
Ab-initio Untersuchungen an
frühen Ausscheidungsphasen der
Aluminium(-Magnesium-)Kupfer-Legierungen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Iris Wolfertz (geb. Kohlbach)

aus Frankfurt a.M.

Bonn 2012

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

1. Referent: PD Dr. Torsten Staab
2. Referent: Prof. Dr. Karl Maier

Tag der Promotion: 16.10.2014

Erscheinungsjahr: 2015

für Elli

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1	Einleitung	7
Kapitel 2	Aluminium-Legierungen – Ein allgemeiner Überblick	8
2.1	Ausscheidungshärtung	9
2.2	AlCu.....	12
2.3	AlMgCu / AlCuMg	14
Kapitel 3	Die numerische ab-initio Simulation mit SIESTA	16
3.1	Dichtefunktionaltheorie	16
3.2	Hellman-Feynman Theorem - Relaxation der Atomkoordinaten.....	19
3.3	SIESTA	20
3.3.1	Pseudopotentiale	20
3.3.2	Basissätze	22
3.4	Die Superzelle	23
3.5	Das reale und das reziproke Raumgitter	23
Kapitel 4	Ergebnisse	25
4.1	Simulationsparameter: Optimierung und Übertragbarkeit	25
4.1.1	Die Simulationsparameter	26
4.1.2	Übertragbarkeit („transferability“) der Pseudopotentiale	29
4.2	Aluminium-Kupfer-Legierungen (AlCu)	36
4.2.1	Zwei Cu-Atome in einer 108-Atom-Superzelle.....	38
4.2.2	Drei Cu-Atome in einer 108-Atom-Superzelle	40
4.2.3	Vier Cu-Atome in einer 108-Atom-Superzelle.....	46
4.2.4	Fünf Cu-Atome in einer 108-Atom-Superzelle	49
4.2.5	Sechs Cu-Atome in einer 108-Atom-Superzelle.....	52
4.2.6	Sieben Cu-Atome in einer 108-Atom-Superzelle	53
4.2.7	Acht Cu-Atome	55
4.2.8	Neun Cu-Atome in einer 108-Atom-Superzelle	56
4.2.9	GP-Zonen	57
4.2.10	Ebenenabstände.....	61
4.2.11	Vergleich der Gesamtbindungsenergien und Zusammenfassung.....	62
4.3	Aluminium-Magnesium-Kupfer Legierungen	66
4.3.1	Ein Legierungsatom und eine Leerstelle in der Aluminiummatrix.....	67
4.3.2	Mehrere Fremdatome eines Elementes in der Aluminiummatrix.....	68
4.3.3	Kombination der Legierungselemente.....	70
4.3.4	Legierungselemente mit einer Leerstelle.....	77
4.3.5	MgCu-Konfigurationen mit einer Leerstelle.....	81

4.3.6	Zusammenfassung.....	84
Kapitel 5	Zusammenfassung	88
Kapitel 6	Danksagung.....	89

Kapitel 1

Einleitung

Aluminium ist eines der am häufigsten vorkommenden Elemente auf der Erde. Es zeichnet sich durch seine, für technologische Anwendungen ideale Eigenschaften wie geringe Dichte, gute Verformbarkeit und insb. seine Legierbarkeit aus. Reines Aluminium ist zu weich und dehnbar für den praktischen Einsatz, daher ist es notwendig das Metall mit einem geringen Prozentsatz an fremden Elementen zu legieren um seine Festigkeit künstlich stark zu erhöhen. Während einer Temperaturbehandlung bilden die Legierungsatome in der Aluminiummatrix fein verteilte Ausscheidungen, die die Versetzungsbewegungen im Material stark behindern. Die Zusammensetzung, Größe und Form dieser Ausscheidungen sind in erster Linie für die Qualität und die Eigenschaften einer Aluminiumlegierung verantwortlich. Um diese verstehen zu können ist ein fundiertes Wissen darüber notwendig, wie die Legierungselemente sich in der Aluminiummatrix zunächst zu Clustern mit nur wenigen Atomen anordnen und im Laufe der Temperaturbehandlung zu größeren Ausscheidungsphasen mit einer Fernordnung heranwachsen.

In dieser Arbeit werden mit numerischen ab-initio Untersuchungen mit Hilfe des Programmpakets SIESTA an Kristallstrukturen aus frühen Ausscheidungsclustern der AlCu- und der AlMgCu-Legierungen durchgeführt.

AlCu-Legierungen bilden zunächst auf einer Kristallebene plättchenförmige metastabile Cu-Ausscheidungen, die sog. Guinier-Preston I Zonen (GPI-Zone), die zu mehrschichtigen Strukturen heranwachsen (GPII) mit der die Legierung ihre höchste Festigkeit erreicht. Das sukzessive Wachstum der Cu-Cluster, angefangen mit einem einzelnen Cu-Atom, zu GPI-Zonen wird in dieser Arbeit durch numerisch berechnete Bindungsenergien der Legierungsatome in der Aluminiummatrix untersucht und die energetisch günstigsten Konfigurationen, und damit die Wachstumssequenzen abgeleitet. Gleichzeitig werden die Ebenenrelaxationen mehrerer benachbarte Aluminiumebenen der GPI-Zone berechnet. Über die Stärke und Geschwindigkeit der Kompensation der starken Auslenkung der nächsten Nachbarn der Cu-Atome innerhalb des umgebenen Aluminiumbulks wird der Aufbau einer GPII-Zone extrapoliert.

Zur Ausscheidungssequenz der AlMgCu-Legierungen gibt es bis heute keine endgültige Klarheit. In dieser Arbeit werden aus Vorschlägen aus experimentellen Beobachtungen durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [Kov08], Messungen durch Positronenannihilationsspektroskopie (PAS) [Klo10] und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS) [Klo10] und theoretisch Ansätze [Sta09] zu frühen Ausscheidungsclustern aus MgCu-Agglomeraten und – Phasen Kristallstrukturen entwickelt und auf Stabilität überprüft.

Kapitel 2

Aluminium-Legierungen

– Ein allgemeiner Überblick

Aluminium ist, nach Sauerstoff und Silizium, mit einem Anteil von 7,5% das dritthäufigste Element in der Erdkruste und liegt in der Natur ausschließlich in gebundener Form vor. Es muss durch aufwendige Raffinations- und Elektrolyseverfahren aus dem Rohstoff Bauxit gewonnen werden, welches neben Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 und H_2O zu 55 – 60% aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) besteht. Aluminium hat aufgrund seiner, im Vergleich zu Eisen oder Kupfer, dreimal geringeren Dichte von $2,7 \text{ g/cm}^3$ als Legierung eine sehr gute spezifische Festigkeit. Zudem zeichnet es sich durch seine hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit, hohe Korrosionsbeständigkeit, aufgrund der bis zu $0,7 \mu\text{m}$ dicken Oxidschicht, und seiner guten technologischen Eigenschaften wie Verformbarkeit, Schweißbarkeit und insb. Legierbarkeit aus. Um Aluminium für technologische Anwendungen nutzbar zu machen ist jedoch, aufgrund seiner Weichheit und Dehnbarkeit, eine künstliche Festigungssteigerung notwendig.

Alfred Wilm entdeckte 1906, dass sich die mechanischen Eigenschaften von reinem Aluminium durch einen geringen Zusatz von Kupfer, Mangan, Magnesium oder Silizium entscheidend verbessern lassen. So ließen sich durch geeignetes Legieren die Zugfestigkeit von 75 auf 500 MPa und die Brinellhärte von 22 auf rund 135 HB steigern. Insbesondere stellte sich heraus, dass sich diese Eigenschaften durch Alterung der Legierung sogar noch verbesserten. Diese Entdeckung führte zur Entwicklung von Konstruktionswerkstoffen unterschiedlichster Anwendung. Dieser neu entdeckte Werkstoff, das Duraluminium, fand seine erste Anwendung im Schiffbau, danach bediente sich die neu aufkommende Luftfahrt, insb. der Zeppelinbaum, dieses Materials. Seit diesen Anfängen sind die unterschiedlichsten Aluminiumlegierungen entwickelt worden, die sich vor allem in ihrer Steifigkeit und Festigkeit unterscheiden und den verschiedensten Anforderungen heutiger industrieller Halb- und Werkzeuge genügen.

Man unterscheidet zunächst Aluminiumlegierungen gegossener und bearbeiteter Zusammensetzung, d.h. Guss- und Knetlegierungen. Knetlegierungen haben nur einen geringen Gehalt an Legierungselementen, eine sehr gute plastische Verformbarkeit und finden hauptsächlich bei der Herstellung von Halbzeugen Verwendung. Formgussteile werden aus Gusslegierungen hergestellt, deren Legierungselemente eine eutektische Konzentration aufweisen. Im Weiteren lassen sich Aluminiumlegierungen nach dem primären Mechanismus der Legierungshärtung unterteilen, der Wärmebehandlung und der Kaltaushärtung.

Maßgeblich für die Festigkeit und Härte eines Materials sind Störungen innerhalb der Kristallstruktur des Festkörpers. Dabei kommt den Versetzungen eine besondere Rolle zu: Bei der plastischen Verformung eines Körpers, also einer Werkstoffbeanspruchung oberhalb der Fließspannung, bewegen sich Versetzungen entlang der Gleitebenen durch den Festkörper. Störungen des periodischen Gitters, wie Fremdatome oder auch weitere Versetzungen, können die Bewegung der Versetzungen behindern oder sogar unterbinden. Durch eine gezielte

Einstellung des Legierungsgefüges ist es möglich die Versetzungsbewegungen kontrolliert zu behindern, d.h. die mechanischen Eigenschaften des Materials zu manipulieren. Bei Aluminiumlegierungen sind neben Versetzungsverfestigung, Korngrenzenverfestigung und Mischkristallverfestigung durch Kaltumformung, Verkleinerung der Korngrößen und auch Verfestigung durch Konzentrationsänderung der Legierungselemente, die sog. Teilchenverfestigung oder Ausscheidungshärtung, am Wichtigsten. Bei den meisten der heute in der technischen Anwendungen befindlichen Legierungssysteme handelt es sich um durch Ausscheidungshärtung aushärtbare Legierungen, wie das AlCu(-Mg) System (2xxx-Serie) sowie auch Legierungssysteme mit Zusatz von Mg und Si als auch Zn (3xxx- bis 7xxx-Serie). Aluminiumlegierungen mit Beimengungen von Mn (3xxx-Serie) und Mg (5xxx-Serie) sind jedoch nicht durch Ausscheidungshärtung aushärtbar, sie sind naturhart. Bei der Ausscheidungshärtung bilden sich nach einer speziellen Wärmebehandlung spröde, feindispersiv verteilte Ausscheidungsphasen aus zuvor in Lösung gebrachten Legierungsatomen innerhalb der Aluminiummatrix, welche durch Kohärenzspannungen die Versetzungsbewegungen innerhalb des Gitters behindern. Die Güte der Festigkeitssteigerung ist einerseits abhängig von der Kohärenz der Ausscheidungsphase und andererseits, wenn auch in kleinerem Maße, von deren Größe.

Diese Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit durch Ausscheidungshärtung aushärtbaren Aluminiumlegierungen, daher sollen sich die weiteren Erläuterungen auf diesen Härtungsmechanismen beschränken.

2.1 Ausscheidungshärtung

Die Sprödigkeit bzw. Flexibilität eines Festkörpers ist zum einen von den vorliegenden atomaren Bindungen abhängig zum anderen wird sie vor allem aber von unterschiedlich dimensionalen Gitterbaufehlern beeinflusst.

Die Plastische Verformung eines metallischen Werkstoffes wird erst durch Versetzungsbewegungen ermöglicht. Um Hindernisse, wie Ausscheidungen, zu überwinden muss eine Versetzung die der auftretenden Spannung entsprechenden Energie aufbringen, was die freie Versetzungsbewegung behindert und somit zu einer Verfestigung des Materials führt.

Leerstellen sind für die Diffusionsbewegungen im Festkörper von Bedeutung und insbesondere bei der Ausscheidungsbildung essentiell. Leerstellen sind aufgrund der Entropie immer im Festkörper vorhanden. Sie entstehen meistens durch das Springen eines Atoms zur Oberfläche oder inneren Grenzflächen (Korngrenzen) des Materials, das einen leeren regulären Gitterplatz hinterlässt und durch weitere Platzwechsel ins Innere des Festkörpers diffundieren kann. Auch Versetzungsbewegungen aufgrund plastischer Verformung können zu Leerstellenbildung führen. Die Leerstellenkonzentration, die bei Metallen am Schmelzpunkt bei ca. 10^{-4} liegt, hängt exponentiell von der Temperatur ab. Aufgrund ihrer hohen Diffusionsfähigkeit beeinflussen Leerstellen insbesondere thermisch aktivierte Prozesse wie z.B. Ausscheidungsvorgänge von Fremdatomen in einem Wirtsgitter. Diese Eigenschaft nutzt man bei der Bildung von Aluminiumlegierungen durch Ausscheidungshärtung: Durch Lösungsglühen und Abschrecken entsteht ein mit Leerstellen und Fremdatomen übersättigter Mischkristall. So ist es dem System unmöglich, die stabile und zudem spröde Gleichgewichtsphase auszuscheiden, die die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen würde. Durch das Abschrecken wird die Leerstellendichte der übersättigten Lösung bei Raumtemperatur als

Leerstellen-Fremdatompaare eingefroren. Da die Leerstellen auch bei Raumtemperatur weiterhin beweglich sind, ist es den Fremdatomen nun möglich über diese in der Matrix zu diffundieren und Ausscheidungen zu bilden, die die Festigkeit und Härte des Materials positiv beeinflussen können.

Ziel der Ausscheidungshärtung, von Aluminiumlegierungen, ist die Erhöhung der Streckgrenze sowie der kritischen Schubspannung. Die unterschiedlichen Atomradien von Fremdatomen und Matrix erzeugen Verzerrungen des Gitters an den Phasengrenzflächen und die dadurch verursachten Spannungsfelder erschweren die Versetzungsbewegungen im Material und damit dessen plastische Verformbarkeit. Die Kohärenz der Grenzflächen zur Al-Matrix, der Volumenanteil und die Verteilung der Ausscheidungen innerhalb der Matrix sind die entscheidenden Kriterien für die Festigkeit und den Härtegrad der Legierung, denn sie bestimmen die Morphologie der Ausscheidung sowie die Art der Phasengrenzflächen zwischen der Ausscheidung selbst und dem Wirtsgitter. Die Ausscheidung bzw. ihre Phasengrenzflächen erzeugen dabei Spannungsfelder, einmal durch unterschiedliche Gitterparameter (pseudelastische Wechselwirkung) und zum anderen durch die Differenz der Schubmodule zwischen Fremdatomen und Versetzung (dielastische Wechselwirkung), die von der Versetzung überwunden werden müssen. Die Art der Phasengrenzfläche bestimmt wie stark die Versetzungsbewegungen im Festkörper blockiert werden.

Inkohärente Phasengrenzflächen, welche Phasen mit kristallographisch unterschiedlichen Strukturen trennt, können von Versetzungen beim Gleiten über die Gleitebenen nicht durchschnitten, sie können jedoch mit Hilfe des sog. Orowan-Prozesses umgangen werden. Dabei wölbt sich die Versetzungslinie zwischen den Ausscheidungspartikeln aus, wie in Abbildung 1 zu sehen ist, wobei eine kritische Schubspannung erzeugt wird, die vom mittleren Abstand der Teilchen und deren Durchmesser abhängig ist. Durch weiteres Gleiten der Versetzungsbewegung

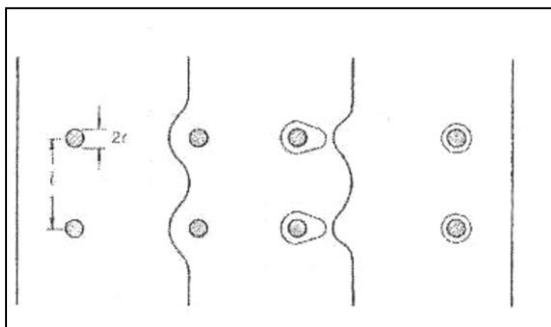


Abbildung 1: Orowan-Prozess. Neben dem Abstand der Teilchen bestimmt der Durchmesser ($2r$) der Teilchen die Kraft, die aufgewendet werden muss um diese zum umgehen.

verkleinert sich der Krümmungsradius der Wölbung zwischen den Partikeln immer stärker, bis sich die Versetzungsteile hinter der Ausscheidung berühren und sich daraufhin abschnüren. Hinter dem Hindernis kann die freie Versetzungslinie weiter gleiten und ein Versetzungsring um das Ausscheidungspartikel bleibt zurück. Dieser Versetzungsring übt mit seinem Spannungsfeld Rückspannungen auf nachfolgende Versetzungen aus, die somit höhere Energien benötigen, um das Hindernis zu umgehen. Das Umgehen von Ausscheidungen durch Versetzungen beim Gleiten auf den Gleitebenen

führt also zu einer Härtung und zu einer Verformungsverfestigung des Materials, jedoch sind inkohärente Ausscheidungen im Allgemeinen zu groß, um hohe Festigkeiten zu erzielen.

Ausscheidungen, deren kristallographische Strukturen sich im Wirtsgitter nur mit Verzerrungen fortsetzen und die somit von kohärenten Phasengrenzflächen umgeben sind, üben Kräfte auf Versetzungen aus, die diese durch Schneiden überwinden können. Beim Durchschneiden einer Ausscheidung werden Atome oberhalb der Gleitebene um den Burgersvektor verschoben, wodurch neue Phasengrenzflächen entstehen, deren Energie beim Schneiden durch die angelegte Spannung aufgebracht werden muss. Diese Spannung nimmt mit \sqrt{r} zu, wobei r dem Teilchenradius der Ausscheidung entspricht, und ist kleiner als die kritische Schubspannung, die beim Orowan-Prozess überwunden werden muss. Für die maximale Festigkeit einer bestimmten Legierung ist es notwendig, eine bestimmte Teilchengröße der

Ausscheidungspartikel einzustellen. Je nach Auswahl und Zusammenstellung der Legierungselemente sind verschiedene Eigenschaften der Legierung, in Abhängigkeit von ihrem Einsatzgebiet, einstellbar.

Die Aluminiumlegierungen werden durch Bezeichnungen für Systeme mit ähnlichen Konstituenten und damit vergleichbaren Eigenschaften, wie in Tabelle 1 nachzulesen, zusammengefasst:

Tabelle 1: Überblick über die Legierungssysteme der Aluminiumlegierungen nach EN573-3/4

Gruppe	Hauptlegierungselemente	Härtbarkeit	Sonstige Eigenschaften	Verwendung
1xxx	mind. 99% Al	Naturhart	- Reinaluminium - schweißbar - hohe korrosionsbeständig - hohe elektrische Leitfähigkeit	Folien, Tanks, Rohre
2xxx	Cu	aushärtbar	- 0,7 – 6,8% Cu - hohe Festigkeit	Flugzeugbau, Raumfahrt
3xxx	Mn	naturhart	- hohe Korrosionsbeständigkeit - geeignet für hohe Temperaturen	Kochtöpfe, Kühler in Fahrzeugen, Kraftwerksbau
4xxx	Si	aushärtbare und naturharte Legierungen	- 0,6 – 21,5% Si	Schweiß- und Lötzusatz
5xxx	Mg	naturhart	- 0,2 – 6,2% Mg - höchste Festigkeit der nicht aushärtbaren Legierungen - schweißbar	Schiffbau, Transport, Druckkessel, Brücken, Gebäude
6xxx	Mg und Si	aushärtbar	- 1% Mg, Si - schweißbar	Schweißkonstruktionen, Flugzeugbau
7xxx	Zn	aushärtbar	0,8 – 12% Zn	Flugzeugbau, Raumfahrt, Sportgeräte
8xxx	Andere Elemente wie z.B. Li oder Fe	z.T. aushärtbar	- hohe Korrosionsneigung - niedrige Duktilität (1. Generation)	z.B. ALi-Legierungen der ersten Generation (hoher Li-Gehalt von 2,45%)

Der prinzipiell beschriebene Härtungsprozess wird für die jeweilige technische Legierung optimiert. Diese übersättigte Lösung wird im Anschluss bei einer von der Legierungszusammensetzung abhängigen Temperatur ausgelagert. Während dieser Auslagerungsphase wird das System versuchen, durch Diffusion über die eingeschreckten Leerstellen ins thermische Gleichgewicht zu gelangen. Aus diesem Grund wird die Auslagerungstemperatur so niedrig gewählt, dass dieser Prozess nur über die Bildung von metastabilen Phasen ablaufen kann, wobei zwischen Kaltaushärtung (Auslagerung bei einer Temperatur von 80°C bis 100°C) und Warmaushärtung (Auslagerung bei einer Temperatur von 100°C bis 250°C) unterschieden wird.

Aus der übersättigten Lösung formen die Legierungselemente durch Keimbildung und Wachstum zunächst sog. Cluster aus nur sehr wenigen Atomen, deren Zusammensetzung und Struktur abhängig von der Bildungs- bzw. Bindungsenthalpie der jeweilig beteiligten Konstituenten ist. Aus diesen Clustern formen sich nach weiterer Auslagerungszeit die metastabilen Guinier-Preston-Zonen (GP-Zonen)¹, deren Phasengrenzflächen kohärent mit der Aluminiummatrix verlaufen und deren Struktur und Periodizität von der Legierungszusammensetzung abhängig ist. In diesem Stadium hat die Legierung bereits ihre maximale Festigkeit und Härte erreicht. Weiteres Auslagern, womöglich bei höheren Temperaturen, führt zu einem Einbau von Stufenversetzungen an den Phasengrenzen, da dies energetisch günstiger ist, und zur Bildung von semikohärenten Ausscheidungsphasen. Durch diesen Einbau wird bereits die Kohärenzspannung herabgesetzt, sodass die maximale Festigkeit überschritten ist. Nach genügend langer Auslagerung stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht ein: Es bildet sich die Gleichgewichtsphase mit vollständig inkohärenten Phasengrenzen. Diese Überalterung führt zu einer Vergrößerung der Ausscheidungsstrukturen und somit zu einem weiteren Kohärenzverlust und damit zu einer weiteren Abnahme der Festigkeit.

Die Form der Ausscheidungen hängt stark von den Gitterparametern ab: Bei einer eher geringen Differenz der Gitterkonstanten, wie z.B. bei AlZn- oder AlZnMg-Legierungen, bilden sich kugelförmige Ausscheidungen. Bei größeren Unterschieden werden zur Verringerung der Kohärenzspannung die Plättchenform wie z.B. bei AlCuMg, oder die Stäbchenform bevorzugt, wie z.B. bei AlMgSi.

2.2 AlCu

Die wichtigsten Voraussetzungen für die Aushärtbarkeit von Legierungen durch Ausscheidungshärtung sind folgende:

- Eine beschränkte Mischbarkeit der Legierungsatome mit dem Wirtsgitter.
- Die Löslichkeit der Legierungsatome muss mit sinkender Temperatur merklich abnehmen.
- Das Einfrieren eines übersättigten Zustandes bei Abschrecken der Legierungen muss möglich sein.
- Durch gezielte Auslagerung können festigkeitssteigernde, metastabile Phasen ausgeschieden werden.

Die Löslichkeit von Kupfer in Aluminium hat ihr Maximum von 5,65 Gew.% bei 548°C, welche jedoch unterhalb einer Temperatur von 300°C auf nur noch 1% absinkt. Der Mischkristall aus Al und Cu wird im Einphasengebiet der α -Phase (vgl. Phasendiagramm in Abbildung 2) lösungsgeglüht, sodass die Cu-Atome bis zu ihrer maximalen Löslichkeit in Lösung gehen können. Wird ein derartiges Al-Cu-Gemisch auf Raumtemperatur (RT) abgeschreckt, so entsteht ein an Legierungsatomen und auch an Leerstellen übersättigter α -Mischkristall (ÜMK oder SSSS – supersaturated solid solution). Ein langsames Abkühlen der Legierung würde dazu führen, dass diese die Möglichkeit hätte thermodynamisches Gleichgewicht zu erreichen. Die Gleichgewichtsphase Θ würde ausgeschieden werden. Bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit

¹ Kohärente Ausscheidungen werden, in Anlehnung an die Modelllegierung AlCu, stets als GP-Zonen bezeichnet.

von mind. mehreren 100 K/s wird die Diffusion der Cu-Atome in der Al-Matrix unterdrückt und die Legierung kann in einem thermodynamisch metastabilen Zustand gehalten werden.

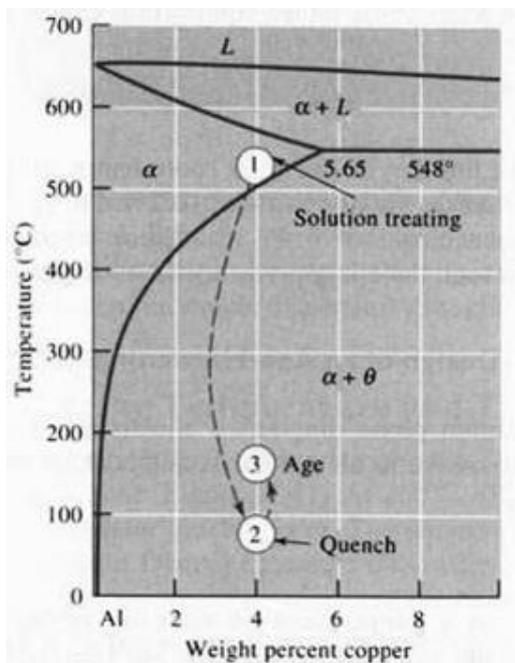


Abbildung 2: Phasendiagramm der AlCu-Legierung. Temperaturbehandlung der Legierung: 1. Lösungsglühen 2. Abschrecken 3. Auslagern

Um den kontrollierten Ausscheidungsprozess zu aktivieren, wird dem α -Mischkristall wieder thermische Energie zugefügt und somit Energie für die Keimbildungsarbeit zur Verfügung gestellt, die jedoch nicht zur Bildung der Gleichgewichtsphase ausreicht. Dazu wird die AlCu-Legierung bei mind. 100°C und max. 200°C bis zu 100 d ausgelagert, was, in Abhängigkeit von der Temperatur, zu einem langsamen bzw. raschen Anstieg der Festigkeit der Legierung zur Folge hat (s. Abbildung 3).

Bereits bei Raumtemperatur scheiden sich aus dem α -Mischkristall unstrukturierte Cu-Leerstellen-Agglomerate, sog. Cluster, aus, die durch den Auslagerungsprozess bei den höheren Temperaturen weiter zu metastabilen und kohärenten Guinier-Preston-Zonen (GP-Zonen) heranreifen, die in GPI- und GPII-Zonen unterschieden werden, denn für die Bildung von mehrlagigen Schichten mit örtlicher Überstruktur muss mehr Energie zugeführt werden. Bei den GPI-Zonen handelt es sich um einfache Cu-reiche $\{100\}$ -Ebenen der Al-Matrix, deren

Größe 1 nm nicht übersteigt. Die GPII-Zonen (manchmal auch Θ'' -Phase genannt) haben dagegen bereits eine periodische Struktur mit einer plättchenförmigen Morphologie: Sie bestehen aus zwei oder mehreren Cu-Ebenen zwischen denen sich 3 Al-Lagen befinden, deren

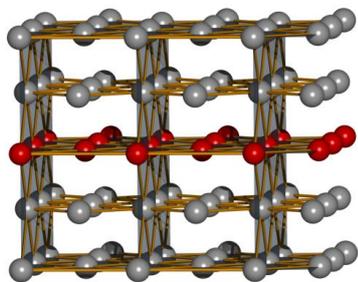


Abbildung 3: GPI-Zone – Cu-Atome auf Al-Gitterplätzen auf einer $\{100\}$ -Ebene in der Al-Matrix, ein Ausschnitt aus 12 Einheitszellen.

Ausdehnung sich bis zu 3 nm erstreckt (s. Abbildung 4). Zur Bildung der GP-Zonen ist die Bewegung der Legierungsatome nur über sehr kleine Distanzen notwendig, da diese sehr fein verteilt sind (Dichte bis zu 10^{17}cm^{-3} in der Matrix). Die Kohärenzspannung dieser feindispersiv verteilten Ausscheidungen stellen die größten Hindernisse für die Versetzungsbewegung aufgrund der Schneidbarkeit dar und führen daher zur höchsten Festigkeit der Aluminiumlegierung.

Durch die Zufuhr weiterer thermischer Energie ist der Einbau von Versetzungen an den Phasengrenzen

zwischen der Ausscheidung und der Wirtsmatrix energetisch günstiger (vgl. Kapitel 2.1). Zunächst jedoch nur teilweise, sodass semikohärente Phasengrenzen entstehen, wobei die Stirnflächen der plättchenförmigen Struktur nach wie vor kohärent vorliegen, die Mantelflächen jedoch bereits durch eine inkohärente Phasengrenze in die Al-Matrix übergehen. In der AlCu-Legierung bildet sich die intermediäre Phase Θ' , deren Struktur tetragonal ist mit der Raumgruppe $I\bar{4}m2$ und einer aluminiumgleichen Gitterkonstanten $a = 404 \text{ pm}$ und $c = 580 \text{ pm}$. Sie haben ebenso wie die GPII-Zonen eine plättchenförmige Morphologie, erreichen jedoch eine Größe von bis zu 20 nm. Der Einbau einer Versetzung an einer Seite der Phasen-

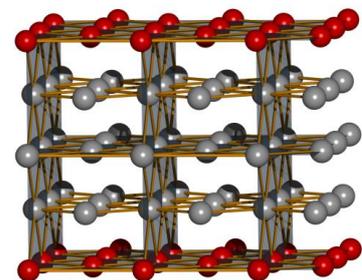
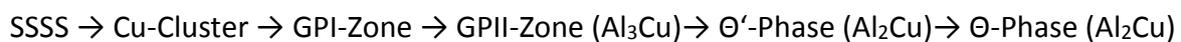


Abbildung 4: GPII-Zone – Cu-Atome auf Al-Gitterplätzen auf zwei $\{100\}$ -Ebenen, zwischen ihnen befinden sich drei Al-Ebenen.

grenze führt bereits zu einer Senkung der Kohärenzspannung und damit zu einem Verlust an Festigkeit.

Bei Auslagerungstemperaturen um die 300°C erreicht das System das thermodynamische Gleichgewicht und es bildet sich die Gleichgewichtsphase Θ . Diese besitzt eine vollständig inkohärente Phasengrenze zur Aluminiummatrix, hat eine sphärische Morphologie und ihre Ausdehnung liegt bereits im μm -Bereich. Die Θ -Phase ist äußerst spröde, hat eine verzerrte CaF_2 -Struktur mit der Raumgruppe $I4mcm$ und einer Gitterkonstanten von $a = 606,7 \text{ pm}$ sowie $c = 487,7 \text{ pm}$. Diese Phase ist aufgrund der Ostwaldreifung sehr grobkörnig in der Aluminiummatrix verteilt, wodurch es den Versetzungen leichter fällt sich zwischen den Ausscheidungspartikeln auszuwölben, was zu einer weiteren Verschlechterung der Festigkeit führt. Man spricht hier auch von einer überalterten Legierung.

Die Ausscheidungssequenz der AlCu-Legierungen kann somit folgendermaßen beschrieben werden:



Die AlCu-Legierungen sind die am längsten erforschte und auch am besten verstandene Aluminiumlegierung. Bereits in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts haben Guinier [gui38] und Preston [pre38] die Strukturen der frühen Ausscheidungsphasen untersucht und Strukturen vorgeschlagen. Ihre Vorschläge für die GPI- bzw. die GPII-Zone wurden seit dem nicht widerlegt und sind bis heute akzeptiert. Silcock [Sil53] schlug danach in den 50er Jahren o.g. atomare Struktur der Θ' -Phase vor, die auch bis heute seine Gültigkeit besitzt.

Ungeklärt bis heute ist nur noch die Form der Existenz der direkt nach dem Abschrecken aus der gesättigten Lösung entstehenden kleinen Cu-Cluster aus wenigen Atomen. Deren eigentliche Existenz wird heute kaum mehr in Frage gestellt, da diese bereits 1992 durch HREM-Aufnahmen beobachtet werden konnten [Fuj92]. Gleichzeitig wird jedoch bezweifelt, dass Cu-Atome eine Tendenz zur Clusterung aufweisen, sei es mit anderen Cu-Atomen oder mit Leerstellen [Wan05]. Dem widersprechen allerdings experimentelle Beobachtungen mit der Positronenannihilations-spektroskopie (PAS) von Leerstellen in GPI-Zonen [Gla92]. Zu den Bindungsenergien von Legierungsatomen untereinander oder auch mit Leerstellen existieren bereits erste ab-initio Simulationen [Wol07], bei denen attraktive Bindungsenergien zwischen Cu-Atomen berechnet wurden. Darüber hinaus sind auch die atomaren Strukturen dieser Cluster unklar. Fujita geht in seiner Arbeit von 3-dimensionalen Clustern aus, wobei man heute eher annimmt, dass sich die Cu-Atome von vornherein zu 2-dimensionalen Plättchen zusammenlagern, und diese Strukturen dann zu GP-Zonen anwachsen. Dieses und auch die elementaren Bindungsenergien der Cu-Atome untereinander bzw. in einem Agglomerat mit Leerstellen ist Gegenstand der Untersuchungen in dieser Dissertation.

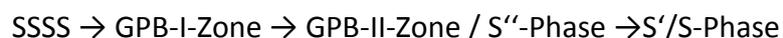
2.3 AlMgCu / AlCuMg

Eine typische AlMgCu-Legierung ist das AA2024 mit einer Zusammensetzung von 1,7 At.% Mg, 1,6 At.% Cu und 0,5 At.% Mg, wobei das Mn nur der besseren Verarbeitbarkeit der Legierung dient. Die Ausscheidungssequenz für die AlCuMg-Legierungen ist aufgrund der höheren Komplexität der ternären Systeme nicht eindeutig geklärt. Die Härtung der Legierung während der Auslagerung zeigt zunächst einen schnellen Härteanstieg („rapid hardening“) bis zu einer Plateauphase, bei der die Härte konstant bleibt und an deren Ende ein Härtungsspeak

erreicht wird [Pol01]. Die Auslagerungszeiten zum Erreichen der einzelnen Phasen sind abhängig von der Auslagerungstemperatur, die im Bereich zwischen 90°C und 240°C liegt. Bei einer Auslagerungstemperatur von 90°C lassen sich mit Hilfe von Differential Scanning Calorimetry (DSC) vor der Bildung der Gleichgewichtsphase metastabile Strukturen in Form von MgCu-Co-Cluster beobachten [Sta04]. Diese Cluster werden als ursächlich für die schnelle Härtung („rapid hardening“) der Legierung, bei der bereits 70% der endgültigen Härte innerhalb der ersten Minute nach dem Abschrecken erreicht wird, bei einer Auslagerungstemperatur von 150°C angesehen („cluster hardening“) [Rei99]. Frühere Arbeiten von Nagai [Nag01] und Somoza [Som00] gehen von der Bildung von Mg-Leerstellen-Komplexen aus, denen sich nach weiterer Auslagerungszeit Cu-Atome anlagern und sich damit MgCu-Co-Cluster bilden. Die Rolle der Leerstellen bei der Bildung dieser Cluster ist aber bis heute nicht geklärt.

Ab einer Auslagerungstemperatur von 180°C werden größere Strukturen mit einer Nahordnung sichtbar. Mit Hilfe der Transmissionen-Elektronen-Mikroskopie (TEM) wurden sog. Guinier-Preston-Bagaryatsky-I-Zonen (GPB-I-Zonen) als nadelförmige Ausscheidungen entlang der <100>-Richtungen in der Al-Matrix beobachtet [Kov08]. Man geht davon aus, dass sie sich aus den MgCu-Co-Clustern durch kontinuierliches Wachstum entwickeln, da zum Einen keine Veränderung der Härte feststellbar war, zum Anderen bei ihrer Entstehung kein DSC-Signal gemessen werden konnte, was darauf hindeutet, dass keine Umstrukturierung der ausgeschiedenen Cluster stattgefunden hat [Rei99]. Erst ab Auslagerungstemperaturen von 200°C bilden sich eine metastabile Phase, die als GPB-II-Phase oder S''-Phase bezeichnet wird, deren Struktur bis heute nicht eindeutig geklärt ist, für die aber Vorschläge existieren [Cui84], [Wol01]. Während sich die GPB-Zonen während der Plateauphase bilden wird die Ausscheidung der stabilen S-Phase für das Auftreten des Härtepeaks verantwortlich gemacht [Sta06]. Die Gleichgewichtsphase [Per43] ist die einzige, deren atomare Struktur heute nahezu unumstritten ist. Es wurde zusätzlich noch eine weitere sog. S'-Phase als Vorstufe der S-Phase postuliert, diese hat sich allerdings als es sich um eine S-Phase mit einem gedrehten Orientierungsverhältnis von 4° und nur bei Temperaturen zwischen 250°C und 350°C existiert [Wan07].

Die Ausscheidungssequenz für die AlMgCu-Legierungen kann nun vorläufig allgemein folgendermaßen zusammengefasst werden:



Diese Arbeit widmet sich allerdings ausschließlich der Untersuchung der frühen Ausscheidungsphasen.

Kapitel 3

Die numerische ab-initio Simulation mit SIESTA

3.1 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) dient der Bestimmung des quantenmechanischen Grundzustandes eines Vielelektronensystems zur Berechnung der grundlegenden Eigenschaften von Molekülen und Festkörpern wie Bindungsenergien und Bindungslängen. Sie ist insb. für den Einsatz in der computergestützten Simulationsrechnung entwickelt worden. Da es durch die DFT nicht mehr notwendig ist die vollständige Schrödingergleichung für ein Vielteilchensystem zu lösen sind durch sie erst Rechnungen von Systemen mit mehr als 10 Elektronen erst möglich.

Die Voraussetzung um eine Verbindung zwischen der Struktur eines Moleküls oder Festkörpers und seinen Eigenschaften herzustellen ist, ein Funktional zu finden, das die Geometrie des Systems widerspiegelt. Die Gesamtenergie ist ein von den Koordinaten der Kerne sowie der Elektronen eines Systems abhängiges Funktional $E[R_i, r_n]$ und ist somit in der Lage die Eigenschaften eines Systems vollständig zu beschreiben.

Allgemein setzt sich das Energiefunktional oder Hamiltonian eines Vielteilchensystems aus folgenden Beiträgen zusammen:

$$H = H_e + H_K + V_K^j + V_{e-K}$$

H_e steht hier für den Elektron-Elektron Wechselwirkungsanteil:

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

H_K ist der Kern-Kern-Wechselwirkungsanteil:

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

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

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

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

$$V_{e-K} = \sum_{v,j}^{N,N_K} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_v - R_j|}$$

Mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung lässt sich das Energiefunktional auf ein rein elektronisches Problem reduzieren: Da die Elektronenmasse nur ca. 1/1800 der Kernmasse entspricht, lässt sich annehmen, dass sich die Bewegung der Elektronen instantan an die des Kernes anpasst, sodass die Bewegung des Kerns und die elektronische Bewegung entkoppelt betrachtet werden kann. Somit kann man die Schrödingergleichung für das rein elektronische Problem in einem durch die Kerne erzeugten Coulombpotential lösen. Damit reduziert sich der Hamiltonian zu

$$H = H_e + V_{e-K}$$

Angewendet auf ein quantenmechanisches Vielteilchensystem mit unbewegten Atomen bleibt die vereinfachte Schrödingergleichung

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

zu lösen, 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 [Roe05].

