Untersuchungen dieser Kupfer-Lagen, dass reine Kupfer-Lagen nicht stabil sind. Die Berechnungen belegen, dass solche scheibenförmigen Ausscheidungen erst durch Defekte in diesen Ebenen stabil werden. Weiterhin wurden auch die Guinier-Preston Zonen II untersucht. Die Berechnungen der Positronenlebensdauer mit Defekten ergaben eine gute Übereinstimmung mit bekannten experimentellen Daten.

Die Gesamtenergie der Aluminium-Kupfer Ausscheidungen der Θ' - und der stabilen Θ -Phase wurden berechnet. Hierbei stellte sich heraus, dass es für die relaxierten Modell-Strukturen keinen Unterschied gibt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Auflösung der Θ' -Phase zugunsten der stabilen Θ -Phase sehr langsam vor sich geht.

Die letzte Struktur, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, war LiNbO_3 . Ausgehend von der einfachen Perowskit Gitterstruktur wurde durch Einbringen einer Störung und durch anschließende Relaxation der Atompositionen die reale Kristallstruktur, hexagonale Raumgruppe $R3c$, gewonnen. Somit konnte die Position im Kristallgitter eines interstitiellen Lithium-Atoms berechnet werden. Hierbei ergab sich eine unerwartete Lage, die weder der tetraedrischen noch der oktaedrischen Lage des Li Zwischengitteratoms entspricht. Weder die tetraedrische, noch die oktaedrische Lage sind stabil, so dass man auch im Experiment keine Besetzungsverteilung erwarten kann.

SIESTA hat sich als zuverlässig für die Berechnung von relaxierten Kristallstrukturen erwiesen. Die Berechnungen, auf der Grundlage der von SIESTA gelieferten Atomkoordinaten, der Positronenlebensdauern, stimmen mit den experimentellen Beobachtungen überein. Die Kombination beider Programmpakete kann somit der Charakterisierung von Defekten dienen und die Interpretation von experimentellen Daten verbessern.

7.2 Ausblick

In dieser Arbeit wurde in Bezug auf Aluminium-Legierungen nur Kupfer und Silber als Legierungselement verwendet. In Zukunft sollten weitere, technische Legierungen mit mehreren Elementen, wie z.B. Magnesium, untersucht werden. Hierzu wird es ggf. notwendig sein, in Abhängigkeit der Anzahl der Atome und der eingesetzten Elemente, mehr Rechenleistung zur Verfügung zu haben.

Weiterhin sollte Zink eingehenden Untersuchungen unterzogen werden, um die Ursache für die großen Abweichungen in den Gitterkonstanten und den Kompressions-Modulen herauszufinden.

Kapitel 8

Danksagung

Im Anschluss an diese Arbeit möchte ich mich im besonderen Maße bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Karl Maier, bedanken. Seine Begeisterung für die Physik und seine didaktischen Fähigkeiten sind einfach erfrischend und ansteckend. Gerade für seine (un-schwäbische) Bereitschaft jedem ein offenes Ohr zu schenken und immer helfend zur Seite zu stehen, möchte ich mich besonders bedanken. Der "Chefin" möchte ich für ihre große Herzlichkeit und ihr Verständnis in Hinblick auf meine familiäre Situation, vor allem im Namen meiner Frau, und die kulinarischen (schwäbischen) Ausflüge danken.

Herr Prof. Peter Herzog danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Besonderer Dank gilt Torsten Staab, der mich über die ganze Zeit in der Gruppe Maier fachlich begleitet hat und immer neue Anregungen für meine Arbeit bereithielt. Auch die Gespräche über Gott und die Welt waren immer spannend.

Ebenso möchte ich Matz Haaks für die interessanten Impulse in Bezug auf ausführliche und hochinteressante Diskussionen danken.

Allen Mitgliedern der Gruppe Maier sei an dieser Stelle für die Bereitung eines guten, kollegialen und stets auch über das fachliche hinaus gehende Umfeldes gedankt. Dies sind insbesondere die Mitglieder der Positronengruppe, Patrick Eich, Christian Lenk, Ingo Müller (vor allem für das Aufräumen meines Datenmülls und Wiederherstellen meiner Benutzerprofile), Thosten Müller, Christine Negrini (die immer ihr Organisationstalent, z.B. bei der Berliner Tagung, zum Wohle unserer Gruppe unter Beweis stellte) und Andreas Puls. Weiterhin den NMRlern Andre Engelbertz (für die Einblicke in LiNbO_3), Poornima Anbalagan für ihr freundliches Wesen und Ole Oehms. Nicht zuletzt seinen hierbei Lucian Marius Isfan und Mohammad Reza Zamani Meymian genannt.

Den Festangestellten des HISKP, die mir stets freundlich beim Durchqueren des Verwaltungsdschungels oder durch die Herausgabe des Büromaterials halfen, möchte ich meinen Dank aussprechen, insbesondere Frau Schoppmann, Frau Mosblech, Frau Balci und Herrn Mertler.

Dem John von Neumann-Institut für Computing in Jülich danke ich für die Bereitstellung der Rechenzeit auf dem Großrechner JUMP, ohne den die vielen Untersuchungen erst

in Jahren fertig geworden wären.

Mit Stolz, Respekt und Anerkennung werde ich stets auf die vergangenen Jahre zurückblicken, die mir erst durch die unbeschreibliche Unterstützung meiner Frau, der ich dafür grenzenlos dankbar bin, ermöglicht wurden.

Anhang A

Materialkonstanten ungestörter Gitter

Die Werte wurden mit Hilfe von SIESTA gewonnen. Als Näherung, sowohl für die Pseudopotentiale, als auch für die Bulk-Rechnungen kam LDA zum Einsatz. Für die Berechnungen wurden als Kgrid cutoff 16 Å, als Mesh Cutoff 150 Ry gewählt.

A.1 Silber

Silber (Elementsymbol Ag von lat. **A**rgentum = Silber) ist ein weiches Edelmetall mit der Ordnungszahl 47. Es besitzt die Elektronenkonfiguration [Kr] 4d¹⁰ 5s¹. Die Kristallstruktur ist kubisch flächenzentriert (fcc).

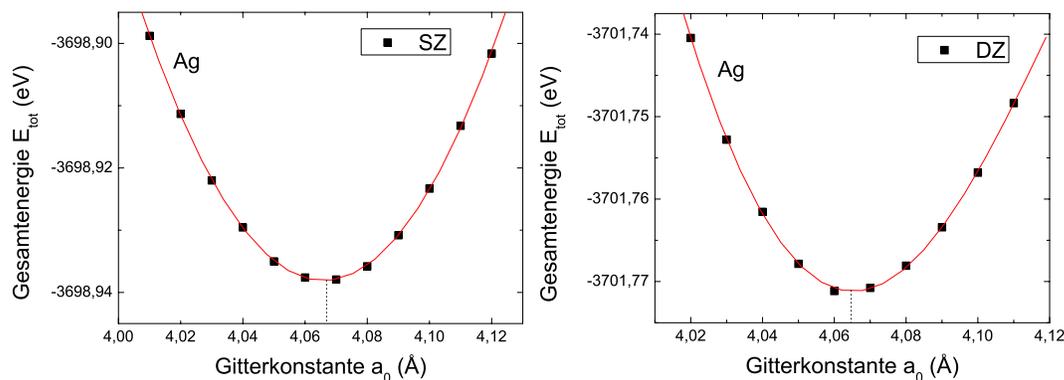


Abbildung A.1: Silber: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante a . Minimums-Energie bei a_0^{calc} in Abhängigkeit des Basissatzes SZ (links) und DZ (rechts)

A.2 Aluminium

Aluminium (Elementsymbol Al) hat die Ordnungszahl 13. Seine Elektronenkonfiguration ist [Ne] 3s² 3p¹. Die Kristallstruktur ist kubisch flächenzentriert (fcc). Aluminium ist das