Auch mit diesem Ansatz sind ausgedehnte Systeme mit vielen Atomen (einigen 10 bis 100) nur näherungsweise und mit großem Rechenaufwand lösbar. Ein Ausweg aus dieser Problematik liefert die Dichtefunktionaltheorie: Sie beruht auf der Arbeit von Hohenberg und Kohn [Hoh64], in der sie zeigen konnten, dass die Grundzustandsenergie eines inhomogenen Gases ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ ist:

$$E_{\text{exakt}}(\{\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_n\}) \rightarrow E_{\text{approx}}(\rho(\mathbf{r}), \{\mathbf{R}_i\})$$

Das vollständige Energiefunktional hat dann folgende Form:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]$$

$T[\rho(\mathbf{r})]$ beschreibt die kinetische Energie der nicht wechselwirkenden Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Dichte. Der zweite Term stellt die Hartree-Energie der Coulombwechselwirkung der Elektronen dar. Der dritte Term stammt aus der Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen und Kernpotential. $E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]$ stellt die sog. Austausch-Korrelations-Energie (XC: eXchange Correlation Energy) dar.

Die Hartree-Näherung berücksichtigt nicht den Austausch und die Korrelation der Elektronenspins in der Elektronenwechselwirkung. Aus diesen zwei Anteilen ergibt sich die Austausch-Korrelationsenergie, die sämtliche quantenmechanische Vielteilchenbeiträge beinhaltet, die nicht genau bekannt sind und damit die Differentialgleichungen nicht exakt lösbar machen.

Auf Basis des Theorems von Hohenberg und Kohn entwickelten Kohn und Sham 1965 [Koh65] einen Lösungsansatz zur Bestimmung der Elektronendichte: Es gibt genau eine Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$, die dieses Energiefunktional bei einem gegebenen externen Potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ minimiert. Die Aufgabe ist also eine Dichte $\rho(\mathbf{r})$ zu finden, die das Grundzu-

standsenergiefunktional minimiert. Diese erhält man durch die Anwendung des Variationsprinzips auf das Funktional:

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0$$

Dieser Ansatz resultiert in einem Satz von schrödingerartigen Einteilchenwellenfunktionen, bekannt auch als Kohn-Sham-Wellenfunktionen, die N Lösungen der Schrödingergleichungen in einem effektiven Potential V_{eff} darstellen, wobei die Wellenfunktionen ein Orthonormalsystem bilden müssen:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{effektiv}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

mit einem effektiven Potential als Funktional der Elektronendichte

$$V_{\text{effektiv}} = V_{\text{extern}}(r) + \int \frac{\rho(r)}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}(\rho(r))}{\delta \rho(r)}$$

mit der Elektronendichte $\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2$. Da das effektive Potential V_{eff} einerseits in den Kohn-Sham-Gleichungen vorkommt, andererseits von der Dichte $\rho(r)$ und somit von den Lösungen dieser Gleichungen abhängt, müssen die Lösungen iterativ, d.h. selbstkonsistent gefunden werden. Eine Abbruchbedingung bestimmt, dass sich zwei aufeinanderfolgende Dichten nur um einen vorgegebenen Wert unterscheiden dürfen.

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

Mit dem Kohn-Sham-Formalismus wurde das Problem des Vielelektronensystems nur auf den Austausch-Korrelations-Term verlagert und noch nicht gelöst. Streng genommen hängt E_{xc} von der Elektronendichte an allen Orten und nicht nur am Punkt r ab, und lässt sich nur für sehr wenige triviale Fälle genau berechnen. Es zeigt sich aber, dass man mit der lokalen Dichtenäherung LDA (local density approximation) [Per81] oder der generalisierten Gradientenäherung GGA (generalized gradient approximation) [Per92] eine näherungsweise Lösung für diesen Term zu finden kann.

Bei der LDA wird folgender Ansatz gemacht: Die Austausch-Korrelations-Energie wird für ein Elektron in einem wechselwirkenden, inhomogenen Elektronengas der Dichte $\rho(r)$ durch die eines Elektrons in einem homogenen Elektronengas derselben Dichte ersetzt:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}$$

$\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ ist dabei die Austauschwechselwirkungsenergie pro einzelnes Teilchen des homogenen Elektronengases mit der Dichte $\rho(\mathbf{r})$ und ist vollständig beschrieben durch die Dirac'sche Austauschenergiefunktion

$$\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3(3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}}}{4\pi}$$

beschrieben.

Für die numerische Auswertung von $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ haben Vosko [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 Parametrisierungen sind keine empirischen Anpassungen an experimentellen oder aus genäherten Berechnungen gewonnenen Daten. Die Anpassung bezieht sich nur auf das homogene Elektronengas, dessen Formulierung exakt ist. Somit ist die Bestimmung von ϵ_{xc}^{LDA} ab-initio, also parameterfrei.

Die LDA liefert in vielen Fällen bereits eine ausreichend genaue Lösung, sofern sich die elektronische Dichte langsam ändert und vor allem dann, wenn die Dichte ohnehin überall näherungsweise gleich ist, z.B. das Elektronengas in einem Metall. Die Ursache dafür ist, dass im Austausch-Korrelationsterm die Effekte und Fehler resultierend aus den einzelnen Beiträgen aus E_x und E_c kompensiert werden [Cep80]. Daher ist die LDA auch in nichtmetallischen Festkörpern, an Oberflächen oder Molekülen ein gut geeignetes Mittel.

Bei der GGA werden die Dichte, sondern auch der Gradient der Dichteverteilung, und damit dessen räumliche Änderung berücksichtigt. Es gibt dafür mehrere unterschiedliche Verfahren, die meist nach den Autoren der Methode benannt sind, z.B. PW91 für das von Perdew und Wang 1991 vorgestellte Verfahren [Per92]. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die lokale Dichtenäherung benutzt.

Die Ergebnisse aus Rechnungen für ausgedehnte Festkörper, die aus LDA-Rechnungen resultieren, zeigen ein sog. „overbinding“, welches typischerweise zu einer Unterschätzung von Gitterparametern von ca. 1-2%, jedoch zu einer Überschätzung der Kohäsionsenergie, Phononenfrequenzen und auch dem Elastizitätsmodul führt. Rechnungen mit GGA können dagegen zu große Bindungslängen ergeben.

3.2 Hellman-Feynman Theorem - Relaxation der Atomkoordinaten

Die Quanten-Molekulardynamik benötigt kein empirisches Potential zur Berechnung der interatomaren Kräfte. Das interatomare Potential des Grundzustandes $V(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ wird aus quantenmechanischen Grundprinzipien berechnet (ab-initio) und ergibt sich aus der Gesamtenergie des Systems für eine gegebene Konfiguration von Kernen R_1, \dots, R_N (Hellmann-Feynman-Theorems [Fey39; Hel37]):

$$F_i = \frac{\partial E_{ges}}{\partial R_i}$$

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

3.3 SIESTA

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) dient der Durchführung von sowohl Elektronenstrukturrechnung als auch von ab-initio Molekulardynamik Simulationen von Molekülen und Festkörpern [Ord95; Sol02]. Mit diesem Programmpaket wurden die hier vorgestellten Berechnungen der Gesamtenergien und der relaxierten Koordinaten der Systeme durchgeführt.

Der SIESTA-Code benutzt die selbstkonsistente Kohn-Sham Dichtefunktionalmethode (vgl. Kapitel 3.1) in der lokalen Dichtenäherung (LDA) bzw. der generalisierten Gradientennäherung (GGA). Dabei gebraucht es normerhaltende Pseudopotentiale in ihrer nichtlokalen Form (Kleinman-Bylander [Kle82]). Es kommen flexible Linearkombinationen von atomaren Orbitalen [Jun01; San97] (engl.: Linear Combination of Atomic Orbitals LCAO) als Basissätze zum Einsatz, die linear mit der Anzahl der Atome skalieren (Order-N) [Ord96]. Die elektronische Wellenfunktionen und -dichten werden dabei auf ein reales Gitter projiziert um das Hartree- und Austausch-Korrelations-Potential und ihre Matrixelemente zu berechnen [Sol02].

Die erste Version SIESTA 0.15 wurde im Jahr 2000 von der Fundación General Universidad Autónoma de Madrid veröffentlicht, dessen Programmcode noch komplett in Fortran 77 geschrieben war. Mit der Version SIESTA 1.13 erschien im Jahre 2003 eine Fortran 90 Version, die durch die Implementierung von MPI [Mes09] (Message Passing Interface) auch die Nutzung paralleler Systeme möglich und damit auf Großrechnern, wie dem Supercomputer JUMP im Forschungszentrum Jülich, anwendbar macht. 2009 wurde die bisher aktuellste Version SIESTA 3.1 [Art08] veröffentlicht. Bei dieser Arbeit kam jedoch noch die Version SIESTA 2.2 zum Einsatz, da die Aktualisierung keine nennenswerten Verbesserungen für diese Berechnungen gezeigt hätten.

3.3.1 Pseudopotentiale

Nach Blochs Theorem können die elektronischen Wellenfunktionen durch einen Basissatz aus ebenen Wellen erweitert werden. Allerdings würde diese Methode eine sehr große Anzahl von Basisfunktionen erfordern um die stark gebundenen Kernorbitale und gleichzeitig auch die sehr schnell oszillierenden Wellenfunktionen der Valenzelektronen in Kernnähe beschreiben zu können. Die Pseudopotentialnäherung [Coh70; Phi58; Yin82] erlaubt es die elektronischen Wellenfunktionen mit sehr viel weniger Aufwand zu beschreiben, was insb. zu einer großen Einsparung der erforderlichen Rechenzeit führt.

Die meisten physikalischen und chemischen Eigenschaften sind im viel größeren Maße von den Valenzelektronen abhängig als von den Kernelektronen. Die Pseudopotentialnäherung nutzt diese Tatsache, indem die Kernelektronen aus der Betrachtung entfernt werden und sie, und damit auch das starke Kernpotential, durch ein schwächeres Pseudopotential ersetzt wird.

Die Wellenfunktionen der Valenzelektronen oszillieren wegen des starken Kernpotentials sehr schnell im kernnahen Bereich. Es existieren also viele radiale Knoten dieser Wellenfunktionen in dieser Region, die den Rechenaufwand enorm erhöhen. Das Pseudopotential ist derart konstruiert, dass die Pseudowellenfunktionen der Valenzelektronen im Inneren des Kerns, bzw. außerhalb eines bestimmten cutoff-Radius, der von der Atomsorte und vom Drehimpuls abhängig ist, keine radialen Knoten aufweisen (s. Abbildung 5). Gleichzeitig muss

das Pseudopotential außerhalb des cutoff-Radius r_c dem Potential entsprechen, das für einen Ansatz gelten würde, bei dem sämtliche Elektronen berücksichtigt werden (all-electron). Innerhalb der Berechnung der Gesamtenergie ist die Austauschkorrelationsenergie des elektronischen Systems eine Funktion der Elektronendichte. Wenn man diese genau berechnen möchte, ist es notwendig, dass die Pseudowellenfunktionen außerhalb der Kernregion und die realen Wellenfunktionen dieselbe Ladungsdichte produzieren. Daher müssen sie in ihrer räumlichen Abhängigkeit und auch in ihrer Größenordnung identisch sind, Lokale und auch nichtlokale Pseudopotentiale, die diese Eigenschaft erfüllen nennt man normerhaltende Pseudopotentiale [Ham79] und sie sind in der Lage die Eigenschaften des Systems in sehr unterschiedlichen atomaren Umgebungen zu beschreiben, daher nennt man diese auch übertragbar (Übertragbarkeit = „transferability“) [Bac82].

Die Erzeugung von Pseudopotentialen erfolgt folgendermaßen: Zunächst werden sog. „All-Electron“ (AE) Rechnungen für ein isoliertes Atom in seinem Grundzustand durchgeführt, also Rechnungen, die sämtliche Elektronen eines Atoms mit einbeziehen. Dies liefert Eigenwerte der Valenzelektronenwellenfunktionen mit Einbeziehung des gesamten Atoms. Die Parameter werden dann angepasst, sodass eine Pseudoatomrechnung durchgeführt werden kann, die dieselbe Form für das Austauschkorrelationspotential nutzt wie in der AE-Rechnung. Aus dieser erhält man die Pseudowellenfunktionen bzw. -eigenwerte, die außerhalb eines bestimmten cutoff Radius r_c mit den Valenzwellenfunktionen bzw. eigenwerten identisch sind und Pseudoeigenwerte. Ein weiterer sehr wichtiger Aspekt für ein exzellent arbeitendes Pseudopotential ist eine vernünftige Wahl des r_c . Je größer dieser Radius gewählt wird, desto weniger Fourierkomponenten werden benötigt um das Pseudopotential vollständig zu beschreiben („soft“ pseudopotentials [Kre94; Van90]), umso geringer ist der Rechenaufwand. Durch die geringere Anzahl der Fourierkomponenten verliert das Pseudopotential jedoch an Qualität in Bezug auf seine Übertragbarkeit, d.h. es ergeben sich ungenauere Ergebnisse für die Überlappungsintegrale und für den Ladungstransfer zweier benachbarter Atome. Der cutoff Radius r_c hat typischerweise eine Reichweite vom einfachen bis doppelten Wert des Kernradius. Je kleiner r_c ist, desto eher ist das Pseudopotential übertragbar („hard“ pseudopotential) [Ker80]. Das Pseudopotential, das in dieser Weise erstellt wurde, kann dann ohne weitere Modifikationen für sämtliche atomare Umgebungen genutzt werden.

In dieser Arbeit wurde zur Erzeugung sämtlicher Pseudopotentiale ausschließlich Troullier-Martins-Parametrisierung [Tro91] benutzt. Die Wahl der Valenzelektronen für das Pseudopotential für Al und Mg ist direkt an deren Elektronenkonfiguration ablesbar: Für Al ($[\text{Ne}]3s^23p^1$) wurden die Elektronen aus den Orbitalen 3s und das 3p, für Mg ($[\text{Ne}]3s^2$) die Elektronen der 3s-Schale als Valenzelektronen gewählt. Für das Übergangsmetall Cu ($[\text{Ar}]3d^{10}4s$) ist die Wahl der Valenzelektronen nicht eindeutig. Die Radialfunktion der 3d-Elektronen zeigt eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kern, sodass hier über deren Valenzcharakter abzuwägen ist. Somit besteht die Möglichkeit nur das 4s-Elektron zu berücksichti-

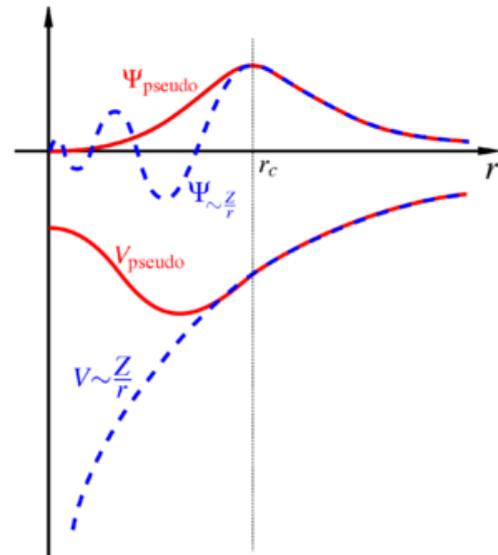


Abbildung 5: Vergleich des realen Potentials und der realen Wellenfunktion ψ mit dem Pseudopotential V_{pseudo} bzw. Pseudowellenfunktion Ψ_{pseudo} . Es ist zu erkennen, dass im kernnahen Bereich der Verlauf des Pseudopotentials deutlich von dem des realen abweicht. Die Pseudowellenfunktion verschwindet im Bereich des Pseudopotentials [Sta05].

ge oder die 3d-Elektronen zusätzlich als Valenzelektronen zu definieren. Diese zwei Alternativen für Cu sind systemabhängig und müssen für jedes einzeln getestet werden. Für die hier gerechneten Systeme AlCu und AlMgCu wurde für das Pseudopotential von Kupfer wurden auch sämtliche 3d-Elektronen als Valenzelektronen berücksichtigt.

3.3.2 Basissätze

Zur Beschreibung der Wellenfunktionen für den Grundzustand eines Systems sind verschiedene Basissätze denkbar. Im Allgemeinen wird eine ebene Welle Ansatz benutzt, der jedoch einige Nachteile besitzt: Rechnungen dieser Art benötigen sehr viele Basisfunktionen zur Modulierung der lokalen Atomorbitale, sind daher sehr speicherintensiv und somit nur für Systeme von bis zu 100 Atomen geeignet. Eine andere Möglichkeit zur Beschreibung der Wellenfunktionen sind lokale, atomare Basisfunktionen. Deren Anzahl richtet sich ausschließlich nach der Anzahl der besetzten Zustände innerhalb der atomaren Orbitale.

Ein gängiges Verfahren zur Vereinfachung der Beschreibung des Potentials in den Kohn-Sham-Wellenfunktionen ist die Einführung eines Pseudopotentials. Hierbei werden ausschließlich die Valenzelektronen eines Systems in der Berechnung berücksichtigt, da nur sie die chemischen Eigenschaften eines Moleküls oder Festkörpers maßgeblich bestimmen.

Das Programmpaket SIESTA zeichnet sich insb. dadurch aus, dass es zur Berechnung der Kohn-Sham-Wellenfunktionen keinen Basissatz aus ebenen Wellen benutzt sondern ausschließlich mit streng lokalisierten Atomorbitalen, mit linearen Kombinationen von atomaren Orbitalen (LCAO = linear combination of atomic orbitals), als Basis arbeitet [San97]. Die LCAO Basissätze arbeiten 10 – 20 Mal effizienter, da sie die Anzahl der Variablen, die für einen Basissatz aus ebenen Wellen notwendig wären, dramatisch reduzieren, sodass auch sehr große Systeme, d.h. Superzellen mit mehr als 1000 Atomen, in einer überschaubaren Zeit berechnet werden können. Es handelt sich um sehr exakte Basen, deren Anzahl sich auf wenige Valenzorbitale pro Atom beschränkt.

Die Lösung für die Valenzelektronen eines isoliertes Atoms, die mit Hilfe eines bestimmten Pseudopotentials und LDA Näherung mit der Randbedingung, dass die atomaren Orbitale außerhalb eines bestimmten Radius r_c , welcher orbitalabhängig ist, verschwinden und dadurch streng lokalisiert sind, bestimmt wurden, dienen als pseudoatomare Basisorbitale. Dieses Vorgehen sichert die Konsistenz zwischen dem Pseudopotential und der Form der pseudoatomaren Orbitale. Die Basisfunktionen werden dabei nicht analytisch, sondern rein numerisch innerhalb des Programms bestimmt. SIESTA benutzt dabei eine aus der Quantenchemie adaptierte Hierarchie von Basissätzen: Implementiert ist der Einsatz von einem minimalen Basissatz, single- ζ (SZ), für schnelle Rechnungen mit eher geringer Qualität bis hin zum multiple- ζ Basissatz mit Polarisation und diffusen Orbitalen für hoch konvergierte Rechnungen. Die Basisfunktionen des minimalen Basissatzes nach Sankey und Niklewski [San89] sind die Drehimpulsabhängigen numerischen Eigenfunktionen der atomaren Pseudopotentiale für die gewählte Energie, sodass der erste Knoten der Basisfunktionen erst am gewünschten radialen cutoff r_c , der vom chemischen Element und vom Drehimpuls abhängt und hinter diesem die Basisfunktion verschwindet, erscheint. Die single- ζ Basis hat eine einzige radiale Funktion pro Drehimpulskanal im Valenzbereich des freien Atoms. Eine radiale Flexibilität wird durch das Hinzufügen einer zweiten Basisfunktion zum minimalen Basissatz single- ζ pro Kanal erreicht (sog. split-valence Methode). Diese Methode generiert einen multiple- ζ Basissatz auf einfache Weise durch das Hinzufügen von mehreren Funktionen, die durch dieselbe Methode erzeugt wurden, beispielsweise einem triple- ζ Basissatz usw. Eine winkelabhängige Flexibilität wird durch das Hinzufügen von Schalen mit höherem Drehim-

puls erreicht. Zusätzlich ist es möglich polarisierte Orbitale zu ergänzen um Deformationen, die durch die Bindungen hervorgerufen werden, zu berücksichtigen.

Es hat sich herausgestellt, dass der Einsatz einer polarisierten double- ζ Basis (DZP) für die meisten Problemstellungen vollkommen ausreichend ist [Roe05; Sol02]. Das Hinzufügen von weiteren Basisfunktionen würde die Genauigkeit der Rechnung nicht nennenswert verbessern, jedoch würden sehr viel mehr Speicherressourcen benötigt, was den zeitlichen Rechenaufwand vergrößern würde.

3.4 Die Superzelle

Festkörper bestehen im Allgemeinen aus über 10^{23} Atomen. Durch den Einsatz einer Superzelle zur Simulation von ausgedehnten Festkörpern lässt sich die Aufgabenstellung auf die Berechnung von Dutzend bis hundert Atomen reduzieren. Die kleinste Einheit aus der eine Superzelle bestehen kann ist die Einheitszelle, die für die Berechnung von idealen und ungestörten Gittern vollkommen ausreichend ist und für deren Konstruktion die Angabe der Gitterkonstanten und ihrer Basisvektoren genügt.

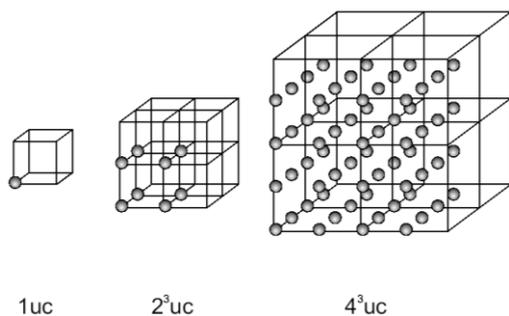


Abbildung 6: Zum Aufbau der Superzelle genügt die Angabe der Gitterkonstanten und der Basisvektoren. Fcc-Gitter können aus den Koordinaten nur eines einzigen Atoms erzeugt werden.

Innerhalb der Rechnung selbst wird diese Zelle in alle drei Raumrichtungen periodisch fortgesetzt und somit ein unendlich ausgedehntes Gitter erzeugt. Eine Größe einer Superzelle lässt sich beliebig der Problemstellung anpassen, indem durch Translation der entsprechenden Basisvektoren eine oder mehrere Einheitszellen in eine oder mehrere Raumrichtungen ergänzt werden. Aufgrund der periodischen Fortsetzung sind sämtliche Superzellen identisch, enthalten also auch jede dieselbe Störstelle. Fremdatome oder auch Defekte verursachen Verzerrungen des Wirtsgitters, welche sich bei einer zu kleinen Superzelle auch in den benachbarten Superzellen auswirken können und auch dort zu Relaxationen des Wirtsgitters führen. Verzerrungen aus benachbarten Superzellen können sich dann überlagern und zu verfälschten Ergebnisse der Rechnung für die Gesamtenergie führen können. Dieser sog. „finite-size-effect“ lässt sich umgehen, indem die Größe der Superzelle dem Defektyp bzw. -größe angepasst wird, sodass auftretende Verzerrungen vollständig in der heimischen Zelle abgebaut werden können.

3.5 Das reale und das reziproke Raumgitter

Zur iterativen Berechnung des externen Potentials und der Elektronendichte aus der Kohn-Sham-Gleichung mit Hilfe der schnellen Fourier Transformation (FFT – fast Fourier transformation) wird ein Gitter im Realraum benutzt, deren Gitterpunkte die transformierten Funktionen repräsentieren. Ein optimales Gitter muss kompatibel sein mit der Gitterperiodizität und der Symmetrie des Kristalls und es muss den Anforderungen des FFT Algorithmus ent-

sprechen. Je mehr Gitterpunkte es gibt, desto mehr FFTs werden benötigt, daher ist es wichtig, deren Anzahl zu begrenzen.

In dem Programmpaket SIESTA wird die Anzahl der Gitterpunkte in diesem Realraum, also die Dichte dieses Gitters, durch die Angabe eines sog. mesh-cutoffs definiert [Mon76; Sol02]. Dieser ist analog eines Energiecutoffs der ebenen Welle definiert und wird daher in der Einheit Rydberg angegeben. Der mesh-cutoff repräsentiert die maximale kinetische Energie der ebenen Wellen, die in dem Gitter repräsentiert werden kann. SIESTA benutzt das reale Gitter um durch die Projektion der Basisfunktionen und der Elektronendichten das Hartree- und das Austauschkorrelationspotential und deren Matrixelemente zu berechnen. Diese Berechnungen werden mit einer Anzahl von Operationen durchgeführt, die linear mit der Größe des Systems skaliert. Eine zu geringe Dichte kann dazu führen, dass die Wellenlängen der Basisfunktionen nur noch ungenau abgetastet werden können, was im Ergebnis zu viel zu großen Wellenlängen führt und feinere Abstufungen der Energiedifferenzen gar nicht mehr erfasst und dargestellt werden können.

Innerhalb der Brillouin-Zone (BZ) ist die Wahl von speziellen Punkten sehr wichtig für die Integration zur Berechnung der Elektronendichte und der Gesamtenergie. Diese besonderen Punkte repräsentieren ein einheitliches Gitter in der BZ, die vergleichbar sind mit denen der Realraumeinheit zelle. Nach Konstruktion aufgrund des Bloch-Theorems gehört jeder k-Punkt außerhalb einer bestimmten Zelle im Realraum genau zu einem k-Punkt in der Brillouin-Zone (BZ). Somit ergibt der Mittelwert der Energie der besetzten Eigenzustände aller k-Punkte innerhalb der BZ die Gesamtenergie eines unendlich ausgedehnten Kristalls pro Einheitszelle. Dieser Mittelwert muss jedoch nicht exakt berechnet werden, es genügt diesen in ausreichender Genauigkeit durch die Auswahl weniger geeigneter Punkte innerhalb der BZ zu nähern. Nach Monkhorst und Pack [Mon76] werden die Gitterpunkte nach folgender Methode erzeugt:

Die k-Punkte sind gegeben durch

$$k_i = n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3 \text{ mit } n_i = \sum_1^3 \frac{2p_i - q_i - 1}{2q_i}$$

und $p_i = 1, \dots, 2q_i$, wobei die b_i die Koordinaten des reziproken Gitters darstellen und die q_i die Anzahl der speziellen Gitterpunkte repräsentieren. Damit wird ein äquidistantes Gitter im reziproken Raum aufgespannt, in dem die k-Punkte gleichmäßig verteilt sind und welches gegenüber dem Γ -Punkt verschoben ist, um so die Anzahl der Gitterpunkte weiter zu minimieren. Die Gewichtung der einzelnen Punkte hängt dabei von der Symmetrie des betrachteten Systems ab. Die Genauigkeit der Rechnungen auf diesem Gitter hängt von dessen Dichte ab. SIESTA bietet die Möglichkeit mit dem Parameter kgrid-cutoff [Sol02] Einfluss auf diese zu nehmen. Dieser cutoff hat die Dimension einer Länge, da dieser hier nur ein bestimmtes Volumen definiert, indem die speziellen k-Punkte berücksichtigt werden. Die Dichte des Gitters ist insb. bei den Berechnungen von großer Relevanz, bei denen es auf eine große Genauigkeit der Energie ankommt, z.B. bei den Berechnungen der Bandstruktur insb. von Metallen.

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1 Simulationsparameter: Optimierung und Übertragbarkeit

Die Genauigkeit einer numerischen ab-initio simulierten Größe hängt in erster Linie von der Wahl der Simulationsparameter ab. Zunächst wurden für die Elemente Al, Cu und Mg jeweils Pseudopotentiale erzeugt. Mit diesen Pseudopotentialen wurden für die jeweiligen Elemente die optimale Dichte des realen Raumgitters (mesh-cutoff) und des reziproken Gitters (kgrid-cutoff) für den idealen Kristall ermittelt.

Mit diesen technischen Simulationsparametern wurde die Genauigkeit der Pseudopotentiale getestet, indem die Gitterkonstanten der Kristallgitter von Al, Cu und Mg und die Leerstellenbildungsenthalpien einer einzelnen Leerstelle ab-initio simuliert und mit den entsprechenden Literaturwerten und numerischen Ergebnissen aus Simulationen mit anderen Methoden verglichen wurden. Mit der so berechneten Gitterkonstante werden sämtliche numerische Simulationen der Kristallstrukturen der AlCu- und AlMgCu-Legierungen durchgeführt.

Darüber hinaus wurde die Übertragbarkeit der Pseudopotentiale auf andere, gemischte Systeme getestet, indem die Gitterkonstanten und Leerstellenbildungsenthalpien für die hier als Modellstrukturen dienenden semikohärenten θ' - und der kohärenten θ -Phase der AlCu-Legierungen berechnet und mit experimentellen Größen verglichen werden. Zuletzt wurde Reproduzierbarkeit der strukturellen Relaxationen von Bindungslängen zwischen Al-Cu, Al-Mg und Cu-Dimeren in der Al-Matrix getestet.

Zur Optimierung der Simulationsparameter genügt eine Superzelle von der Größe einer Einheitszelle, da diese mit den ungestörten Kristallsystemen eines Elementes durchgeführt wird. Diese Rechnungen konnten daher auf einem einfachen Dualkernrechner durchgeführt werden. Für die numerische ab-initio Simulation der Cu- bzw. MgCu-Agglomerate der entsprechenden Al-Legierungen wurden Superzellen aus 108 und 192 Atomen benutzt. Diese Rechnungen wurden am IBM p690-Cluster² „Jump“ des John von Neumann-Instituts (NIC) im Forschungszentrum Jülich und am Linux-Cluster³ „Avogadro“ des CILEA Consortio Interuniversitario in Italien durchgeführt. Für die Simulationen der GP-Zonen mit Superzellen aus jeweils 48 Atomen wurde ein hauseigener MPI-Linux-Cluster aus vier Dualkernrechnern benutzt.

² 1312 POWER4+ Prozessoren, 5,6 TFLOPS

³ 256 Intel Xeon 3,06 MHz Prozessoren, 3 TFLOPS

4.1.1 Die Simulationsparameter

Die optimale Dichte des realen Raumgitters, also der mesh-cutoff, bzw. des reziproken Gitters, also der kgrid-cutoff muss für sämtliche Elemente Al, Cu und Mg bestimmt werden. Der cutoff ist dabei das Maß für die Anzahl der Gitterpunkte in der Superzelle bzw. in der entsprechenden Brillouin-Zone. Für eine ansteigende Anzahl an Gitterpunkten wird jeweils die Gesamtenergie der Superzelle berechnet, wobei die Anzahl der Gitterpunkte durch einen immer größer werdenden cutoff repräsentiert wird.

Für mesh-cutoffs zwischen 50 und 400 Ry und kgrid-cutoffs zwischen 2 und 25 Å wurden die Gesamtenergien der Superzellen berechnet. Diese konvergieren mit zunehmendem cutoff und gelten ab einer Energiedifferenz von $\Delta E_{\text{ges}} \leq 1 \text{ meV}$ als vollständig konvergiert. Bei noch größer werdenden cutoffs ändert sich also die Gesamtenergie des Systems nicht mehr, jedoch nimmt die Rechenzeit stark zu (vgl. Kapitel 4.1.1.1).

Der größte Wert aus den Optimierungen der cutoffs für Al, Cu und Mg wird weiter für die Rechnungen der zusammengesetzten Systeme benutzt, sodass für alle Elemente eine hohe Genauigkeit gewährleistet ist.

Der mesh-cutoff

Abbildung 7 zeigt die Bestimmung des optimierten mesh-cutoffs am Beispiel von Al.

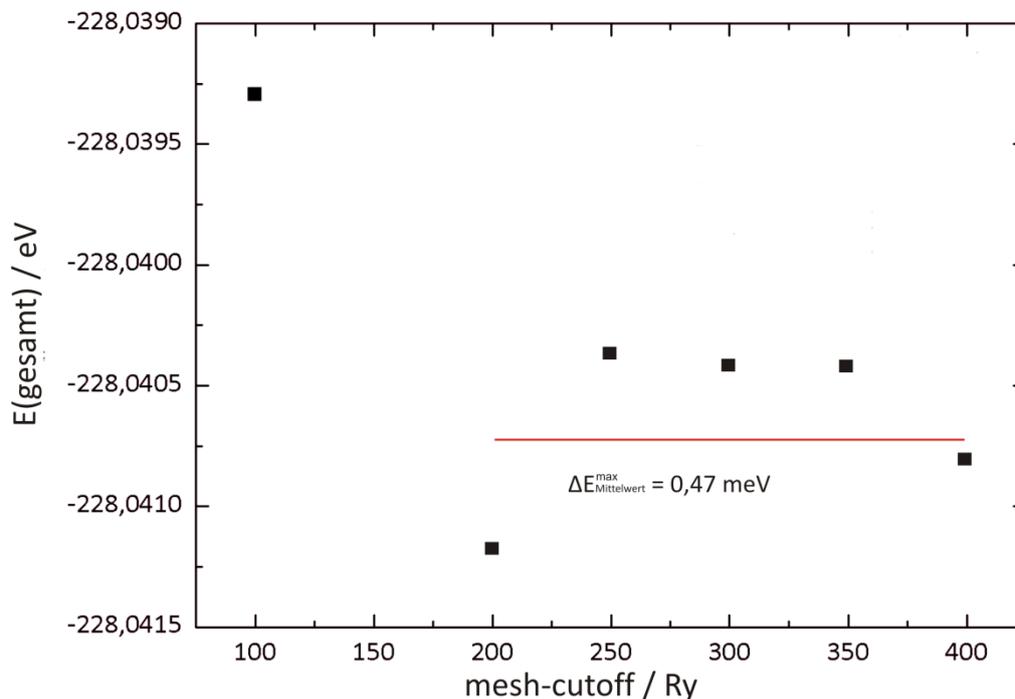


Abbildung 7: Optimierung des mesh-cutoffs für Aluminium. Die Gesamtenergie konvergiert ab einem mesh-cutoff von 200 Ry. Die maximale Energiedifferenz vom Mittelwert beträgt für mesh-cutoffs > 200 Ry nur noch ca. 0,5 meV.

Der Graph zeigt den Verlauf der Gesamtenergie der Superzelle mit steigendem mesh-cutoff ab einem cutoff von 100 Ry. Ab einem mesh-cutoff von ca. 200 Ry fluktuiert die Gesamtenergie bei weiter steigendem cutoff nur noch um ca. 0,5 meV. Die Gesamtenergie kann ab diesem Wert als vollständig konvergiert angesehen werden. Die Optimierung des realen Gitters muss für sämtliche betrachtete Elemente durchgeführt werden. Die Darstellung der Gesamtenergie zum mesh-cutoff für Al soll hier exemplarisch sein. Für Mg ergab sich ein opti-

maler Wert von 190 Ry und für Cu ein optimaler mesh-cutoff von 120 Ry. Da Al jedoch einen cutoff von mindestens 200 Ry für eine hinreichend gute Konvergenz seiner Gesamtenergie benötigt, wurden sämtliche weitere Rechnungen mit diesem Wert durchgeführt.

Der kgrid-cutoff

Abbildung 8 zeigt die Bestimmung des optimalen kgrid-cutoffs für Aluminium exemplarisch. Der Graph zeigt den Verlauf der Gesamtenergie der Superzelle bei steigendem kgrid-cutoff. Die Gesamtenergie fluktuiert ab einem kgrid-cutoff von 20 Å nur noch um ca. 6 meV. Wie schon für den mesh-cutoff ergaben sich für Cu und Mg früheren Konvergenzbereich der Gesamtenergien. Für Cu ergaben die Konvergenztestrechnungen einen optimalen kgrid-cutoff von 16 Å und für Mg von 18 Å. Für sämtliche weitere Rechnungen wurde ein kgrid-cutoff von 20 Å verwendet.

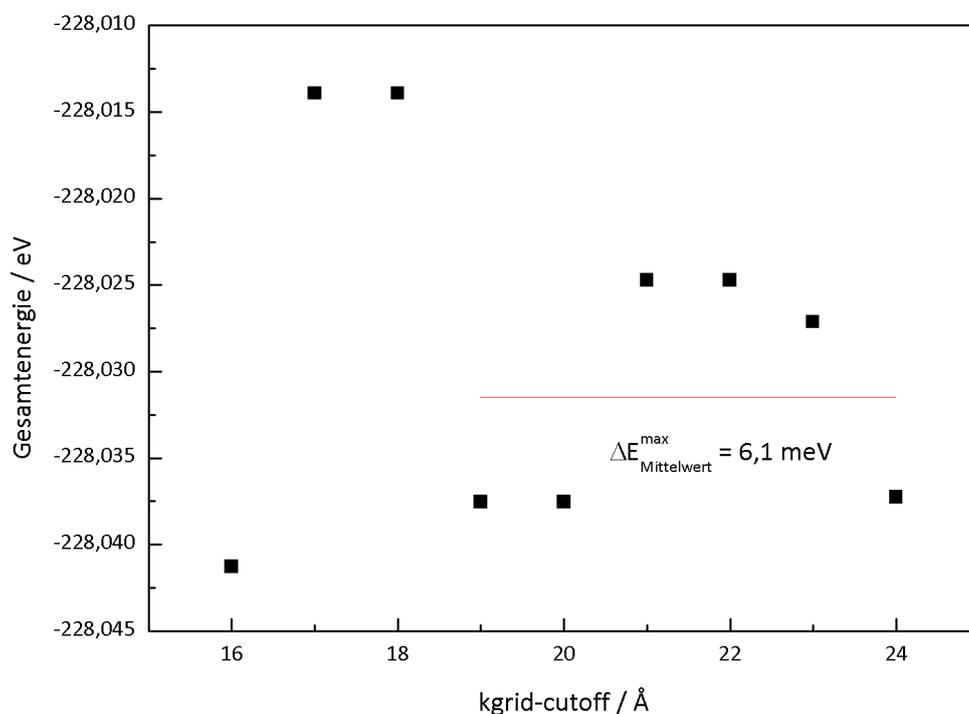


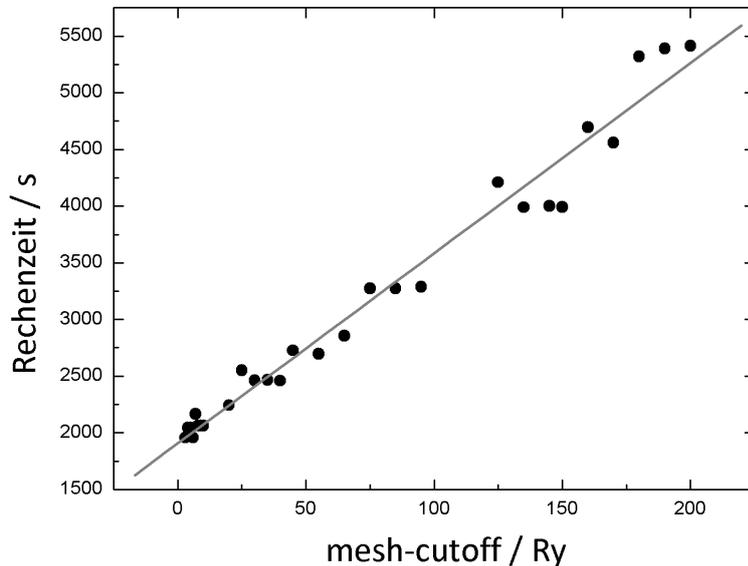
Abbildung 8: Optimierung des kgrid-cutoffs für Aluminium. Die Gesamtenergie konvergiert ab einem kgrid-cutoff von 20 Å. Die maximale Energiedifferenz vom Mittelwert beträgt für kgrid-cutoffs > 20 Å nur noch 6,1 meV.

Um numerische Simulationen verschiedener Strukturen miteinander vergleichen zu können ist es von großer Wichtigkeit, dass die Rechnungen mit einer gleichgroßen Superzelle und mit denselben Simulationsparametern durchgeführt werden. Allerdings ist es meistens nicht möglich die Gesamtenergien miteinander zu vergleichen, da beispielsweise eine Superzelle in der sich mehrere Cu-Atome befinden eine sehr viel tiefere Gesamtenergie besitzt als eine in der mehrere Mg-Atome sitzen. Man betrachtet für Vergleiche daher Energiedifferenzen in Form der Bindungsenergie.

4.1.1.1 Rechenzeit vs. cutoffs

Rechenzeit vs. mesh-cutoff

Abbildung 9 zeigt die Rechenzeit in Abhängigkeit vom mesh-cutoff und es zeigt sich ein linearer Zusammenhang. Bereits bei einem cutoff von 250 Ry erhöht sich die Rechenzeit um 13%,



bei 400 Ry dauert die Rechnung bereits fast 40% länger als bei einem cutoff von 200 Ry. Testrechnungen zeigen, dass bei einem mesh-cutoff von 200 Ry die Konvergenz der Energie hinreichend genug und die Rechenzeit klein genug ist um gute und effiziente Ergebnisse zu liefern.

Abbildung 9: Die Rechenzeit erhöht sich mit zunehmendem mesh-cutoff linear.

Rechenzeit vs. kgrid-cutoff

Die Rechenzeit zeigt auf Abbildung 10 mit steigendem kgrid-cutoff einen exponentiellen und nicht, wie beim mesh-cutoff, nur einen linearen Verlauf. Die Zunahme an Rechenzeit ist deshalb für die Anzahl der Gitterpunkte im reziproken Gitter stärker, da für jeden einzelnen Gitterpunkt ein Energieeigenwert berechnet werden muss. Die Geschwindigkeit der Rechnung ist hier also ein noch sehr viel gewichtigerer Faktor bei der Bestimmung des optimalen mesh-cutoffs.

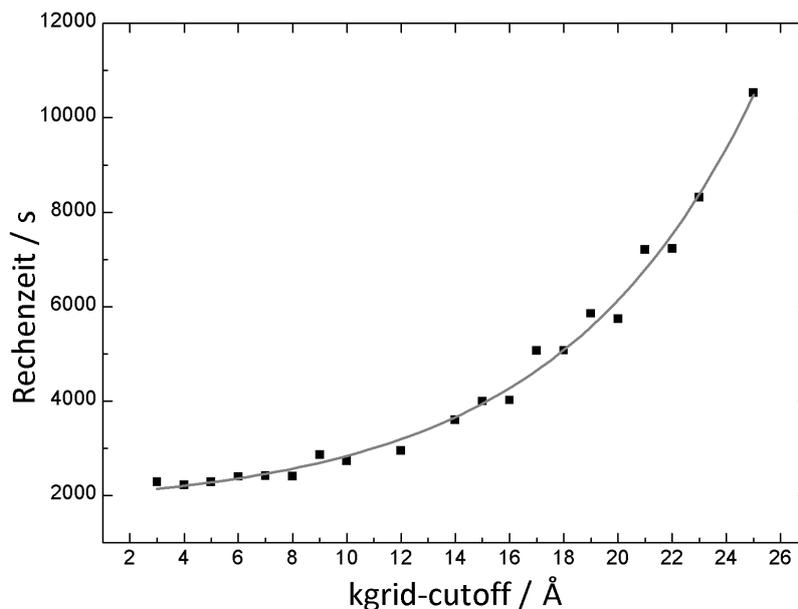


Abbildung 10 zeigt am Beispiel von Aluminium die Ergebnisse für die Rechenzeit in Sekunden in Abhängigkeit von der Anzahl der Gitterpunkte im reziproken Gitter⁴.

Abbildung 10: Die Rechenzeit erhöht sich mit zunehmendem kgrid-cutoff exponentiell.

⁴ Der kgrid-cutoff bestimmt die Dichte der Gitterpunkte.

Wie oben schon erwähnt ist es bei der Beschreibung metallischer Systeme überaus wichtig, ein sehr engmaschiges reziprokes Gitter zu benutzen. So überwiegt bei der Abwägung des richtigen kgrid-cutoffs das Argument der Genauigkeit. Wie am Beispiel von Aluminium bereits gesehen, ist die Energie ab einem kgrid-cutoff von 20 Å bereits sehr gut konvergiert. Aufgrund der exponentiellen Natur der Rechenzeitfunktion nimmt die Rechenzeit ab 20 Å enorm zu, sodass dieser Wert für die weiteren Rechnungen als optimaler kgrid-cutoff benutzt wurde.

4.1.2 Übertragbarkeit („transferability“) der Pseudopotentiale

Für vertrauenswürdige Ergebnisse einer numerischen Simulation müssen die Pseudopotentiale, die für die einzelnen chemischen Elemente erstellt worden sind, den Anforderungen experimenteller Ergebnisse genügen. Dazu werden experimentell zugängliche Größen mit den Pseudopotentialen und den o.g. Simulationsparametern berechnet und verglichen.

Zunächst werden die Gitterkonstanten für Al, Cu und Mg numerisch berechnet und mit experimentellen und anderen numerischen Ergebnissen verglichen. Unter Verwendung dieser Gitterkonstanten werden dann die Leerstellenbildungsenthalpien für die drei Elemente bestimmt und verglichen.

Im Weiteren muss eine Testreihe für ein zusammengesetztes System zeigen, ob die Pseudopotentiale den Überlapp der Orbitale der unterschiedlichen Elemente möglichst genau replizieren. Dazu wurden die Gitterkonstante und die Leerstellenbildungsenthalpien für das System Al₂Cu der AlCu-Legierungen, und zwar die beiden Ausscheidungsphasen Θ' und Θ , berechnet, da es experimentell gut erforscht ist und somit hier als Testsystem dienen kann.

Um physikalische Größen aus der Gesamtenergie einer Superzelle bestimmen zu können, die sich experimentellen Ergebnissen vergleichbar sind, muss das Gitter strukturell relaxiert werden. Durch die Relaxationen ist das System in der Lage seine potentielle Energie zu minimieren, sodass sich im Ergebnis tiefere Gesamtenergien der Superzelle ergeben. Um zu testen, ob die optimierten Simulationsparameter auch strukturelle Relaxationen in der Superzelle realistisch berechnen, wurden die relaxierten Bindungslängen zwischen Al-Cu, Cu-Cu und Al-Mg bestimmt und verglichen.

Die Gitterkonstante

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurde diese, ausgehend vom jeweiligen Literaturwert, variiert und zu jedem Wert die Gesamtenergie einer Superzelle, die jeweils der Einheitszelle entspricht, berechnet. Trägt man die Gesamtenergie der Zelle gegen die jeweilige Gitterkonstante auf, so lässt sich der Verlauf der Funktionswerte durch eine, aufgrund des Verlaufs des Potentials naheliegende, Parabelfunktion fitten. Aus der Bestimmung des Minimums dieser Funktion resultiert der Punkt des Minimums der Energie für diese Zelle und damit die Gitterkonstante für das betrachtete System.

Aluminium und Kupfer haben dieselbe Kristallstruktur, sie kristallisieren in ein kubisch-flächenzentriertes Gitter (kfz oder fcc) und daher gilt hier $a = b = c$.

Abbildung 11 und Abbildung 12 zeigen die Berechnungen der Gitterkonstanten für Aluminium und Kupfer durch Bestimmung des Minimums der gefitteten Parabelfunktion.

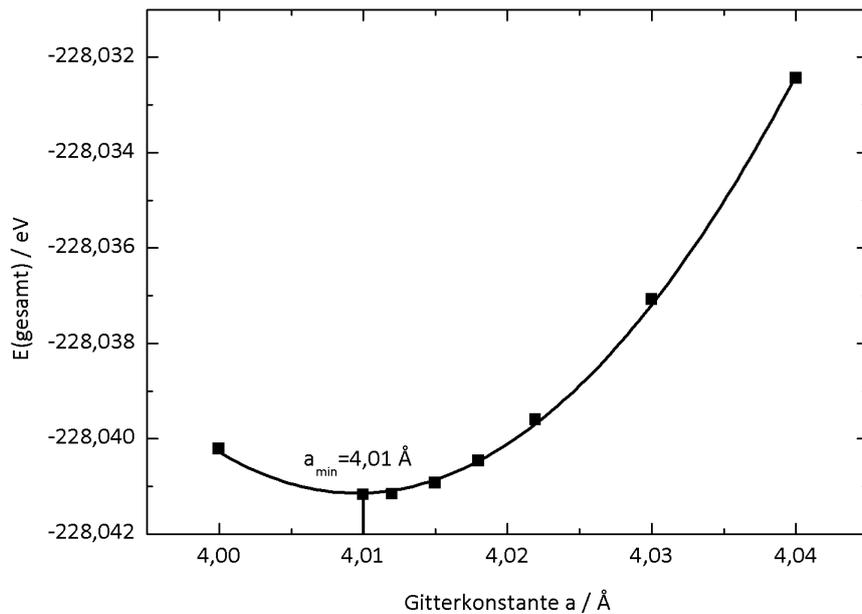


Abbildung 11: Die Funktionswerte der Gesamtenergie zur Gitterkonstanten liegen auf einer Parabel, dessen Minimum die optimale Gitterkonstante für das System darstellt. Für Al ergibt sich eine optimierte Gitterkonstante von 401,0 pm und für Cu 354,8 pm.

Aus den berechneten Werten ergab sich ein Minimum und damit eine berechnete Gitterkonstante von $a = 401 \text{ pm}$. Der Literaturwert der Gitterkonstante für Aluminium beträgt $a = 404,94 \text{ pm}$. Es zeigt sich also für den mit dem o.g. generierten Pseudopotential numerisch simulierten Wert eine absolute Abweichung von 3,94 pm, welches einer relativen Abweichung von ca. 1% entspricht.

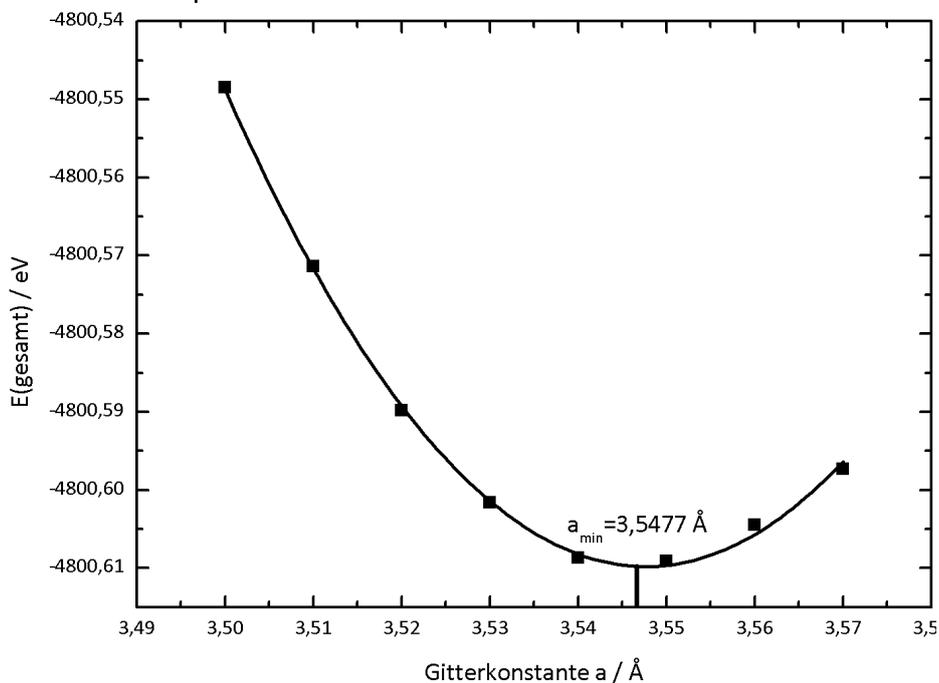


Abbildung 12: Die Funktionswerte der Gesamtenergie zur Gitterkonstanten liegen auf einer Parabel, dessen Minimum die optimale Gitterkonstante für das System darstellt. Für Cu ergibt sich eine optimierte Gitterkonstante von 354,8 pm.

Die Bestimmung des Minimums der Fit-Funktion für Cu ergab hier eine Gitterkonstante von $a = 354,77 \text{ pm}$. Die Abweichung zum Literaturwert von $a = 361,48 \text{ pm}$ beträgt absolut

6,71 pm was zu einer relativen Abweichung von 1,8% führt.

Die numerische Bestimmung der Gitterkonstanten für Magnesium ist aufgrund seiner Kristallstruktur weniger Trivial. Magnesium kristallisiert in der hexagonal dichtesten Kugelpackung. Die Symmetrie der hexagonalen Struktur (Raumgruppe $P6_3/mmc$) beinhaltet eine Ungleichheit der Winkel, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, und daraus resultierend auch eine Ungleichheit der Seitenlängen mit $a = b \neq c$. Abbildung 14 und Abbildung 13 zeigen die Berechnungen der Gitterkonstanten a und c/a für Magnesium.

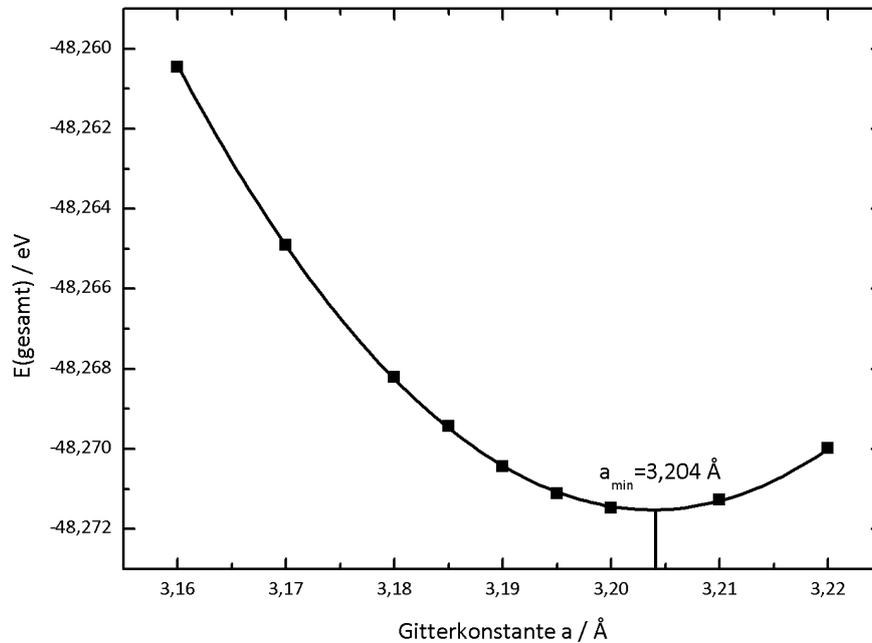


Abbildung 14: Die Funktionswerte der Gesamtenergie zur Gitterkonstanten liegen auf einer Parabel, dessen Minimum die optimale Gitterkonstante für das System darstellt. Für die Gitterkonstante a von ergibt sich $a = 320,4 \text{ pm}$.

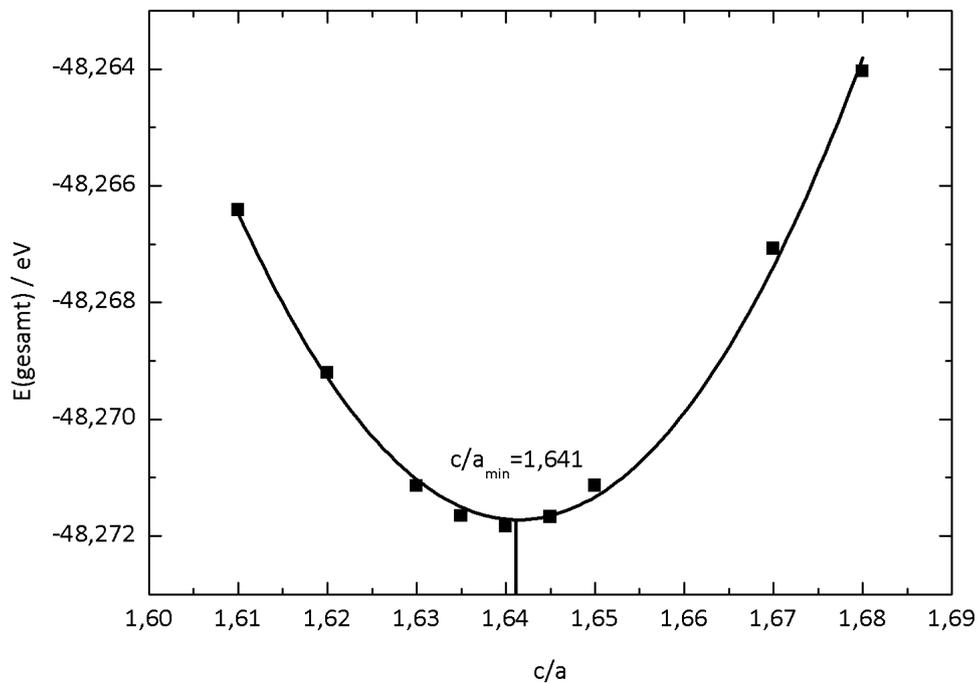


Abbildung 13: Die Funktionswerte der Gesamtenergie zur Gitterkonstanten liegen auf einer Parabel, dessen Minimum die optimale Gitterkonstante für das System darstellt. Für das Verhältnis c/a ergibt sich damit $c/a = 164,1$.

Für die Berechnung der Gitterkonstanten bedeutet das, dass die Seiten a und c bzw. a und das Verhältnis c/a abhängig voneinander variiert werden müssen um für beide die optimale Größe zu erhalten, d.h. das Energieminimum zu finden.

Der Fit der Parabelfunktion an die Ergebnisse der Rechnungen der Energie ergab ein Minimum bei $a = 320,4$ pm. Der Literaturwert für diesen Wert für Magnesium liegt bei $a = 320,94$ pm, woraus sich eine absolute Abweichung von $0,54$ pm und eine relative Abweichung von $0,2\%$ ergibt. Das Minimum der Energie für die variierten Werte des Verhältnisses c/a ergab sich $c/a = 1,641$, woraus eine Gitterkonstante $c = 525,78$ pm resultiert. Der Literaturwert für das Verhältnis ist $c/a = 1,6234$ und für die Gitterkonstante c von ist er $c = 521,03$ pm. Die Abweichung des mit SIESTA berechneten Wertes liegt bei 1% .

Die Gitterkonstanten für die Elemente Aluminium, Kupfer und Magnesium konnten innerhalb einer Abweichung von maximal ca. 2% numerisch repliziert werden. Aufgrund des Overbinding-Effektes aufgrund der Dichtefunktionaltheorie (vgl. Kapitel 3.1) sind die Abstände mit einer Ausnahme zu gering berechnet worden. Die Gitterkonstante c von Magnesium zeigt hier überraschenderweise diesen Effekt nicht, sondern der hier errechnete Wert ist ca. 1% größer als der Literaturwert. Die endliche Genauigkeit der Berechnung des Austauschkorrelationspotentials und der lokalen Dichtenäherung führen erwartungsgemäß zu einer Abweichung in dieser Größenordnung.

Diese hier ermittelten Werte für die Gitterkonstanten wurde für sämtliche weiteren Testrechnungen sowie auch für alle weiteren hier besprochenen Ergebnisse benutzt.

Die numerisch simulierten Gitterkonstanten der zusammengesetzten Systeme Al_2Cu wurden bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit [Koh07] verglichen und ausgewertet.

Die Leerstellenbildungsenthalpie

Die Leerstellenbildungsenthalpien für Aluminium und Kupfer und auch für die zusammengesetzten Systeme Al_2Cu wurden bereits in meiner Diplomarbeit [xxx] numerisch bestimmt. Diese Rechnungen wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch erneut durchgeführt, da durch das größere zur Verfügung stehende Zeitvolumen präzisere Basen und Simulationsparameter gewählt werden konnten. Zudem wurde der Datensatz aufgrund der Fragestellungen in dieser Arbeit um Magnesium erweitert.

Die Leerstellenbildungsenthalpie für ein System, das nur aus einer Komponente besteht, berechnet sich durch folgende Formel [Wol07]:

$$E_B^L = E_{Ges}^{N-1} - \frac{N-1}{N} E_{Ges}^N$$

wobei E_{Ges}^{N-1} die Gesamtenergie der die Leerstelle enthaltenden Superzelle, E_{Ges}^N die der ungestörten Zelle darstellt und N entspricht der Anzahl der in der Superzelle enthaltenen Atome. Daraus wurden die Leerstellenbildungsenthalpien für die Elemente Aluminium, Kupfer und Magnesium berechnet und mit den Literaturwerten verglichen.

Tabelle 2: Leerstellenbildungsenthalpien der einfachen Systeme für Aluminium, Kupfer und Magnesium [Jan70; Lan91]

	Aluminium / eV	Kupfer / eV	Magnesium / eV
E_{SIESTA}^L	0,64	1,12	0,53
E_{exp}^L [xx]	$0,67 \pm 0,03$	$1,17 \pm 0,09$	$0,58 \pm 0,02$

Tabelle 2 zeigt die Leerstellenbildungsenthalpien der einfachen Systeme Aluminium, Kupfer und Magnesium im Vergleich mit numerisch simulierten Werten mit einer ebenen-Welle-

Basis und den entsprechenden experimentellen Ergebnissen. Die numerisch simulierten Ergebnisse für die Leerstellenbildungsenthalpien zeigen sehr gute Übereinstimmung in Betrag und Vorzeichen mit den experimentell bestimmten Größen.

Die zusammengesetzten Systeme Θ' und Θ bestehen aus Aluminium und Kupfer mit einem Verhältnis von 2:1, welches in der Berechnung der Leerstellenbildungsenthalpie berücksichtigt werden muss. So lautet die Formel für die Al_2Cu -Systeme im folgenden [Sta09]:

$$E_B^L = E_{Ges}^{N-X} - \frac{1}{4}(n_{Al} + 2n_{Cu})\mu_{\text{Al}_2\text{Cu}} - \frac{1}{4}(n_{Al} - 2n_{Cu})(2\mu_{Al} + \mu_{Cu}) - \frac{1}{4}(n_{Al} - 2n_{Cu})\Delta\mu$$

Dabei ist E_{Ges}^{N-X} die Gesamtenergie der Superzelle für ein Al_2Cu -System mit X Leerstellen in der Matrix, n die Anzahl der jeweiligen Konstituenten in der Superzelle, $\mu_{\text{Al}_2\text{Cu}}$ die Energie eines Agglomerates Al_2Cu und $\Delta\mu$ stellt das chemische Potential dar. $\Delta\mu$ ist naturgemäß abhängig von der chemischen Umgebung. Für dieses System ist $\Delta\mu$ davon abhängig, ob die Umgebung kupferreich, stöchiometrisch oder aluminiumreich ist, sodass der Wert sich im Intervall zwischen $-2,8 \leq 0 \leq 2,8$ bewegt. Die Leerstellenbildungsenthalpien für die Θ' - und die Θ -Phase unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Verteilung der atomaren Umgebung in der Matrix für verschiedene Leerstellenanordnungen finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3: Leerstellenbildungsenthalpien für die Θ' - und die Θ -Phase für eine Mono-, Di- und Dreifachleerstelle.

Einheit eV	aluminiumreich		kupferreich
	$\mu = -2,8$	$\mu = 0$	$\mu = +2,8$
Θ'			
Cu-Leerstelle	-0,06	1,34	2,74
Al-Leerstelle	2,87	2,17	1,47
AlAl-Leerstelle	5,65	4,25	2,85
AlCu-Leerstelle	2,43	3,13	3,83
Al_2Cu -Leerstelle	4,81	4,81	4,81
Θ			
Cu-Leerstelle	-0,54	0,86	2,26
Al-Leerstelle	1,99	1,29	0,59
AlAl-Leerstelle	4,16	2,76	1,36
AlCu-Leerstelle	1,43	2,13	2,83
Al_2Cu -Leerstelle	3,41	3,41	3,41

Die Leerstellenbildungsenthalpien für die Θ' - und die Θ -Phase sind bis auf eine Ausnahme für alle Leerstellentypen positiv, d.h. es wird bei der Bildung der jeweiligen Leerstellen Energie gebraucht, unabhängig von der chemischen Umgebung. Diese allerdings bestimmt den Betrag der freiwerdenden Energie. Die Enthalpien sind für die Θ' -Phase für alle berechneten Systeme höher als für die Θ -Phase. Die Cu-Atome, die untereinander eine sehr starke Bindungsenergie aufbauen, befinden sich auf ihren Atompositionen in der Kristallstruktur der Θ' -Phase nicht in nächster Nachbarschaft, im Gegensatz zur tetragonalen Θ -Phase, bei der die Cu-Atome jeweils 2 nächste Kupfernachbarn besitzen. Die auftretenden Relaxationen der Cu-Atome untereinander ist daher auch nur wenig ausgeprägt und die Bindungsenergien entsprechend niedrig (s.u.). Sehr deutlich wird dieser Zusammenhang an der Leerstellenbildungsenthalpie für eine Kupferleerstelle im kupferreichen Gebiet, welche negativ ist. Um die

Kupferleerstelle innerhalb der Θ -Phase zu erzeugen ist mehr Energie notwendig als bei der Θ' -Phase, da die Cu-Atome hier stärker gebunden sind.

Für die Al_2Cu -Systeme existieren keine vergleichbaren experimentellen Werte. Jedoch liegen die Ergebnisse in einem für diese Größenordnung erwartbaren Rahmen.

Mit den hier ausgeführten Testrechnungen wurden die entscheidenden Simulationsparameter festgelegt und deren hinreichende Präzision gezeigt. Mit diesen Parametern wurden sämtliche in den folgenden Kapiteln besprochenen Rechnungen durchgeführt.

Die Relaxation der Atomkoordinaten

Durch die Relaxation der Atomkoordinaten wird nicht mehr die Gesamtenergie einer Superzelle mit idealen Atompositionen berechnet, sondern mit Positionen, die einem realen Gitter entsprechen sollen (vgl. Kapitel 3.2). Die Relaxationen von isolierten Fremdatomen Kupfer und Magnesium in der Aluminiummatrix und dem Vergleich der resultierenden Abstände mit experimentellen Ergebnissen sollen die Methode verifizieren.

Es wurden Superzellen bestehend aus insg. 108 Atomen mit jeweils einem Fremdatom Kupfer bzw. Magnesium gerechnet. Zudem wurden die relaxierten Atomkoordinaten der Θ' - und Θ -Phase aus der Berechnung der Leerstellenbildungsenthalpie hier zum Vergleich herangezogen. Fontaine [Fon79], Raux [Rao81] und Lengeler/Eisenberger [Len80] führten jeweils EXAFS-Messungen an AlMg- und AlCu-Legierungen mit unterschiedlichen Phasen durch und bestimmten u.a. die Radien der ersten Koordinationssphäre und damit die Abstände zwischen Al-Cu, Al-Mg und auch die Abstände zwischen den Fremdatomen Kupfer selbst. Es wurden zum Einen die Abstände im as-quenched Zustand gemessen, die mit den idealen Abständen im reinen Aluminiumgitter verglichen werden konnten und zusätzlich die Al-Cu-Abstände für die Phasen Θ' und Θ bestimmt. Tabelle 4 zeigt die numerisch simulierten und die experimentellen Ergebnisse im Vergleich.

Tabelle 4: Vergleich der relaxierten Bindungslängen zwischen Al-Cu, Al-Mg und Cu-Cu im Vergleich mit experimentellen Daten von Fontaine, Raux und Lengeler.

Einheit Å	Fontaine	Raux	Lengeler	SIESTA
as-quenched				
Al-Cu	2,725 ± 0,02		2,79 ± 0,03	2,78
Al-Mg		2,93 ± 0,01		2,87
Θ'				
Al-Cu			2,48 ± 0,02	2,45
Θ				
Al-Cu			2,57 ± 0,02	2,54
Cu-Cu			2,44 ± 0,02	2,41

Der mit SIESTA berechnete relaxierte Abstand von $d = 278$ pm zwischen den Aluminium- und den Cu-Atomen liegt, unter Einbeziehung der jeweiligen Fehlergrenzen, im von den experimentellen Messwerten abgedeckten Intervall zwischen 272,5 pm und 282 pm. Zu beachten ist hier, dass die ideale Gitterkonstante von Aluminium als Referenzwert der empirischen Daten darstellt. Hier ergibt sich ein Abstand der nächsten Nachbarn im idealen Aluminiumgitter von $d_{\text{NN}} = 286,34$ pm. Somit können nur die relative Abweichung von diesem verglichen werden. Die experimentellen Werte zeigen bei Fontaine Einwärtsrelaxation, unter Einbeziehung der Fehlergrenzen, von 4,1% bis 5,5%, bei Lengeler und Eisenberger liegt diese

nur zwischen 1,5% und 3,6%. Der numerisch simulierte Wert zeigt nur eine Einwärtsrelaxation von 2% und liegt somit im Wertebereich von Lengeler und Eisenberger.

Die gerechneten und auch die gemessenen relaxierten Abstände zwischen den Aluminium- und der Cu-Atomen innerhalb der Θ' - bzw. Θ -Phase sowie die Abstände zwischen zwei Cu-Atomen in der Θ -Phase zeigen zum einen beide Einwärtsrelaxation aber auch zeigen sie sehr ähnliche Werte. Die simulierten zeigen leicht niedrige Werte, was bei einem kleineren Referenzwert zu erwarten war. Die gute Übereinstimmung der relaxierten Abstände und auch die bei allen Werten gleichen Tendenzen zeugen für eine hinreichende Güte der numerischen Relaxation.

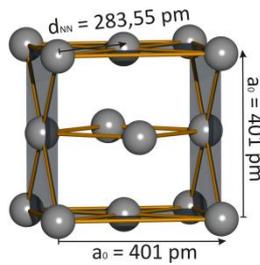


Abbildung 15: Optimierte Gitterkonstante einer Al-Einheitszelle.

Die idealen Referenzwerte der numerischen Aluminium-Einheitszelle sind der Abbildung 15 zu entnehmen. Die Gitterkonstante a wurde mit $a = 401$ pm bestimmt, daraus resultierend ergibt sich ein Abstand der Flächendiagonalen in der Einheitszelle der (100)-Ebene von $d_{Dia} = 567,1$ pm und somit ein Abstand der nächsten Nachbarn auf den Gitterplätzen von $d_{NN} = 283,55$ pm. Die Bewertungen der Relaxationen der Atomkoordinaten in dieser Arbeit werden sich immer auf diese Referenzwerte beziehen.

4.2 Aluminium-Kupfer-Legierungen (AlCu)

Experimentell wird ein AlCu-Mischkristall lösungsgeglüht und auf Raumtemperatur abgeschreckt. Während der ersten Minuten / Stunden der Auslagerung bei Raumtemperatur entstehen bereits die ersten Cu-Cluster, die während des Auslagerungsprozesses (5 Tage) zu größeren Cu-Agglomeraten und schließlich zu GP-Zonen heranwachsen (vgl. Kapitel 2.2). Die nach 5 Tagen Auslagerung gebildete GP-I-Zone besteht aus einer plättchenförmigen Anordnung der Cu-Atome auf einer (100)-Ebene mit einer durchschnittlichen Größe von ca. 1 nm und ist damit beispielsweise im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) gerade noch nicht gut sichtbar.

Cu-Ausscheidungen im Frühstadium sind aufgrund ihrer kleinen Anzahl an Cu-Atomen und damit auch geringeren Ausdehnung bisher experimentell kaum zugänglich (vgl. Kapitel 4, Einleitung). Das Zusammenlagern der Cu-Atome nach dem Abschrecken und Auslagern und das Größenwachstum der Agglomerate zu GPI-Zonen, waren bis vor wenigen Jahren unbekannt. Mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS) [Klo10] konnten Agglomerationen der Cu-Atome nach sehr kurzen Zeiten nach dem Abschrecken (< 1 min.) auf Raumtemperatur beobachtet werden. Bereits nach einer kurzen Auslagerungszeit von ca. 1 h wurden um ein Cu-Atom 3,5 nächste Nachbarn (als Mittelwert) in der ersten Koordinationsschale festgestellt.

Ausgehend von dem o.g. aktuellen Wissensstand aus experimentellen Ergebnissen mit unterschiedlichen Methoden werden in dieser Arbeit für sehr kleine Cu-Cluster, die aus maximal neun Cu-Atomen bestehen, mit der ab-initio-Methode SIESTA simuliert. Für Superzellen, die Konfigurationen aus Cu-Atomen auf idealen Gitterplätzen in der Al-fcc-Matrix enthalten, werden die Relaxationen der Atomkoordinaten der Legierungselemente und der Al-Atome sowie die Gesamtenergie berechnet. Aus den Differenzen der Gesamtenergien verschiedener relaxierter Konfigurationen werden die Bindungsenergien der einzelnen Cu-Agglomerate folgendermaßen bestimmt:

$$E_{\text{Bind}} = \left(E_{\text{ges}}^{\text{Konfiguration}} + \sum_1^{i-1} E_{\text{ges}}^{\text{Al-Bulk}} \right) - \sum_1^i E_{\text{ges}}^i$$

wobei $E_{\text{ges}}^{\text{Konfiguration}}$ der Gesamtenergie der betrachteten Cu-Konfiguration entspricht, $E_{\text{ges}}^{\text{Al-Bulk}}$ der Gesamtenergie eines ungestörten Al-Bulk und E_{ges}^i der Gesamtenergie der Superzellen mit nur einer Konstituente aus der betrachteten Konfiguration, mit i der Anzahl der beteiligten Fremdatome. Die Berechnung der Bindungsenergie in dieser Form führt zu Ergebnissen mit negativem Vorzeichen für ein attraktives Potential zwischen den Konstituenten.

Aus den Bindungsenergien lassen sich Aussagen über bevorzugte Cu-Strukturen in der Al-Matrix (Form, Orientierung im Kristall, 2- oder 3-dimensional) machen, die dazu dienen können, das sequentielle Wachstum bis hin zur GPI-Zone vorherzusagen.

Beschreibung der Vorgehensweise

In eine Superzelle bestehend aus 108 und z.T. auch 192 Atomen wurden Cu-Atome auf ideale Al-Gitterplätze eines fcc-Gitters gesetzt. Beginnend mit Cu-Dimeren wurde die Anzahl der Cu-Atome mit jeder neuen Konfiguration bis zu einer maximalen Anzahl von 9 Cu-Atomen in der Al-Matrix inkrementiert. Größere Agglomerate wurden hier nicht gerechnet, da sie sehr viel größere Superzellen und damit sehr viel mehr Rechnerkapazität benötigen würden. Dar-

über hinaus wurde eine ideale GP-I- und eine GP-II Zone in einer Superzelle bestehend aus 48 Atomen relaxiert und die Gesamtenergie berechnet. Die Vorhersagen aus den Berechnungen der Bindungsenergien für die einzelnen Cu-Konfigurationen und die Relaxationen der Al-Atome in den der Cu-Atome benachbarten Ebenen werden mit dieser Rechnung der idealen GP-Zone verglichen.

Ein sukzessiver Aufbau von Cu-Clustern bedeutet hier nicht nur, dass sich die Anzahl der Cu-Atome kontinuierlich erhöht, sondern auch, dass ihre Anordnung zueinander innerhalb der Al-Matrix variiert wird. Für eine bestimmte Anzahl von Cu-Atomen wurden entsprechend der zur Verfügung stehenden sinnvollen Kombinationsmöglichkeiten verschiedene Konfigurationen betrachtet. Die Cu-Atome liegen in den gerechneten Konfigurationen stets auf benachbarten Al-Gitterplätzen innerhalb der Matrix, haben aber unterschiedliche Abstände zueinander, wobei hier zwei verschiedene Alternativen möglich sind:

- i) Die Cu-Atome liegen als nächste Nachbarn (NN) auf Al-Gitterplätzen. Dabei beträgt ihr Abstand $\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot a_0$ (die Hälfte der Flächendiagonalen einer (100)-Ebene in der fcc-Einheitszelle), wobei a_0 der Gitterkonstanten entspricht. Die für die Simulation optimierte Gitterkonstante beträgt $a_0 = 401$ pm (vgl. Kapitel 4.1.2). Daraus ergibt sich für die ideale Bindungslänge der Atome im Al fcc-Gitter in NN ein Wert von $d_{NN} = 283,55$ pm. Im Weiteren wird dieser Abstand zwischen den Cu-Atomen nur noch als NN bezeichnet.
- ii) Die Cu-Atome liegen auf Al-Gitterplätzen im Abstand $a_0 = 401$ pm zueinander, das entspricht einer Gitterposition als übernächster Nachbar (2NN) und wird daher im Weiteren nur noch mit 2NN bezeichnet. Mit einer Gitterkonstanten von $a_0 = 401$ pm ergibt sich ein idealer Ebenenabstand der (100)-Ebenen voneinander von $d_E = 200,5$ pm.

Die untersuchten Eigenschaften der AlCu-Systeme sind zum Einen die Richtung und Stärke der Relaxationsbewegungen der Konstituenten, zum anderen die Bindungsenergien der Cu-Cluster, jeweils in Abhängigkeit von der Anordnung der Cu-Atome. Die Relaxation der Atomkoordinaten gibt Hinweise darauf, inwieweit ein System in der Lage ist, die durch die Anwesenheit der Fremdatome herrschenden Spannungen und Kräfte abzubauen und somit ein möglichst tiefes lokales Minimum der Gesamtenergie zu erreichen. Neben den Relaxationen der Bindungslängen zwischen einzelnen Atomen wurden auch die Relaxationen der Ebenenabstände zwischen den einzelnen (100)-Ebenen der Al-Atome und der benachbarten (100)-Ebene, die die Cu-Konfiguration enthält, bestimmt, um sie mit der Ebenenrelaxation der idealen GPI-Zone zu vergleichen. Bei den Konfigurationen, die nur aus wenigen Cu-Atomen bestehen, relaxieren nicht vollständige (100)-Ebenen, sondern immer nur wenige Al-Atome in der Nachbarschaft der Cu-Atome. Daher werden hier fiktive Ebenen definiert, die durch explizit benannte, am stärksten relaxierte Al-Atome, bestimmt werden. Für sämtliche Cu-Konfigurationen wurden die Gesamtbindungsenergien der Strukturen ermittelt. Dabei entsprechen negative Werte einem attraktiven Potential zwischen den Konstituenten. Darüber hinaus wurden aus dem Vergleich mit Konfigurationen mit einer geringeren Anzahl an Cu-Atomen die Bindungsenergien einzelner Cu-Atome berechnet. Die Bindungsenergie des letzten Kupferatoms stellt ein Kriterium dar, das es ermöglicht zu beurteilen, an welcher Stelle innerhalb einer Konfiguration das neue Kupferatom am wahrscheinlichsten eingebaut werden wird und wie die Cu-Agglomerate am wahrscheinlichsten zu einer GPI-Zone heranwachsen, falls Wachstum möglich ist.