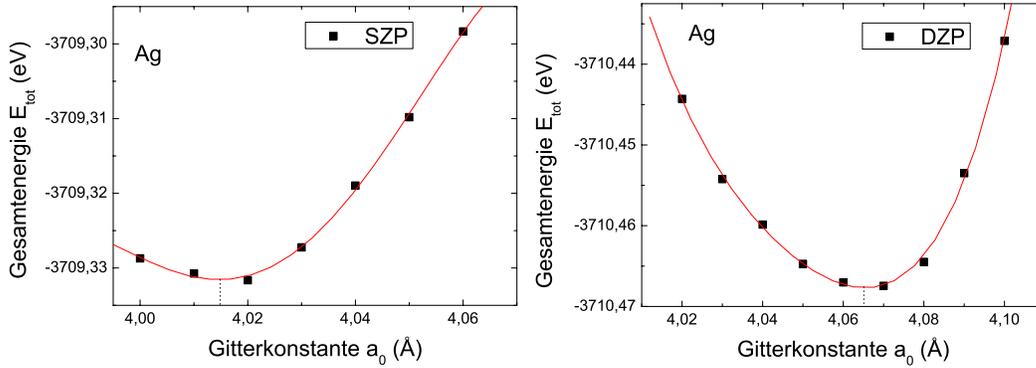


Abbildung A.2: Silber: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante a . Minimums-Energie bei a_0^{calc} in Abhängigkeit des Basissatzes SZP (links) und DZP (rechts)

| | SZ | DZ | SZP | DZP |
|---|--------|--------|--------|--------|
| Gitterkonstante a_0^{calc} (Å) | 4,066 | 4,067 | 4,015 | 4,061 |
| Δa | -0,5 % | -0,4 % | -1,7 % | -0,6 % |
| Bulk-Modul a_0^{calc} (GPa) | 112 | 116 | 134 | 137 |
| ΔB | 8% | 12 % | 29 % | 32 % |

Tabelle A.1: Silber: Vergleich der berechneten Gitterkonstanten a_0^{calc} für verschiedene Basissätze mit der experimentellen Gitterkonstanten $a_0^{\text{exp}} = 4,0826$ (Å) [Erh91b] und den Werten des berechneten Bulk-Modul B_0^{calc} mit dem experimentellen Bulk-Modul $B_0^{\text{exp}} = 103,6$ GPa [Smi91]

dritthäufigste Element in der Erdkruste und tritt nur in chemisch-gebundenem Zustand auf. Es hat einen silbrigen Glanz und ist ein guter elektrischer Leiter.

| | SZ | DZ | SZP | DZP |
|---|--------|-------|-------|--------|
| Gitterkonstante a_0^{calc} (Å) | 4,233 | 4,096 | 4,102 | 4,031 |
| Δa | +4,5% | +1,1% | +1,3% | -0,5 % |
| Bulk-Modul a_0^{calc} (GPa) | 75 | 56 | 76 | 80 |
| ΔB | -0,5 % | -26 % | +0,8% | +6% |

Tabelle A.2: Aluminium: Vergleich der berechneten Gitterkonstanten a_0^{calc} für verschiedene Basissätze mit der experimentellen Gitterkonstanten $a_0^{\text{exp}} = 4,0496$ (Å) [Erh91b] und den Werten des berechneten Bulk-Modul B_0^{calc} mit dem experimentellen Bulk-Modul $B_0^{\text{exp}} = 75,4$ GPa [Smi91]

A.3 Wasserstoff

Wasserstoff (Elementsymbol H) hat die Ordnungszahl 1. Die Elektronenkonfiguration ist $1s^1$. Der Gefrierpunkt von Wasserstoff liegt bei 14,01 K.

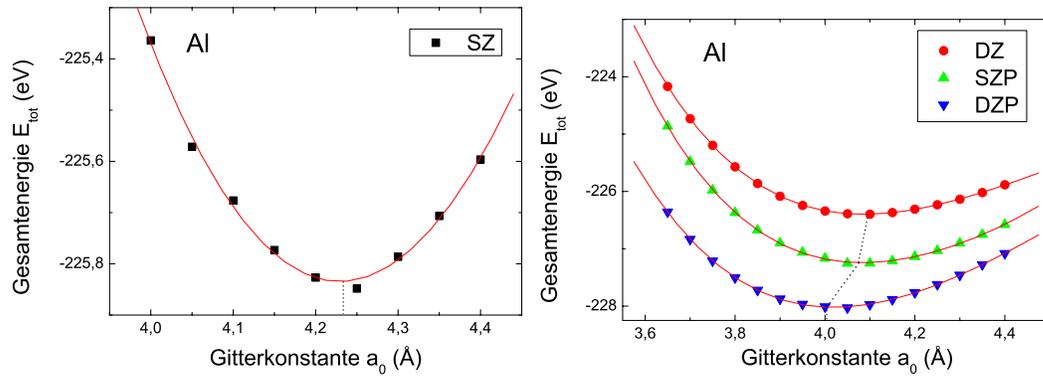


Abbildung A.3: Aluminium: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante a . Miniumums-Energie bei a_0^{calc} in Abhängigkeit des Basissatzes SZ (link) und DZ, SZP, DZP (rechts)

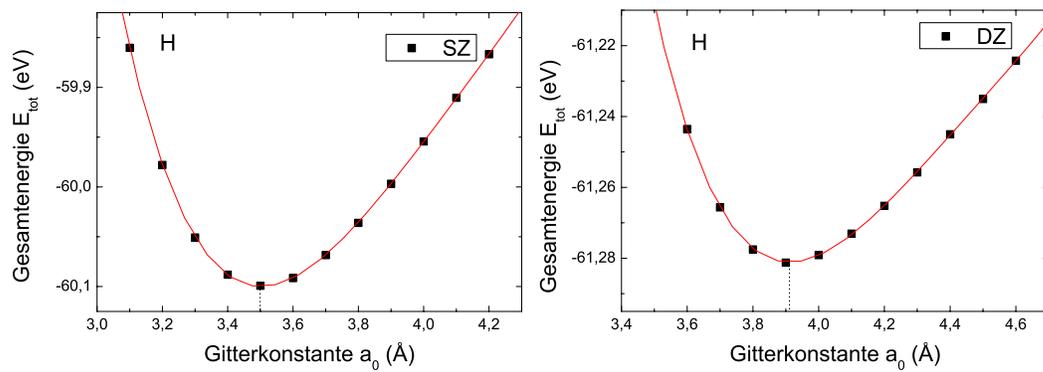


Abbildung A.4: Wasserstoff: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante a . Miniumums-Energie bei a_0^{calc} in Abhängigkeit des Basissatzes SZ (link) und DZ (rechts)

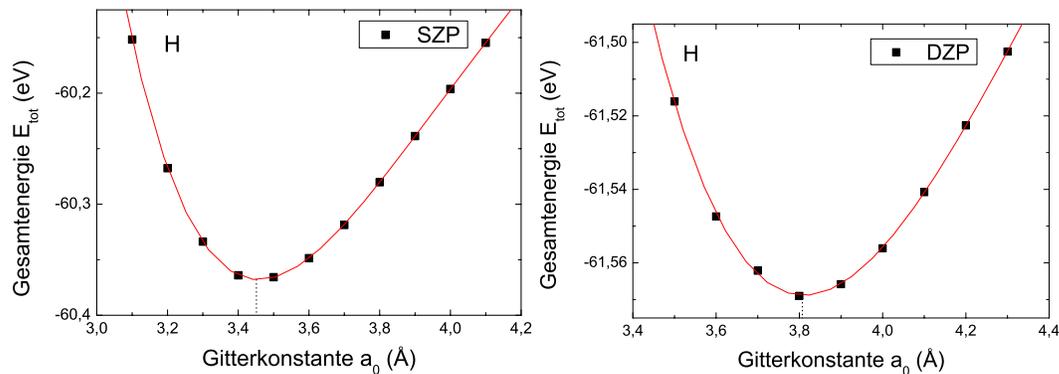


Abbildung A.5: Wasserstoff: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante a . Miniumums-Energie bei a_0^{calc} in Abhängigkeit des Basissatzes SZP (link) und DZP (rechts)

| | SZ | DZ | SZP | DZP |
|---|-------|-------|-------|--------|
| Gitterkonstante a_0^{calc} (Å) | 3,519 | 3,966 | 3,477 | 3,830 |
| Δa | -7,0% | +4,8% | -8,1% | +1,2 % |

Tabelle A.3: Wasserstoff: Vergleich der berechneten Gitterkonstanten a_0^{calc} für verschiedene Basissätze mit der experimentellen Gitterkonstanten $a_0^{\text{exp}} = 3,783$ (Å) [Mom01].

A.4 Kupfer

Kupfer (Elementsymbol Cu von lat. **cuprum** = Kupfer, Metall aus Zypern) hat die Ordnungszahl 29. Die Elektronenkonfiguration ist $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$. Die Kristallstruktur ist kubisch flächenzentriert (fcc). Die gute Leitfähigkeit von reinem Kupfer findet Verwendung in elektrischen Kabeln, Leiterbahnen und in Wärmeleitern.