Die einzelnen Konfigurationen werden im Folgenden einzeln ausführlich beschrieben. Die Energien und Relaxationen werden im Anschluss diskutiert und eine wahrscheinlichste Sequenz der Konfigurationen vorgeschlagen.

Bei den nachfolgenden Bildern zu den jeweiligen Konfigurationen wurden die Bindungen zwischen den Atomen aus Gründen der Übersichtlichkeit auf diejenigen reduziert, die der Erkennbarkeit der fcc-Einheitszelle bzw. der Relaxationen dienen.

Die Konfigurationen wurden mit Hilfe der Anzahl ihrer Cu-Atome und der Reihenfolge ihrer Besprechung alphabetisch durchnummeriert.

4.2.1 Zwei Cu-Atome in einer 108-Atom-Superzelle

Die eindimensionale Struktur aus 2 Cu-Atomen kann in der Aluminiummatrix auf zwei verschiedene Arten angeordnet werden. Daher wird im Folgenden in Konfiguration 2a und 2b unterschieden.

Konfiguration 2a: Zwei Cu als NN in Richtung [110]

In der Ausgangskonfiguration liegen die Cu-Atome auf idealen Al-Gitterplätzen im fcc-Gitter in NN im Abstand $d = 283,6$ pm auf einer Achse in einer [110]-Richtung (s. Abbildung 16).

Sie relaxieren entlang dieser Achse aufeinander zu, sodass sich ihr Abstand um 3% der idealen Bindungslänge auf 276 pm verkürzt.

Sämtliche Al-Atome als NN zum Cu relaxieren auf das Cu zu.

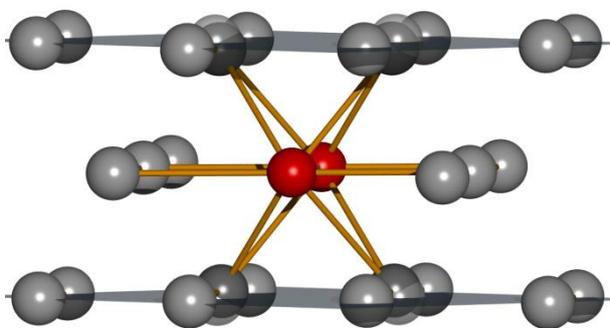


Abbildung 17: Konfiguration 2a – Darstellung der Relaxation der nächsten Nachbarn. Der fiktive Ebenenabstand zu den Cu-Atomen hat sich um 6% verkürzt. Die ursprünglichen Positionen sind schemenhaft angedeutet.

Während die Relaxation der Al-Atome auf Gitterplätzen in NN zu nur einem Cu-Atom nur 1% ihrer ursprünglichen Bindungslänge beträgt, verkürzen sich die Abstände der Al-Atome in NN zu beiden Cu-Atomen (s. Abbildung 16) um 5% auf 270 pm.

Durch diese Relaxationsbewegungen verringern sich die Abstände der fiktiven (100)-Al-Ebenen (s. Abbildung 17) zu der in der sich der Cu-Dimer befindet, um 6% des idealen Abstandes von 200,5 pm auf 189 pm. Zur Bestimmung des relaxierten Ebenenabstandes

wurden nur die Abstände der am stärksten relaxierten Al-Paare (s. Abbildung 16, dunkelgrau markiert) ober- und unterhalb des Cu-Dimers berücksichtigt.

Die Gesamtbindungsenergie des Cu-Dimers beträgt $E_B(\text{ges}) = -58$ meV.

Konfiguration 2b: Zwei Cu in a_0 in Richtung [100]

Die Cu-Atome des Dimers haben zu Beginn der Rechnung einen Abstand von a_0 und liegen auf einer Achse in Richtung [100] (s. Abbildung 18). Sie relaxieren entlang dieser Achse auseinander, sodass sich ihr Abstand um 0,5% auf 403 pm vergrößert. Die AlCu-Abstände der Al-Atome in NN zu nur einem Cu-Atom verkürzen sich um 2,7% auf 276 pm. Trotz der

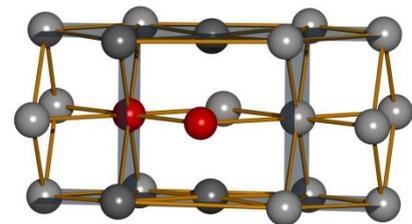


Abbildung 16: Konfiguration 2a – Zwei Cu-Atome als NN auf Gitterplätzen der fcc-Einheitszelle. Die stark relaxierenden Al-Atome sind in dunkelgrau markiert.

Auswärtsbewegung der Cu-Atome findet man eine Verringerung der AlCu-Bindungslängen der Al-Atome in NN zu nur einem Cu-Atom um 1,4% auf 280 pm. Die Relaxationen waren für eine visuelle Darstellung zu gering. Die Ebenenabstände zwischen den Al- und der Cu-Ebene dieser Konfiguration verkürzen sich um 3,3% auf 194 pm. Die Gesamtbindungsenergie des Cu-Dimers beträgt $E_B(\text{ges}) = -25$ meV.

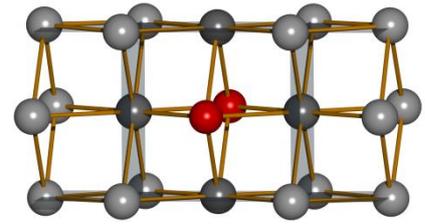


Abbildung 18: Konfiguration 2b – Zwei Cu-Atome als 2NN auf Gitterplätzen der fcc-Einheitszelle. Die stark relaxierenden Al-Atome sind in dunkelgrau markiert.

Zusammenfassung für die Konfigurationen aus 2 Cu-Atomen:

Die Tabelle 5 enthält eine Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Rechnungen für Konfigurationen bestehend aus zwei Cu-Atomen 2a und 2b.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Relaxationen und zur Gesamtbindungsenergie für die Konfigurationen 2a und 2b.

Struktur	Konfiguration	Relaxation Cu-Cu: Richtung – Stärke	$E_B(\text{ges})$ / meV
2Cu-NN	2a	einwärts, 3,0%	-58
2Cu- a_0	2b	auswärts, 0,5%	-25

Die aus zwei Cu-Atomen bestehenden Konfigurationen in [110]- und [100]-Richtung (Konfigurationen 2a und 2b) zeigen ein entgegengesetztes Verhalten bzgl. der Relaxationen des Abstandes der beiden Cu-Atome, während die Verkürzung der Bindungslängen der Cu- zu den Al-Atomen ähnlich ist. Der Cu-Dimer in NN der Konfiguration 2a relaxiert aufeinander zu. Die Cu-Atome versuchen einerseits zwischen ihnen ihre optimale Bindungslänge in NN, die für Cu 251 pm beträgt, einzustellen. Andererseits besitzt ein Cu-Atom eine hohe Anzahl an Elektronen bei einem kleinen Atomradius, sodass sie sich bevorzugt in Umgebungen mit einer hohen Elektronendichte, die der in einem Cu-Kristall entspricht, aufhalten. Daher ist es für einen Cu-Dimer auf Gitterplätzen in NN in der Al-Matrix anscheinend energetisch günstiger, wenn die beiden Cu-Atome aufeinander zu relaxieren.

Die Cu-Atome als 2NN der Konfiguration 2b relaxieren auseinander. Bei einem Abstand von a_0 zueinander ist es den Cu-Atomen unmöglich sich ihrer optimalen Bindungslänge von 251,0 pm durch die Relaxation anzunähern. Sie verkürzen daher jeweils die Bindungslänge zu den Al-Atomen in ihrer nächsten Nachbarschaft, um die Elektronendichte lokal zu erhöhen. Die optimale AlCu-Bindungslängen lässt sich aus den idealen Bindungslängen der stabilen Phase der AlCu-Legierung, der θ -Phase (Al_2Cu) ableiten. Hier beträgt die ideale AlCu-Bindungslänge der NN 254,76 pm.

Die Relaxation der Al-Atome in der Nachbarschaft des Cu-Dimers findet bei beiden Konfigurationen in Richtung der Cu-Atome statt, sie unterscheidet sich jedoch in ihrer Stärke. Die Al-Atome relaxieren auf die Cu-Atome zu, um die Energie, die durch den Einbau des Fremdatoms aufgewendet worden ist, zu kompensieren. Dadurch wird das Gitter zwar lokal verzerrt, jedoch ist ein kürzerer Abstand aufgrund der dadurch höheren Elektronendichte energetisch günstiger. Die Ebenenrelaxation der Al-Atome der Konfiguration 2b beträgt allerdings nur ca. 50% der der Relaxation bei Konfiguration 2a. Die Al-Atome der Konfiguration 2b müssen eine Auswärtsbewegung der Cu-Atome kompensieren, sodass hier die in NN zu nur jeweils einem Cu stärker relaxieren. Durch die Verringerung der Abstände zwischen den Al- und den jeweiligen Cu-Atomen innerhalb der entsprechenden (100)-Ebene hat sich die Elekt-

ronendichte am Cu-Ort so weit erhöht, sodass eine stärkere Relaxation der Al-Atome in NN zu beiden Cu nicht energetisch günstiger ist.

Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 2a ist mehr als doppelt so groß wie der vergleichbare Wert für die Konfiguration 2b.

Die Cu-Atome in NN und ihre benachbarten Al-Atome haben eher die Möglichkeit ihre optimale Bindungslänge zueinander und damit die energetisch günstigste Elektronendichte einzustellen.

Ein Wachstum zu größeren Agglomeraten erscheint durch die Anlagerung weiterer Cu-Atome an das NN-Dimer energetisch am günstigsten.

4.2.2 Drei Cu-Atome in einer 108-Atom-Superzelle

Beim Aufbau von ein- und zweidimensionalen Agglomeraten aus drei Cu-Atomen wurden die Konfigurationen so gewählt, dass sämtliche Anordnungsmöglichkeiten ausgeschöpft wurden. Zusätzlich wurden drei Cu-Atome auf Gitterplätzen der (111)-Ebene platziert, um zu überprüfen, ob die (100)-Ebene wirklich bzgl. der Gesamtenergien bevorzugt ist. Es wurden fünf verschiedene Konfigurationen gerechnet, die im Folgenden als Konfiguration 3a bis 3e durchnummeriert worden sind.

Konfiguration 3a: Drei Cu in a_0 in Richtung [100]

Die drei Cu-Atome der Konfiguration 3a liegen zu Beginn der Rechnung, ähnlich wie bei Konfiguration 2b, auf idealen Al-Gitterplätzen im fcc-Gitter im Abstand a_0 auf einer Achse in einer [100]-Richtung. Die Cu-Atome dieser Struktur relaxieren, im Gegensatz zum Cu-Dimer der Konfiguration 2b, nicht. Daher würde man hier eine stärkere Relaxation der benachbarten Al-Atome auf die Cu-Atome zu erwarten als bei nur einem Cu-Dimer, um die geringe Elektronendichte am Cu-Ort zu kompensieren. Die Al-Atome in NN zu zwei Cu-Atomen (s. Abbildung 19, dunkelgrau markiert) relaxieren auf diese zu und verkürzen dadurch ihre Bindungslänge um 1,7% auf 279 pm. Der durch diese Relaxationsbewegung resultierende fiktive Ebenenabstand beträgt nur noch 194 pm (3,4%). Die Relaxation der Al-Atome ist der der Al-Atome der Konfiguration 2b sehr ähnlich, jedoch sind die Relaxationen der Bindungslängen und der daraus resultierenden Ebenenrelaxationen, wie zu erwarten war, hier stärker. Die Relaxationen sind allerdings zu gering um sie zu visualisieren. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 3a beträgt mit $E_B(\text{ges}) = -104$. Im direkten Vergleich mit Konfiguration b errechnet sich daraus eine Bindungsenergie des zum Cu-Dimer ergänzten dritten Kupferatoms im Abstand a_0 zu $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -79$ meV.

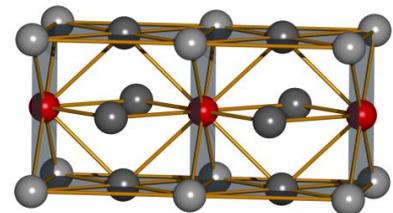


Abbildung 19: 3 Cu-Atome auf Gitterplätzen der fcc-Einheitszelle im Abstand a_0 , angeordnet in 2 Einheitszellen. Die stark relaxierenden Al-Atome (fiktive Ebenenrelaxation) sind dunkelgrau markiert.

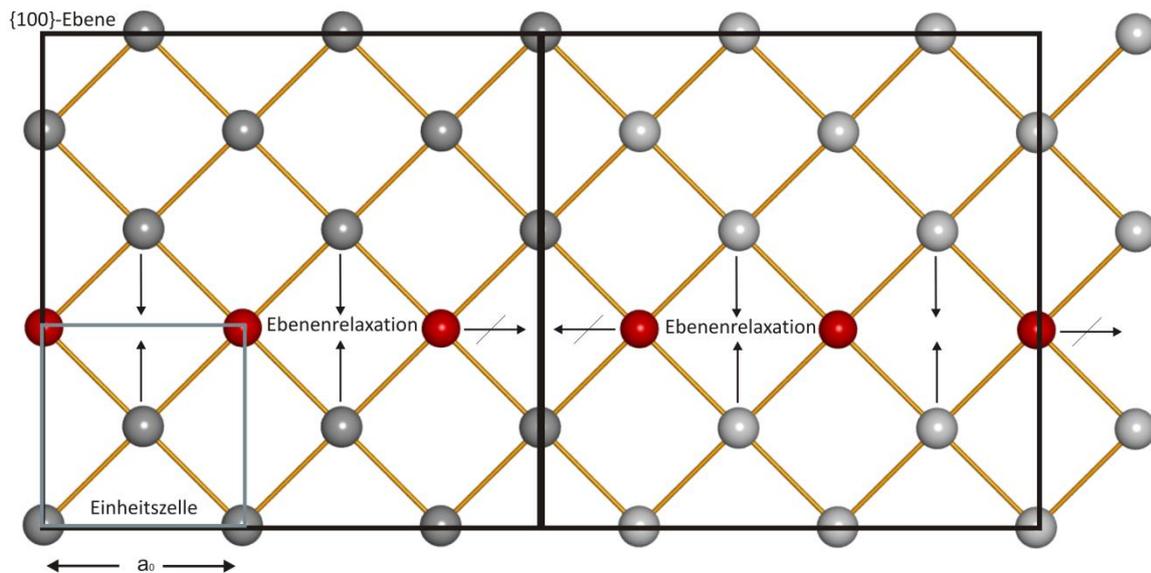


Abbildung 20: Finite-size-Effekt – Querschnitt durch zwei benachbarter Superzellen bestehend aus 108 Atomen mit 3 Cu-Atomen in einer Reihe in [100]-Richtung (Konfiguration 3a). Die Cu-Atome der aneinandergrenzenden Superzellen sind übernächste Nachbarn im Gitter, sodass sich die Verzerrungen des Gitters auch auf die benachbarten Superzellen auswirken.

Betrachtet man eine (100)-Ebene in einer Superzelle bestehend aus 108 Atomen (s. Abbildung 20) fällt auf, dass bei einer Anordnung der Cu-Atome auf einer Achse in Richtung [100] zwischen den einzelnen Cu-Konfigurationen benachbarter Superzellen in [100]-Richtung, jeweils nur eine einzige Al-Ebene in [010]-Richtung liegt. Das bedeutet, dass sich die Verzerrungen des Gitters durch den Einbau der Fremdatome und die daraus resultierenden Relaxationen in den einzelnen Superzellen gegenseitig beeinflussen und eine Superzelle nicht unabhängig von ihrer periodischen Fortsetzung betrachtet werden kann. Angewendet auf die Anordnung der Cu-Atome wie in Konfiguration 3a bedeutet das, dass diese hier gar nicht in der Lage sind auseinander entlang der Achse in [100]-Richtung zu relaxieren. Die Relaxationen der Al-Atome sind nicht betroffen, da sich zwischen den Cu-Konfigurationen benachbarter Superzellen in [010]-Richtung fünf (100)-Al-Ebenen befinden. Allerdings ist dies womöglich der Grund für die hier um 0,3% stärkere Relaxation der Al-Atom senkrecht zur (100)-Ebene (fiktive Ebenenrelaxation) der Cu-Atome im Vergleich mit denen beim Cu-Dimer (Konfiguration 2b).

Konfiguration 3b: Drei Cu als NN in Richtung [110]

In der Ausgangskonfiguration liegen die Cu-Atome in einer Reihe auf idealen Al-Gitterplätzen im fcc-Gitter als NN auf einer Achse in einer [110]-Richtung (s. Abbildung 21). Die äußeren Cu-Atome relaxieren, zur Erhöhung der mittleren Elektronendichte, entlang dieser Achse auf das mittlere zu, welches sich aufgrund der Symmetrie nicht bewegt. Ihre Bindungslängen verkürzen sich dabei um 1,7% auf 278 pm. Die Al-Atome in NN zu zwei Cu-Atomen verkürzen ihre Bindungslängen um 4,7% auf 270 pm und relaxieren damit etwas geringer als bei einem Cu-Dimer als NN (Konfiguration 2a). Da die Cu-Atome hier fast um den Faktor 1,5 weniger aufeinander zu relaxiert sind als bei Konfiguration 2a wäre eine stärkere Einwärtsbewegung der

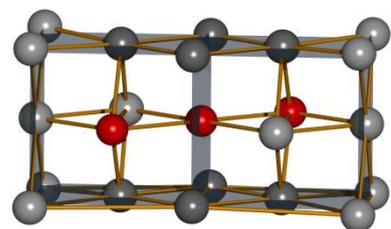


Abbildung 21: Konfiguration 3b – 3 Cu-Atome als NN auf Gitterplätzen der fcc-Einheitszelle. Die stark relaxierenden Al-Atome sind in dunkelgrau markiert.

Al-Atome auf die Cu-Atome zu zu erwarten gewesen um die Elektronendichte am Cu-Ort weiter zu erhöhen.

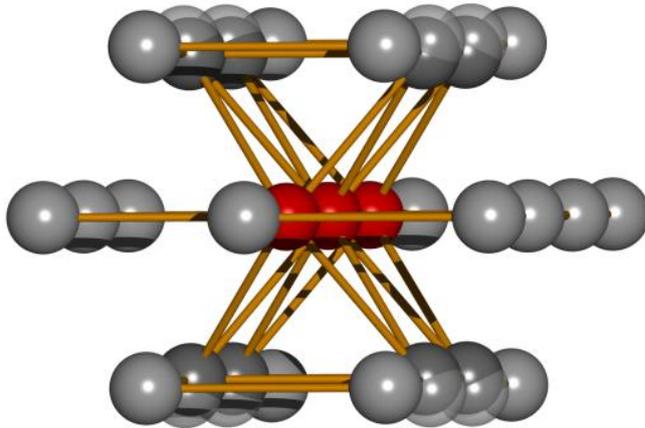


Abbildung 22: Konfiguration 3b – Darstellung der Relaxation der nächsten Al-Nachbarn. Der fiktive Ebenenabstand zu den Cu-Atomen hat sich um 6% verkürzt. Die ursprünglichen Positionen sind schemenhaft angedeutet.

Aus der Relaxation der Al-Atome in der (100)-Ebene ober- und unterhalb der (100)-Ebene, in der sich die Legierungsatome befinden, resultiert ein verkürzter fiktiver Ebenenabstand zwischen diesen um 6% auf 189 pm (s. Abbildung 22). Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 3b beträgt $E_B(\text{ges}) = -158 \text{ meV}$. Der direkte Vergleich mit der Konfiguration 2a, einem Cu-Dimer im Abstand NN, ergibt hier die dreifache Gesamtbindungsenergie. Die Bindungsenergie des dritten, zum Cu-Dimer in NN ergänzten, Cu-Atoms ergibt sich im Vergleich mit Konfiguration 2a zu $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -100 \text{ meV}$.

Der Finite-size-Effekt spielt hier keine Rolle, da sich zwischen Cu-Agglomeraten benachbarter Superzellen mindestens drei Al-Ebenen befinden.

Konfiguration 3c: Drei Cu als NN und als 2NN auf (100):

Zu Beginn der Rechnung befinden sich zwei Cu-Atome auf idealen Gitterplätzen in der Al-Matrix im Abstand NN auf einer Achse in Richtung [110] und ein Cu-Atom dieses Dimers liegt mit einem weiteren in einer [100]-Richtung als 2NN.

Die Cu-Atome im Abstand NN relaxieren, um 2% aufeinander zu und verkürzen so ihren Abstand auf 278 pm. Die Cu-Atome im Abstand a_0 bewegen sich voneinander weg und vergrößern so ihre Bindungslänge um 0,8% auf 404 pm.

Die Abstände der Al-Atome in NN zum NN-Cu-Dimer verkürzen sich um 5% auf 270 pm und zum 2NN-Cu-Dimer um 0,8% auf 261 pm. Die aus der Relaxation dieser Al-Atome (s. Abbildung 23, dunkelgrau markiert) resultierende Verkürzung der fiktiven Ebenenabstände beträgt 6%. Der Ebenenabstand verringert sich so von einem idealen Wert von 200,5 auf 189 pm. Diese Relaxationen lassen sich nicht anschaulich visualisieren. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 3c beträgt $E_B(\text{ges}) = -138 \text{ meV}$. Aufgrund der Anordnung der Cu-Atome in der Konfiguration 3c, eine Kombination der Abstände NN und a_0 , war das zu erwarten. Um die Bindungsenergie des zuletzt ergänzten Cu-Atoms zu bestimmen ist es hier am sinnvollsten mit der Konfiguration 2a zu vergleichen, da diese die stabilere der Cu-Dimere darstellt. Es ergibt sich dann eine Bindungsenergie des Cu-Atoms Nr. 3 an den Cu-Dimer in NN von $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -81 \text{ meV}$.

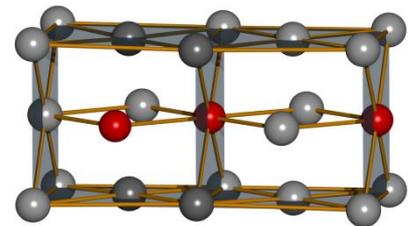


Abbildung 23: Konfiguration 3c – 3 Cu-Atome in a_0 und als NN auf Gitterplätzen der fcc-Einheitszelle. Die stark relaxierenden Al-Atome sind in dunkelgrau markiert.

Konfiguration 3d: Drei Cu als NN und in a_0 auf (100):

Die Ausgangskonfiguration 3d besteht aus drei Cu-Atomen, die derart auf Gitterplätzen in der Al-Matrix auf einer (100)-Ebene angeordnet sind, dass sie dort ein Dreieck bilden (s. Ab-

bildung 24, Atome Nr. 1 bis 3). Dabei bilden sich zwei Cu-Dimer im Abstand NN auf einer Achse in Richtung [110] (Atome Nr. 1, 3 bzw. 3, 2) und eines im Abstand a_0 auf einer Achse in Richtung [100] (Atome Nr. 1, 2).

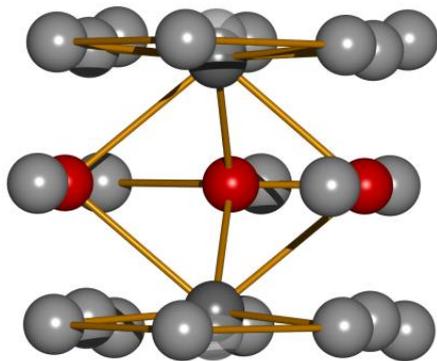


Abbildung 25: Konfiguration 3d – Darstellung der Relaxation der nächsten Al-Nachbarn. Der fiktive Ebenenabstand zu den Cu-Atomen hat sich um 13% verkürzt. Die ursprünglichen Positionen sind schemenhaft angedeutet.

Sämtliche Cu-Atome relaxieren um 2,7% auseinander. Während die Cu-Atome Nr. 1 und 2 entlang einer Richtung [100] relaxieren, sodass sich ihre Bindungslänge auf 412 pm vergrößert, bewegt sich das Cu-Atom Nr. 3 entlang einer Achse in [100]-Richtung senkrecht dazu von dem Cu-Dimer in NN weg und dehnt seine Bindungslänge zu den beiden anderen Atomen auf 292 pm aus. Die große Bindungslänge von a_0 zwischen den Cu-Atomen Nr. 1 und 2 führt zu ihrer Auswärtsrelaxation (vgl. Ausführungen zu Konfiguration 2b). Dadurch wird jeweils die Bindungslänge zum Cu-Atom Nr. 3 ebenfalls energetisch ungünstig, sodass sich dieses ebenfalls von Atom Nr. 1 und 3 wegbewegen muss.

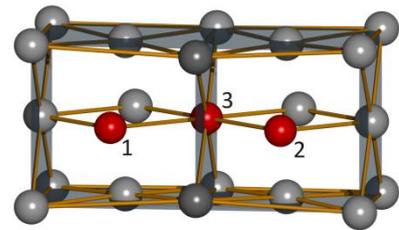


Abbildung 24: Konfiguration 3d – 3 Cu-Atome als NN im Dreieck auf Gitterplätzen der fcc-Einheitszelle. Die stark relaxierenden Al-Atome sind in dunkelgrau markiert.

Der Mangel an Elektronen im Zentrum des Dreiecks muss nun durch die Relaxation der Al-Atome kompensiert werden. Im Gegensatz zu den Konfigurationen zuvor ergibt diese Anordnung der Cu-Atome Al-Atome auf Gitterplätzen in NN zu drei Cu-Atomen ober- und unterhalb des Cu-Dimers aus Atomen Nr. 1 und 2 (s. Markierung in Abbildung 24). Diese beiden Al-Atome relaxieren am stärksten in Richtung der Cu-Atome (s. Abbildung 25). Diese Al-Atome bewegen sich zum Einen senkrecht auf den Cu-Dimer in a_0 (Atome Nr. 1 und 2) zu und verkürzen damit ihre Bindungslänge zu diesen um 4,8% auf 270 pm. Andererseits relaxieren sie entlang [111] auf das Zentrum des Cu-Dreiecks zu, was zusätzlich zu einer Verkürzung der Bindungslänge zu Cu-Atom Nr. 3 um 6,1% auf 266,3 pm führt. Die Relaxation der fiktiven Ebenenabstände der (100)-Ebenen ober- und unterhalb der, die die Cu-Atome enthalten, beträgt, aufgrund der Relaxation dieser Al-Atome, 13%, sodass sich diese auf 174 pm verkürzen. Die Al-Atome in NN zu nur zwei Cu-Atomen relaxieren um 4,7% auf diese zu und verkürzen ihren Abstand auf 270 pm.

Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 3d beträgt $E_B(\text{ges}) = -213$ meV. Der direkte Vergleich der Gesamtbindungsenergien mit der eines Cu-Dimers als NN (Konfiguration 2a) ergibt eine Bindungsenergie des zuletzt ergänzten Cu-Atoms Nr. 1 von $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -156$ meV.

Konfiguration 3e: Drei Cu als NN auf (111):

Die drei Cu-Atome der Konfiguration 3e befinden sich, im Gegensatz zu den bisher analysierten Konfigurationen, auf idealen Gitterplätzen in der Al-Matrix auf einer (111)-Ebene im Abstand NN (s. Abbildung 26). Die Cu-Atome relaxieren alle gleichmäßig aufeinander zu, sodass sich ihre Bindungslänge um 2,2% auf 277 pm verkürzt.

Aufgrund der Symmetrie im fcc-Gitter sind die benachbarten {111}-Ebenen nicht symmetrisch angeordnet sondern sie sind zueinander

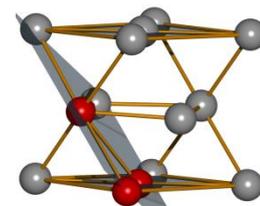


Abbildung 26: Konfiguration 3e – 3 Cu-Atome als NN auf Gitterplätzen in der (111)-Ebene der fcc-Einheitszelle.

um 77 pm verschoben (s. Abbildung 28).

Daraus folgt eine unsymmetrische Relaxation der Al-Atome auf die Cu-Atome zu. Oberhalb der (111)-Ebene, in der sich die Cu-Atome befinden, sitzt ein Al-Atom auf einem Gitterplatz direkt über dem Cu-Dreieck in NN zu allen drei Cu-Atomen. In der darunterliegenden Ebene

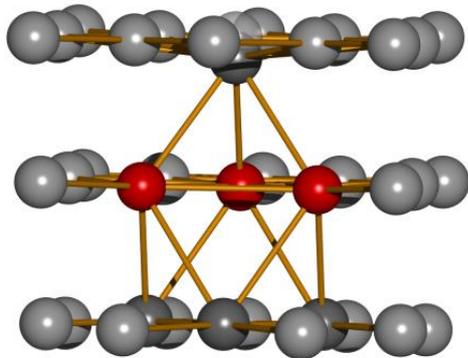


Abbildung 28: Konfiguration 3e - Darstellung der Relaxation des Al-Atoms in NN oberhalb der Cu-Struktur. Der Abstand zu den Cu-Atomen hat sich um 8% verkürzt. Die ursprünglichen Positionen sind schemenhaft angedeutet.

finden sich drei Al-Atome außerhalb des Cu-Dreiecks in NN zu jeweils zwei Cu-Atomen (s. Abbildung 27). Das einzelne Al-Atom relaxiert um 8% auf das Dreieck zu und verkürzt seine Bindungslängen auf 261 pm. Die Al-Atome in der unteren Ebene verkürzen ihren Abstand zu den Cu-Atomen um 5,4% auf 268 pm. Aufgrund dieser unterschiedlichen Relaxationsbewegung sind die Ebenenrelaxationen in dieser Konfiguration nicht einheitlich. Aus der ungleichstarken Relaxation der Al-Atome folgt eine nicht symmetrische Verteilung der Elektronendichte am Cu-Ort. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 3e beträgt nur $E_B(\text{ges}) = -151 \text{ meV}$ und ist um

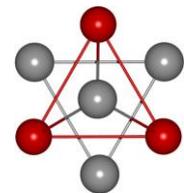


Abbildung 27: Draufsicht auf drei benachbarte (111)-Ebenen.

30% niedriger als die der energetisch günstigsten Konfiguration mit drei Cu-Atomen 3d. Im direkten Vergleich der Gesamtbindungsenergien mit der Konfiguration 2a, bei der die Cu-Atome ebenfalls einen Abstand von NN zueinander haben, beträgt die Bindungsenergie für das zuletzt ergänzte Cu-Atom $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -94 \text{ meV}$.

Zusammenfassung für die Konfigurationen aus 3 Cu-Atomen:

Die Ergebnisse der Relaxationen der Cu-Atome und der Ebenenabstände für die Konfigurationen bestehend aus 3 Cu-Atomen 3a bis 3e sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Ergebnisse der Relaxationsbewegungen und der Bindungsenergie der Konfigurationen aus 3 Cu-Atomen

Zusammensetzung	Konfiguration	Relaxation Cu	Ebenenabstand / pm	$E_B(\text{ges}) / \text{meV}$	$E_B(\text{letztes Cu-Atom}) / \text{meV}$
3Cu – a_0	3a	-	-3,4%, 194	-104	-79
3Cu – NN	3b	einwärts, -1,7%	-6%, 189	-158	-100
3Cu – NN/ a_0	3c	einw. -2% / ausw. +0,8%	-6%, 189	-138	-81
3Cu – Dreieck-(100)	3d	auswärts, +2,7	-13%, 174	-213	-156
3Cu – Dreieck-(111)	3e	einwärts, -2,2%	-	-151	-94

Die Richtung bzw. die Stärke der Relaxationen der Cu-Atome ist nicht eindeutig mit der Höhe der Bindungsenergie korreliert. Für die Relaxation der Al-Atome gilt das allerdings nicht. Es zeigt sich für die Konfiguration 3d mit der höchsten Bindungsenergie auch die stärkste Relaxation des Ebenenabstandes. Da die Cu-Atome in einer unendlich ausgedehnten Cu-Ebene in der Al-Matrix nicht mehr in ihrer Ebene relaxieren und so nicht ihre optimale Bindungslänge von 251 pm einstellen können, müssen die Al-Atome in den benachbarten Al-Ebenen auf die Cu-Ebene zurelaxieren um die Elektronendichte am Cu-Ort zu erhöhen.

Abbildung 29 zeigt einen Vergleich der Gesamtbindungsenergien sowie der Bindungsenergien des zuletzt ergänzten Cu-Atoms für die Konfigurationen 3a bis 3e.

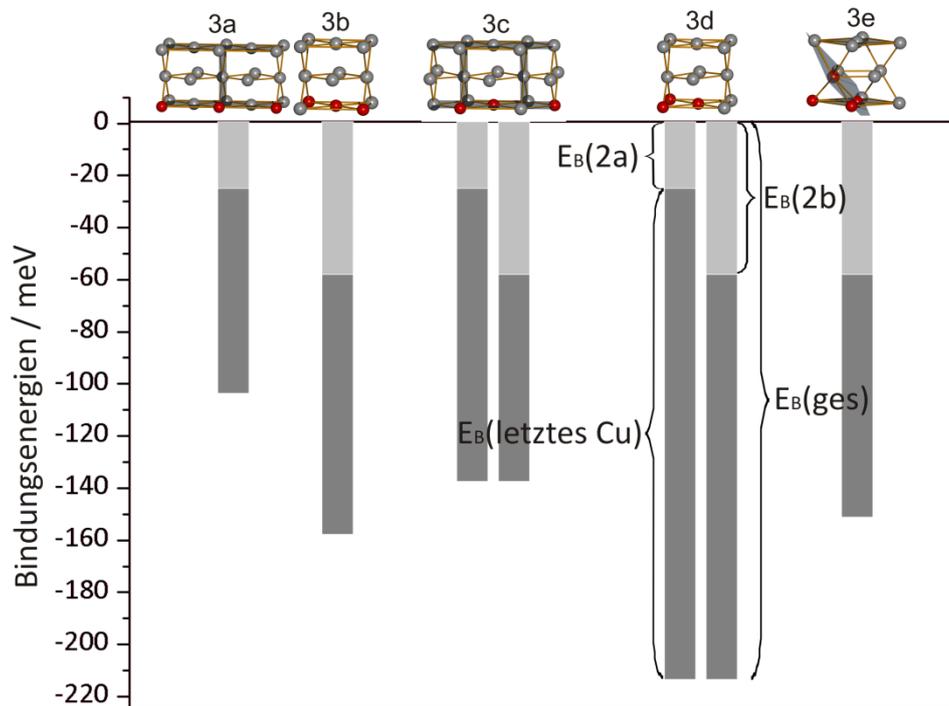


Abbildung 29: Gesamtbindungsenergie und Bindungsenergie des letzten Kupferatoms für Konfigurationen bestehend aus drei Cu-Atomen. Die Säulen sind exemplarisch am Beispiel der 3d-Konfiguration bezeichnet. Die hellgrauen Säulen zeigen die Bindungsenergie der Vergleichskonfigurationen 2a oder 2b. Die dunkelgrauen Säulen zeigen die Bindungsenergien des jeweils letzten Cu-Atoms. Die gesamte Säule repräsentiert die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration.

Die Gesamtbindungsenergien der Konfigurationen, bei denen die Cu-Atome auf (100)-Ebenen angeordnet sind je höher desto mehr Cu-Atome in NN angeordnet sind. Besonders auffällig ist dabei die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 3d. Während die Energien der sonstigen Konfigurationen auf der (100)-Ebene sich in einem Intervall zwischen ca. -100 und -160 meV bewegen, macht die Bindungsenergie mit Konfiguration 3d einen Sprung auf -213,3 meV. Abbildung 30 zeigt das wandern des zuletzt ergänzten Cu-Atoms um den Cu-Dimer in NN zur Bildung der Konfigurationen 3b bis 3d.

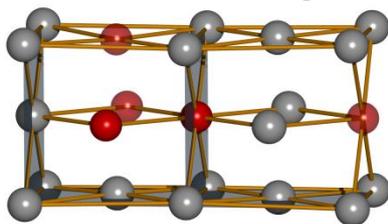


Abbildung 30: Mögliche Positionen eines 3. Cu-Atoms ergänzt zu einem Cu-Dimer in NN

Bindungslängen zwischen den Cu-Atomen und Elektronendichten, die denen im reinen Cu-Kristall ähneln, sind für die Cu-Atome energetisch am günstigsten, daher sind Gitterplätze, auf denen möglichst viele Cu-Atome nächste Nachbarn sind, bevorzugt. Die Geometrie der Cu-Struktur der Konfiguration 3d erfüllt genau diese Anforderungen und zeigt daher die stärkste Bindungsenergie. Um zu einer plättchenförmigen GP-Zone heranzuwachsen müssen sich die Cu-Atome in beiden Richtungen [100] und [110] auf einer (100)-Ebene an die schon vorhandenen Cu-Atome anlagern. Daher sind Konfigurationen wie 3a oder 3b energetisch ungünstig, bei der die Cu-Atome in einer Richtung aufgereiht werden. Konfiguration 3d ist energetisch günstig, da hier Cu-Atome in beide Richtungen als NN angelagert werden.

Die Stärke der fiktiven Ebenenrelaxation der Al-Ebenen in der Konfiguration 3d scheint ebenfalls ein Indiz zu sein, dass sich hier bereits Plättchen ausbilden, wie man sie bei vollständigen GPI-Zonen findet.

Die Gesamtbindungsenergie der Cu-Struktur auf einer (111)-Ebene (Konfiguration 3e) ist vergleichbar mit der der Konfiguration 3b, bei der die Cu-Atome auf einer Achse in Richtung [110] in NN angeordnet sind. Obwohl die Cu-Atome der Konfiguration 3e alle als NN angeordnet sind und aufgrund der Anordnung als Dreieck, jeweils zwei Cu-Nachbarn besitzen, liegt die Bindungsenergie nur im Mittelfeld.

Den Legierungsatomen und den benachbarten Al-Atomen ist es in den (111)-Ebenen anscheinend nicht möglich, den energetisch günstigsten Zustand bzgl. der Bindungslängen und der Elektronendichten herzustellen. Eine Ursache könnte sein, dass die {100}-Ebenen im Gegensatz zu den {111}-Ebenen die elastisch weicher sind, und die Al-Atome weniger Energie für die Relaxation senkrecht zur (100)-Ebene der Cu-Atome benötigen. Daraus folgt, dass auch ab-initio Rechnungen diese Effekte berücksichtigen und so Cu-Agglomerate in der Al-Matrix auf einer (100)-Ebene bevorzugt sind.

4.2.3 Vier Cu-Atome in einer 108-Atom-Superzelle

Mit vier Cu-Atomen ist es möglich, Konfigurationen mit einer dreidimensionalen Struktur zu bilden. Daher wurde zusätzlich zu zwei zweidimensionalen Konfigurationen auf einer (100)-Ebene eine dreidimensionale gerechnet und diese miteinander verglichen. Zur Bildung neuer Konfigurationen diente die Konfiguration 3d, als stabilste, als Orientierung. An diese Konfiguration wurde jeweils auf drei verschiedenen Gitterplätzen ein Cu-Atom ergänzt (s. Abbildung 31). Als zweidimensionale Konfigurationen wurden eine offene und eine geschlossene Struktur gewählt um die zuvor gemachten Vorhersagen zu verifizieren.

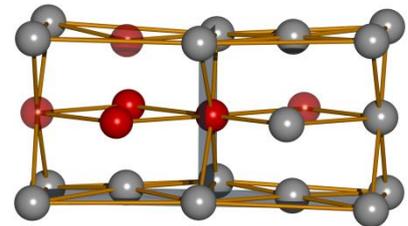


Abbildung 31: Mögliche Positionen des 4. Cu-Atoms ergänzt zur stabilsten Konfiguration 3d

Konfiguration 4a: Vier Cu als Dreieck auf (100):

Die Anfangskonfiguration besteht aus vier Cu-Atomen auf idealen Gitterplätzen des fcc-Gitters von denen drei (s. Abbildung 32, Atom Nr. 1 bis 3) entlang einer Achse in [110]-Richtung im Abstand NN aufgereiht sind und ein Viertes, das auf einen Gitterplatz in NN dazu gesetzt wurde (Atom Nr. 4).

Die drei Cu-Atome 1, 2 und 3 sind um 0,6% entlang der [110] aufeinander zu relaxiert. Das Cu-Atom Nr. 4 hat sich entlang der Richtung [110] senkrecht

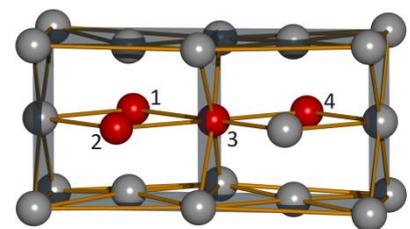


Abbildung 32: Konfiguration 4a – 4 Cu-Atome als NN und 2NN auf Gitterplätzen der fcc-Einheitszelle. Die stark relaxierenden Al-Atome sind in dunkelgrau markiert.

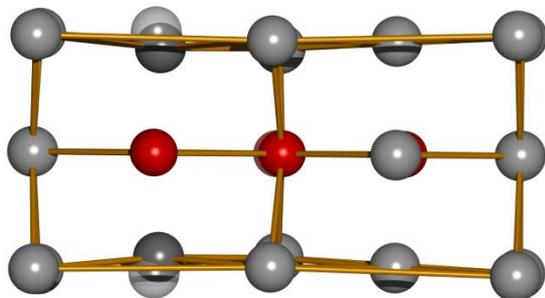


Abbildung 33: Konfiguration 4a - Darstellung der Relaxation der Al-Atome in NN oberhalb der Cu-Atome 1,2,3. Der Abstand zu den Cu-Atomen hat sich um 8% verkürzt. Die ursprünglichen Positionen sind schemenhaft angedeutet.

dazu von den übrigen Cu-Atomen wegbewegt, sodass sich seine Bindungslänge zu den Cu-Atomen in NN um 8,3% auf 307 pm vergrößert hat.

Die Al-Atome in NN zu zwei Cu-Atomen sind um 6,4% auf 266 pm und die Al-Atome in NN zu 3 Cu-Atomen sind um 5% auf 270 pm auf die entsprechenden Cu-Atome zu relaxiert. Aus der Relaxation der Al-Atome in NN zu 3 Cu-Atomen in der (100)-Ebene ober- und unterhalb der

Ebene, in der sich die Cu-Atome befinden, resultiert ein verkürzter fiktiver Ebenenabstand zur Cu-Ebene um 13% auf 174 pm.

Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 4a beträgt $E_B(\text{ges}) = -393 \text{ meV}$.

Die stabilste Konfiguration aus drei Cu-Atomen war die Konfiguration 3d, bei der die Cu-Atome auf Gitterplätzen in einem Dreieck auf einer (100)-Ebene angeordnet sind. Die Konfiguration 4a stellt eine Erweiterung dieser Anordnung dar, indem ein Cu-Atom (Nr. 1 oder 3) zu dem Dreieck auf einem Gitterplatz in NN zu nur einem Cu-Atom ergänzt wurde. Im direkten Vergleich mit der Konfiguration 3d ergibt sich für die Bindungsenergie des zuletzt ergänzten Cu-Atome Nr. 1 oder 3 eine Bindungsenergie von $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -179 \text{ meV}$.

Konfiguration 4b: Vier Cu als Viereck auf (100):

Zu Beginn der Rechnung bilden die Cu-Atome auf idealen Gitterplätzen in der Al-Matrix ein Viereck und bilden damit eine geschlossene Struktur auf einer (100)-Ebene. Jedes Cu-Atom befindet sich in NN zu zwei Weiteren und im Abstand a_0 zu einem weiteren Cu-Atom (s. Abbildung 34).

Die Cu-Atome sind zwar in der Lage mit den Cu-Atomen in NN die optimale Bindungslänge durch Relaxation zu erreichen, jedoch ist der Abstand im idealen Gitter zum Cu auf der [100]-Achse zu groß. Im Zentrum des Vierecks zwischen den Cu-Atomen wäre die Elektronendichte damit energetisch ungünstig für die vier Cu-Atome. Daher relaxieren sämtliche Cu-Atome gleichmäßig entlang der jeweiligen senkrecht aufeinander stehenden Achsen in [100]-Richtung auswärts um sich durch die Annäherung an die benachbarten Al-Atome in der (100)-Ebene in ein Gebiet mit höherer Elektronendichte zu bewegen. Sie vergrößern dabei ihre jeweiligen Bindungslängen um 9%.

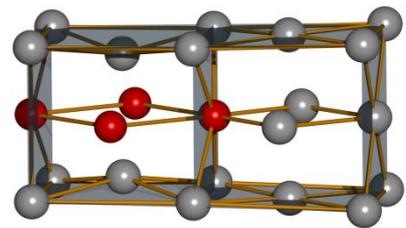


Abbildung 34: Konfiguration 4b – 4 Cu-Atome als NN als Viereck auf Gitterplätzen der fcc-Einheitszelle. Die stark relaxierenden Al-Atome sind in dunkelgrau markiert.

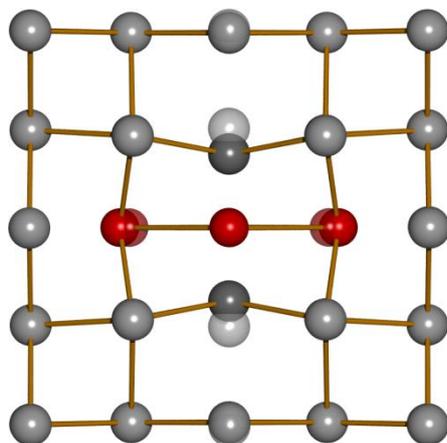


Abbildung 35: Konfiguration 4b – Relaxation der Cu-Atome und der Al-Ebenen. Die zweite Al-Ebene ist fast gar nicht relaxiert. Die Ausgangskoordinaten sind transparent eingezeichnet.

Die Al-Atome in den (100)-Ebenen ober- und unterhalb des Cu-Vierecks relaxieren auf dieses zu, um die durch die Relaxation der Cu-Atome niedrigere Elektronendichte im Zentrum des Vierecks und in seiner Nachbarschaft auszugleichen. Diese Al-Atome befinden sich aufgrund der Symmetrie des fcc-Gitters jeweils direkt über einer Anordnung von Atomen in einem Viereck in der (100)-Ebene. Es existieren daher jeweils vier Al-Atome in NN zu zwei Cu-Atomen und nur ein Al-Atom in NN zu allen vier Cu-Atomen in der (100)-Ebene ober- und unterhalb der der Cu-Atome. Die Al-Atome in nächster Nachbar-

schaft zu zwei Cu-Atomen verringern ihre Bindungslänge zu diesen um 5% auf 270 pm, die in NN zu vier Cu-Atomen um 6,4% auf 266 pm (s. Abbildung 35, dunkelgrau markiert). Aus der Relaxation der Al-Atome entlang [010] senkrecht zur Ebene der Cu-Atome berechnet sich

eine maximale fiktive Ebenenrelaxation von 26% von einem idealen Ebenenabstand von 200,5 pm auf einen Abstand von 149 pm.

Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 4b beträgt $E_B(\text{ges}) = -601 \text{ meV}$.

Im direkten Vergleich der Gesamtbindungsenergien mit der stabilsten Konfiguration 3d der Cu-Strukturen bestehend aus 3 Cu-Atomen ergibt sich für das zuletzt ergänzte Cu-Atom $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -388 \text{ meV}$.

Konfiguration 4c: Vier Cu als Tetraeder

Die dreidimensionale Konfiguration 4c besteht aus vier Cu-Atomen, die auf idealen Al-Gitterplätzen in der fcc-Matrix als Tetraeder angeordnet sind (s. Abbildung 36). Dessen Basis wird von drei Cu-Atomen gebildet die, ähnlich wie in Konfiguration 3d, auf einer (100)-Ebene ein Dreieck bilden (Cu-Atome Nr. 1 bis 3).

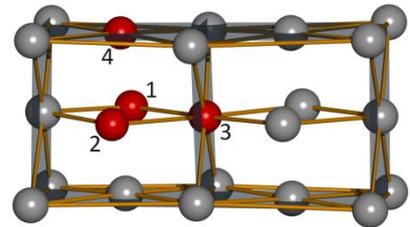


Abbildung 36: Konfiguration 4c – 4 Cu-Atome als Tetraeder auf Gitterplätzen der fcc-Einheitszelle.

Sämtliche Cu-Atome dieser Konfiguration relaxieren aufeinander zu, sodass sich ihre Bindungslängen um 2,7% reduzieren.

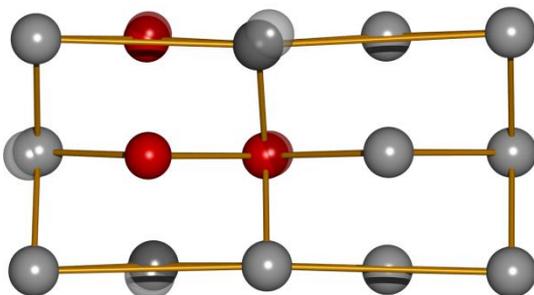


Abbildung 37: Konfiguration 4c - Relaxation der fiktiven Al-Ebenen. Al-Atome in der (100) und in der (111)-Ebene sind relaxiert. Die Ausgangskoordinaten sind transparent eingezeichnet.

Die Relaxation der Al-Atome auf Nachbargitterplätzen zu den Cu-Atomen ist nicht symmetrisch. (s. Abbildung 37) Das Cu-Atom Nr. 4 bildet mit zwei weiteren Cu-Atomen in NN ein Dreieck auf einer (111)-Ebene. Die Relaxation der benachbarten Al-Atome ist hier also vergleichbar mit denen der Konfiguration 3e, die ebenfalls ein Dreieck auf einer (111)-Ebene darstellt. Die Al-Atome, die senkrecht zu einer (111)-Ebene relaxieren mit drei Cu-Atomen als NN verringern ihre Bindungslänge zu diesen um 8,3% auf 260 pm. Die Al-Atome der (100)-Ebene in direkter

Nachbarschaft zur (100)-Ebene der Cu-Atome haben ihre Abstände zu den drei Cu-Atomen in NN um 8% auf 261 pm verkürzt.

Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 4c beträgt nur $E_B(\text{ges}) = -318 \text{ meV}$. Im direkten Vergleich der Gesamtbindungsenergien mit der stabilsten Konfiguration 3d ergibt sich für das zuletzt ergänzte Cu-Atom $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -105 \text{ meV}$.

Zusammenfassung für die Konfigurationen aus 4 Cu-Atomen:

Tabelle 7 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse für die Relaxationen und die Gesamtbindungsenergien für die Konfigurationen bestehend aus 4 Cu-Atomen 4a, 4b und 4c.

Tabelle 7: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Relaxationen, die Gesamtbindungsenergien und der Bindungsenergien des jeweils letzten Cu-Atoms für die Konfigurationen bestehend aus 4 Cu-Atomen 4a, 4b und 4c

Zusammensetzung	Konfiguration	Relaxation Cu	Ebenenabstand / pm	$E_B(\text{ges}) / \text{meV}$	$E_B(\text{letztes Cu-Atom}) / \text{meV}$
4 Cu als Dreieck	4a	einwärts, -0,6% /auswärts, 8,3%	-13%	-393	-179
4Cu als Viereck	4b	auswärts, +9%	-26%	-601	-388
4Cu in 3D	4c	einwärts, 2,7%	-	-318	-105

Die Al-Atome in der (100)-Ebene ober- und unterhalb der (100)-Ebene der Cu-Atome relaxieren besonders stark auf die Cu-Atome zu, wenn sie sich in NN zu einer geschlossener Cu-Struktur befinden. Die daraus resultierende fiktive Ebenenrelaxation ist für die geschlossene Viereckstruktur (Konfiguration 4b) doppelt so stark wie über und unter einer Cu-Struktur auf Gitterplätzen als offenes Dreieck (Konfiguration 4a).

Abbildung 38 zeigt den Vergleich der Gesamtbindungsenergien und der Energien des zuletzt ergänzten Cu-Atoms bestehend für die Konfigurationen 4a, 4b und 4c.

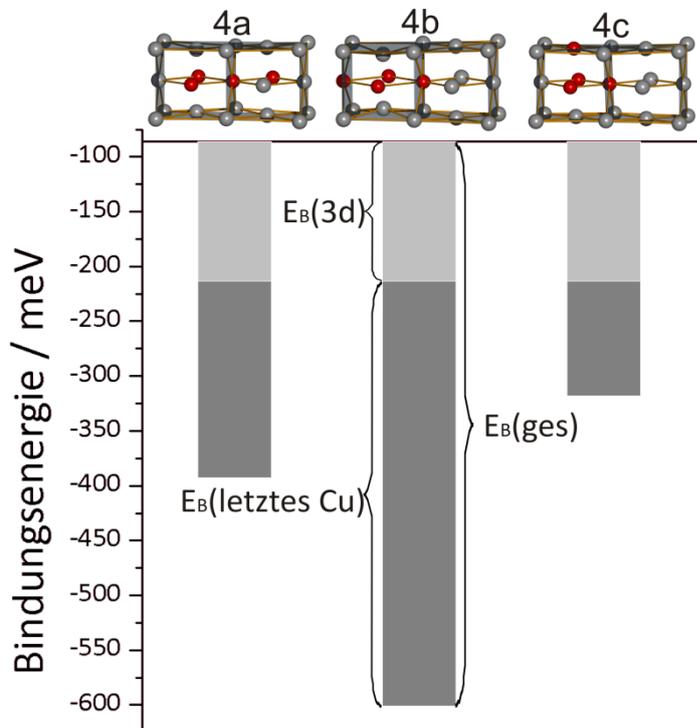


Abbildung 38: Gesamtbindungsenergie und Bindungsenergie des letzten Kupferatoms für Konfigurationen bestehend aus vier Cu-Atomen. Die Säulen sind exemplarisch am Beispiel der 4b-Konfiguration bezeichnet. Die hellgrauen Säulen zeigen die Bindungsenergie der Vergleichskonfiguration 3d. Die dunkelgrauen Säulen zeigen die Bindungsenergien des jeweils letzten Cu-Atoms. Die gesamte Säule repräsentiert die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration.

sich im Vergleich mit zweidimensionalen Konfigurationen bestehend aus Cu-Atomen auf einer {100}-Ebene als energetisch ungünstig herausgestellt. Die Relaxationen der Al-Atome sind in ihrer Stärke zwar vergleichbar mit denen der zweidimensionalen Strukturen, jedoch sind die Al-Atome hier gezwungen senkrecht auf {111}-Ebenen zu relaxieren, die elastisch weniger weich sind als {100}-Ebenen, sodass die Relaxationsbewegungen hier mehr Energie kosten.

Es ist allerdings möglich, dass sich zu Beginn des Wachstums der Cu-Cluster dreidimensionale Struktur temporär bilden, im weiteren Verlauf aber zu Gunsten stabilerer Strukturen wieder zerfallen.

4.2.4 Fünf Cu-Atome in einer 108-Atom-Superzelle

Für die Konfigurationen mit 5 Cu-Atomen wurden aufgrund der vorangegangenen Ergebnisse keine dreidimensionalen Strukturen mehr betrachtet. Es wurden die Konfigurationen 4a und 4b jeweils um ein Cu-Atom erweitert.

ergänzten Cu-Atoms bestehend für die Konfigurationen 4a, 4b und 4c.

Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 4b, bei der die Cu-Atome in einem geschlossenen Viereck auf einer (100)-Ebene angeordnet sind, ist um 50% größer als die der Konfiguration 4a.

Im direkten Vergleich der Gesamtbindungsenergie der geschlossenen Struktur der Konfiguration 4b mit dem offenen Dreieck der Konfiguration 3d zeigt sich eine Bindungsenergie des zuletzt ergänzten Cu-Atoms, das das Viereck schließt, die mit $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -388 \text{ meV}$ fast $2/3$ der Gesamtbindungsenergie ausmacht. Das Schließen eines Vierecks auf einer {100}-Ebene ist

für die Cu-Atome in der Al-Matrix energetisch sehr günstig und begünstigt somit das Wachstum eines Cu-Plättchens in der Ebene zu einer GP-I-Zone.

Die dreidimensionale Struktur hat

Konfiguration 5a: Fünf Cu als zwei Dreiecke auf (100)

In der Ausgangskonfiguration bilden die fünf Cu-Atome zwei Dreiecke im Al-fcc-Gitter auf einer (100)-Ebene (s. Abbildung 39). Die äußeren vier Cu-Atome relaxieren entlang ihrer aufeinander senkrecht stehenden Achsen in [110]-Richtung vom Cu-Atom im Zentrum weg, sodass sich ihre ideale Bindungslänge von $\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot a_0$ um 18% auf 335 pm vergrößert.

Die Al-Atome, die sich in NN zu drei Cu-Atomen befinden, sitzen auf Gitterplätzen direkt ober- und unter-

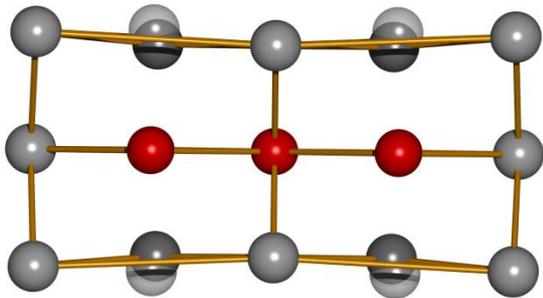


Abbildung 40: Konfiguration 5a – Relaxation der fiktiven Al-Ebenen. Al-Atome in der (100)-Ebene sind in Richtung des zentralen Cu-Atoms relaxiert. Die Ausgangskoordinaten sind transparent eingezeichnet.

halb der Cu-Dimere im Abstand a_0 . Diese relaxieren auf die (100)-Ebene der Cu-Atome zu und verkürzen dabei die Bindungslänge zu den äußeren Cu-Atomen um 5% und dem mittleren Cu-Atom um 7,6%. Die durch deren Relaxation hervorgerufene Verkürzung des Ebenenabstandes beträgt 12% (176 pm) (s. Abbildung 40).

Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 5a beträgt $E_B(\text{ges}) = -583$ meV. Die Gesamtbindungsenergie wurde mit der der Konfiguration 4a verglichen, da diese durch das Ergänzen eines Cu-Atoms aus ihr hervorgeht. Damit beträgt die Bindungsenergie des zuletzt ergänzten Cu-Atoms im direkten Vergleich der Gesamtbindungsenergien mit der Konfiguration 4a $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -189$ meV.

Konfiguration 5b: Vier Cu als Viereck + 1 Cu auf (100):

Zu Beginn der Rechnung bilden vier Cu-Atome ein Viereck auf idealen Gitterplätzen in der Al-Matrix auf einer (100)-Ebene (Atome Nr. 1-4), ähnlich wie Konfiguration 4b, welche durch ein fünftes Cu-Atom auf einer Achse in [110]-Richtung in NN ergänzt wird (s. Abbildung 41).

Die Cu-Atome des Vierecks sind aufgrund der Anwesenheit des fünften Cu-Atoms unsymmetrisch voneinander weg relaxiert. Der nächste Nachbar dieses Cu-Atoms und der Nachbar im Abstand a_0 sind nicht entlang [100] aus dem Viereck heraus relaxiert, sondern sind in Richtung [110] abgelenkt worden. Die Bindungslängen zwischen den Cu-Atomen haben sich dabei um bis zu 12% vergrößert.

Die benachbarten Al-Atome sind auf die Cu-Atome zu relaxiert, allerdings sind deren Relaxationsbewegungen aufgrund der nicht symmetrischen Anordnung der Cu-Atome nicht einheitlich. Die Al-Atome in NN zu vier Cu-Atomen (über und unter dem Viereck) haben ihre Bindungslängen um 6,5% auf 265 pm, die Al-Atome in NN zu 3 Cu-Atomen (über und unter dem Cu-Dreieck aus den Atomen Nr. 1, 4 und 5) um 5,8% auf 267 pm. Aus deren Relaxationsbewegungen lässt sich jeweils eine Relaxation des fiktiven Ebenenabstandes berechnen.

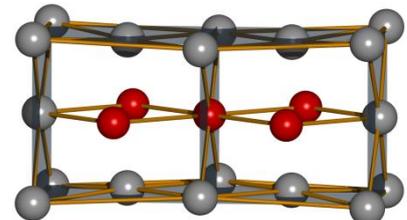


Abbildung 39: Konfiguration 5a – 5 Cu-Atome als NN als zwei Dreiecke auf Gitterplätzen der fcc-Einheitszelle. Die stark relaxierenden Al-Atome sind in dunkelgrau markiert.

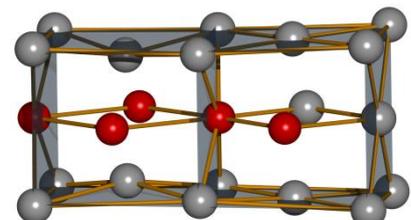


Abbildung 41: Konfiguration 5b – 5 Cu-Atome als NN als ein Viereck + 1 Cu auf Gitterplätzen der fcc-Einheitszelle. Die stark relaxierenden Al-Atome sind in dunkelgrau markiert.

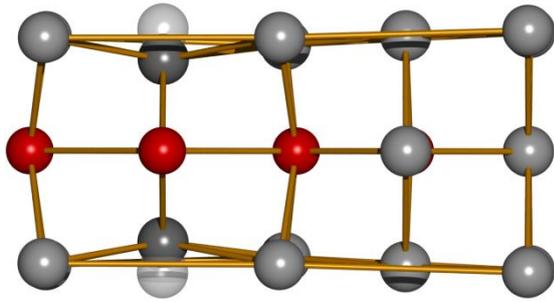


Abbildung 42: Konfiguration 5b – Relaxation der fiktiven Al-Ebenen. Al-Atome in der (100)-Ebene sind nur über und unter dem Cu-Viereck stark relaxiert. Die Ausgangskordinaten sind transparent eingezeichnet.

Der fiktive Ebenenabstand über dem Viereck hat sich aufgrund der Relaxation der Al-Atome um 25%, der über dem Dreieck um 13% verkleinert (s. Abbildung 42).

Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 5b beträgt $E_B(\text{ges}) = -746$ meV. Im direkten Vergleich der Gesamtbindungsenergien mit einem reinen Cu-Viereck wie in Konfiguration 4b ergibt sich für das zuletzt ergänzte fünfte Cu-Atom $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -144$ meV.

Zusammenfassung für die Konfigurationen aus 5 Cu-Atomen:

Tabelle 8 zeigt die Zusammenfassung der Ergebnisse der Rechnung zu den Konfigurationen bestehend aus 5 Cu-Atomen 5a und 5b.

Tabelle 8: Zusammenfassung der Ergebnisse der Rechnungen der Konfigurationen 5a und 5b

Zusammensetzung	Konfiguration	Relaxation Cu	Ebenenabstand / pm	$E_B(\text{ges})$ / meV	$E_B(\text{letztes Cu-Atom})$ / meV
5Cu als zwei Dreiecke	5a	auswärts, +18%	-12%	-583	-189
5Cu als Viereck + 1	5b	auswärts, +12%	-25%	-746	-144

Die Ergebnisse aus den Rechnungen der Konfigurationen bestehend aus fünf Cu-Atomen 5a und 5b für die Ebenenrelaxationen sowie den Bindungsenergien zeigen große Ähnlichkeiten zu den Ergebnissen der Konfigurationen 4a und 4b mit nur vier Cu-Atomen. Die „a-Konfigurationen“ bezeichnen jeweils Cu-Agglomerate als offene Strukturen auf Gitterplätzen in der Al-Matrix auf {100}-Ebenen, die „b-Konfigurationen“ beinhalten geschlossene Strukturen. Die Relaxationen der Al-Atome in den zu den Cu-Atomen benachbarten (100)-Ebenen, aus denen die Ebenenrelaxationen resultieren, sind in den geschlossenen Strukturen sehr ca. doppelt so groß wie bei den offenen Strukturen. Außerdem zeigt sich, dass die Cu-Atome innerhalb einer geschlossenen Struktur viel stärker gebunden sind. Der direkte Vergleich der Gesamtbindungsenergien der Konfigurationen mit geschlossenen Strukturen, 4b und 5b, miteinander zeigt, dass ein ergänztes fünftes Cu-Atom mit $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -144$ meV, was 1/5 der Gesamtenergie entspricht, stabil gebunden ist. Im direkten Vergleich der offenen Strukturen, Konfiguration 4b und 5b, zeigt sich im Verhältnis zur Gesamtbindungsenergie mit $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -189$ meV, was ca. 1/3 der Gesamtbindungsenergie entspricht, ein höherer Wert für die Bindungsenergie des zuletzt ergänzten Cu-Atoms. Der finite-size-Effekt muss bei der Beurteilung der Ergebnisse der Rechnungen zur Konfiguration 5b berücksichtigt werden. Zwischen der Cu-Struktur der Konfiguration 5a zweier benachbarter Superzellen liegen drei (010)-Al-Ebenen. Ergebnisse zu den Rechnungen einer idealen GP-I-Zone werden zeigen (s. Kapitel 4.2.11), dass zwischen zwei identischen Cu-Agglomeraten mindestens drei Al-Ebenen erforderlich sind, um die durch die Anwesenheit von Cu-Atomen auf Gitterplätzen in der Al-Matrix entstehenden Verzerrungseffekte so zu kompensieren, dass die Cu-Agglomerate unabhängig voneinander sind. Für Rechnungen zur Konfiguration 5a bedeutet das, dass zur Ermittlung der Gesamtenergie der Cu-Struktur eine Superzelle mit einer Größe von 108 Atomen ausreichend ist. Der Vergleich mit der Rechnung

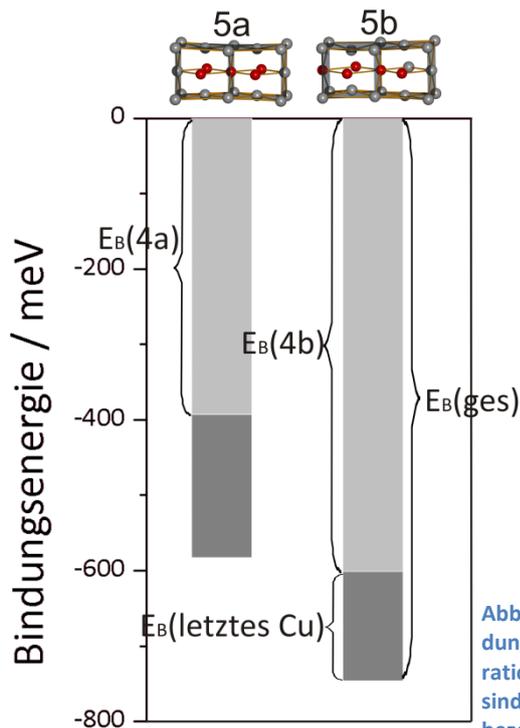


Abbildung 43: Gesamtbindungsenergie und Bindungsenergie des letzten Kupferatoms für Konfigurationen bestehend aus vier Cu-Atomen. Die Säulen sind exemplarisch am Beispiel der 4b-Konfiguration bezeichnet. Die hellgrauen Säulen zeigen die Bindungsenergie der Vergleichskonfigurationen 3d. Die dunkelgrauen Säulen zeigen die Bindungsenergien des jeweils letzten Cu-Atoms. Die gesamte Säule repräsentiert die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration.

in einer 192-Atom-Superzelle (s. Kapitel 4.2.11) wird zeigen, dass der finite-size-Effekt schon bei weniger Cu-Atomen einsetzt.

Zwischen den Cu-Agglomeraten benachbarter Superzellen der Konfiguration 5b liegen allerdings nur zwei Al-(010)-Ebenen. Als Ergänzung zu den Ergebnissen der Rechnungen mit einer Superzelle aus 108 Atomen ist es für die Konfiguration 5a notwendig, die Ergebnisse aus Rechnungen mit einer größeren Superzelle mitzubetrachten. Am Ende des Kapitels 4.2 (Diskussion) werden die Ergebnisse der Rechnungen zu den Cu-Konfigurationen mit den 108er Superzellen zusammen mit den Ergebnissen der Rechnungen aus den größeren 192er Superzellen diskutiert.

4.2.5 Sechs Cu-Atome in einer 108-Atom-Superzelle

Die Konfiguration 6a bestehend aus 6 Cu-Atomen ist durch den Einbau eines weiteren Cu-Atoms entweder an die Konfiguration 5a, der offenen Struktur, oder an Konfiguration 5b, der geschlossenen Viereckstruktur, zu bilden.

Konfiguration 6a: Vier Cu als Viereck + zwei Cu auf (100):

Die Ausgangskonfiguration 6a besteht aus 6 Cu-Atomen, von denen 4 Cu-Atome als Viereck auf idealen Gitterplätzen der Al-Matrix angeordnet sind und 2 weiteren Cu-Atomen, die auf Gitterplätzen in NN auf einer (100)-Ebene zu demselben Cu-Atom des Vierecks gesetzt wurden (s. Abbildung 44). Die Relaxation der Cu-Atome im Viereck sind vergleichbar mit denen in Konfiguration 5b, sie relaxieren um 9% auseinander. Der außerhalb des Vierecks liegende Cu-Dimer vergrößert seine Bindungslänge nur um 1%. Die Bindungslängen der Al-Atome in NN zu 4 Cu-Atomen des Vierecks, haben sich um 6,4% auf 265 pm verkürzt. Die aus den Relaxationen dieser Al-Atome resultierenden fiktiven Ebenenabstände betragen für die Al-Atome in den (100)-Ebenen über und unter dem Viereck 25% des idealen Ebenenabstandes von 200,5 pm und für die Al-Atome über und unter dem Cu-Dimer nur 9,2%. Die Ebenenrelaxation über der nicht geschlossenen

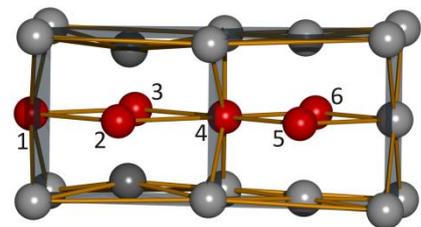


Abbildung 44: Konfiguration 5b – 5 Cu-Atome als NN als ein Viereck + 1 Cu auf Gitterplätzen der fcc-Einheitszelle. Die stark relaxierenden Al-Atome sind in dunkelgrau markiert.

Struktur neben dem Viereck ist hier stärker als bei Konfiguration 5b. Dies ist ein Indiz für die

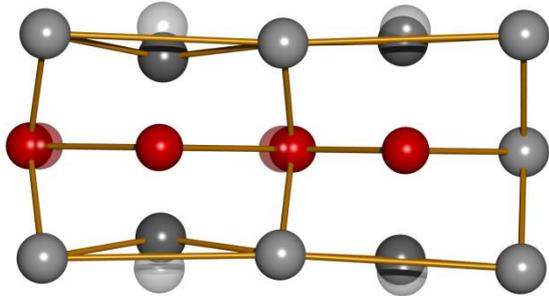


Abbildung 45: Konfiguration 6a – Relaxation der fiktiven Al-Ebenen und der Cu-Atome. Al-Atome über und unter dem Cu-Viereck sind stark relaxiert. Die Ausgangskordinaten sind transparent eingezeichnet.

stärker werdende Ebenenrelaxation mit wachsendem Cu-Cluster auf einer (100)-Ebene.

Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 6a beträgt $E_B(\text{ges}) = -860$ meV. Im direkten Vergleich der Gesamtenergien mit Konfigurationen aus 5 Cu-Atomen ergibt sich für den Vergleich mit Konfiguration 5a eine Bindungsenergie des Cu-Atoms Nr. 1 an den Cu-Cluster von $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -278$ meV. Im Vergleich mit Konfiguration 5b erhält man eine Bindungsenergie für das Cu-Atom Nr. 5 oder 6 an den Cu-Cluster von $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -114$ meV. Die

Bindungsenergie des Cu-Atoms Nr. 1 ist mehr als doppelt so hoch wie für die Cu-Atome 5 oder 6, da durch ihr Hinzufügen zum Cu-Cluster eine geschlossene Struktur auf einer (100)-Ebene entsteht.

Tabelle 9 zeigt die Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Rechnungen für 6 Atome der Konfiguration 6a.

Tabelle 9: Zusammenfassung

Zusammensetzung	Konfiguration	Relaxation Cu	Ebenenabstand / pm	$E_B(\text{ges})$ / meV	$E_B(\text{letztes Cu-Atom})$ / meV
6 Cu als Viereck + 2 Cu	6a	auswärts, +8%	-25%	-860	Nr. 1: -278 Nr. 5/6: -114

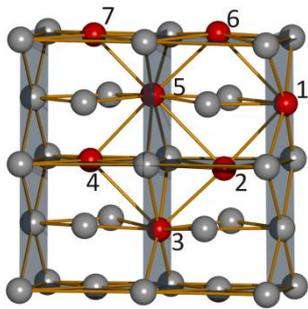
War für 5 Cu-Atome angeordnet als Würfelflächen (Konfiguration 5a) eine Superzelle bestehend aus 108 Atomen noch ausreichend, ist für die Konfiguration 6a aus 6 Cu-Atomen der finits-size-Effekt bei der Bewertung der Ergebnisse mitzubersichtigen (vgl. Ausführungen zum finite-size-Effekt in Kapitel 4.2.4), da sich hier zwischen den Cu-Agglomeraten benachbarter Superzellen in der periodischen Fortsetzung nur noch zwei (010)-Al-Ebenen befinden, die die Verzerrungen des Gitters nicht mehr kompensieren können.

4.2.6 Sieben Cu-Atome in einer 108-Atom-Superzelle

Für die Bildung von Strukturen aus 7 Cu-Atomen ergeben sich unter Berücksichtigung der bisherigen Ergebnisse zwei Alternativen: zwei Vierecke einmal spiegelsymmetrisch nebeneinander und einmal achsensymmetrisch gegenüber.

Konfiguration 7a: Sechs Cu als zwei Vierecke spiegelsymmetrisch nebeneinander + 1 Cu auf (100):

Zu Beginn der Rechnung bilden 6 Cu-Atome (Nr. 1 bis 6) auf idealen Gitterplätzen in einem fcc-Al-Gitter zwei spiegelsymmetrische Vierecke. Dazu wurde ein siebtes Cu-Atom Nr. 7 auf einen idealen Al-Gitterplatz in NN zu Cu-Atom Nr. 5 gesetzt (s. Abbildung 46).



Die Cu-Atome der beiden Vierecke sind alle auseinander relaxiert, allerdings, im Gegensatz zu der Relaxation bei z.B. Konfiguration 4b, die nur aus einem Viereck aus Cu-Atomen besteht, haben sich die Cu-Atome hier entlang einer Achse in [110]-Richtung bewegt. Dabei haben sich die Bindungslängen der Al-Atome Nr. 1, 3, 4, und 6 um 9% auf 310 pm verlängert. Durch das dritte Cu-Atom Nr. 7

Abbildung 46: Konfiguration 7a – 7 Cu-Atome als zwei Vierecke + 1 Cu auf Gitterplätzen der fcc-Einheitszelle. Die stark relaxierenden Al-Atome sind in dunkelgrau markiert.

in einer Reihe auf einer Achse in [110]-Richtung hat sich der Abstand zwischen Atom Nr. 2 und 5 sogar um 15% vergrößert, der zwischen Cu-Atom Nr. 5 und 7 um 5,8% verkürzt.

Die Bindungslängen der Al-Atome in NN zu vier Cu-Atomen haben sich auch hier um 6,4% vergrößert und der daraus resultierende relaxierte Ebenenabstand über und unter den Vierecken um 24% verkürzt (s. Abbildung 47). Die Al-Atome in NN zu nur drei Cu-Atomen in NN zu Atom Nr. 7 relaxierten weniger stark, die aus ihrer Bewegung resultierenden Ebenenrelaxation beträgt hier nur 3,4%. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 7a beträgt $E_B(\text{ges}) = -1045 \text{ meV}$. Im direkten Vergleich der Gesamtbindungsenergien mit der Konfiguration 6a ergibt sich eine Bindungsenergie für das Cu-Atom Nr. 3 von $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -185 \text{ meV}$.

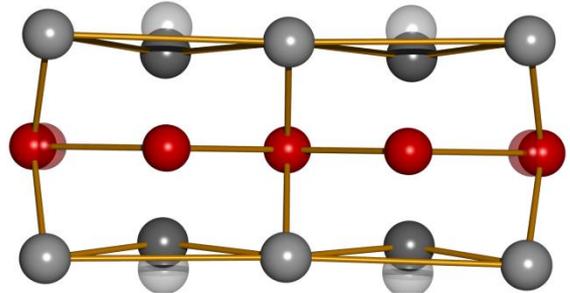


Abbildung 47: Konfiguration 7a – Relaxation der Cu-Atome und der fiktiven Al-Ebenen. Al-Atome über und unter den Cu-Vierecken sind stark relaxiert. Die Ausgangskordinaten sind transparent eingezeichnet.

Konfiguration 7b: Sechs Cu zwei Vierecke auf (100):

In der Ausgangskonfiguration bilden die Cu-Atome auf idealen Gitterplätzen in der Al-Matrix zwei achsensymmetrische Vierecke (s. Abbildung 48). Die Relaxation der Cu-Atome ist vergleichbar mit der in dem einfachen Viereck der Konfiguration 4b: Die Cu-Atome relaxieren alle in Richtung [100] voneinander weg (vgl. Beschreibungen bei Konfiguration 4b). Allerdings ist die Stärke der Relaxationen hier geringer, die Änderung der Bindungslängen beträgt hier nur 4%. Die Al-Atome in NN zu vier Cu-Atomen in (100)-Ebenen ober- und unterhalb der (100)-Ebene, die die Cu-Atome enthält, relaxieren auf das Zentrum der Vierecke zu und deren Bindungslängen zu den Cu-Atomen verkürzen sich dabei um 6,1% auf 261 pm. Der daraus resultierende verkürzte Ebenenabstand zwischen den Al-(100)-Ebenen und der (100)-Ebene der Cu-Atome beträgt 22% (156 pm) (s. Abbildung 47). Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 7b beträgt $E_B(\text{ges}) = -1053 \text{ meV}$. Im direkten Vergleich der Gesamtbindungsenergien mit Konfiguration 6a ergibt sich eine Bindungsenergie für das zuletzt ergänzte Cu-Atom, das hier das zweite Viereck schließt, von $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -193 \text{ meV}$.