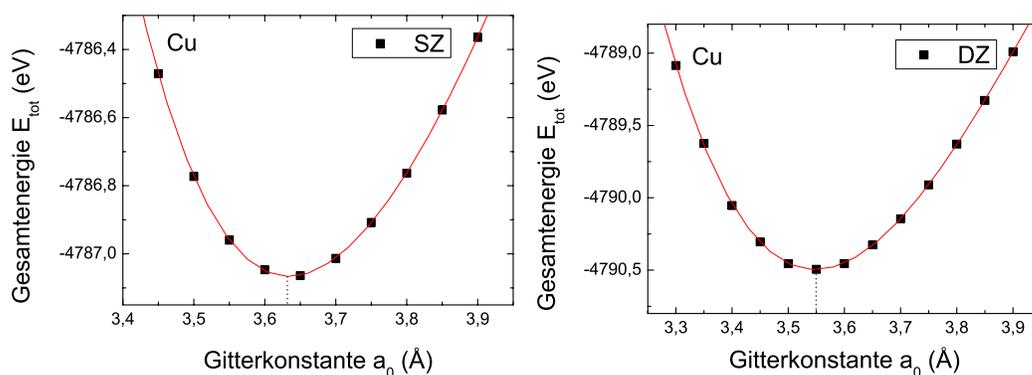


Abbildung A.6: Kupfer: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante a . Minimums-Energie bei a_0^{calc} in Abhängigkeit des Basissatzes SZ (links) und DZ (rechts)

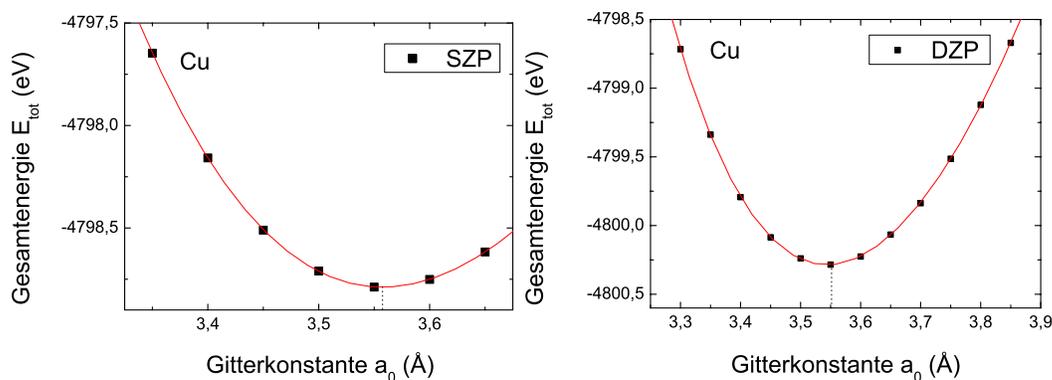


Abbildung A.7: Kupfer: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante a . Minimums-Energie bei a_0^{calc} in Abhängigkeit des Basissatzes SZP (links) und DZP (rechts)

| | SZ | DZ | SZP | DZP |
|---|--------|-------|-------|-------|
| Gitterkonstante a_0^{calc} (Å) | 3,653 | 3,561 | 3,606 | 3,551 |
| Δa | 1,1% | 1,5% | 0,2% | 1,7% |
| Bulk-Modul a_0^{calc} (GPa) | 131 | 164 | 180 | 176 |
| ΔB | -0,5 % | +19 % | +31% | +28% |

Tabelle A.4: Kupfer: Vergleich der berechneten Gitterkonstanten a_0^{calc} für verschiedene Basissätze mit der experimentellen Gitterkonstanten $a_0^{\text{exp}} = 3,6147$ (Å) [Erh91b] und den Werten des berechneten Bulk-Modul B_0^{calc} mit dem experimentellen Bulk-Modul $B_0^{\text{exp}} = 137,8$ GPa [Smi91]

A.5 Lithium

Lithium ist ein Alkalimetall mit nur einem Valenzelektron; die elektronische Struktur ist [He] $1s^2 2s^1$. Es liegt bei Raumtemperatur in fester Form vor und hat eine silbrig weiß graue Oberfläche.

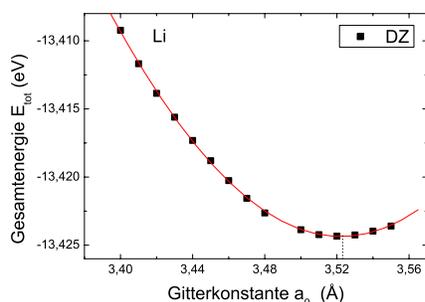


Abbildung A.8: Lithium: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante a . Minimums-Energie bei a_0^{calc} in Abhängigkeit des Basissatzes DZ

| | SZ | DZ | SZP | DZP |
|---|----|-------|-----|-----|
| Gitterkonstante a_0^{calc} (Å) | - | 3,520 | - | - |
| Δa | - | +0,3% | - | - |
| Bulk-Modul a_0^{calc} (GPa) | - | 9 | - | - |
| ΔB | - | -18% | - | - |

Tabelle A.5: Lithium: Vergleich der berechneten Gitterkonstanten a_0^{calc} für verschiedene Basissätze mit der experimentellen Gitterkonstanten $a_0^{\text{exp}} =$ (Å) [Erh91b] und den Werten des berechneten Bulk-Modul B_0^{calc} mit dem experimentellen Bulk-Modul $B_0^{\text{exp}} =$ GPa [htt05]

A.6 Magnesium

Magnesium (Elementsymbol Mg) hat die Ordnungszahl 12. Die Elektronenkonfiguration ist [Ne] $3s^2$. Es ist ein Leichtmetall und das achthäufigste Element der Erdkruste. Es besitzt eine hexagonale (hcp) Kristallstruktur. Das c/a Verhältnis wurde zuerst dadurch

ermittelt, dass man mit SIESTA die vollständige Relaxation der Atom-Positionen und der Zellparameter, wie Gittervektoren und die Zellwinkel durchführte. Danach wurden, wie bei den Berechnungen für fcc Gitter, die Programmparameter festgehalten und lediglich die Größe der Supercelle variiert.

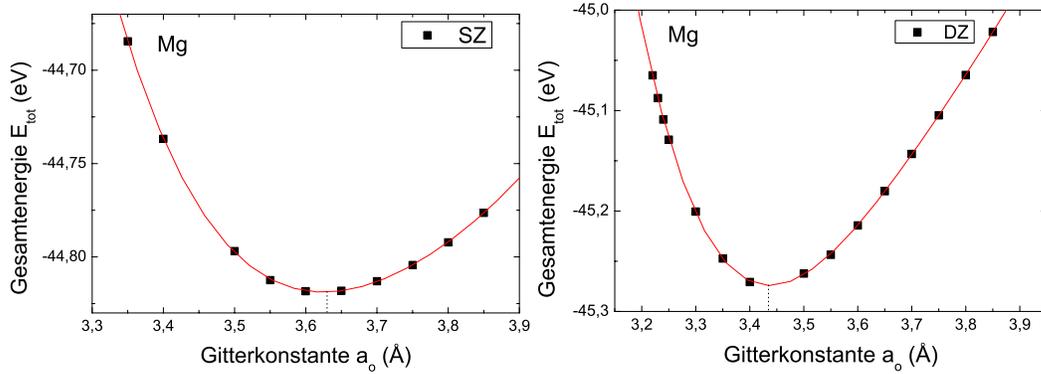


Abbildung A.9: Magnesium: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante a . Minimums-Energie bei a_0^{calc} in Abhängigkeit des Basissatzes SZ (links) und DZ (rechts)

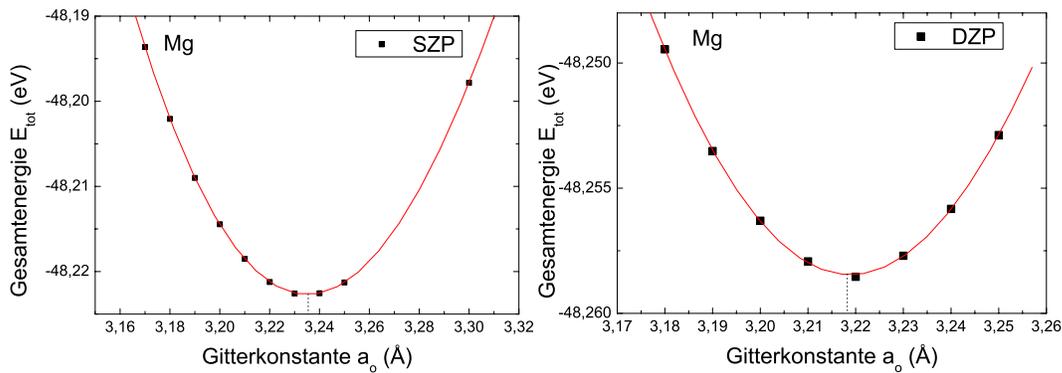


Abbildung A.10: Magnesium: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante a . Minimums-Energie bei a_0^{calc} in Abhängigkeit des Basissatzes SZP (links) und DZP (rechts)

A.7 Niob

Niob ist ein sprödes Metall. Es hat die elektronische Struktur $[\text{Kr}] 4d^4 5s^1$. Niob bildet ein kubisch raumzentriertes Gitter (bcc) mit einer Gitterkonstante von $a_0 = 3,30 \text{ \AA}$. Das Kompressionsmodul ist mit 170 GPa im Vergleich zu anderen Elementen groß.