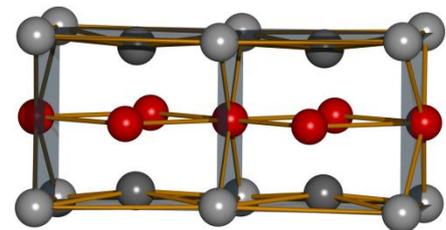


Abbildung 48: Konfiguration 7b – 7 Cu-Atome als zwei Vierecke auf Gitterplätzen der fcc-Einheitszelle. Die stark relaxierenden Al-Atome (fiktive Ebenenrelaxation) sind in dunkelgrau markiert.

Zusammenfassung für die Konfigurationen aus 7 Cu-Atomen:

Die Tabelle 10 zeigt die Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Rechnungen der Konfigurationen bestehend aus 7 Cu-Atomen 7a und 7b.

Tabelle 10: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Relaxationen, der Gesamtbindungsenergien und der Bindungsenergien der letzten Cu-Atome für Konfigurationen mit 7 Cu-Atomen.

Zusammensetzung	Konfiguration	Relaxation Cu	Ebenenabstand / pm	$E_B(\text{ges}) / \text{meV}$	$E_B(\text{letztes Cu-Atom}) / \text{meV}$
6 Cu + 1 Cu	7a	auswärts, +12%	-24%	-1045	-185
7 Cu	7b	auswärts, +4%	-22%	-1053	-193

Bei der Bildung beider Konfigurationen 7a und 7b wurde im Vergleich mit Konfiguration 6a jeweils ein Viereck geschlossen. Allerdings zeigen sich hier nicht so große Sprünge der Bindungsenergien wie beim Schließen des ersten Vierecks bei Konfiguration 4d. Auch die Bindungsenergie des jeweils letzten Cu-Atoms beträgt nur 1/5 der Gesamtbindungsenergie. Die Relaxationen der Al-Ebenen sind jedoch vergleichbar mit denen der bisherigen geschlossenen Strukturen.

Aufgrund der Ausdehnung innerhalb der (100)-Ebene der Cu-Struktur der Konfigurationen 7a und 7b ist der finite-size-Effekt hier wirksam (vgl. Ausführungen und Abbildungen in Kapitel 4.2.4). Die geringen Bindungsenergien der zuletzt ergänzten Cu-Atome sind hier ein Indiz dafür. Die sehr hohe Gesamtbindungsenergie der geschlossenen Cu-Struktur der Konfiguration 4d hat gezeigt, dass das Schließen durch das Platzieren eines Cu-Atoms auf Al-Gitterplätze als NN zu zwei weiteren Cu-Atomen einen enormen Energiegewinn darstellt und damit energetisch sehr günstig für die Cu-Atome ist. Dies kann als Ursache für ein Plättchenwachstum der Cu-Atome auf einer (100)-Ebene angesehen werden. Für die Konfigurationen 7a und 7b wären ähnliche Werte für die Bindungsenergien zu erwarten gewesen. Die hier ermittelten Werte geben so keinen Hinweis darauf, dass die Cu-Struktur durch die Anlagerung von Cu-Atomen in der Ebene durch Bildung geschlossener Strukturen wächst, da der finite-size-Effekt verhindert, dass die Cu-Atome ihre energetisch günstigste Bindungslänge und Elektronendichte einstellen können.

4.2.7 Acht Cu-Atome

Die Ergänzung der Konfigurationen mit 7 Cu-Atomen mit einem achten unter Beachtung der oben erarbeiteten Ergebnisse an eine energetisch günstige Konfiguration erlaubt nur noch eine Möglichkeit.

Konfiguration 8a: Acht Cu als drei Vierecke auf (100):

Die Ausgangskonfiguration besteht aus 7 Cu-Atomen, die auf idealen Al-Gitterplätzen in der fcc-Matrix auf einer {100}-Ebene in Form von drei Vierecken angeordnet sind (s. Abbildung 49).

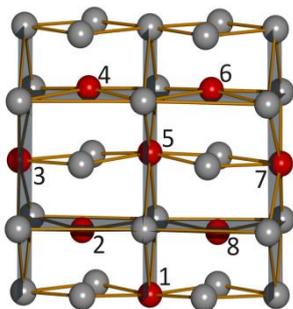


Abbildung 49: Konfiguration 8a – 8 Cu-Atome als drei Vierecke auf Gitterplätzen der fcc-Einheitszelle. Die stark relaxierenden Al-Atome (fiktive Ebenenrelaxation) sind in dunkelgrau markiert.

Die Cu-Atome relaxieren asymmetrisch voneinander weg. Die Atome Nr. 1 bis 3, 7 und 8 auf der einen Seite und die Cu-Atome Nr. 4 bis 6 auf der anderen Seite bewegen sich auseinander, sodass sich die Bindungslängen der Cu-Atome in NN um 13% vergrößert. Eine Ausnahme bildet das zentrale Cu-Atom Nr. 5: Aufgrund seiner

stärkeren, nach außen gerichteten Bewegung in Richtung [100] verkürzen sich seine Bindungslängen zu Cu-Atom Nr. 4 und 6 um 3,6%.

Die Al-Atome in (100)-Ebenen über und unter den Vierecken in NN zu vier Cu-Atomen relaxieren um 6,4% auf diese zu und der daraus resultierende um 22% verkürzte Ebenenabstand beträgt nur noch 156 pm. Die Relaxation des Ebenenabstandes resultierend aus den Bewegungen der Al-Atome in NN zu den drei Cu-Atomen 4 bis 6 beträgt nur 7,7%.

Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 7b beträgt $E_B(\text{ges}) = -1188$ meV. Im direkten Vergleich der Gesamtbindungsenergien mit den Konfigurationen 7a bzw. 7b ergibt sich eine Bindungsenergie für das Cu-Atom Nr. 7 von $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -142$ meV und für das Cu-Atom Nr. 1 von $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -135$ meV.

Tabelle 11: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Relaxationen, der Gesamtbindungsenergien und der Bindungsenergien der letzten Cu-Atome für Konfigurationen mit 8 Cu-Atomen.

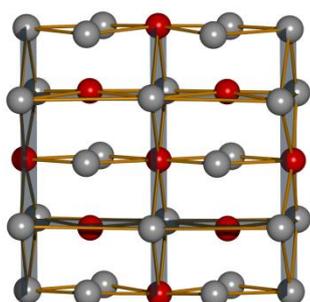
Zusammensetzung	Konfiguration	Relaxation Cu	Ebenenabstand / pm	$E_B(\text{ges})$ / meV	$E_B(\text{letztes Cu-Atom})$ / meV
8 Cu als 3 Vierecke	8a	auswärts, +13%	-22%	-1188	Nr. 1: -135 Nr. 7: -142

Die Bindungsenergien der zuletzt ergänzten Cu-Atome Nr. 1 bzw. 7 an die offene Struktur mit nur 7 Cu-Atomen Konfiguration 7a und der geschlossenen Konfiguration 7b unterscheiden sich nur gering, da durch die Anlagerung in beiden Gitterpositionen weitere Vierecke geschlossen werden. Die Energiedifferenz zwischen der Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 8a und den Gesamtbindungsenergien der Konfigurationen mit 7 Cu-Atomen beträgt im Mittel nur ca. 140 meV. Dieser Wert scheint gering im Vergleich mit den Energiedifferenzen bei kleineren Cu-Clustern. Die Konfigurationen scheinen sich energetisch kaum noch zu unterscheiden. Der finite-size-Effekt behindert die energetisch günstigste Anpassung der Cu- sowie der Al-Atome im Gitter (vgl. Kapitel 4.2.4). Eine Betrachtung der Bindungsenergien aus der Rechnung mit einer größeren Superzelle ist hier sinnvoll und wird am Ende dieses Abschnitts besprochen.

4.2.8 Neun Cu-Atome in einer 108-Atom-Superzelle

Durch das Hinzufügen eines weiteren Cu-Atoms zu Konfiguration 8a entstehen vier geschlossene Vierecke, die gemeinsam ein großes Viereck aus 9 Cu-Atomen auf einer (100)-Ebene in der Al-Matrix bilden.

Konfiguration 9a: Neun Cu als 4 Vierecke auf (100):



Bei der Ausgangskonfiguration liegen die 9 Cu-Atome auf idealen Gitterplätzen der Al-Matrix und bilden vier Vierecke, die zusammen auf einer {100}-Ebene ein großes Viereck bilden (s. Abbildung 50).

Abbildung 50: Konfiguration 9a – 9 Cu-Atome als 4 Vierecke auf Gitterplätzen der fcc-Einheitszelle. Die stark relaxierenden Al-Atome (fiktive Ebenrelaxation) sind in dunkelgrau markiert.

Bis auf das Cu-Atom im Zentrum der Cu-Struktur, das sich nicht bewegt, relaxieren die Cu-Atome auseinander. Die Bindungslängen der relaxierten Cu-Atome zum Cu-Atom im Zentrum vergrößern sich dabei um 2% für die Abstände NN und um 4,2%

für die Abstände a_0 . Die Relaxation der Al-Atome in NN zu vier Cu-Atomen in einer (100)-Ebene ober- und unterhalb der (100)-Ebene der Cu-Atome ist vergleichbar mit den bisher betrachteten geschlossenen Strukturen und führt zu einer Verkürzung der Bindungslängen zu den Cu-Atomen um 7% auf 264 pm. Die daraus resultierende Verkleinerung der Ebenen-

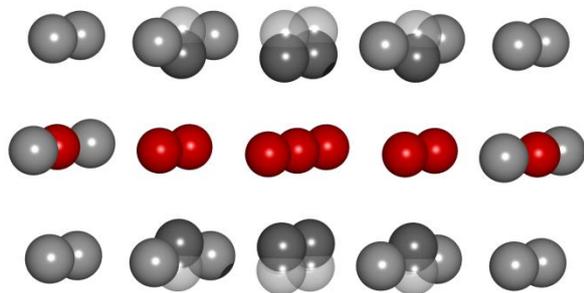


Abbildung 51: Konfiguration 9a – Relaxation der fiktiven Al-Ebenen. Al-Atome über und unter den Cu-Vierecken sind stark relaxiert. Die Ausgangskordinaten sind transparent eingezeichnet.

abstände zwischen den Al-Ebenen und der (100)-Ebene der Cu-Atome beträgt 22% (161 pm) (s. Abbildung 51).

Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 9a beträgt $E_B(\text{ges}) = -1209 \text{ meV}$. Der direkte Vergleich der Gesamtbindungsenergien mit der Konfiguration 8a ergibt eine Bindungsenergie für ein Cu-Atom an einer Ecke des großen Vierecks von $E_B(\text{letztes Cu-Atom}) = -21 \text{ meV}$. Diese Bindungsenergie ist kleiner als die thermische Energie bei Raumtemperatur und dieses zu-

letzt ergänzte Cu-Atom würde somit nicht an den Cu-Cluster binden. Das Cu-Agglomerat aus 9 Cu-Atomen der Konfiguration 9a besteht ausschließlich aus geschlossenen Strukturen, den Vierecken, aus Cu-Atomen. Betrachtet man die Ergebnisse aus kleineren Cu-Strukturen mit ähnlich geschlossenen Strukturen, scheint eine so geringe Bindungsenergie des letzten Cu-Atoms unwahrscheinlich, was auf einen externen Einfluss schließen lässt.

Der finite-size-Effekt wirkt bei dieser Konfiguration besonders stark: In zwei aufeinander stehenden Achsen in [100]-Richtung befinden sich 3 Cu-Atome in einer Reihe im Abstand a_0 . Zwischen den Cu-Strukturen in benachbarten Superzellen liegt nun zu allen Seiten der Cu-Ebene nur eine Al-Ebene dazwischen. Die 9-atomige Struktur wird also in allen Richtungen durch die Relaxation der Cu-Atome in den benachbarten Superzellen gehindert, seine optimalen Bindungslängen und damit auch Elektronendichten einzustellen. Obgleich die Bindungsenergien der Strukturen aus den Rechnungen mit einer 108er Zelle, aufgrund des finite-size-Effekts, nicht verlässlich sind, zeigen sie die gleiche Tendenz wie die Ergebnisse für die Rechnungen mit einer 192-Atom-Superzelle (vgl. Kapitel 4.2.11). Darüber hinaus, sind die fiktiven Ebenenrelaxationen vom finite-size-Effekt nahezu nicht betroffen, sodass aus den Ergebnissen der Relaxationen der Al-Atome aus der 108er Zelle Schlussfolgerungen gezogen werden können.

4.2.9 GP-Zonen

Die Superzelle für die Rechnungen der GPI-Zone bestand aus 48 Atomen. Dazu wurden 12 fcc-Einheitszellen übereinandergesetzt und die Cu-Atome im Zentrum der Superzelle auf Al-Gitterplätzen platziert, sodass durch die periodische Fortsetzung eine unendlich ausgedehnte GP-I-Zone gerechnet wurde (Abbildung 52). In der Anfangskonfiguration befanden sich sämtliche Atome auf idealen Al-Gitterplätzen in einem fcc-Gitter mit idealen Ebenenabständen.

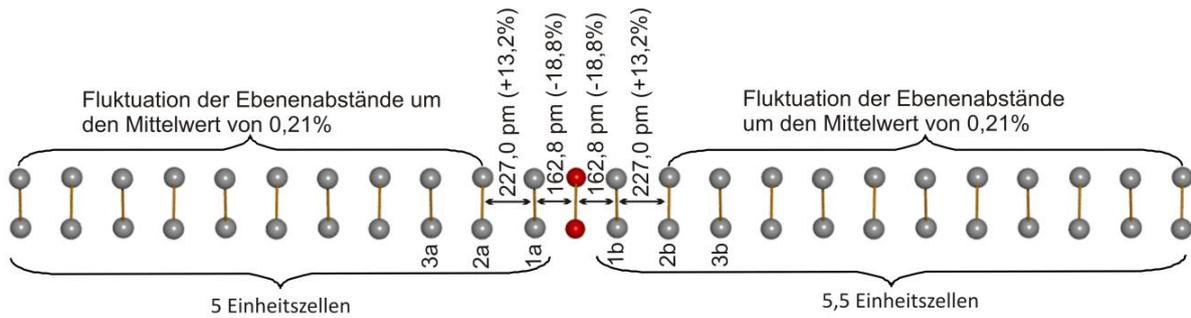


Abbildung 52: Superzelle einer GPI-Zone mit relaxierten Al-Ebenen. Im Zentrum befinden sich zwei Cu-Atome, die in der periodischen Fortsetzung eine unendlich ausgedehnte GPI-Zone in der Al-Matrix bilden. Die Superzelle ist aus 12 Einheitszellen aufgebaut. Die ersten drei der Cu-Ebene benachbarten Al-Ebenen wurden mit 1a bis 3a bzw. 1b bis 3b bezeichnet. Das Volumen der Zelle wurde bei der Rechnung konstant gehalten.

Das Ziel der Rechnung einer GP-I-Zone bestand darin zum Einen zu testen ob sich innerhalb der Simulation dieselben Ebenenrelaxationen um die Cu-Ebene einstellen wie sie experimentell mittels XRD gemessen werden. Zum Anderen sollte untersucht werden, wie weit sich die starken Ebenenrelaxationen der zur Cu-Ebene benachbarten Al-Ebenen in den weiter entfernten Al-Ebenen auswirken. Die erste Al-Ebene (1a und 1b in Abbildung 52) verkürzt ihren Abstand zur Cu-Ebene um 18,8% von 200,5 pm auf 162,8 pm. Der Abstand zwischen den nächsten beiden Al-Ebenen (1a und 2a bzw. 1b und 2b in Abbildung 52) vergrößert sich dadurch, obwohl diese der Ebene 1a / 2a nachfolgt, um 13,2% auf 227 pm. Bereits in den Abständen ab der dritten Ebene (zwischen 2a und 3a bzw. 2b und 3b in Abbildung 52) haben sich die starken Verzerrungen der ersten Ebene so weit abgebaut, dass sich hier nur noch eine Abweichung vom idealen Ebenenabstand um 1,6% von 200,5 pm auf 203,8 pm einstellt. Alle weiteren Al-Ebenen zeigen (ab Ebene 4a/b) eine vergleichbare Ebenenrelaxation.

Tabelle 12: Ebenenabstände ab der dritten Ebene, ihre relative Abweichung von ihrem Mittelwert und die relative Abweichung vom idealen Ebenenabstand von 200,5 pm. Es ergibt sich ein Offset der Ebenenabstände von 3,124 pm.

# Al-Ebene	Ebenenabstand / pm	Relative Abweichung vom Mittelwert / %	Relative Abweichung vom idealem Ebenenabstand / %
3	203,8	0,01	1,6
4	203,6	0,002	1,5
5	204,2	0,3	1,8
6	203,5	0,01	1,4
7	203,7	0,003	1,5
8	203,9	0,02	1,7
9	202,7	1,3	1,1
10	203,9	0,1	1,6
11	203,3	0,02	1,4
Mittel:	203,624		
Offset:	3,124		

Tabelle 12 zeigt die Ebenenabstände der Al-Ebenen, deren Abweichungen von ihrem Mittelwert und die Abweichung zum idealen Ebenenabstand von 200,5 pm. Ab der dritten Al-Ebene, also ab einem Abstand von ca. 528 pm von der Cu-Ebene ist die starke Verzerrung des Gitters aufgrund der Legierungsatome kompensiert.

Die Ebenenabstände ab der dritten Al-Ebene (3a/b) der GPI-Zone zeigen eine mittlere relative Abweichung vom idealen Ebenenabstand 200,5 pm von 1,51%. Dabei fluktuieren die Abstände um einen mittleren Ebenenabstand von 203,624 pm und zeigen damit einen Offset zum idealen Abstand von 3,124 pm (s. Abbildung 55 und 57). Die Ursache könnte darin liegen, dass es in diesem Modell kein umgebendes Al-Bulk-Gitter gibt, sodass sich die Gitterdehnung wie eine elastische Verformung gleichmäßig (bis auf die ersten beiden Al-Ebenen) über alle Ebenen verteilt, denn in der Rechnung wurde das Volumen der Zelle konstant gehalten. Ein anderer Grund könnte allerdings sein, dass die Anzahl der Al-Ebenen ober- und unterhalb der Cu-Atome in der gewählte Superzelle nicht symmetrisch waren, wie in Abbildung 52 zu sehen ist. Eine eindeutige Ursache für diesen Offset konnte bisher nicht gefunden werden.

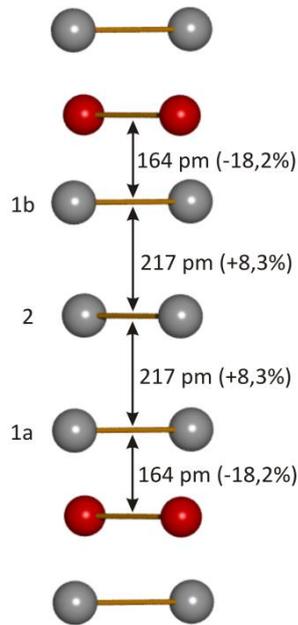


Abbildung 54: GP-II-Zone mit relaxierten Ebenenabständen. Rote Atome sind Cu-Atome.

Die relativen Abweichungen vom Mittelwert sind für alle Ebenenabstände extrem klein, sie liegen bis auf eine Ausnahme (Ebene 9) weit unter einem Prozent. Im Mittel fluktuieren die Ebenenabstände der Al-Ebenen ab der dritten Ebene (3a/b) nur um 0,21% um einen mittleren Ebenenabstand und können als konvergiert betrachtet werden. Die starke Ebenenrelaxation der Al-(100)-Ebenen senkrecht zur (100)-Ebene der Cu-Atome war schon bei kleineren Cu-Clustern ansatzweise zu erkennen (vgl. Beschreibungen der Cu-Konfigurationen) und setzt sich hier fort.

Zur Berechnung der GP-II-Zone wurde ebenfalls eine Superzelle aus 48 Atomen aus 12 übereinandergesetzten fcc-Einheitszellen verwendet, sodass eine unendlich ausgedehnte GPII-Zone gerechnet werden konnte. Abbildung 54 zeigt eine GPII-Zone mit den Relaxationen der drei Al-(100)-Ebenen 1a, 1b und 2 zwischen zwei Cu-(100)-Ebenen. Die Al-Ebenen in direkter Nachbarschaft zu den Cu-Ebenen (1a/b) relaxieren auf diese zu und verkürzen ihren Abstand um 18,2% von 200,5 pm auf 164 pm. Diese Relaxation ist etwas geringer als bei der GPI-Zone. Folglich vergrößert sich der Abstand von dieser zur nächsten Al-Ebene (zwischen 1a/b und 2) um 8,3% von 200,5 pm auf 217 pm. Da eine GP-II-Zone aus zwei Cu-Ebenen mit drei dazwischen befindlichen Al-(100)-Ebenen besteht handelt es sich bei der Al-Ebene 2 um die zentrale Al-Ebene der GP-II-Zone. Die Veränderungen der Ebenenabstände bis zur nächsten Cu-Ebene verlaufen symmetrisch. Beim Vergleich mit Literaturwerten (s. Abbildung 53) ist es wichtig zu

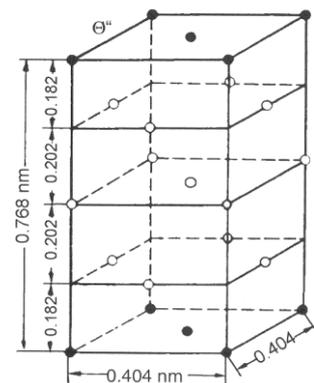


Abbildung 53: Ideale GP-II-Zone aus [Haa84].

Zur Berechnung der GP-II-Zone wurde ebenfalls eine Superzelle aus 48 Atomen aus 12 übereinandergesetzten fcc-Einheitszellen verwendet, sodass eine unendlich ausgedehnte GPII-Zone gerechnet werden konnte. Abbildung 54 zeigt eine GPII-Zone mit den Relaxationen der drei Al-(100)-Ebenen 1a, 1b und 2 zwischen zwei Cu-(100)-Ebenen. Die Al-Ebenen in direkter Nachbarschaft zu den Cu-Ebenen (1a/b) relaxieren auf diese zu und verkürzen ihren Abstand um 18,2% von 200,5 pm auf 164 pm. Diese Relaxation ist etwas geringer als bei der GPI-Zone. Folglich vergrößert sich der Abstand von dieser zur nächsten Al-Ebene (zwischen 1a/b und 2) um 8,3% von 200,5 pm auf 217 pm. Da eine GP-II-Zone aus zwei Cu-Ebenen mit drei dazwischen befindlichen Al-(100)-Ebenen besteht handelt es sich bei der Al-Ebene 2 um die zentrale Al-Ebene der GP-II-Zone. Die Veränderungen der Ebenenabstände bis zur nächsten Cu-Ebene verlaufen symmetrisch. Beim Vergleich mit Literaturwerten (s. Abbildung 53) ist es wichtig zu

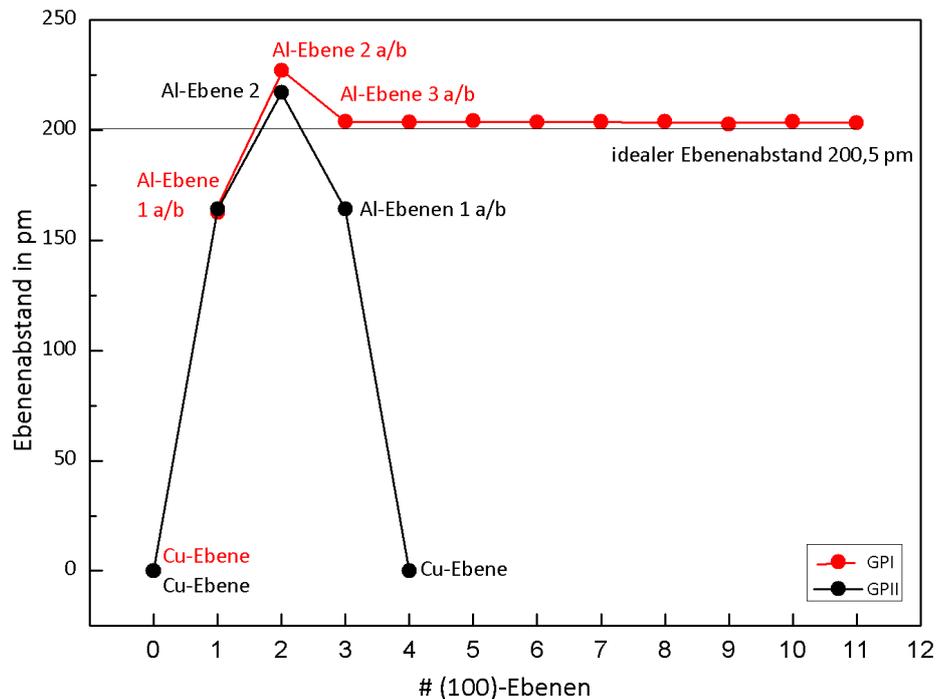


Abbildung 55: Grafische Darstellung der relaxierten Ebenenabstände für die GP-I- und die GP-II-Zone. Die Bezeichnungen aus Abbildung 50 und 51 sind zur besseren Orientierung hier notiert. Die starken Verzerrungen in der GP-I-Zone um die Cu-Ebene haben sich nach den Al-Ebenen 3 a/b abgebaut. Dadurch ist es dem System energetisch möglich bereits nach drei Al-Lagen erneut eine Cu-Ebene einzubauen.

berücksichtigen, dass bei der Rechnung, wie auch schon für die GP-I-Zone, das Volumen der Zelle konstant gehalten worden ist, d.h. die Zelle war nicht in der Lage zu komprimieren und so ist ein idealer Ebenenabstand der Al-Ebenen zwischen den Cu-Lagen unmöglich zu errei-

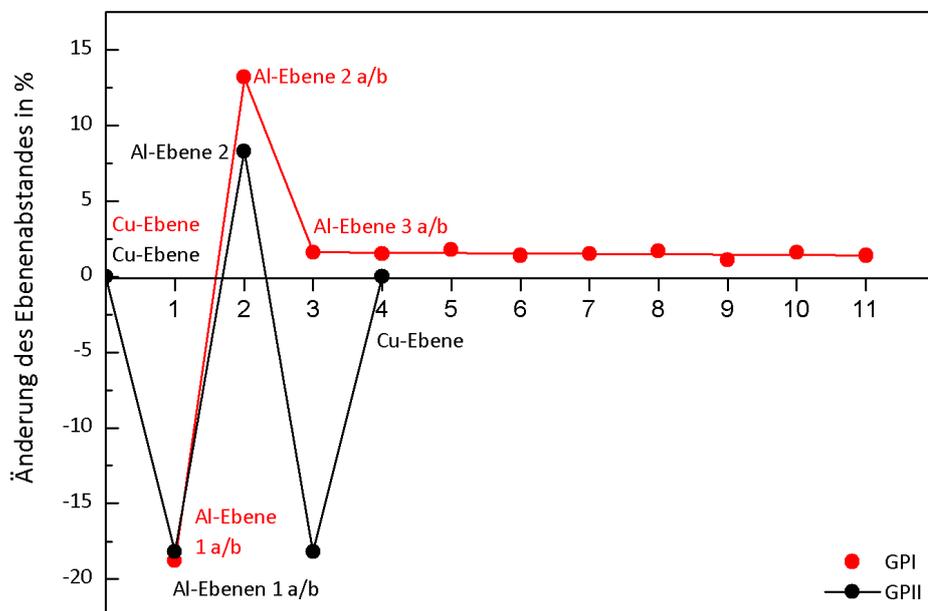


Abbildung 56: Grafische Darstellung der Änderung der relaxierten Ebenenabstände der GP-I- und GP-II-Zone. Da eine Cu-Ebene bereits die dritte benachbarte Al-Ebene kaum mehr beeinflusst, ist es ihr möglich die Verzerrungen des Gitters durch den Einbau einer zweiten Cu-Ebene durch Relaxation weitgehend abzubauen.

chen. Die ab-initio Simulation berechnet sehr viel stärkere Ebenenrelaxationen im Vergleich mit den Literaturwerten bei denen sich die den Cu-Atomen benachbarte Al-Ebene nur um 10% auf 182 verkürzt hat.

Die Verschiebung der Ebenenabstände durch die Cu-Ebene der GP-I-Zone klingen ab der dritten Al-Ebene beinahe auf null, d.h. nur zwei Al-Ebenen nach der Cu-Ebene zeigen signifikante Abstandsänderungen. Daraus folgt, dass Verzerrungen des Gitters, hier durch Legierungsa-tome innerhalb zweier benachbarter Al-Ebenen, kompensiert werden und Cu-Ebenen, zwischen denen sich mindestens drei Al-Ebenen befinden sich weniger stark gegenseitig beeinflussen. Die Bildung einer GP-II-Zone (zwei Cu-Ebenen zwischen denen sich drei Al-Ebenen befinden) ist eine logische Folge aus dem Abklingen der Verzerrung des Gitters nach zwei Al-Ebenen. Da die Al-Ebenen bereits ab der dritten Al-Ebene wieder ihren idealen Abstand zueinander eingenommen haben, würde eine vierte oder fünfte Al-Ebene zwischen zwei Cu-Ebenen keinen Energiegewinn für das System darstellen.

Diese Erkenntnis ist ein wichtiger Faktor bei der Beurteilung des finite-size-Effekts, der aus der Wechselwirkung benachbarter Superzellen in der periodischen Fortsetzung resultiert. So zeigt der Vergleich der Gesamtbindungsenergien der Konfigurationen 2a bis 9a aus den Rechnungen mit unterschiedlich großen Superzellen (vgl. Kapitel 4.2), dass drei Al-Ebenen zwischen den zwei Cu-Strukturen in benachbarten Superzellen notwendig sind, um den finite-size-Effekt weitgehend zu vermeiden.

4.2.10 Ebenenabstände

Im Gegensatz zur Gesamtbindungsenergie der Cu-Strukturen ist die Ebenenrelaxation der Al-Atome senkrecht auf (100)-Ebene der Cu-Atome nur wenig vom finite-size-Effekt betroffen.

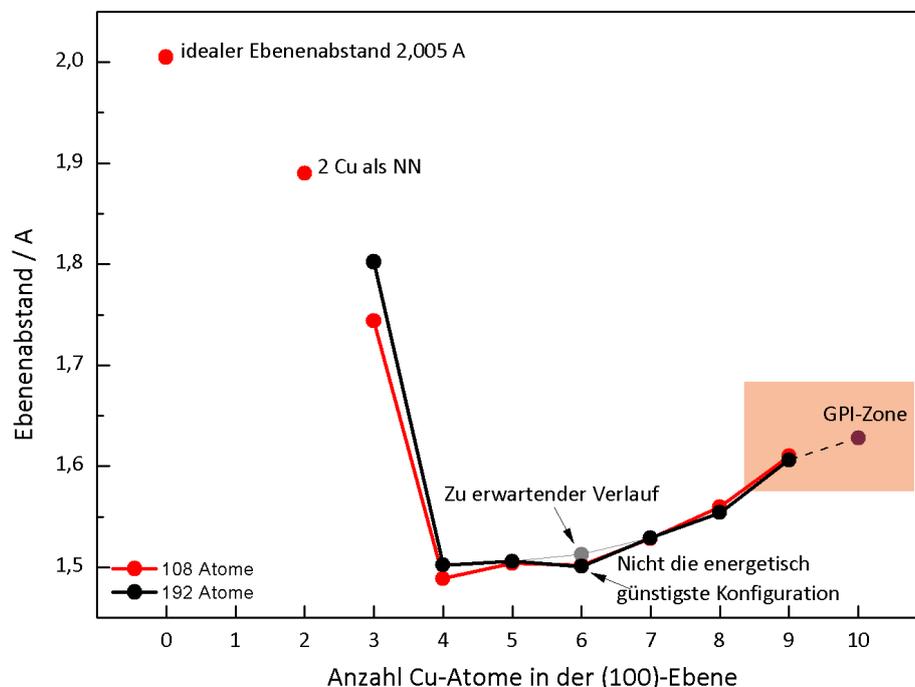


Abbildung 57: Fiktive Ebenenabstände der Al-Ebenen ober- bzw. unterhalb der (100)-Ebenen, in denen sich die entsprechenden Cu-Konfigurationen befinden aus Rechnungen mit einer Superzelle aus 108 und aus 192 Atomen im Vergleich mit dem Ebenenabstand der Al-Ebenen zur Cu-Ebene in einer GP-I-Zone.

Abbildung 57 zeigt den Verlauf der relaxierten Ebenenabstände für die stabilsten Konfigurationen bei zunehmender Anzahl an Cu-Atomen für die Superzellen mit 108 und mit 192 Atomen. Tabelle 13 zeigt die dazugehörige Auflistung der absoluten Ebenenabstände in Abhängigkeit von der Anzahl der Cu-Atome in der Al-Matrix.

Tabelle 13: Absolute Ebenenabstände der Al-Ebenen zur benachbarten Cu-Ebene in Abhängigkeit von der Anzahl der Cu-Atome in der Konfiguration.

# Cu-Atome	Ebenenabstand in pm
0	200,5
2	189
3	174,4
4	149
5	150,4
6	150,2
7	153
8	156
9	161
GP-I	163

Die Ebenenrelaxation der fiktiven Al-Ebenen ist bei einer offenen Cu-Struktur mit nur drei Cu-Atomen bei einer Verkürzung des fiktiven Ebenenabstandes von 200,5 pm auf 189 pm – also um 11,5 pm - noch gering. Ab vier Cu-Atomen in einer Konfiguration können sich geschlossene Cu-Strukturen bilden. Die fiktiven Al-Ebenen in der Nachbarschaft zu den geschlossenen Vierecken auf den (100)-Ebenen zeigen mit einer Verkürzung der Ebenenabstände auf 149 pm – also um 51,5 pm – die stärkste Relaxation der betrachteten Konfigurationen. Mit zunehmender Anzahl an Cu-Atomen, und damit auch mit steigender Gesamtbindungsenergie der Cu-Strukturen wird diese starke Verkürzung der Ebenen weniger und nähert sich asymptotisch dem Ebenenabstand der ersten Al-Ebene (1 a/b in Abbildung 52) einer idealen GPI-Zone 163 pm an. Wie in Kapitel 4.2.5 bereits erwähnt, wurde für die Konfiguration bestehend aus 6 Cu-Atomen nicht die energetisch günstigste Konfiguration, die nur aus geschlossenen Vierecken besteht, gerechnet. Daher ist davon auszugehen, dass die für diese Konfiguration in der Abbildung 57 dargestellten Ebenenrelaxation zu stark ist. Der für eine stabilere, aus zwei Vierecken bestehende Konfiguration aus 6 Cu-Atomen extrapolierte Wert ist in das Diagramm eingezeichnet.

Die starke Al-Ebenenrelaxation bei Konfigurationen mit nur vier Cu-Atomen kann ein Zeichen dafür sein, dass sich die Legierungsatome bereits in einem so frühen Stadium als Plättchen auf einer (100)-Ebene anordnen. Dafür gibt es bereits auch experimentelle Hinweise die im Weiteren im Kapitel 4.2.11 besprochen werden.

4.2.11 Vergleich der Gesamtbindungsenergien und Zusammenfassung

Abbildung 59: Vergleich der Gesamtbindungsenergien der Cu-Strukturen aus 2 bis 9 Cu-Atomen in der Al-Matrix aus Rechnungen mit Superzellen aus 108 und 192 Atomen.

Während die Werte für die Gesamtbindungsenergien unterschiedlichen Superzellen für Konfigurationen bestehend aus zwei Cu-Atomen noch sehr ähnlich sind, zeigen sich bereits ab einer Anzahl von drei Cu-Atomen insgesamt kleinere Werte für die Bindungsenergie aus den Rechnungen für die größere Superzelle. Signifikante Unterschiede der Energiedifferenzen der einzelnen Konfigurationen mit unterschiedlicher Anzahl an Cu-Atomen werden erst ab Konfigurationen bestehend aus 4 Cu-Atomen sichtbar, was an den Differenzen der Bindungsenergien der Konfiguration 3d und 4a bzw. 4b deutlich wird (s. Abbildung 59). Die Konfigurationen mit offenen Cu-Strukturen erscheinen in den Rechnungen mit einer 192er Superzelle energetisch noch weniger günstig als mit einer 108er Superzelle.

Ab einer Anzahl von 6 Cu-Atomen in der Al-Matrix zeigen die Energien aus den verschiedenen Superzellen aber auch keinen ähnlichen Verlauf mehr und der finite-size-Effekt tritt besonders deutlich zu Tage. Die Änderung der Bindungsenergie zwischen Konfiguration 5b und 6a ändert für die Rechnungen mit der 192er Zelle ihr Vorzeichen, sodass die Konfiguration 6a in der 108er Zelle energetisch zu günstig erscheint. Auch die marginalen Energiedifferenzen zwischen der Konfiguration 8a und 9a für die 108er Zelle scheinen unrealistisch.

In der 192er Superzelle sind die einzelnen Superzellen in der periodischen Fortsetzung weitgehend unabhängig voneinander zu betrachten. Es befinden sich ausreichend viele Al-Ebenen zwischen den Cu-Strukturen benachbarter Superzellen, sodass sie sich gegenseitig nicht beeinflussen können und die Cu-Atome in ihrer jeweiligen Superzelle ihre optimalen Bindungslängen und Elektronendichten einstellen können.

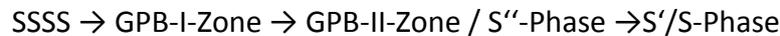
Der Vergleich der Gesamtbindungsenergien von Konfigurationen mit gleicher Anzahl an Cu-Atomen zeigt, dass die geometrische Anordnung der Cu-Atome zueinander eine entscheidende Größe darstellt. Es stellt sich heraus, dass Cu-Strukturen, bei denen sich möglichst viele Cu-Atome in nächster Nachbarschaft auf einer (100)-Ebene befinden eine besonders niedrige Gesamtbindungsenergie aufweisen und damit am stabilsten sind. Die ab-initio Simulationen bestätigen damit experimentelle Untersuchungen bestätigen, bei denen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) monoatomare Cu-Lagen auf den {100}-Ebenen der Al-Matrix beobachtet worden sind [Kon01]. Die {100}-Ebenen des fcc-Gitters sind die elastisch weichen Ebenen, sodass eine Ebenenrelaxation hier dem System weniger Energie kostet. Sie streben dabei anscheinend danach, die Anzahl der nächsten Cu-Nachbarn zu maximieren, womit sich die Bildung einer GPI-Zone abzeichnet. Die Cu-Atome versuchen im Al-Gitter ihre optimale Bindungslänge von 251 pm zu seinen nächsten Cu-Nachbarn einzustellen um die für sie energetisch günstige Elektronendichte um ihre Positionen herum einzustellen. Beides ist als NN zu anderen Cu-Atomen am leichtesten möglich. Das energetisch günstigste Wachstum eines Cu-Plättchens beginnt dann zwangsläufig beim Cu-Dimer als NN (Konfiguration 2a) und führt über ein Dreieck auf einer (100)-Ebene (Konfiguration 3d) zu einem geschlossenen Viereck auf einer (100)-Ebene (Konfiguration 4b) und dem weiteren Anlagern von Cu-Atomen in NN zu mehreren Vierecken nebeneinander (Konfiguration 5b, 7b, 8a und 9a). Die Rechnungen legen also nahe, dass bereits bei einer Agglomeration von 4 bis 9 Cu-Atomen möglichst kompakte Cu-Scheiben bevorzugt sind.