Die Rechnungen zu dem ungestörten Niobium-Bulk System wurden mit einem DZ Basissystem durchgeführt. Das Ergebnis für die Gitterkonstante $a_0 = 3,33 \text{ \AA}$ mit einer Abweichung von 1,1 % ist zufriedenstellend (siehe Abbildung A.11).

| | SZ | DZ | SZP | DZP |
|---|-----------|-------------|-----------|------------|
| Gitterkonstante a_0^{calc} (Å) | 3,473 | 3,379 | 3,245 | 3,225 |
| Δa | +8,2% | +5,3% | +1,1% | +0,5 % |
| Bulk-Modul a_0^{calc} (GPa) | 48,6 | 79 | 65 | 58 |
| ΔB | 37% (8%) | 122 % (76%) | 83% (44%) | 63% (29%) |

Tabelle A.6: Magnesium: Vergleich der berechneten Gitterkonstanten a_0^{calc} für verschiedene Basissätze mit der experimentellen Gitterkonstanten $a_0^{\text{exp}} = 3,2094$ (Å) [Erh91b] und den Werten des berechneten Bulk-Modul B_0^{calc} mit dem experimentellen Bulk-Modul $B_0^{\text{exp}} = 35,6$ GPa [Smi91] ($B_0^{\text{exp}} = 45$ GPa [htt05])

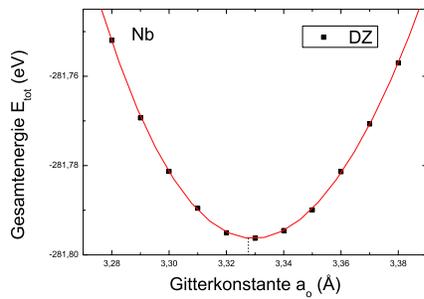


Abbildung A.11: Niob: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante a . Minimums-Energie bei a_0^{calc} zum Basisatz DZ

| | SZ | DZ | SZP | DZP |
|---|----|-------|-----|-----|
| Gitterkonstante a_0^{calc} (Å) | - | 3,330 | - | - |
| Δa | - | -1,0% | - | - |
| Bulk-Modul a_0^{calc} (GPa) | - | 185 | - | - |
| ΔB | - | +9% | - | - |

Tabelle A.7: Niob: Vergleich der berechneten Gitterkonstanten a_0^{calc} des DZ Basissatzes mit der experimentellen Gitterkonstanten $a_0^{\text{exp}} = 3,2986$ (Å) [Erh91b] und dem Werten des berechneten Bulk-Modul B_0^{calc} mit dem experimentellen Bulk-Modul $B_0^{\text{exp}} = 170$ GPa [htt05]

A.8 Silizium

Silizium (Elementsymbol Si) hat die Ordnungszahl 13. Die Elektronenkonfiguration ist $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$. Es gehört zu den Halbleiter und findet in den unterschiedlichsten Bereichen industriellen Einsatz. Hierzu gehört unter anderem die Metallurgie (Ferrosilizium), die Photovoltaik (Solarzellen) und in der Mikroelektronik (Halbleiter, Computerchips).

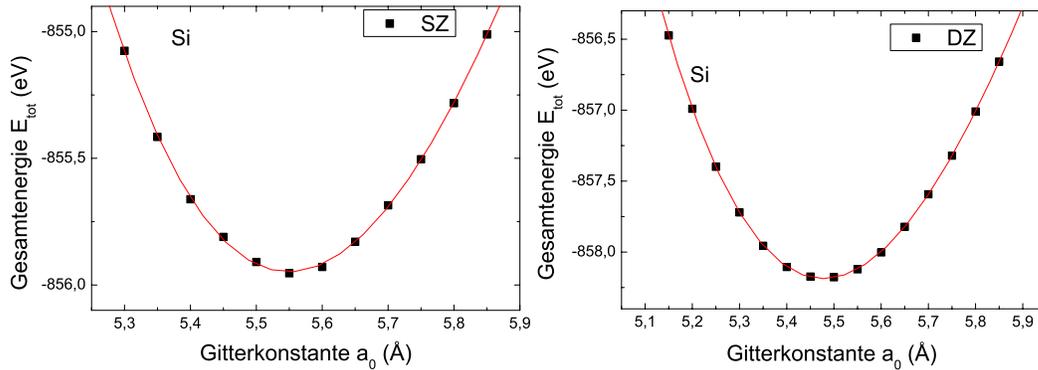


Abbildung A.12: Silizium: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante a . Minimums-Energie bei a_0^{calc} in Abhängigkeit des Basissatzes SZ (links) und DZ (rechts)

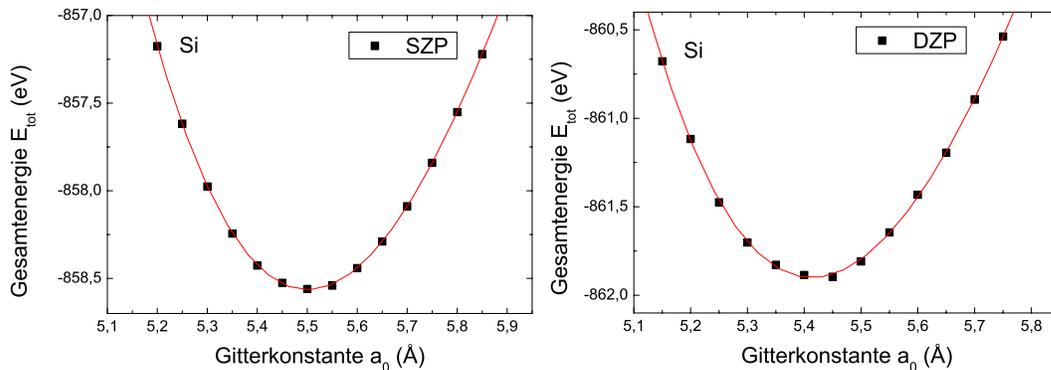


Abbildung A.13: Silizium: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante a . Minimums-Energie bei a_0^{calc} in Abhängigkeit des Basissatzes SZP (links) und DZP (rechts)

A.9 Zink

Zink (Elementsymbol Zn) hat die Ordnungszahl 30. Es ist ein bläulich schimmerndes Metall, das in Al-Legierungen eine wichtige Rolle spielt. Seine Elektronenkonfiguration ist $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$. Die Kristallstruktur von Zink ist hexagonal (hcp). Das c/a Verhältnis wurde zuerst dadurch ermittelt, dass man mit SIESTA die vollständige Relaxation der Atompositionen und der Zellparameter, wie Gittervektoren und die Zellwinkel durchführte.

| | SZ | DZ | SZP | DZP |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Gitterkonstante a_0^{calc} (Å) | 5,561 | 5,489 | 5,510 | 5,420 |
| Δa | +2,4% | +1,1% | +1,5% | -0,2% |
| Bulk-Modul a_0^{calc} (GPa) | 79 | 85 | 83 | 96 |
| ΔB | -18% | -12% | -14% | -1 % |

Tabelle A.8: Silizium: Vergleich der berechneten Gitterkonstanten a_0^{calc} für verschiedene Basissätze mit der experimentellen Gitterkonstanten $a_0^{\text{exp}} = 5,4307$ (Å) [Erh91b] und den Werten des berechneten Bulk-Modul B_0^{calc} mit dem experimentellen Bulk-Modul $B_0^{\text{exp}} = 97$ GPa [Smi91]

Danach wurden, wie bei den Berechnungen für fcc Gitter, die Programmparameter festgehalten und lediglich die Größe der Superzelle variiert.