Positronenannihilationsmessungen (PAS) bzw. die entsprechenden Simulationen an einer AlCu-Legierung, die während einer Auslagerungszeit nach dem Abschrecken von einer Stunde bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, zeigen, dass sich bereits nach nur ca. 2 min. in der Umgebung einer Leerstelle mit Mittel mindestens vier Cu-Atome angelagert haben [Kor10]. Während der weiteren Auslagerungszeit wurde keine Veränderung mehr an den Cu-

Strukturen festgestellt, obwohl sich genau in dieser Zeit die GP-Zonen bilden [Klo10]. Das deutet darauf hin, dass sich die Cu-Atome bereits in den ersten Stadien nach dem Abschrecken scheinbar anordnen. Dies entspricht den Ergebnissen der Rechnungen für die Gesamtbindungsenergien für die Konfiguration 4b. Auch Röntgenabsorptionsmessungen (EXAFS) an AlCu-Proben nach einer Auslagerungszeit von einer Stunde bei Raumtemperatur [Klo10] deuten auf ein rasches Zusammenlagern der Legierungsatome hin. Mit Hilfe dieser Messungen wurde eine mittlere Anzahl von Cu-Nachbarn der Cu-Atome von $3,6 \pm 0,7$ ermittelt. Die Rechnungen zeigen eine ähnliche Situation: Da die Cu-Atome kompakte Strukturen bevorzugen bildet sich bereits bei einer Ansammlung von 4 Cu-Atomen ein Viereck, bei dem jedes Cu-Atom 2 Cu-Nachbarn besitzt. Es lässt sich aus der Geometrie abzählen, dass bei der Bildung eines Cu-Plättchens mit 8 Cu-Atomen als kompakte Struktur jedes Cu-Atom im Mittel bereits 2,5 Cu-Atome als NN hätte. Diese Zählung lässt sich auf größere Strukturen extrapolieren und so erreicht man eine Anzahl von 3,5 Cu-Nachbarn bereits in einem Plättchen aus 64 Cu-Atomen.

4.3 Aluminium-Magnesium-Kupfer Legierungen

Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, ist die Ausscheidungssequenz für die AlMgCu-Legierungen bis heute noch nicht endgültig geklärt. Die aktuelle diskutierte Version lautet:



Die Untersuchungen dieser Arbeit widmen sich ausschließlich MgCu-Agglomeraten direkt nach dem Abschrecken, daher wird auf die stabile S-Phase und die metastabile GPB-II-Zone / S''-Phase hier nicht weiter eingegangen.

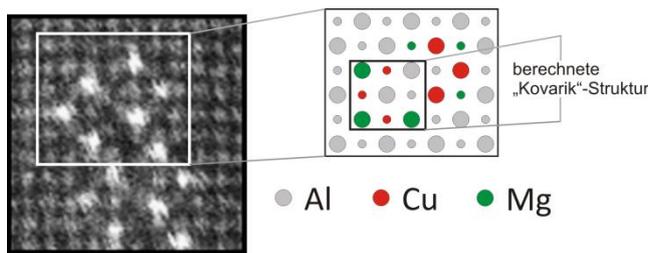


Abbildung 60: Aus dem TEM-Bild von Kovarik [Kov08] (links) wurden die Gitterpositionen der Legierungsatome auf eine idealisierte Al-Einheitszelle übertragen. Rechts sind zwei übereinanderliegende (100)-Ebenen mit den Legierungsatomen auf den entsprechenden Gitterpositionen der „Kovarik“-Struktur zu sehen.

Kovarik konnte mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (STEM) MgCu-Agglomerate beobachten, die er als GPB-I- und GPB-II-Zonen identifizierte [Kov08], wobei er den GPB-I-Zonen durch kristallographische Interpretation der TEM-Bilder eine atomare Struktur zuordnen konnte. Er erkannte strukturelle Einheiten, die jeweils aus dreieckförmigen Anordnungen von Mg- bzw. Cu-Atomen auf Al-Gitterplätzen in einer {100}-Ebene bestehen. Die Bindungslängen der Mg-Atome betragen

eine Gitterkonstante a_0 , die Cu-Atome sind als NN angeordnet (s. Abbildung 60). Mehrere solcher struktureller Einheiten liegen als Säulen übereinander und bilden eine GPB-I-Zone.

Starinks Thesen setzen sehr viel früher in der Ausscheidungssequenz an: Er hat aus einem thermodynamischen Ansatz [Sta09] heraus gefolgert, dass in einer typischen AlMgCu-Legierung, bei der die Legierungselemente im Verhältnis 1:1 vorliegen, mit einer durchschnittlichen Anzahl an Leerstellen von 10^{-7} bis 10^{-5} , alle Legierungselemente als MgCu-Dimer vorliegen (Co-Cluster) und zufällig in der Legierung verteilt sind. Größere Agglomerate bis hin zur GPB-Zone würden durch Zusammenlagerung aus diesen einfachen Cu-Clustern wachsen. Das Wachstum passiere mit Hilfe von Leerstellen, indem sich diese bevorzugt an Mg-Atome anlagern. Dabei geht er von drei grundlegenden Annahmen aus:

1. Die Leerstellen bevorzugen Mg-Atome als NN und sie möchten die Anzahl der Mg-Nachbarn maximieren.
2. Es treten keine Mg-Dimere als NN auf.
3. Die Mg-Leerstellenbindung ist stärker als die zwischen einer Leerstelle und einem Cu-Atom.

Aus diesen Annahmen folgert er, dass sich auf den 12 Gitterplätzen in der nächsten Nachbarschaft einer Leerstelle drei Mg-Atome anordnen und an den verbleibenden 9 Gitterplätzen im Mittel ein Cu-Atom sitzt, wobei die Legierungsatome Bestandteile von MgCu-Dimern sind.

Die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen von Kovarik und der theoretische Ansatz von Starink widersprechen sich nicht. Die „Kovarik“-Struktur ist leicht aus MgCu-Dimern aufzubauen und die Mg-Atome haben stets eine Bindungslänge, die mindestens a_0 beträgt. Allerdings sagen Kovariks Ergebnisse nichts zu der Rolle der Leerstellen aus, da seine Untersuchungsmethode nicht Leerstellensensitiv ist.

Messungen mit der Bonner Positronenmikrosonde ergänzen die Modelle: Während einer Auslagerungszeit von zwei Stunden bei Raumtemperatur wurden PAS-Messungen an einer AlMgCu-Legierung durchgeführt [Klo10]. Die Daten legen nahe, dass die Leerstellen den größten Anteil ihrer Lebensdauer in einer Zone im Al-Gitter aufhalten, in denen die Legierungsatome Cluster bilden, denn die Signale der Leerstellen weisen stets auf mehr als nur ein Legierungsatom in ihrer Nachbarschaft hin. Gleichzeitig ist innerhalb der ersten zwei Stunden nach dem Abschrecken keine starke Änderung der Agglomerate in der Al-Matrix festzustellen. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass es eine sehr schnelle Bildung von MgCu-Dimere um eine Leerstelle geben muss.

Die beschriebenen Ergebnisse und Modelle lassen einige Fragestellungen unbeantwortet bzw. werfen neue Fragen auf:

- a) Falls Mg- und Cu-Atome einer AlMgCu-Legierung als Dimere vorliegen, wie können diese stabil zu größeren Agglomeraten heranwachsen?
- b) Sofern sich Leerstellen an MgCu-Dimere anlagern, ist die Bindung zwischen einem Mg-Atom und einer Leerstelle stärker als die zwischen einem Cu-Atom und einer Leerstelle?
- c) Bevorzugt eine Leerstelle Mg-Atome als NN oder doch Cu-Atom oder eher eine Position als NN zu beiden Legierungsatomen?

Diese Fragestellungen liegen den numerischen Simulationen der MgCu-Agglomerate in der Al-Matrix, die in diesem Kapitel vorgestellt werden zugrunde.

Dazu wurden zunächst Konfigurationen bestehend aus nur einem Legierungselement mit und ohne Leerstellen in der Al-Matrix gerechnet um deren Relaxationsverhalten und Stabilität zu überprüfen. Danach wurden MgCu-Konfigurationen auf Grundlage von Starinks Annahmen und dem Aufbau der „Kovarik“-Struktur zusammengesetzt und getestet. Ausgehend vom einfachen MgCu-Dimer wurden größere Agglomerate gebildet, bei denen jeweils die Anzahl der Legierungselemente und deren Geometrie variiert wurden. Zuletzt wurde ein MgCu-Leerstellenkomplex gerechnet, bei dem die Position der Leerstelle variiert wurde um die bevorzugte Position der Leerstelle in dem Komplex herauszufinden.

Die Bezeichnungen der geometrischen Anordnungen der Legierungsatome zueinander werden in diesem Kapitel analog zur Beschreibung im Kapitel 4.2 benutzt. Die gerechneten Konfigurationen wurden ab zwei Cu-Atomen fortlaufend durchnummeriert.

4.3.1 Ein Legierungsatom und eine Leerstelle in der Aluminiummatrix

Um die Relaxationen der einzelnen Legierungsatome und einer einzigen Leerstelle in der Al-Matrix zu analysieren, wurden diese auf ideale Gitterplätze des fcc-Gitters gesetzt und in aus 108 Atomen bestehenden Superzellen gerechnet. Die Rechnungen für das Mg- und das Cu-Atom wurden bereits in Kapitel 4.1.2 (vgl. Relaxation der Atomkoordinaten) beschrieben und mit experimentellen Daten verglichen. Die Ergebnisse dazu werden hier noch einmal in Tabelle 14 zusammengefasst. Zur Bildung einer Leerstelle in der Al-Matrix wurde ein Al-Atom von einem idealen Gitterplatz in der fcc-Matrix entfernt (s. Abbildung 61). Ausgehend von ihren idealen Atompositionen relaxierten die Al-Atome in NN zur Leerstelle um 2,1% einwärts. Während es beim Cu-Atom in der Al-Matrix energetisch günstiger ist, einwärts zu relaxieren um dort die

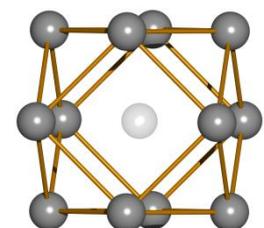


Abbildung 61: Eine Leerstelle in der Al-Matrix

Elektronendichte zu erhöhen, ist die Ursache der Einwärtsrelaxation der Al-Atome zu einer Leerstelle, die Verzerrungen des Gitters zu kompensieren.

Die Tabelle 14 zeigt die Zusammenfassung der Ergebnisse der Relaxationen der Al-Atome um ein Mg- und ein Cu-Atom und einer Leerstelle.

Tabelle 14: Zusammenfassung der Relaxationen der Al-Atome um einzelne Legierungsatome und einer Leerstelle.

Struktur	Relaxation der Al: Richtung – Stärke - Abstand
1Cu	einwärts / 2% / 2,78
1Mg	auswärts / 1,2% / 2,87
1V*	einwärts / 2% / 2,77

*V=Vacancy=Leerstelle

4.3.2 Mehrere Fremdatome eines Elementes in der Aluminiummatrix

Cu- und Mg-Atome wurden jeweils zu Paaren in nächster Nachbarschaft und im Abstand a_0 auf Aluminiumgitterplätzen angeordnet.

Kupferdimere in der Aluminiummatrix

Kupferdimere auf idealen Gitterplätzen in der Al-fcc-Matrix wurden bereits in Kapitel 4.2.1 ausführlich besprochen. Die Ergebnisse werden hier der Vollständigkeit halber noch einmal in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: 2 Cu-Atome auf Gitterplätzen in der Al-Matrix in verschiedenen Anordnungen. Die Tabelle zeigt die Relaxation und die Bindungsenergie der Strukturen.

Struktur	Konfiguration	Relaxation der Cu: Richtung – Stärke	$E_B(\text{ges}) / \text{meV}$
2Cu-NN	1	einwärts / -3,0%	-58
2Cu- a_0	2	auswärts / +0,5%	-25

Magnesiumdimere in der Aluminiummatrix

Die Anordnung der zwei Mg-Atome in der Aluminiummatrix ist mit der der Cu-Atome identisch.

Konfiguration 3: Zwei Mg-Atome als NN auf einer Achse in [100]-Richtung

In der Ausgangskonfiguration liegen die Mg-Atome auf idealen Al-Gitterplätzen im fcc-Gitter als NN im Abstand $d = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot a_0 = 286,7 \text{ pm}$ auf einer Achse in einer [110]-Richtung (s. Abbildung 62). Sie relaxieren entlang dieser Achse auseinander, sodass sich ihr Abstand um 2,5% auf 291 pm vergrößert. Die Mg-Atome versuchen einerseits die zwischen ihnen optimale Bindungslänge von 321 pm einzustellen. Andererseits besitzt ein Mg-Atom eine noch geringere Anzahl an Valenzelektronen als ein Al-Atom bei einem großen Atomradius (150 pm), sodass sie sich bevorzugt in Um-

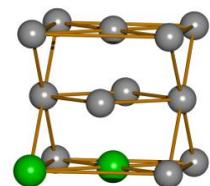


Abbildung 62: Konfiguration 3a, 2 Mg als NN in der Al-fcc-Einheitszelle

gebungen mit einer niedrigen Elektronendichte, die der in einem idealen Mg-Kristall entspricht, aufhalten. Daher ist es für einen Mg-Dimer auf Gitterplätzen als NN in der Al-Matrix energetisch günstiger, auseinander zu relaxieren. Sämtliche Al-Atome der nächsten Mg-Umgebung relaxieren von den Mg-Atomen weg. Die stärkste Relaxation findet sich bei den vier Al-Atomen als NN zu beiden Mg-Atomen. Die Abstände zu den Legierungsatomen vergrößern sich um 1,7% auf 288 pm. Die Al-Atome relaxieren von den Mg-Atomen weg, um die Energie, die durch den Einbau der Legierungsatome aufgewendet worden ist, zu kompensieren, da sie somit die Elektronendichte am Mg-Ort erniedrigen. Dadurch wird das fcc-Gitter zwar lokal verzerrt, jedoch ist ein größerer Abstand aufgrund der dadurch kleineren Elektronendichte energetisch günstiger. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 3 beträgt $E_B(\text{ges}) = +188 \text{ meV}$, d.h. sie ist repulsiv.

Konfiguration 3a: Zwei Mg-Atome als NN auf einer Achse in [111]-Richtung

Werden Mg-Atome auf idealen Gitterplätzen als NN in in einem fcc-Gitter platziert (s. Abbildung 63), so sollte aufgrund der kubischen Symmetrie die Orientierung des Dimers innerhalb des Kristalls für die Relaxation unerheblich sein. Setzt man allerdings einen Cu-Dimer als NN auf eine Achse in [111]-Richtung, ergeben sich Abweichungen in der Relaxation der Bindungslängen zwischen den Mg-Atomen aber auch zwischen den Al- und den Mg-Atomen von 0,03 pm. Diese geringfügigen Unterschiede scheinen allerdings eine große Wirkung auf die Gesamtenergie des Systems zu haben. Berechnet man die Gesamtbindungsenergie der Konfigurationen so erhält man für den Mg-Dimer als NN auf einer Achse in [111]-Richtung $E_B(\text{ges}) = +72 \text{ meV}$.

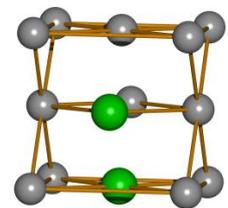


Abbildung 63: Konfiguration 3a, 2 Mg als NN in der Al-Fcc-Einheitszelle

Konfiguration 4: Zwei Mg-Atome als 2NN

Zu Beginn der Rechnung wurden Mg-Atome auf idealen Gitterplätzen des Al-Gitters im Abstand $a_0 = 401 \text{ pm}$ auf einer Achse in [100]-Richtung platziert (s. Abbildung 64). Um sich ihrer optimalen Bindungslänge anzunähern relaxieren die Mg-Atome zueinander und verkürzen ihren Abstand um 0,4% auf 399 pm. Die Al-Atome in NN zu beiden Mg-Atomen sind von diesen um 0,8% auf 286 pm wegrelaxiert, um die Elektronendichte am Ort der Mg-Atome zu verringern. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 4 beträgt $E_B(\text{ges}) = +118 \text{ meV}$, d.h. sie ist repulsiv.

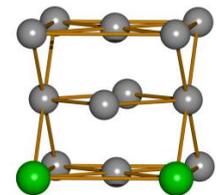


Abbildung 64: Konfiguration 4, 2 Mg als 2NN in der Al-fcc-Einheitszelle

Tabelle 16 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse für die Konfigurationen bestehend aus zwei Mg-Atomen.

Tabelle 16: Zwei Mg-Atome auf Gitterplätzen in der Aluminiummatrix in verschiedenen Anordnungen. Die Tabelle zeigt die Relaxation und die Bindungsenergie der Strukturen.

Struktur	Konfiguration	Relaxation der Mg: Richtung – Stärke	$E_{\text{Bind}} / \text{meV}$
2Mg-NN-100	3a	auswärts / +2,5%	+188
2Mg-NN-111	3b	auswärts / +2,5%	+72
2Mg- a_0 -100	4	einwärts / -0,4%	+118

Sämtliche Gesamtbindungsenergien der Konfigurationen aus jeweils zwei Mg-Atomen sind positiv und damit instabil. Die hohen abstoßenden Energien sind zu groß als dass sie Artefak-

te der Rechnung darstellen könnten. Sie stellen auch eine Erklärung dafür dar, dass reine AlMg-Legierungen keine Ausscheidungen bilden.

Die Tatsache, dass Magnesiumdimere keine stabile Bindung eingehen wirft hier eine wichtige Frage auf: Wie ist es trotzdem möglich gemeinsam mit Mg-Atomen eine metastabile Struktur zu erzeugen, die ein Heranwachsen zu Phasen mit einer Fernordnung ermöglicht wie sie im Experiment beobachtet werden?

4.3.3 Kombination der Legierungselemente

In diesem Abschnitt werden verschiedene Konfigurationen von Fremdatomen in der Aluminiummatrix, die sowohl aus Magnesium- als auch aus Cu-Atomen aufgebaut sind, diskutiert. Ausgehend von der kleinstmöglichen Struktur, dem Dimer aus jeweils einem Kupfer- und Mg-Atom, werden die Agglomerate sukzessive durch Anlagern weiterer Cu-Atome sowie weiterer Mg-Atome vergrößert.

Magnesium-Kupfer-Dimere

Konfiguration 5: Ein Mg- und ein Cu-Atom als NN

In der Anfangskonfiguration befinden sich ein Mg- und ein Cu-Atom jeweils auf idealen Gitterplätzen der Al-Matrix als NN also im Abstand von $\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot a_0$ (s. Abbildung 65). Da die Elektronendichte am Mg-Ort noch geringer ist als in der Nähe der Al-Atome, relaxiert das Cu-Atom auf einer Achse in [111]-Richtung vom Mg-Atom weg. Das Mg-Atom relaxiert in diesen frei werden den Raum im Gitter, um seinerseits die Bindungslängen zu den Al-Atomen in seiner Nachbarschaft zu vergrößern und bewegt sich dadurch auf das Cu-Atom zu. Die resultierende Bindungslänge zwischen den Legierungsatomen hat sich dennoch um 1,7% verlängert. Die Al-Atome relaxieren um bis zu 2% vom Mg-Atom weg, bewegen sich aber um maximal 5% auf das Cu-Atom zu. Die Gesamtbindungsenergie des MgCu-Dimers beträgt $E_B(\text{ges}) = +22$ meV. Nach Starink sollten sämtliche Legierungsatome in einer AlMgCu-Legierung als Dimer aus einem Mg- und einem Cu-Atom in NN gebunden sein. Das Ergebnis für die Gesamtenergie eines solchen Dimers zeigt allerdings, dass diese Struktur nicht stabil ist. Allerdings steht hier noch die Frage im Raum, ob ein MgCu-Dimer mit einer Leerstelle als NN eine stabile Struktur bilden und diese zu größeren stabilen Clustern heranwachsen könnten. Die Rechnungen von MgCu-Leerstellen-Komplexen werden am Ende des Kapitels diskutiert.

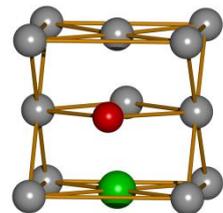


Abbildung 65: Konfiguration 5, 1 Cu und 1 Mg als NN in der Al-fcc-Einheitszelle

Tabelle 17 zeigt eine Zusammenfassung des Ergebnisses für die Konfiguration 5.

Tabelle 17: Die Gesamtbindungsenergie eines MgCu-Dimers als NN (Konfiguration 5).

Struktur	Konfiguration	$E_B(\text{ges})$ / meV
1Mg1Cu	5	+22

Im nächsten Abschnitt werden weitere Anordnungen mit einer unterschiedlichen Anzahl an Fremdatomen diskutiert. Es werden Konfigurationen bestehend aus drei (Trimere), vier (Tetramere) und fünf (Pentamere) Legierungsatomen in verschiedenen Verhältnissen zueinander

betrachtet. Diese wurden grundsätzlich so angeordnet, dass Mg-Atome niemals auf Gitterplätzen als nächste Nachbarn platziert sind.

Die Relaxation der Al- und der Legierungsatome wird in den folgenden Konfigurationen nicht für jede Struktur explizit beschrieben. Die Al-Atome relaxieren grundsätzlich einwärts bzgl. der Cu- und auswärts bzgl. der Mg-Atome. Befinden sich beide Elemente in der Nachbarschaft eines Al-Atoms so überwiegt der Einfluss der Mg-Atome. Die Cu-Atome relaxieren stets von den Mg-Atomen weg. Die Mg-Atome bewegen sich immer in Richtung der Cu-Atome.

Magnesium-Kupfer-Trimere im Verhältnis 2:1

Konfiguration 6: Zwei Cu-Atome und ein Mg-Atom in einer (100)-Ebene

Die Mg-Atome der Konfiguration 12 befinden sich auf idealen Gitterplätzen der Al-Matrix als NN zu den Cu-Atomen, deren Abstand a_0 zueinander beträgt. Die Legierungsatome bilden ein Dreieck auf einer (100)-Ebene (s. Abbildung 66). Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 6 beträgt $E_B(\text{ges}) = -14 \text{ meV}$. Bei einer thermischen Energie von 40 meV bei Raumtemperatur ist hier eine Komplexbildung auszuschließen.

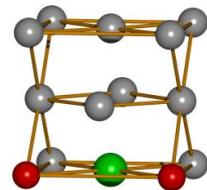


Abbildung 66: Konfiguration 6, 2 Cu + 1Mg

Konfiguration 7: Zwei Cu-Atome und ein Mg-Atom als NN auf einer (111)-Ebene

Die Legierungsatome der Konfiguration 13 befinden sich auf idealen Al-Gitterplätzen in der fcc-Matrix als NN auf einer (111)-Ebene. Eine solche Anordnung findet sich in der „Kovarik“-Struktur wieder (s. Abbildung 67). Anders als bei einem reinen Cu-Dimer in NN relaxieren die Cu-Atome hier aufgrund der Anwesenheit des Mg-Atoms entlang der Raumdiagonalen um 8% auseinander. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 7 beträgt $E_B(\text{ges}) = -55 \text{ meV}$. Das Ergebnis scheint zunächst auf eine stabile Konfiguration hinzuweisen. Vergleicht man es jedoch mit der Gesamtbindungsenergie eines Cu-Dimers als NN (-58 meV) ergibt sich eine Energiedifferenz von $\Delta E_B(\text{ges}) = -3 \text{ meV}$, welche damit der Bindungsenergie des Mg-Atoms an den Cu-Dimer entspricht. Die relativ hohe Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 7 resultiert also nur aus der starken Bindung der Cu-Atome und die Bindung eines Mg-Atoms an den Cu-Dimer ist nicht stabil.

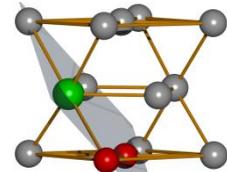


Abbildung 67: Konfiguration 7, 2 Cu und 1 Mg als NN auf {111} in der Al-fcc-Einheitszelle

Konfiguration 8: Zwei Mg-Atome und ein Cu-Atom auf einer (100)-Ebene

Die Geometrie der Legierungsatome entspricht der der Konfiguration 6, hier aber mit zwei Mg-Atomen im Abstand a_0 und einem Cu-Atom als NN zu diesen auf einer {100}-Ebene (s. Abbildung 68). Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 8 beträgt $E_B(\text{ges}) = +5 \text{ meV}$ und ist damit nicht stabil.

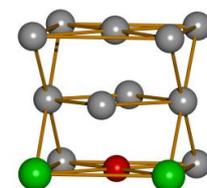


Abbildung 68: Konfiguration 8, 2 Mg und 1 Cu auf {100}

Konfiguration 9: Zwei Mg-Atome und ein Cu-Atom auf [110]

Die Legierungsatome sind in einer Reihe auf einer Achse in [110]-Richtung als NN auf idealen Gitterplätzen angeordnet, wobei sich das Cu-Atom im Zentrum befindet (s. Abbildung 69). Aufgrund der Symmetrie kann das Cu-Atom nicht relaxieren um die Bindungslänge zu den Mg-Atomen auf eine energetisch günstige Distanz zu verlängern. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 9 beträgt $E_B(\text{ges}) = +55 \text{ meV}$ und ist damit instabil. Der Vergleich mit der Bindungsenergie eines Mg-Dimers im Abstand a_0 (+118 meV) ergibt hier allerdings eine Senkung der Energie um 113 meV durch die Anwesenheit des Cu-Atoms.

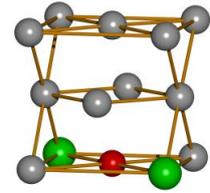


Abbildung 69: Konfiguration 9, 2 Mg + 1 Cu auf <100>

Tabelle 18 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse für die Konfigurationen bestehend aus Mg- und Cu-Atomen im Verhältnis 2:1.

Tabelle 18: Gesamtbindungsenergien der Konfigurationen 12 bis 15 aus Mg- und Cu-Atomen im Verhältnis 2:1.

Struktur	Konfiguration	$E_B(\text{ges}) / \text{meV}$
2Cu1Mg-100	6	-14
2Cu1Mg-111	7	-55
2Mg1Cu	8	+5
2Mg1Cu-Reihe	9	+55

MgCu-Trimere bilden somit keine stabilen Konfigurationen in der Al-Matrix. Allerdings zeigen die Ergebnisse, dass die Mg-Atome durch Relaxation in der Nähe eines Cu-Atoms, in Abhängigkeit von der Geometrie, in der Lage sind, ihre potentielle Energie stark zu senken. Eine Anordnung der Legierungsatome in einem Winkel der kleiner ist als 180° ist, aufgrund der höheren Anzahl an Relaxationsfreiheitsgraden, energetisch günstiger.

Magnesium-Kupfer-Tetramere im Verhältnis 1:1

Konfiguration 10: Zwei Mg-Atome als 2NN und zwei Cu-Atome als NN

In der Ausgangskonfiguration befinden sich die Mg-Atome auf idealen Al-Gitterplätzen in der fcc-Matrix im Abstand a_0 zueinander und als NN zu einem der Cu-Atome. Das zweite ist als NN zum ersten Cu-Atom angeordnet und hat einen Abstand von $\sqrt{3} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot a_0\right)$ zu beiden Mg-Atomen (s. Abbildung 70). Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 10 beträgt $E_B(\text{ges}) = -104 \text{ meV}$. Dieser relativ hohe Wert ist, rein rechnerisch, nicht mehr nur durch die Bindungsenergie zwischen den Cu-Atomen zu erklären, die für einen Cu-Dimer als NN -58 meV beträgt. Der Vergleich der Gesamtenergien mit der Konfiguration 8, bei dem zwei Mg-Atome und ein Cu-Atom als Dreieck angeordnet sind, ergibt einen Energiegewinn durch das Hinzufügen des zweiten Cu-Atoms in dieser Geometrie von $\Delta E_B(\text{ges}) = 99 \text{ meV}$. Dieser Konfiguration ist somit stabil.

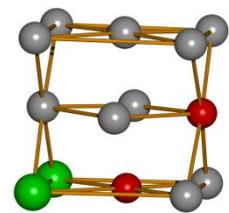


Abbildung 70: Konfiguration 10, 2 Mg und 2 Cu als NN in der Al-fcc-Einheitszelle

Konfiguration 11: Zwei MgCu-Dimere - Zwei Mg-Atome in a_0 und als NN zu zwei Cu-Atomen

Die Anfangskonfiguration besteht aus zwei Mg-Atomen die im Abstand a_0 auf idealen Gitterplätzen in der Al-Matrix als NN zu zwei Cu-Atomen, deren Abstand $\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot a_0$ beträgt, ange-

ordnet sind (s. Abbildung 71). Die Cu-Atome relaxieren in dieser Konfiguration sehr stark von den Mg-Atomen weg, sodass sich ihr Abstand zueinander um 16% vergrößert, obwohl sie als NN zueinander angeordnet sind. Auch die Bindungslänge zwischen den Mg-Atomen ist mit 10% überdurchschnittlich stark verkürzt. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 11 beträgt $E_B(\text{ges}) = -85 \text{ meV}$. Dieses Ergebnis zeigt, dass starke Relaxationsbewegungen des Systems nicht zwangsläufig zu einer höheren Bindungsenergie führen, die Struktur ist aber stabil.

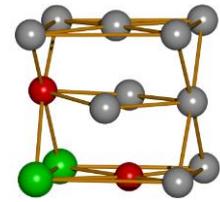


Abbildung 71: Konfiguration 11, 2Mg als NN zu 2 Cu in der Al-fcc-Einheitszelle

Konfiguration 12: Zwei MgCu-Dimere parallel auf einer {101}-Ebene

Zu Beginn der Rechnung befinden sich die Mg- und die Cu-Atome jeweils auf idealen Gitterplätzen im fcc-Gitter im Abstand a_0 zueinander (s. Abbildung 72). Die Mg- und Cu-Atome sind als NN angeordnet und liegen als MgCu-Dimer parallel auf einer {101}-Ebene. Die Stärke der Relaxationen ist in dieser Struktur unterdurchschnittlich ausgeprägt. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 12 beträgt $E_B(\text{ges}) = -87 \text{ meV}$. Die Konstituenten dieser Konfiguration sind sehr viel weniger stark relaxiert als die der zuvor besprochenen Konfiguration 11, allerdings sind die Legierungsatome beider Strukturen gleich stark gebunden.

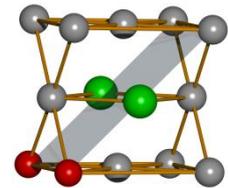


Abbildung 72: Konfiguration 12, 2Cu + 2 Mg auf {101} in der Al-fcc-Einheitszelle

Konfiguration 13: Zwei MgCu-Dimere – Zwei Cu-Atome als NN

Zu Beginn der Rechnungen befinden sich die Cu-Atome als NN auf idealen Gitterplätzen der Al-Matrix. Sie bilden mit einem Mg-Atom ein Dreieck auf einer {111}-Ebene, welches einen Abstand von $\sqrt{3} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot a_0\right)$ zu einem zweiten Mg-Atom hat (s. Abbildung 73). Die Cu-Atome sind hier NN relaxieren jedoch um 6% auseinander. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 13 beträgt $E_B(\text{ges}) = -68 \text{ meV}$. Dieser Wert ist nur um 10 meV größer als die Gesamtbindungsenergie des reinen Cu-Dimers in NN, daher ist fraglich ob diese Konfiguration stabil ist.

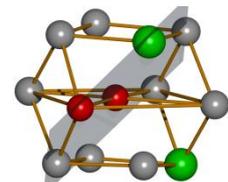


Abbildung 73: Konfiguration 13, 2Cu als NN + 2Mg in der Al-fcc-Einheitszelle

Konfiguration 14: Zwei MgCu-Dimere auf einer {111}-Ebene

In der Anfangskonfiguration befinden sich auf einer {111}-Ebene die Mg-Atome auf idealen Gitterplätzen im Abstand a_0 , die Cu-Atome als NN zueinander, die gleichzeitig auch als NN der Mg-Atome angeordnet sind (s. Abbildung 74). Die Cu-Atome als NN relaxieren auch hier entgegen ihres Verhaltens als reiner Cu-Dimer in der Al-Matrix um 6% auseinander. Aufgrund der Symmetrie der Anordnung der Mg-Atome und einem Cu-Atom auf einer Achse stehen dem Cu-Atom nicht viele Relaxationsfreiheitsgrade zur Verfügung. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 14 beträgt $E_B(\text{ges}) = -39 \text{ meV}$. Dieser Wert ist kleiner als die Gesamtbindungsenergie eines Cu-Dimers als NN und damit ist die Struktur nicht stabil.

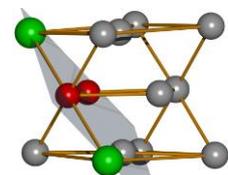


Abbildung 74: Konfiguration 14, 2 MgCu-Dimere auf {111} in der Al-fcc-Einheitszelle

Tabelle 19 zeigt die Zusammenfassung der Ergebnisse für die Konfigurationen bestehend aus Mg- und Cu-Atomen mit einem symmetrischen Verhältnis von 2:2.

Tabelle 19: Gesamtbindungsenergien der Konfigurationen 10 bis 14 aus Mg- und Cu-Atomen im Verhältnis 2:2.

Konfiguration	$E_{\text{Bind}} / \text{meV}$
10	-104
11	-85
12	-87
13	-68
14	-39

Die symmetrischen Konfigurationen aus zwei Cu- und zwei Mg-Atomen haben vergleichsweise hohe Bindungsenergien. Drei dieser Konfigurationen (10 - 12) haben sich dabei sogar als stabil herausgestellt. Die stabilste Konfiguration 10 entspricht allerdings nicht einer Kombination von zwei MgCu-Dimeren wie Starink sie vorschlägt.

Auffällig ist, dass die Cu-Dimere in NN bei sämtlichen Konfigurationen auseinander relaxieren außer bei der stabilsten Konfiguration 10. Aufgrund des großen Abstandes dieses Cu-Atoms von dem Mg-Dimer (3NN) üben diese kaum einen Einfluss aufeinander aus und das Cu-Atom ist nicht gezwungen wegzurelaxieren. Eine Gitterposition als NN ist für Cu-Atome die energetisch günstigste Variante, da so die Differenz zu ihrer optimalen Bindungslänge von 254 pm am kleinsten ist. Daher ist es für sie energetisch günstiger zueinander zu relaxieren. Anscheinend führt die Auswärtsrelaxation der Cu-Atome in den MgCu-Strukturen zu einer ungünstigen Gesamtbindungsenergie wobei ist die Stärke der Relaxation nicht ausschlaggebend ist.

Magnesium-Kupfer-Tetramere im Verhältnis 3:1

Im nächsten Schritt wird die Anzahl der einzelnen Konstituenten jeweils erhöht. Die Geometrie der Konfigurationen entspricht der des stabilsten symmetrischen Tetramers (Konfiguration 10).

Konfiguration 15: Drei Cu-Atome und ein Mg-Atom

Die Ausgangskonfiguration besteht aus zwei Cu-Atomen auf idealen Gitterplätzen im Abstand a_0 , einem Mg-Atom als deren NN auf einer $\{100\}$ -Ebene und einem dritten Cu-Atom im Abstand $\sqrt{3} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot a_0\right)$ (3NN) zum Cu-Dimer (s. Abbildung 75). Während die Cu-Atome vom Mg-Atom wegrelaxieren, bleibt dieses unverändert an seiner Position. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 15 beträgt $E_{\text{B}}(\text{ges}) = -54 \text{ meV}$. Dieser Wert ist kleiner als die Gesamtbindungsenergie eines Cu-Dimers als NN mit -58 meV und auch der des Leerstellen-Cu-Komplexes mit -68 meV . Die Cu-Atome würden sich wahrscheinlich sehr schnell einen neuen Bindungspartner suchen, daher ist die Bildung dieser Konfiguration fraglich.

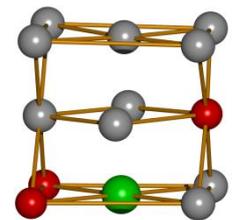


Abbildung 75: Konfiguration 15, 3 Cu und 1 Mg in der Al-fcc-Einheitszelle

Konfiguration 16: Drei Mg-Atome und ein Cu-Atom

Die Anordnung der Legierungsatome entspricht der aus Konfiguration 21, wobei die Gitterpositionen der Mg- und Cu-Atome vertauscht wurden (s. Abbildung 76). Die Mg-Atome relaxieren leicht auf das Cu-Atom zu, während dieses sich stark von den Mg-Atomen weg bewegt. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 16 beträgt $E_{\text{B}}(\text{ges}) = +31 \text{ meV}$. Für drei

Mg-Atome in dieser relativ engen Anordnung ist ein einziges Cu-Atom als NN nicht ausreichend um den Mg-Atomen das Relaxieren in energetisch günstige Umgebung zu ermöglichen.

Tabelle 20 zeigt die Zusammenfassung der Ergebnisse für die Konfigurationen bestehend aus Mg- und Cu-Atomen im Verhältnis 3:1.

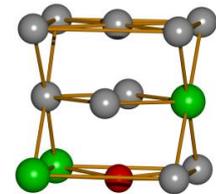


Abbildung 76: Konfiguration 16, 3 Mg und 1 Cu in der Al-fcc-Einheitszelle

Tabelle 20: Gesamtbindungsenergien der Konfigurationen 15 und 16 aus Mg- und Cu-Atomen im Verhältnis 3:1.

Struktur	Konfiguration	$E_{\text{Bind}} / \text{meV}$
3Cu1Mg	15	-54
3Mg1Cu	16	+31

Je stärker das Verhältnis der Anteile der Mg- und Cu-Atome im Agglomerat divergiert, desto energetisch ungünstiger sind die Konfigurationen. Sind die Cu-Atome in der Mehrzahl, dann führt deren starke Bindung zu relativ niedrigen, aber negativen Gesamtbindungsenergien. Bei einem höheren Anteil an Mg-Atomen sind diese nicht in der Lage die Bindungslänge zu ihren Nachbarn und damit auch die Elektronendichte in ihrer Umgebung energetisch zu optimieren.

Magnesium-Kupfer-Pentamere im Verhältnis 3:2

Die Anteile der Mg- bzw. Cu-Atome im Agglomerat liegen hier wieder näher beieinander. Die Konfigurationen orientieren sich an der strukturellen Einheit der GPB-Zone nach Kovarik.