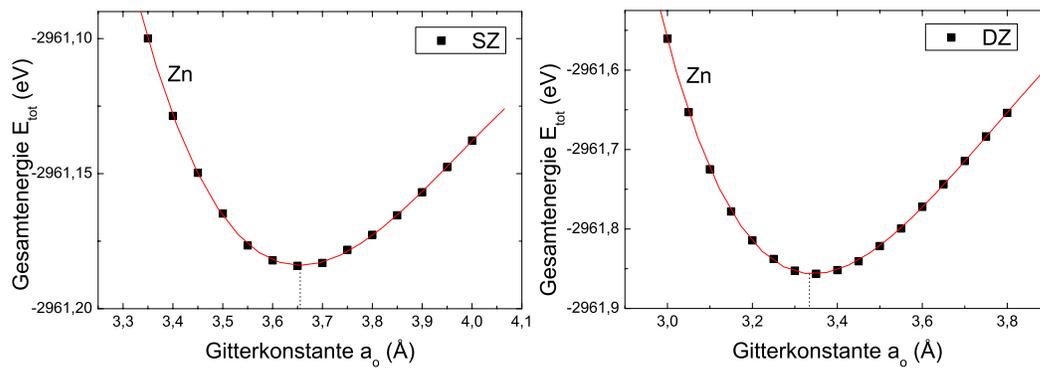


Abbildung A.14: Zink: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante a . Minimums-Energie bei a_0^{calc} in Abhängigkeit des Basissatzes SZ (links) und DZ (rechts)

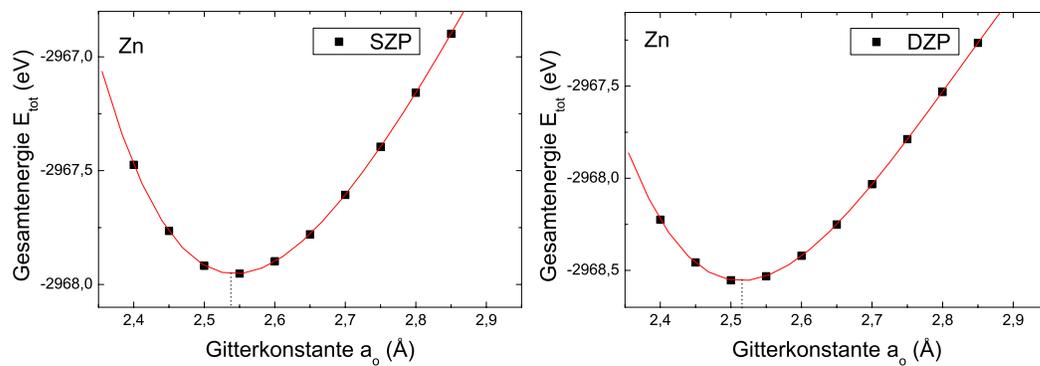


Abbildung A.15: Zink: Gesamtenergie als Funktion der Gitterkonstante a . Minimums-Energie bei a_0^{calc} in Abhängigkeit des Basissatzes SZP (links) und DZP (rechts)

| | SZ | DZ | SZP | DZP |
|---|---------|--------|-------|-------|
| Gitterkonstante a_0^{calc} (Å) | 3,656 | 3,356 | 2,562 | 2,525 |
| Δa | +37,2 % | +25,9% | -3,9% | -5,2% |
| Bulk-Modul a_0^{calc} (GPa) | - | - | 228 | 286 |
| ΔB | - | - | +229% | +312% |

Tabelle A.9: Zink: Vergleich der berechneten Gitterkonstanten a_0^{calc} für verschiedene Basissätze mit der experimentellen Gitterkonstanten $a_0^{\text{exp}} = 2,6647$ (Å) [Erh91b] und den Werten des berechneten Bulk-Modul B_0^{calc} mit dem experimentellen Bulk-Modul $B_0^{\text{exp}} = 69,4$ GPa [Smi91]

Anhang B

Parallele Prozesse

B.1 Amdahl's Law

Gene Amdahl beschrieb 1967 mit dem nach ihm benannten Gesetz die Möglichkeiten einer Beschleunigung der Berechnung bei der Parallelisierung eines Computerprogrammes[Amd67]. Es liefert einem Anwender von Parallelcomputern einen Bewertungsmaßstab für den Grad des enthaltenen parallelen Codes. Hieraus ergibt sich die sinnvolle Anzahl der einzusetzenden Prozessoren. Ein Programm, welches auf mehreren Knoten gleichzeitig laufen kann, läuft nie vollständig parallelisiert ab, da die Zwischenergebnisse zwischen den einzelnen Knoten kommuniziert werden müssen oder durch unterschiedliche Verzweigungstiefen die Knoten auf einander warten müssen (siehe Abbildung B.1).

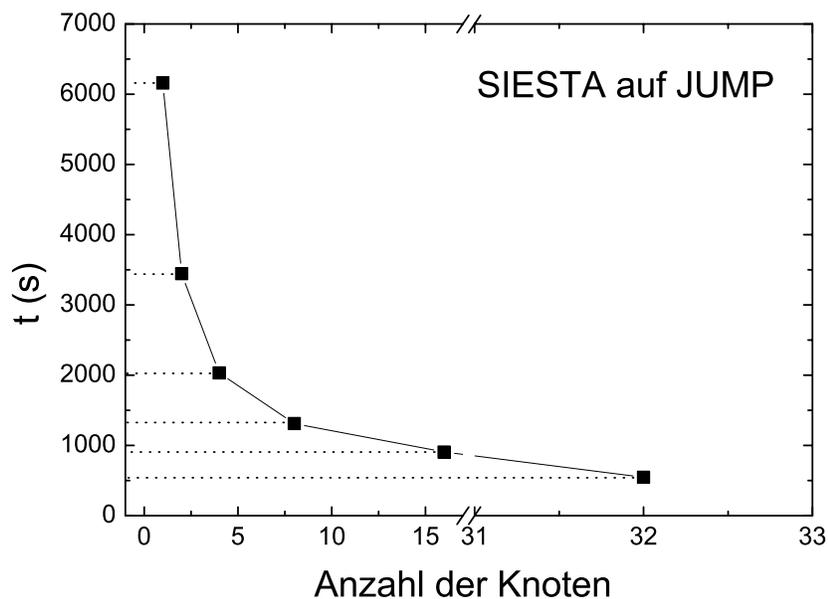


Abbildung B.1: Einfluss der Anzahl der verwendeten Knoten auf die benötigte Rechenzeit.

Satz

Sei α der sequentielle Anteil des Algorithmus zur Lösung des gegebenen Problems. Der übrige Anteil $1 - \alpha$ sei parallel auf P Prozessoren ausführbar. Der Speedup beträgt dann

$$S = \frac{1}{\alpha + (1 - \alpha)/P}. \quad (\text{B.1})$$

Beweis

Sei N die Anzahl der Operationen zur Lösung des gegebenen Problems. Sei τ die zur Lösung des Problems benötigte Zeit. Der parallele Anteil des Algorithmus sei $1 - \alpha$. Die auf einem parallelen Rechner benötigte Zeit setzt sich zusammen aus der Laufzeit $\alpha N\tau$ für den sequentiellen Anteil des Algorithmus und den parallelen Anteil:

$$T_P = \alpha N\tau + (1 - \alpha)\frac{N\tau}{P}$$

Der Speedup ergibt sich somit zu:

$$S = \frac{T_1}{T_P} \quad (\text{B.2})$$

$$= \frac{N\tau}{\alpha N\tau + (1 - \alpha)\frac{N\tau}{P}} \quad (\text{B.3})$$

$$= \frac{1}{\alpha + (1 - \alpha)/P} \quad (\text{B.4})$$

q.e.d.

Dies hat zur Folge, dass ein Algorithmus, der zu 99 Prozent parallelisiert werden kann ($\alpha = 0,01$) mit 10 Prozessoren einen Speedup von $S = 1/0,109 \approx 9,17$, bei dem Einsatz von 100 Prozessoren jedoch nur einen Speedup von $S = 1/0,0199 \approx 50,25$ erhält. Es macht somit keinen Sinn blind die Zahl der Prozessoren zu erhöhen, sondern eine Kosten / Nutzen Betrachtung ist bei dem Einsatz Paralleler Systeme von Nutzen.

B.2 Blocksize

Neben der reinen Anzahl an Prozessoren gibt es weitere Parameter, die eine Berechnung des Systems beschleunigen können. In der Eingabedatei von SIESTA ist es möglich den Parameter *BlockSize* zu definieren. (Der Standardwert ist 8.) Um den Einfluss der Änderung des Parameters auf die Rechengeschwindigkeit zu ermitteln, wurden zwei Systeme ausgewählt. Beide Systeme gehen aus einer Aluminium-Bulk Superzelle mit 512 Al-Atomen hervor. Die Anordnung hat eine Größe von $4 \times 4 \times 8$ Einheitszellen. Das erste Test-System besteht aus 511 Atomen. Es ist somit eine Leerstelle eingefügt worden. Bei dem zweiten Test-System tritt an den Platz der Leerstelle ein Cu-Atom, es hat somit wieder 512 Atome. Bei beiden Eingabedateien wurde der Parameter *MaxSCFIterations* auf 4 gesetzt, um möglichst rasch zu der Relaxation der Atome zu kommen. Weiterhin wurde die Anzahl der möglichen Molekulardynamikschritte mit Hilfe des Parameters *MD.FinalTimeStep* auf

3 beschränkt, um sicher zu gehen, dass der Rechenprozess in einem vernünftigen Zeitraum abgeschlossen ist. Die Kombination beider Schritte garantiert somit, dass alle relevanten Programmroutinen aufgerufen werden und somit eine sinnvolle Analyse des Blocksize-Parameters gewährleistet ist.

Der Parameter Blocksize multipliziert mit der Anzahl der verwendeten Prozessoren darf nicht größer sein als die Anzahl der Orbitale, da sonst eine Fehlermeldung "Segmentation fault" auftritt und das Programm nicht ausgeführt wird.

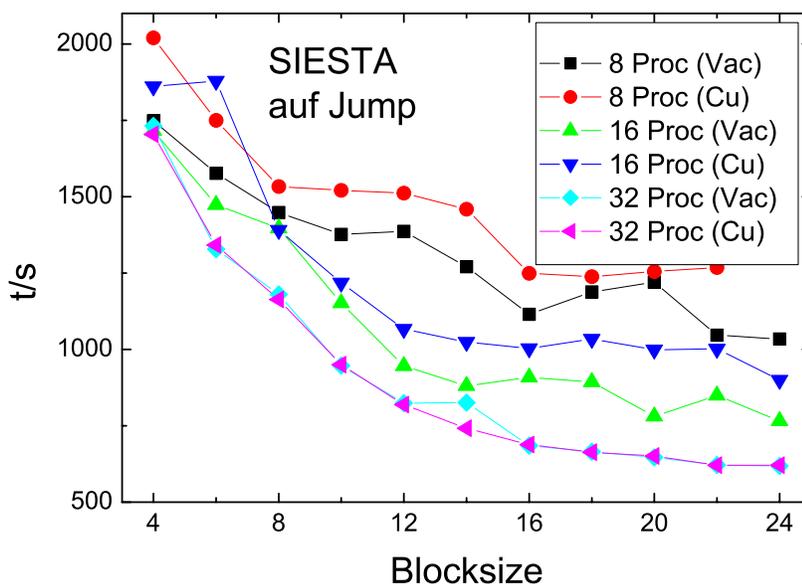


Abbildung B.2: Einfluss des Parameters Blocksize auf die benötigte Rechenzeit. Gemessen wurden zwei unterschiedliche Systeme eines mit einer Leerstelle (Vac) und das andere mit einem Cu-Atom (Cu). Jedes System wurde mit 8, 16 und 32 Prozessoren berechnet.

Dem Bild (B.2) kann man deutlich entnehmen, dass die Rechengeschwindigkeit auf Parallelsystemen stark von der geeigneten Wahl des Parameters Blocksize abhängt. Die hier gezeigten Berechnungen wurden auf JUMP (siehe unten) ausgeführt. Der Unterschied zwischen dem ungünstigsten Fall mit kleinem Wert des Parameters und dem besten Wert liegt bei einem Faktor von bis zu 2,5. Weiterhin kann man erkennen, dass bei der Wahl weniger Prozessoren die Rechendauer großen Schwankungen unterlegen ist. Es ist in diesen Fällen nicht immer ratsam, einen hohen Blocksize Wert zu wählen, da im Beispiel von 8 Prozessoren und einem Cu-Atom die schnellste Rechenzeit bei 16 erreicht wird. Wählt man hier größere Werte, so steigt die Rechenzeit langsam und stetig an. Bei einer hohen Anzahl von 32 Prozessoren ist der Kurvenverlauf glatter. Die minimale Rechenzeit findet sich bei dem höchsten gestesteten Wert von 24 des Parameters Blocksize. Der Verlauf der Werte hin zu größeren Parameterwerten verspricht keine große Verbesserung, da die Steigung der Kurve an dieser Stelle fast 0 ist.

JUMP ist ein IBM p690-Cluster mit insgesamt 1312 Prozessoren. Das Betriebssystem ist AIX 5.1 von IBM. Er war mit 8,9 TFLOPS Anfang 2005 der schnellste Computercluster in Deutschland und ist beim NIC im Forschungszentrum Jülich aufgebaut. Auf der Top500 Liste der schnellsten Rechner der Welt stand er im November 2004 an 30 Stelle (vgl <http://www.top500.org>). Die Rechnungen dieser Arbeit wurden in der Regel auf 8 Prozessoren ausgeführt. Eine Abwägung der Kosten, also der verbrauchten Gesamtrechenzeit aller am Prozess beteiligten Prozessoren, im Verhältnis zur benötigten Zeit des Rechenjobs, ist hier wichtig.

Literaturverzeichnis

- [All89] M.P. Allen und D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford 1989.
- [Amd67] G. Amdahl (Hrsg.). *Validity of the Single Processor Approach to Achieving Large-Scale Computing Capabilities*. AFIPS Conference Proceedings, (30), pp. 483-485, 1967.
- [And33] C. D. Anderson. The Positive Electron. *Phys. Rev.* **43**: 491 (1933).
- [Arn03] U. Arndt, F. Hauptmann, D. Kraus, und S. Richter. *Brennstoffzellensysteme für portable und stationäre Kleingeräte*. Ffe forschungsstelle für energiewirtschaft e.v. Auflage 2003.
- [Art03] E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, R.M. Martin, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, und J.M. Soler. User's guide siesta 1.3, 2003.
- [AS89] W. Bauer A. Seeger, F. Barnhart. Positron Annihilation. Seite 275, World Scientific, Singapore 1989.
- [ASfM86] American Society for Metals. *Binary Alloy Phase Diagrams Vol. 1*. American Society for Metals, Metals Park, Ohio 1986.
- [Ash66] A. Ashkin, G.D. Boyd, J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballmann, und K. Nassau. Optically-induced refractive index inhomogeneities in LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Appl. Phys. Lett.* **9**: 72–74 (1966).
- [Bac82] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, und M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Phys. Rev. B* **26**(8): 4199–4228 (1982).
- [Bor27] M. Born und J. R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys. (Leipzig)* (84): 457–484 (1927).
- [Boy94] H. Boysen und F. Altorfer. A Neutron Powder Investigation of the High-Temperature Structure and Phase Transition in LiNbO_3 . *Acta Crystallogr. B* **50**: 405 (1994).
- [Bra72] W. Brandt und R. Paulin. Positron diffusion in solids. *Phys. Rev.* **B5**(7): 2430–2435 (1972).
- [Bro04] R. G. Brown. *Engineering a Beowulf-style Compute Cluster*. Durham 2004.

- [Bug76] J.P. Bugeat, A.C. Chami, und E. Ligeon. A study of hydrogen implanted in aluminium. *Phys. Lett. A* **58**: 127 (1976).
- [Bus98] K. Buse, A. Adibi, und D. Psalti. Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals. *Nature London* **393**: 665 (1998).
- [Car85] R. Car und M. Parrinello. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* **55**: 2471 (1985).
- [Car00] K. Carling, G. Wahnström, T.R. Mattsson, A.E. Mattsson, N. Sandberg, und G. Grimvall. Vacancies in metals: From first-principles calculations to experimental data. *Phys. Rev. Lett.* **85**: 3862–3865 (2000).
- [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**: 054101 (2003).
- [Cep80] D.M. Ceperley und B.J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.* **45**(7): 566–569 (1980).
- [Cha99] R.W. Chan. Vacant crystal lattice sites, or vacancies, allow atoms to migrate in a crystalline solid. a new way of measuring such vacancies using laser interferometry shows. *Nature (London)* **397**: 656 (1999).
- [Clo65] M. Clouter und H. P. Gush. Change in the Crystal Structure of Solid Normal Hydrogen Near 1.5 k. *Phys. Rev. Lett.* **15**: 200 (1965).
- [Con71] D. Connors, V. Crisp, und R. West. The effects of vacancies on positron annihilation in cadmium. *J. Phys. F,; Met. Phys.* **1**: 355 (1971).
- [Dau74] C. Dauwe, M. Dorikens, L. Dorikens-Vanpraet, und D. Segers. Positron lifetimes and lineshape factors in deformed copper. *Appl.Phys.* **5**: 117–120 (1974).
- [Dir30] P.A.M. Dirac. The Principles of Quantum Mechanics. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* **26**: 376 (1930).
- [Doy79] M. Doyama und R.M. Cotterill. In R.R. Hasiguti und F. Fujiwara (Hrsg.), *Proceedings of the 5th International Conference on Positron Annihilation*, Seite 89 1979.
- [Dzu91] M. Dzugutov. Molecular dynamics study of the collective density excitations in monatomic glass. *J. Non-Cryst. Sol.* (131): 62 (1991).
- [ea] L. Hansen et al. DACAPO -1.30. *Center for Atomic Scale Materials Physics (CAMP), Denmark Technical University.*
- [Erh91a] P. Erhart, P. Jung, H. Schultz, und H. Ullmaier. *Landolt-Börnstein "Atomic Defects in Metals", New Series, Group III.* Vol.25 Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1991.
- [Erh91b] P. Erhart, P. Jung, H. Schultz, und H. Ullmaier. *Landolt-Börnstein, New Series, Group III.* Vol.6 Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1991.

- [Fey39] R.P. Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.* **4**(56): 340–343 (August 1939).
- [Flu84] M.J. Fluss, S. Berko, B. Chakraborty, K.R. Hoffmann, P. Lippel, und R.W. Siegel. Positron annihilation spectroscopy of the equilibrium vacancy ensemble in aluminium. *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**: 2831–2854 (1984).
- [Fra74] W. Frank und A. Seeger. Theoretical foundations and extensions of the trapping model. *Appl. Phys.* **3**: 61–66 (1974).
- [Gau02] R. Gaudoin und W.M.C. Foulkes. Ab initio calculations of bulk moduli and comparison with experiment. *Phys. Rev. B* **66**: 052104 (2002).
- [Ger54] V. Gerold. *Z. Metallk.* **45**: 599 (1954).
- [Glä91] U. Gläser, G. Dlubek, und R. Krause. Vacancies and precipitates in Al–1.9 at% Cu studied by positrons. *phys. stat. sol. (a)* **163**: 337–343 (1991).
- [Got98] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer 1998.
- [Gui38] A. Guinier. *Nature* **142**: 569 (1938).
- [Haa84] P. Haasen. *Physikalische Metallkunde*. second Auflage, Springer Verlag, Berlin 1984.
- [Haa03] M. Haaks. *Positronenspektroskopie an Ermüdungsrissen und Spanwurzeln*. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität, Bonn, Germany, 2003.
- [Häk90] H. Häkkinen, S. Mäkinen, und M. Manninen. Edge dislocations in fcc metals: Microscopic calculations of core structure and positron states in Al and Cu. *Phys. Rev.* **B41**(18): 12 441–12 453 (1990).
- [Ham79] D.R. Hamann, M. Schlüter, und C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **43**: 1494 (1979).
- [Har94] A. Harju. Positron lifetime calculations for the high t_c superconducting copper-oxide material $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$. 1994.
- [Hau79a] P. Hautojärvi. *Positrons in Solids, Topics in Current Physics*, Vol. **12**. first Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1979.
- [Hau79b] P. Hautojärvi. *Positrons in Solids, Topics in Current Physikcs*. 1-23 Auflage, Springer 1979.
- [Heh94] Th. Hehenkamp. Absolute vacancy concentration in noble metals and some of their alloys. *J.Phys.Chem.Solids* **55**: 907–915 (1994).
- [Her59] G. Herzberg und L. L. Howe. *Can. J. Phys.* **37**: 636 (1959).
- [Hoh64] P. Hohenberg und W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**: B864–B871 (1964).

- [Hon86] K. Hono, T. Hashizume, Y. Hasegawa, K. Hirano, and T. Sakurai. A study of multi-layer GP zones in an Al-1.7 at.% Cu alloy by atom-probe FIM. *Scripta Metallurgica* **22**: 487 (1986).
- [htt05] <http://www.webelements.com>, 2005.
- [Hul84] D. Hull und D.J. Bacon. *Introduction to Dislocations*. 3rd Auflage, Pergamon Press, Oxford, New York 1984.
- [Iro88] A.V. Irodova, V.P. Glazkov, V.A. Somenkov, S.Sh. Shilshtein, V.E. Antonov, und E.G. Ponyatovskii. Neutron-diffraction investigation of structures of the hydrides of molybdenum, rhodium, and nickel. *Sov. Phys. Crystallogr.* **33**: 453 (1988).
- [Jon24] J.E. Jones. *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* (106): 463 (1924).
- [Jon89] R. O. Jones und O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. **61**(3): 689 (1989).
- [Kea66] P. N. Keating. Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure. *Phys. Rev.* **145**: 637 (1966).
- [Kee30] W.H. Keesom, J. de Smedt, und H.H. Mooy. *Commun. Kamerlingh Omnes Lab., Univ. Leiden* **209(a)**: 36 (1930).
- [Ker80] G.P. Kerker. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *J. Phys. C* **13**: L189 (1980).
- [Kit99] Ch. Kittel. *Einführung in Die Festkörperphysik 12. Auflage*. Oldenburg Verlag 1999.
- [Kle90] I. Kleber, H.-J. Bausch, und J. Bohm. *Einführung in die Kristallographie*. Verlag Technik GmbH Berlin 1990.
- [Klu92] J.-E. Kluin. Formation of vacancies in noble metals and alloys. *Philos. Mag. A* **65**: 1263 (1992).
- [Koh65] W. Kohn und L.J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**: A1133–A1138 (1965).
- [Kon01] T.J. Konno, M. Kawasaki, und K. Hiraga. Characterization of Guinier-Preston Zones by High-Angle Annular Detector Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy. *JEOL News* **36E**: 14 (2001).
- [Kor96] T. Korhonen, M.J. Puska, und R.M. Nieminen. First-principles calculation of positron annihilation characteristics in metal vacancies. *Phys. Rev. B* **54**(21): 15016–15024 (1996).
- [KR99] R. Krause-Rehberg und H.S. Leipner. *Positron Annihilation in Semiconductors*. first Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1999.
- [Kra85] R. Krause. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle - Wittenberg, Sektion Physik, Germany, 1985.

- [Kre93] G. Kresse und J. Furthmüller. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mat. Sci.* **6**: 15–50 (1993).
- [Kre94] G. Kresse und J. Hafner. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**: 8245–8258 (1994).
- [Kre96] G. Kresse und J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **6**: 15 (1996).
- [Lan80] D.C. Langreth und J.P. Perdew. Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works. *Phys. Rev. B* **21**: 5469 (1980).
- [Lar75] D. S. Larsen und H.J. K. Norskov. *J. Phys. F: Met. Phys* (9): 1975 (1975).
- [Lin77] M.E. Lines und A.M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Clarendon Press, Oxford 1977.
- [Lu02] G. Lu, D. Orlikowski, I. Park, O. Politano, und E. Kaxiras. Energetics of Hydrogen Impurities in Aluminum and their Effects on Mechanical Properties. *Phys. Rev. B* **65**: 064102 (2002).
- [Lym04] Th. Lyman. *Astrophys. J.* **19**: 263 (1904).
- [Lym06] Th. Lyman. *Astrophys. J.* **23**: 181 (1906).
- [Man79] M. Manninen und R.M. Nieminen. Spherical solid model for muon and hydrogen in metals. *J. Phys. F: Met. Phys.* **9**: 1333 (1979).
- [Mat02] T.R. Mattsson und A. E. Mattsson. Calculating the vacancy formation energy in metals: Pt, Pd, and Mo. *Phys. Rev. B* **66**: 214110 (2002).
- [Müc03] A. Mücklich, N. V. Gushchina, E. Wieser, und V. V. Ovchinnikov. Precipitation formation in Al₄Cu by ion irradiation. *Microscopy and Microanalysis* **9**: 348 (2003).
- [McK74] B.T.A. McKee, S. Saimoto, A.T. Stewart, und M.J. Stott. Positron trapping at dislocations in copper. *Can. J. Phys.* **52**: 759 (1974).
- [MCP92] D. C. Allan T. A. Arias M. C. Payne, M. P. Teter und J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for "ab initio" total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* **Vol 64, Nr. 4**: 1046–1096 (1992).
- [Mee] K. Meerholz, B. Kippelen, und N. Peyghambarian. *Noncrystalline Organic Photorefractive Materials: Chemistry, Physics, and Applications*.
- [Mes94] Message Passing Interface Forum. MPI: A Message Passing Interface standard. *The international Journal of Supercomputer Applications and High Performance Computing* **8** (1994).

- [Mes95] Message Passing Interface Forum. MPI: A Message Passing Interface standard (version 1.1). *Technical report* (1995).
- [Mom01] T. Momose, C. M. Lindsay, Y. Zhang, und T. Oka. Sharp Spectral Lines Observed in γ -Ray Ionized Parahydrogen Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **86**(21): 4795 (2001).
- [Mon76] H.J. Monkhorst und J.D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**: 5188 (1976).
- [Nic58] R.B. Nicholson und J. Nutting. *Phil. Mag.* **3**: 531 (1958).
- [Nie80] R.M. Nieminen und J. Oliva. Theory of positronium formation and positron emission at metal surfaces. *Phys. Rev. B* **22**: 2226 (1980).
- [Nie83] R. M. Nieminen. In W. Brandt und A. Dupasquier (Hrsg.), *Positron Solid State Physics*, Seite 359, North Holland, Amsterdam 1983.
- [Ord93] P. Ordejón, D. A. Drabold, M. P. Grumbach, und R. M. Martin. Unconstrained minimization approach for electronic computations that scales linearly with system size. *Phys. Rev. B* **48**: 14646 (1993).
- [Ord95] P. Ordejón, D. A. Drabold, M. P. Grumbach, und R. M. Martin. Linear system-size scaling methods for electronic-structure calculations. *Phys. Rev. B* **51**: 1456 (1995).
- [Ord96] P. Ordejón, E. Artacho, und J.M. Soler. Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Phys. Rev. B* **53**: R10441 (1996).
- [Per70] A. Perkins und J. Carbotte. Effect of the Positron-Phonon Interaction on Positron Motion. *Phys. Rev. B* **1**: 101 (1970).
- [Per81] F. Perrot und M. Rasolt. *Phys. Rev. B* (23): 6534 (1981).
- [Per86] J.P. Perdew und Y. Wang. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B* **33**: 8800 (1986).
- [Pop74] Z. D. Popovic und M. J. Scott. Nonlinear, Self-Consistent Theory of Proton Screening in Metals Applied to Hydrogen in Al and Mg. *Phys. Rev. Lett.* **33**: 1164 (1974).
- [Pop76] Z. D. Popovic, M. J. Scott, J.P. Carbotte, und G.R. Piercy. *Phys. Rev. B* (13): 590 (1976).
- [Pre38] G. P. Preston. *Nature* **142**: 570 (1938).
- [Pul69] P. Pulay. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries. *Mol. Phys.* **17**: 153 (1969).
- [Pus83] M.J. Puska und R.M. Nieminen. Defect spectroscopy with positrons: A general calculational method. *J. Phys. F: Metal Phys.* **13**: 333–346 (1983).

- [Pus89] M.J. Puska, C. Corbel, und R.M. Nieminen. Positron trapping in semiconductors. *Phys. Rev.* **B41**(14): 9980 (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 (1994).
- [Röb02] M. Röbel. Berechnen von Positronenannihilationsparametern mit Hilfe von PC-Clustern. Diplomarbeit, Institut für Strahlen und Kernphysik, Bonn, 2002.
- [Rit59] R.H. Ritchi. Interaction of Charged Particles with a Degenerate Fermi-Dirac Electron Gas. *Phys. Rev.* **114**: 644 (1959).
- [Rud96] M. Ruda, D. Farks, und J. Abriata. Embedded-atom interatomic potentials for hydrogen in metals and intermetallic alloys. *Phys. Rev. B* **54**: 9765 (1996).
- [Sak] J.J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Rev. ed. Auflage, Addison-Wesley, Reading, Menlo Park, New York.
- [San89] O.F. Sankey und D.J. Niklewski. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Phys. Rev. B* **40**: 3979 (1989).
- [San02] N. Sanberg, B. Magyari-Köpe, und T.R. Mattson. Self-Diffusion Rates in Al from Combined First-Principles and Model-Potential Calculations. *Phys. Rev. Lett.* **89**: 065901 (2002).
- [Sat82] T. Sato, Y. Kojima, und T. Takahashi. Observations of the microstructure of pre-precipitates in an Al-3% Cu alloy by a lattice imaging technique. *Trans. JIM* **23**: 461 (1982).
- [Sat88] T. Sato und T. Takahashi. High resolution electron microscopy on the layered structures of GP zones in an Al-1.7 at % Cu alloy. *Script. Met.* **22**: 941 (1988).
- [Sch81] H.E. Schäfer. *Habilitationsschrift*. Dissertation, Stuttgart, 1981.
- [Sch87] H.E. Schaefer. Investigation of thermal equilibrium vacancies in metals by positron annihilation. *phys. stat. sol.(a)* **102**: 47–65 (1987).
- [Sch88] H.-E. Schaefer, R. W”urschum, R. Birringer, und H. Gleiter. Structure of nanometer-sized polycrystalline iron investigated by positron lifetime spectroscopy. *Phys. Rev. B* **38**(14): 9545–9554 (1988).
- [Sch05] L. Schultz und J. Freudenberger, 2005.
- [See55] A. Seeger. Theorie der Gitterfehlstellen. In S. Flügge (Hrsg.), *Handbuch der Physik - Kristallphysik 1 - Bd.4 Teil 1*, Seiten 383–667, Springer, Berlin 1955.
- [See65] A. Seeger. *Moderne Probleme der Metallphysik*. Springer 1965.
- [See73] A. Seeger. Investigation of point defects in equilibrium concentrations with particular reference to positron annihilation techniques. *J. Phys. F: Metal. Phys.* **3**: 248–294 (1973).

- [Sei92] A.P. Seitsonen. Positron lifetime calculations in semiconductors and metals, special assignment HUT, 1992.
- [Sen95] M. Senechal. *Quasicrystals and Geometry*. Cambridge University Press 1995.
- [She84] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, , und J.W. Cahn. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.* (53): 1951 (1984).
- [Sil80] I. F. Silvera. The solid molecular hydrogens in the condensed phase: Fundamentals and static properties. *Rev. Mod. Phys.* **52**(2): 393 (1980).
- [Smi91] J.C. Smithells. *Metals Reference Book*. 7th ed. Auflage, Butterworths, London, Boston 1991.
- [Soi90] E. Soininen, H. Huomo, P.A. Huttunen, J. Mäkinen, A. Vehanen, und P. Hautojärvi. Temperature dependence of positron diffusion in cubic metals. *Phys. Rev.* **B41**(10): 6227–6233 (1990).
- [Sol] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, und D. Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter*.
- [Sol83] G. Solt, M. Manninen, und H. Beck. Lattice relaxation around interstitial hydrogen in aluminium. *J. Phys. F: Met. Phys.* **13**: 1379 (1983).
- [Sol00] J.M. Soler, M.R. Beltran, K. Michaelian, I. L. Garzón, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, und E. Artacho. Metallic bonding and cluster structure. *Phys. Rev. B* **61**: 5771 (2000).
- [SP97] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, und J.M. Soler. Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *Int. J. Quantum Chem.* **65**: 453 (1997).
- [Sta00] T.E.M. Staab, E. Zschech, und R. Krause-Rehberg. Positron lifetime measurements for the characterization of nano-structural changes in the age hardenable AlCuMg 2024 alloy. *J. Mater. Sci.* **35**: 4667–4672 (2000).
- [Sti85] F.H. Stillinger und T.A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B* (31): 5262 (1985).
- [Swo82] W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, , und K. R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.* (76): 637 (1982).
- [Tro91] N. Troullier und J.L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* **43**: 1993 (1991).
- [Van90] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **41**(11): 7892–7895 (1990).

- [Vei02] M. Veithen und Ph. Ghosez. First-principles study of the dielectric and dynamical properties of lithium niobate. *Phys. Rev. B* **54**: 214302 (2002).
- [Ver67] L. Verlet. Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review* (159): 98–103 (1967).
- [vK62] J. van Kranendonk und H.P. Gush. The crystal structure of solid hydrogen. *Physics Letters A* **1**: 22 (1962).
- [Vol89] F. Vollertsen und S. Vogler. *Werkstoffeigenschaften und Mikrostruktur*. first Auflage, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1989.
- [Vos80] S.H. Vosko, L. Wilk, und M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. *Can. J. Phys* **58**(8): 1200–1211 (1980).
- [Wes73] R.N. West. Positron studies of condensed matter. *Adv. Phys.* **22**: 263 (1973).
- [Wig46] E.P. Wigner. Resonance Reactions and Anomalous Scattering. *Phys. Rev. B* **70**: 15 (1946).
- [Wil11] A. Wilm. Physikalisch-metallurgische untersuchungen über magnesiumhaltige aluminiumlegierungen. *Metallurgie* **8**: 225 (1911).
- [Yu97] B.D. Yu und M. Scheffler. Physical origin of exchange diffusion on fcc(100) metal surfaces. *Phys. Rev. B* **46**: R15569 (1997).
- [Zam04] Ch. Zamponi, St. Sonneberger, M. Haaks, I. Müller, T. Staab, G. Tempus, und K. Maier. Investigation of fatigue cracks in aluminium alloys 2024 and 6013 in laboratory air and corrosive environment. *Journal of Mat. Sci.* **39**: 6951 (2004).