Konfiguration 17: Zwei Mg-Atome und drei Cu-Atome

In der Ausgangskonfiguration bilden die Cu-Atome ein Dreieck auf idealen Gitterplätzen auf einer {100}-Ebene ähnlich wie Konfiguration 3d der reinen Cu-Konfigurationen aus Kapitel 4.2.3. Die Mg-Atome befinden sich in einer Reihe auf einer Achse in [110]-Richtung mit einem Cu-Atom im Zentrum (s. Abbildung 77). Die Cu-Atome relaxieren im Vergleich mit Konfiguration 3d extrem stark auseinander. Die Bindungslänge der Cu-Atome in NN vergrößert sich um fast 13%, die der Cu-Atom im Abstand a_0 um 5% (vgl. Konfiguration 3d: ca. 3% für alle Cu-Atome). Die Mg-Atome relaxieren um 3% in Richtung des Cu-Dreiecks. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 17 beträgt $E_{\text{B}}(\text{ges}) = -224 \text{ meV}$. Die Gesamtbindungsenergie der Cu-Konfiguration 3d ergab $E_{\text{B}}(3\text{d}) = -213 \text{ meV}$. Dieser Wert scheint zunächst als Vergleichsgröße geeignet um eine Aussage über die Stabilität dieser Konfiguration zu machen. So wäre die hohe Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 23 mit der starken Bindung zwischen den Cu-Atomen zu erklären. Allerdings muss man davon ausgehen, dass die starke Auswärtsbewegung der Cu-Atome zueinander sie Energie gekostet hat. Daher ist ein Vergleich mit Teilkonfigurationen bei größeren Agglomeraten nicht sehr aussagekräftig. Allerdings ist ein starker Einfluss der Cu-Bindung auf die Gesamtbindungsenergie nicht auszuschließen.

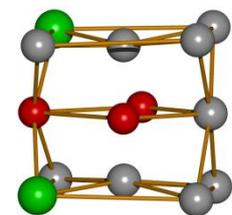


Abbildung 77: Konfiguration 17, 2 Mg und 3 Cu in der Al-fcc-Einheitszelle

Konfiguration 18: Drei Mg-Atome und zwei Cu-Atome

Drei Mg-Atome und ein Cu-Atom befinden sich in der Anfangskonfiguration auf idealen Al-Gitterplätzen in der fcc-Matrix auf einer (100)-Ebene, mit dem Cu-Atom auf einem Gitter-

platz im Zentrum. Das zweite Cu-Atom sitzt auf einem Gitterplatz als NN zum anderen Cu- und einem Mg-Atom (s. Abbildung 78). Die Cu-Atome als NN relaxieren hier auseinander, jedoch sind die Relaxationen insg. durchschnittlich. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 18 beträgt $E_B(\text{ges}) = -83 \text{ meV}$. Auch dieses Ergebnis zeigt, dass ein höherer Anteil an Mg-Atomen im Agglomerat energetisch ungünstig ist.

Tabelle 21 zeigt die Zusammenfassung der Ergebnisse für die Konfigurationen aus Mg- und Cu-Atomen im Verhältnis 3:2.

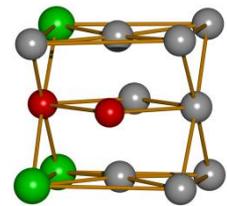


Abbildung 78: Konfiguration 18, 3 Mg und 2 Cu in der Al-fcc-Einheitszelle

Tabelle 21: Gesamtbindungsenergien der Konfigurationen 16 bis 20 aus Mg- und Cu-Atomen im Verhältnis 3:2.

Struktur	Konfiguration	$E_{\text{Bind}} / \text{meV}$
3Cu2Mg	17	-224
3Mg2Cu	18	-83

Magnesium-Kupfer Hexamere im Verhältnis 1:1: „Kovarik“-Strukturen

Die strukturellen Einheiten wie sie Kovarik beobachtet hat, sind aus Mg- und Cu-Atomen im Verhältnis 1:1, also aus MgCu-Dimeren aufgebaut. Aus den Mg- und Cu-Konfigurationen, die Kovarik aus TEM-Bildern kristallographisch interpretieren konnte, wurde für diese Arbeit ein kleiner Ausschnitt für eine Superzelle aus 108 Atomen adaptiert. Abbildung 79 zeigt drei verschiedene Ebenen eines Ausschnittes der strukturellen Einheit, wie Kovarik die dreieckförmigen Anordnungen aus einem Legierungselement bezeichnet hat. Für die Rechnung wurde ein Dreieck aus 3 Cu-Atomen als NN auf einer Ebene und drei Mg-Atomen, die auf zwei verschiedenen Ebenen verteilt sind, ausgewählt. Diese Anordnung garantiert einen größtmöglichen Abstand der Mg-Atome zueinander. Dabei wurde darauf geachtet, die Gitterplätze der Legierungsatome so zu wählen, dass einerseits der finite-size-Effekt minimiert wird andererseits die entscheidenden Eigenschaften erhalten bleiben. Die Konfiguration ist aus drei MgCu-Dimeren aufgebaut, wobei sich die Cu-Atome in nächster Nachbarschaft befinden und die Mg-Atome einen Mindestabstand von a_0 zueinander haben. Ergänzend dazu wurde eine Konfiguration gerechnet, bei der die Position eines Mg-Atoms variiert wurde.

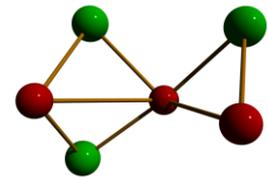


Abbildung 79: Ausschnitt aus der strukturellen Einheit der „Kovarik“-Struktur

Konfiguration 19: Drei Mg-Atome und drei Cu-Atome, „Kovarik“-Struktur

Die Anordnung auf idealen Gitterplätzen der drei Cu-Atome und zwei Mg-Atomen entspricht der der Konfiguration 23. Dazu wurde im Abstand a_0 zu einem Mg-Atom und als NN zu einem Cu-Atom ein Mg-Atom ergänzt (s. Abbildung 80). Die Relaxationen ähneln, aufgrund des vergleichbaren Aufbaus, der der Konfiguration 23. Auch hier relaxieren die Cu-Atome extrem stark auseinander. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 19 beträgt $E_B(\text{ges}) = -263 \text{ meV}$. Auch hier liegt der Vergleich der Gesamtbindungsenergien mit der Konfiguration 3d aus Kapitel 4.2.2 mit $E_B(\text{ges}) = -213 \text{ meV}$ nahe. Sofern die Bindung zwischen den Cu-Atomen die Konfiguration dominiert, stellt sich die Frage, ob sich ein Mg-Atom an die Cu-Struktur

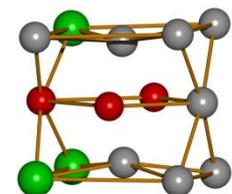


Abbildung 80: Konfiguration 19, „Kovarik“-Struktur. Ausschnitt in der Al-fcc-Einheitszelle

stabil anlagern würde. Betrachtet man die Bindungsenergien zwischen einem einzelnen Mg- und Cu-Atom, die positiv ist, scheint das eher unwahrscheinlich.

Konfiguration 20: Drei Mg-Atome und drei Cu-Atome, Variation der „Kovarik“-Struktur

Zur Bildung dieser Struktur wurde der Gitterplatz eines Mg-Atoms in Konfiguration 25 variiert, sodass die Mg-Atome nicht mehr in einer Ebene liegen. Außerdem befindet sich das Mg-Atom jetzt nur noch in NN zu einem Cu-Atom (s. Abbildung 81). Die Relaxationen der Legierungsatome sind hier nicht besonders stark, die Auswärtsbewegung der Cu-Atome beträgt hier nur ca. 3%. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 20 beträgt $E_B(\text{ges}) = -233 \text{ meV}$. Sie ist damit energetisch etwas ungünstiger als Konfiguration 25.

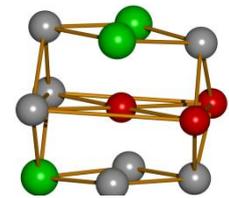


Abbildung 81: Konfiguration 20, Variation der „Kovarik“-Struktur in der Al-fcc-Einheitszelle

Tabelle 22 zeigt die Zusammenfassung der Ergebnisse für die „Kovarik“-Strukturen.

Tabelle 22: Gesamtbindungsenergien der Konfigurationen 19 und 20, „Kovarik“-Strukturen.

Struktur	Konfiguration	$E_{\text{Bind}} / \text{meV}$
3Cu3Mg	19	-263
3Mg3Cu	20	-233

Die Ergebnisse der Rechnungen der „Kovarik“-Strukturen zeigen zwar im Vergleich mit den zuvor betrachteten Strukturen hohe Gesamtbindungsenergien, jedoch ist es, aufgrund der repulsiven Bindungsenergie zwischen Mg- und Cu-Atomen, nach wie vor fraglich, ob Mg- und Cu-Atome stabil zu größeren Agglomeraten heranwachsen können.

Die Bindungsenergien der symmetrischen Strukturen der MgCu-Agglomerate sind sehr viel niedriger als vergleichbare reine Cu-Strukturen (vgl. 4.2). Ein einzelner MgCu-Dimer bindet nicht miteinander. Daher ist die Stabilität größerer Strukturen, die aus MgCu-Dimeren bestehen fraglich, trotz negativer Gesamtbindungsenergien. Allerdings muss davon ausgegangen werden, dass solche Strukturen in einer AlMgCu-Legierung existieren, da sie beispielsweise von Kovarik beobachtet worden sind. Die grundsätzlichen Fragestellungen dieses Kapitels weisen bereits auf einen dominanten Einfluss von Leerstellen bei der Bildung von MgCu-Agglomeraten in den AlMgCu-Legierungen hin. Im nächsten Abschnitt werden Rechnungen zu Legierungsatomen mit Leerstellen vorgestellt.

4.3.4 Legierungselemente mit einer Leerstelle

Cu- und Mg-Atome wurden jeweils in nächster Nachbarschaft zu einer Leerstelle angeordnet. Die Anzahl der Legierungsatome in den einzelnen Konfigurationen wurde dabei von eins bis drei variiert wobei ein- bis dreidimensionale Strukturen betrachtet wurden.

Kupfer-Atome mit einer Leerstelle

Konfiguration 21: Ein Cu-Atome als NN zu einer Leerstelle

In der Anfangskonfiguration der Konfiguration 5 ist ein einzelnes Cu-Atom als NN einer Leerstelle auf einem idealen Gitterplatz in der Al-Matrix angeordnet (s. Abbildung 82). Um den

Mangel an Elektronen in Leerstellennähe zu kompensieren relaxiert das Cu-Atom bzgl. der Leerstelle um 3% auswärts und vergrößert so die „Bindungslänge“ auf 292 pm. Die Al-Atome in NN zum Leerstellen-Cu-Komplex relaxieren asymmetrisch auf dieses zu, sodass sich ihr Abstand zum Cu-Atom um 3,5% und zur Leerstelle um 5,2% verkürzt. Durch diese Einwärtsbewegung der Al-Atome wird die Elektronendichte am Cu-Ort zusätzlich erhöht. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 21 beträgt $E_B(\text{ges}) = -68 \text{ meV}$, d.h. der Leerstellen-Cu-Komplex ist bei Raumtemperatur stabil gebunden.

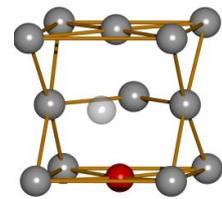


Abbildung 82: Konfiguration 21, 1 Cu als NN zu V in der Al-fcc-Einheitszelle

Konfiguration 22: Zwei Cu-Atome im Abstand a_0 als NN zu einer Leerstelle

Zu Beginn der Rechnung der Konfiguration 6 befinden sich zwei Cu-Atome im Abstand a_0 zueinander als NN einer Leerstelle auf idealen Gitterplätzen in der Al-Matrix auf einer (100)-Ebene (s. Abbildung 83). Die Cu-Atome relaxieren um 3,6% auseinander. Gleichzeitig relaxieren beide Cu-Atome symmetrisch bzgl. der Leerstelle um 3,2% auswärts. Sie verkürzen dabei jeweils die Bindungslängen zu ihren nächsten Al-Nachbarn und erhöhen somit die Elektronendichte um ihre Position. Die beiden Al-Atome in NN zu beiden Cu-Atomen und zur Leerstelle, verkürzen ihre Bindungslängen zu den Cu-Atomen um 5,7% und zur Leerstelle um 10%, relaxieren also in Richtung des Zentrums des Leerstellen-Cu-Komplex und erhöhen somit dort die Elektronendichte. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 22 beträgt $E_B(\text{ges}) = -255 \text{ meV}$. Im Vergleich der Gesamtbindungsenergien mit Konfiguration 5 ergibt sich eine Bindungsenergie eines einzelnen Cu-Atoms an einen Leerstellen-Cu-Paar von $E_B(\text{Cu}) = -187 \text{ meV}$. Dieser Komplex ist sehr stark gebunden und würde sich thermisch bei Raumtemperatur nur sehr schwer auflösen.

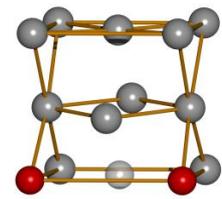


Abbildung 83: Konfiguration 22, 2 Cu als 2NN und 1 V in der Al-fcc-Einheitszelle

Konfiguration 23: Drei Cu-Atome als NN zu einer Leerstelle

Die Ausgangskonfiguration 7 besteht aus drei Cu-Atomen, mit einem Cu-Dimer im Abstand a_0 , die als NN zu einer zentralen Leerstelle als dreidimensionaler Komplex angeordnet sind (s. Abbildung 84). Der Cu-Dimer ist einerseits um 2,8% voneinander weg und andererseits bzgl. der Leerstelle 2,5% auswärts relaxiert. Das einzelne Cu-Atom hat seinen Abstand zur Leerstelle um 2% vergrößert. Die Al-Atome in NN zu zwei Cu-Atomen und der Leerstelle haben ihre Bindungslängen zu den Legierungsatomen um 6% zur Leerstelle um 9% verkürzt. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 23 beträgt $E_B(\text{ges}) = -323 \text{ meV}$. Die Bindungsenergie des dritten, zu Konfiguration 6 ergänzten Cu-Atoms entspricht mit $E_B(\text{letztes Cu}) = -68 \text{ meV}$ genau der Gesamtbindungsenergie eines einfachen Leerstellen-Cu-Komplexes.

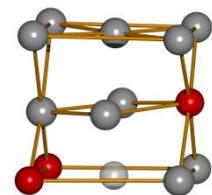


Abbildung 84: Konfiguration 23, 3 Cu und 1 V als NN in der Al-fcc-Einheitszelle

Tabelle 23 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse für die Konfigurationen bestehend aus Leerstellen-Cu-Komplexen.

Tabelle 23: Cu-Atome auf Gitterplätzen in der Aluminiummatrix in verschiedenen Anordnungen und Anzahl. Die Tabelle zeigt die Relaxation und die Bindungsenergie der Strukturen. Zum Vergleich sind hier auch die Bindungsenergien der reinen Cu-Strukturen zu sehen.

Struktur	Konfiguration	Relaxation der Cu bzgl. der Leerstelle Richtung – Stärke	$E_B(\text{ges}) / \text{meV}$	$E_B(\text{letztes Cu}) / \text{meV}$	$E_B(\text{ges}) \text{ Cu-Strukturen} / \text{meV}$
1Cu1V	21	auswärts / +3%	-68	-	2Cu (2a): -58
2Cu1V	22	auswärts / +3,2%	-255	-187	3Cu (3d): -213
3Cu1V	23	auswärts / +2,5%	-323	-68	4Cu (4c): -318

Ähnlich wie drei Cu-Atome als Dreieck auf einer {100}-Ebene (vgl. Konfiguration 3d, Kapitel 4.2.2) ist der Leerstellen-Cu-Komplex mit zwei Cu-Atomen im Abstand a_0 sehr stabil. Die Abstände des einzelnen Cu-Atoms der Konfiguration 7 zum Cu-Dimer des Komplexes scheint mit $\sqrt{3} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot a_0\right)$ als 3NN groß genug, sodass dessen Bindung in diesem Komplex mit dem des einfachen Leerstellen-Cu-Komplexes (Konfiguration 21) verglichen werden kann.

Die Leerstelle scheint bei allen drei Leerstellen-Cu-Komplexen stabilisierend zu wirken: Die Gesamtbindungsenergien sind bei allen drei Konfigurationen um 1/5 höher als bei den vergleichbaren reinen Cu-Strukturen.

Magnesiumatome mit einer Leerstelle

Die Leerstellen-Mg-Konfigurationen wurden analog zu den Leerstellen-Cu-Komplexen angeordnet. Im Hinblick auf Starinks Folgerung⁵ [Sta09], dass sich in einem MgCu-Cluster drei Mg-Atome und ein Cu-Atom, die jeweils in einem MgCu-Dimer gebunden sind, als NN an eine Leerstelle anlagern, wurden zwei weitere Variationen einer Konfiguration bestehend aus drei Mg-Atomen als NN zu einer Leerstelle gerechnet.

Konfiguration 24: Ein Mg-Atom als NN zu einer Leerstelle

Zu Beginn der Rechnung sitzt das Mg-Atom auf einem idealen Gitterplatz in der Al-Matrix als NN zu einer Leerstelle (s. Abbildung 85). Das Mg-Atom relaxiert um 4,7% bzgl. der Leerstelle einwärts und bewegt sich damit in einen Bereich niedriger Elektronendichte. Die Al-Atome in NN zum Mg-Atom und zur Leerstelle vergrößern die Bindungslänge zum Mg-Atom um 2,5% um eine größere, für das Mg-Atom energetisch günstigere Bindungslänge einzustellen. Die Abstände zur Leerstelle verkürzen die Al-Atome um 2%. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 24 beträgt $E_B(\text{ges}) \approx 0 \text{ meV}$, ein Leerstellen-Mg-Komplex mit nur einem Mg-Atom ist nicht stabil gebunden. Magnesium scheint nicht, wie in der Literatur angenommen, als Leerstellenfänger zu fungieren.

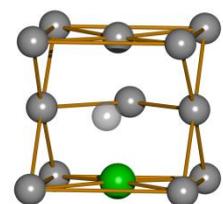


Abbildung 85: Konfiguration 24, 1 Mg und 1 V als NN in der Al-fcc-Einheitszelle

⁵ Diese Aussage folgt aus den Voraussetzungen für eine AlMgCu-Legierung, in der die Legierungselemente als MgCu-Dimere vorliegen, dass 1. Leerstellen Mg-Atome in ihrer nächsten Nachbarschaft bevorzugen und 2. die Mg-Atome nicht als NN vorliegen.

Konfiguration 25: Zwei Mg-Atome als NN zu einer Leerstelle

In der Anfangskonfiguration sitzen die Mg-Atome auf idealen Gitterplätzen des Al-fcc-Gitters im Abstand a_0 als NN zu einer Leerstelle auf einer {100}-Ebene (s. Abbildung 86). Beide Mg-Atome relaxieren symmetrisch um 6,4% bzgl. der Leerstelle wodurch sich ihr Abstand zueinander um 7,3% auf 371 pm verkürzt. Durch deren Bewegung verkürzt sich die Bindungslänge zu den Al-Atomen in NN zu den Mg-Atomen und der Leerstelle leicht. Diese relaxieren bzgl. der Leerstelle um 2,3% auswärts. Durch die Anwesenheit der Leerstelle haben die Mg-Atome hier die Möglichkeit einerseits zwischen ihnen und den Al-Atomen eine energetisch günstige Bindungslänge einzustellen und andererseits genügend freien Raum um sich in eine Umgebung mit niedriger Elektrodichte zu bewegen. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 25 beträgt $E_B(\text{ges}) = -64 \text{ meV}$. Im Vergleich der Gesamtbindungsenergien mit einem einfachen Mg-Dimer ergibt sich ein Energiegewinn durch die Bildung eines Leerstellen-Mg-Komplexes von $\Delta E_B(\text{ges}) = 181,6 \text{ meV}$.

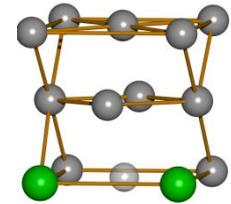


Abbildung 86: Konfiguration 25, 2 Mg als 2NN und 1 V in der Al-fcc-Einheitszelle

Konfiguration 26: Drei Mg-Atome als NN zu einer Leerstelle, dreidimensional

Zu Beginn der Rechnung befinden sich die Mg-Atome der dreidimensionalen Struktur auf idealen Al-Gitterplätzen des fcc-Gitters als NN zu einer Leerstelle (s. Abbildung 87). Die Mg-Atome relaxieren symmetrisch bzgl. der Leerstelle um 6,3% und verringern dabei die Bindungslänge zwischen ihnen um 7%. Die Al-Atome in NN zum Leerstellen-Mg-Komplex relaxieren ähnlich wie bei Konfiguration 9. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 26 beträgt $E_B(\text{ges}) = -80 \text{ meV}$. Im direkten Vergleich der Gesamtbindungsenergien mit der Konfiguration 9 ergibt sich eine Bindungsenergie für das einzelne Mg-Atom von $E_B(\text{letztes Mg}) = -16 \text{ meV}$, d.h. das dritte Mg-Atom ist bei dieser Anordnung der Legierungsatome nicht stabil gebunden.

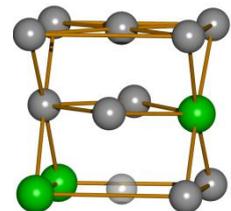


Abbildung 87: Konfiguration 26, 3 Mg und 1 V als NN in der Al-fcc-Einheitszelle

Konfiguration 26a: Drei Mg-Atome als NN zu einer Leerstelle, Mg-Atome als NN

In der Anfangskonfiguration sitzen die Mg-Atome auf idealen Gitterplätzen in der Al-Matrix als ein Dreieck auf einer (100)-Ebene als NN zur Leerstelle, sodass jeweils zwei Mg-Atome als NN angeordnet sind (s. Abbildung 88). Die Relaxation der Mg-Atome ist indifferent bzgl. der Leerstelle und nur schwach ausgeprägt. Die Gesamtbindungsenergie für die Konfiguration 26a beträgt $E_B(\text{ges}) = +209 \text{ meV}$. Bei einer so engen Anordnung der Mg-Atome ergeben sich zwischen diesen für sie energetisch sehr ungünstige Bindungslängen, die sie trotz des freien Raumes der Leerstelle nicht mehr kompensieren können. Daher ist diese Konfiguration instabil.

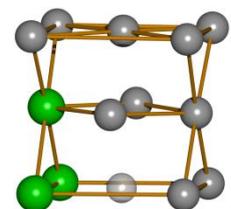


Abbildung 88: Konfiguration 26a, 3 Mg als NN und 1 V in der Al-fcc-Einheitszelle

Konfiguration 26b: Drei Mg-Atome als NN zu einer Leerstelle, Mg-Atome im Abstand a_0

Die Mg-Atome der Konfiguration 26b befinden sich in der Rechnung auf idealen Al-Gitterplätzen als NN zu einer Leerstelle auf einer Ebene (100), sodass zwei Mg-Atome im Abstand a_0 angeordnet sind (s. Abbildung 89). Die Mg-Atome relaxieren um maximal 7,8%

bzgl. der Leerstelle einwärts. Die Bindungslängen der Mg-Atome im Abstand a_0 haben sich dabei um 7,6% verkürzt. Die Relaxation der Al-Atome entspricht auch hier der der Konfiguration 9. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 26b beträgt $E_B(\text{ges}) = -10$ meV. Die Relaxationen der Legierungs- und der Al-Atome sind zwar vergleichbar mit denen der energetisch günstigsten Konfiguration 10, jedoch steht den Mg-Atomen hier weniger Raum zur Verfügung um durch Relaxation die Elektronendichte in ihrer Umgebung zu minimieren, da sie hier insgesamt enger angeordnet sind. Tabelle 24 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse für die Konfigurationen bestehen aus Leerstellen-Mg-Komplexen.

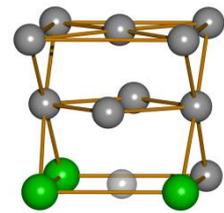


Abbildung 89: Konfiguration 26b, 3 Mg auf {100} in der Al-fcc-Einheitszelle

Tabelle 24: Gesamtbindungsenergien der Konfigurationen 24 bis 26b aus Leerstellen-Mg-Komplexen. Die stabilen Komplexe sind mit einem Rahmen versehen.

Struktur	Konfiguration	$E_B(\text{ges})$ / meV
1Mg1V	24	0
2Mg1V	25	-64
3Mg1V	26	-80
3Mg1V-NN	26a	+209
3Mg1V-2D	26b	-10

Obwohl ein einzelnes Mg-Atom nicht mit einer Leerstelle als NN bindet, zeigt die Struktur mit zwei Mg-Atomen als NN zu einer Leerstelle in einer {100}-Ebene (Konfiguration 9) eine negative Bindungsenergie. Sie bietet den Mg-Atomen aufgrund ihrer Geometrie optimale Bedingungen ihre Bindungslängen energetisch günstig einzustellen.

Aus der geometrischen Analyse der Konfigurationen aus drei Mg-Atomen als NN zu einer Leerstelle (Konfigurationen 26 bis 26b) lässt sich schlussfolgern, dass eine Anordnung der Mg-Atome als NN zueinander energetisch am ungünstigsten ist.

Bei der energetisch günstigsten Konfiguration 10 befinden sich zwei Mg-Atome im Abstand a_0 und der Abstand zum dritten beträgt als 3NN: $\sqrt{3} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot a_0\right)$. Der Abstand zwischen den Mg-Atomen ist somit groß genug, dass sie kaum Einfluss aufeinander ausüben können. Die Konfiguration ist mit einer Bindungsenergie von $E_B(\text{ges}) = -80$ meV stabil, d.h. ein Leerstellen-Mg-Komplex aus einer Leerstelle mit drei Mg-Atomen als NN, wie von Starink vorgeschlagen, wäre so möglich.

4.3.5 MgCu-Konfigurationen mit einer Leerstelle

Zur Klärung an welcher Position eine Leerstelle bevorzugt mit einem MgCu-Dimer bindet wurde eine Leerstelle einmal als NN des Cu-Atoms, dann als NN des Mg-Atoms und zum Dritten als NN beider Legierungstome gleichzeitig auf idealen Gitterplätzen im Al-Gitter platziert und die Gesamtbindungsenergien miteinander verglichen. Ergänzend wurden die Konfigurationen 15 (2Mg1Cu) und 27 mit einer Leerstelle gerechnet und die Bindungsenergien mit denen der leerstellenfreien Strukturen verglichen.

Magnesium-Kupfer-Dimer mit einer Leerstelle

Konfiguration 27: Eine Leerstelle als NN zum Cu-Atom des MgCu-Dimers

Die Legierungsatome und die Leerstelle befinden sich in einer Reihe auf einer Achse im fcc-Gitter auf idealen Gitterplätzen der Al-Matrix. Das Mg- und das Cu-Atom sind NN und die Leerstelle ist als NN des Cu-Atoms angeordnet (s. Abbildung 90). Das Cu-Atom verlängert seine Bindungslänge zum Mg-Atom und relaxiert dabei, entgegen seines Verhaltens als isoliertes Cu-Atom als NN einer Leerstelle, einwärts zur Leerstelle. Die geringe Elektronendichte der Leerstelle scheint für das Cu-Atom energetisch günstiger zu sein als die Nähe zum Mg-Atom. Die fehlende Elektronendichte am Cu-Ort nach der Relaxation wird allerdings durch eine relativ starke Einwärtsrelaxation der Al-Atome um den Cu-Leerstellenkomplex wieder kompensiert. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 28 beträgt $E_B(\text{ges}) = -63 \text{ meV}$. Vergleicht man den Wert mit der Bindungsenergie eines Leerstellen-Cu-Komplexes mit $E_B(\text{Cu-V}) = -68 \text{ meV}$ erhält man eine Bindungsenergie für das Mg-Atom an den Komplex von $+6 \text{ meV}$. Diese Konfiguration wäre in dieser Anordnung also nicht stabil.



Abbildung 90:
Konfiguration 27, 1
V als NN zu Cu in
der Al-fcc-
Einheitszelle

Konfiguration 28: Eine Leerstelle als NN zum Mg-Atom des MgCu-Dimers

Die Legierungsatome und die Leerstelle befinden sich auch hier in einer Reihe auf einer Achse im fcc-Gitter auf idealen Gitterplätzen der Al-Matrix. Das Mg- und das Cu-Atom sind NN und die Leerstelle ist als NN des Mg-Atoms angeordnet (s. Abbildung 91). Das Mg-Atom relaxiert einwärts zur Leerstelle, allerdings weniger stark als bei einem reinen Leerstellen-Mg-Komplex. Das Cu-Atom scheint attraktiv auf das Mg-Atom zu wirken. Das Cu-Atom relaxiert vom Mg-Atom weg. Die Gesamtausdehnung der Struktur hat sich durch die Relaxationen um fast 2% vergrößert. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 28 beträgt $E_B(\text{ges}) = -34 \text{ meV}$, das entspricht nahezu der halben Bindungsenergie zwischen einem Cu-Atom und einer Leerstelle als NN. Das Cu-Atom ist in dieser Konstellation doppelt so weit entfernt von der Leerstelle. Die Bindungsenergie eines Mg-Atoms mit einer Leerstelle beträgt 0 meV , dürfte hier also keinen Beitrag zur Gesamtbindungsenergie liefern. Der positive Beitrag zur Gesamtbindungsenergie durch den MgCu-Dimer wird durch die starke Relaxationsbewegung beider Konstituenten, insb. der des Mg, neutralisiert. Die Gesamtbindungsenergie erhält demgemäß nur einen Beitrag aus der Bindungsenergie des Kupfers zur Leerstelle. Allerdings ist diese kleiner als die thermische Energie mit 40 meV und daher ist diese Konfiguration nicht stabil. Starinks erste Voraussetzung zur Bildung der MgCu-Agglomerate konnte somit nicht untermauert werden: Mg-Atome sind nicht die bevorzugten Bindungspartner einer Leerstelle.



Abbildung 91:
Konfiguration 28, 1
V als NN zu Mg in
der Al-fcc-
Einheitszelle

Konfiguration 29: Eine Leerstelle als NN zum MgCu-Dimer

Die Legierungsatome und die Leerstelle befinden sich als ein Dreieck auf einer $\{111\}$ -Ebene jeweils als NN auf idealen Gitterplätzen in der Al-fcc-Matrix (s. Abbildung 92). Das Mg-Atom ist um 10% einwärts bzgl. der Leerstelle relaxiert. Die Leerstelle bietet dem Mg-Atom eine niedrige Elektronendichte und insb. sehr viel Raum um seine Bindungslängen zu den

benachbarten Al-Atomen seiner optimalen anzupassen. Die Verlängerung der Bindungslängen scheint hier ein stärkerer Motor für die Relaxationsbewegung zu sein als eine niedrige Elektronendichte, denn das Mg-Atom bewegt sich auch auf das Cu-Atom zu, da dieses vom Leerstellen-Mg-Komplex wegrelaxiert. Abbildung 92 zeigt die starke Verzerrung des Gitters innerhalb des Leerstellen-MgCu-Komplexes. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 29 beträgt $E_B(\text{ges}) = -114$ meV. Diese hohe Bindungsenergie ist nicht mehr alleine durch die starke Bindung des Cu-Atoms an die Leerstelle zu erklären. Die Anordnung der Konstituenten ermöglicht insb. dem Mg-Atom sich in eine energetisch besonders günstige Position bzgl. seiner Bindungslängen und der es umgebenden Elektronendichte zu bewegen. Das Mg-Atom ist an den Leerstellen-Cu-Komplex mit einer Bindungsenergie von $E_B(\text{Mg}) = 46$ meV gebunden. Bei einer thermischen Energie von 40 meV ist die Wahrscheinlichkeit zwar groß, dass das Mg-Atom sich wieder ablöst. Allerdings würde das nicht instantan geschehen, sodass der Komplex lange genug existieren würde um gemeinsam mit anderen zu größeren Agglomeraten zu wachsen.

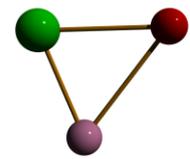


Abbildung 92: Konfiguration 29, 1 V als NN zu MgCu-Dimer in der Al-fcc

Tabelle 25 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse für die Konfigurationen bestehend aus einem Mg-, einem Cu-Atom und einer Leerstelle.

Tabelle 25: Gesamtbindungsenergien der Konfigurationen 27 bis 29 aus Leerstellen-MgCu-Komplexen.

Struktur	Konfiguration	$E_{\text{Bind}} / \text{meV}$
1Mg1Cu1V-NN an Cu	27	-63
1Mg1Cu1V-NN an Mg	28	-34
1Mg1Cu1V-NN	29	-114

Die Ergebnisse für die Gesamtbindungsenergie der Konfigurationen mit einer variierenden Gitterposition der Leerstelle als NN zu einem Leerstellen-MgCu-Komplex zeigen eindeutig, dass eine Position als NN eines Mg-Atoms des MgCu-Dimers nicht unmöglich aber energetisch eher ungünstig ist. Die Bindungsenergie als NN zum Cu-Atom ist zwar fast doppelt so groß, sie resultiert jedoch nur aus der Bindung der Leerstelle an das Cu-Atom, denn das Mg-Atom ist in dieser Konstellation nicht gebunden. Ein Leerstellen-MgCu-Komplex mit der Leerstelle als NN zu beiden Legierungsatomen hat eine relativ hohe Bindungsenergie. Das Mg-Atom ist an das Cu-Leerstellen-Paar zwar nicht stark aber stabil gebunden.

Beispiele von MgCu-Agglomeraten mit einer Leerstelle

Konfiguration 30: Zwei Mg-Atome und ein Cu-Atom in Reihe mit Leerstelle

In der Ausgangskonfiguration entspricht die Anordnung der Legierungsatome der in der Konfiguration 9. Sie liegen in einer Reihe auf einer Achse mit dem Cu-Atom im Zentrum. Die Leerstelle befindet sich als NN zu einem Mg- und zum Cu-Atom und bildet mit diesen eine Anordnung, die der Konfiguration 29 entspricht.

Das Mg-Atom in NN zur Leerstelle ist um 9% zu dieser einwärts relaxiert und hat sich auch auf das Cu-Atom zubewegt. Die Relaxationen sind etwas

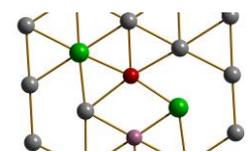


Abbildung 93: Konfiguration 30, 2 Mg, 1 Cu und 1 V auf (111). Entspricht Konf. 29 + 1 Mg in einer Ebene.

schwächer als bei der vergleichbaren Konfiguration 30. Das zweite Mg-Atom hat sich ebenfalls in Richtung des Cu-Atoms bewegt.

Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 30 beträgt $E_B(\text{ges}) = -92$ meV. Sie ist um 22 meV niedriger als die der Konfiguration 29. Interessanterweise entspricht dieser Wert genau der Bindungsenergie eines reinen MgCu-Dimers. Die Anordnung der Legierungsatome in dieser Form ist mit einer Bindungsenergie von +55 meV (vgl. Konfiguration 9) eigentlich energetisch äußerst ungünstig, da die Symmetrie optimale Relaxationsbewegungen verhindert. Die Leerstelle schafft genau diese Freiheitsgrade insb. für das Mg-Atom der Konfiguration und das System kann somit 147 meV an Energie gewinnen.

Konfiguration 31: Zwei Mg-Atome und ein Cu-Atom mit Leerstelle

Zu Beginn der Rechnung entspricht die Anordnung der Legierungsatome der in der Konfiguration 8. Sie bilden ein Dreieck auf einer {100}-Ebene. Die Leerstelle befindet sich als NN zum MgCu-Dimer wie die entsprechende Konfiguration 29 (s. Abbildung 94). Das Mg-Atom in NN zur Leerstelle ist stark bzgl. dieser einwärts relaxiert während das Cu-Atom von beiden wegrelaxiert ist. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 31 beträgt $E_B(\text{ges}) = -130$ meV. Die Gesamtbindungsenergie der Konfiguration 8 beträgt $E_B(\text{K8}) = +5$ meV, d.h. durch das Hinzufügen einer Leerstelle als NN zum MgCu-Dimer hat die Struktur 125 meV gewinnen können.

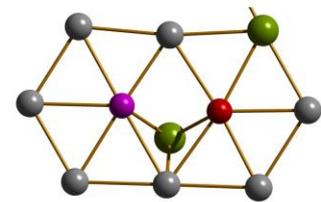


Abbildung 94: Konfiguration 31, 2 Mg, 1 Cu und 1 V. Entspricht Konf. 29 + 1 Mg – dreidimensional.

Tabelle 26 zeigt die Zusammenfassung der Ergebnisse für die Konfigurationen 30 und 31.

Tabelle 26: Gesamtbindungsenergien der Konfigurationen 30 und 31 aus Leerstellen-MgCu-Komplexen

Struktur	Konfiguration	$E_B(\text{ges}) / \text{meV}$	$\Delta E_B / \text{meV}$
2Mg1Cu-V (111)	30	-92	147
2Mg1Cu-V 3D	31	-130	125

4.3.6 Zusammenfassung

Der erste Ausgangspunkt der Untersuchungen dieses Kapitels war die Annahme Starinks, dass in einer typischen AlMgCu-Legierung die Legierungsatome stets als Dimere vorliegen. Auch Röntgenabsorptionsmessungen (EXAFS) an kaltausgelagerten Proben weisen auf die Existenz von MgCu-Clustern, allerdings mit starken Verzerrungen innerhalb der Struktur, hin [Klo10]. Die Rechnung eines MgCu-Dimers als NN in der Al-Matrix konnte diese These jedoch nicht erhärten, denn sie ergab als Ergebnis eine Bindungsenergie von $E_B(\text{MgCu}) = +22$ meV. Diese Energie ist positiv und damit ist eine Bindung zwischen einem Mg- und einem Cu-Atom als NN auf Al-Gitterplätzen nicht stabil.

In der ursprünglichen Fragestellung wurde davon ausgegangen, dass aus MgCu-Dimeren größere Agglomerate heranwachsen. Große MgCu-Agglomerate wurden durch Kovarik bereits beobachtet, dessen Struktur den zweiten Ausgangspunkt der Untersuchungen dieses Kapitels darstellt. Ungeachtet des ungünstigen Ergebnisses der Bindungsenergie eines MgCu-Dimers wurden Agglomerate aus Mg- und Cu-Atomen unterschiedlicher Zusammensetzungen und Geometrien gerechnet. Der Grund dafür war, sich sukzessive der „Kovarik“-Struktur, die bereits durch Kovarik selbst als stabil getestet wurde [Kov08], anzunähern.

Sämtliche Konfigurationen zeigen starke Verzerrungen des Gitters in der Umgebung der Mg-Atome. Es stellte sich heraus, dass MgCu-Agglomerate mit nichtsymmetrischen Anteilen der Legierungsatome energetisch ungünstig sind. Dabei ergeben sich zwar für die Konfigurationen mit einer Mehrheit an Cu-Atomen relativ hohe, negative Bindungsenergien, jedoch resultieren diese aus der starken Bindung der Cu-Atome untereinander. Konfigurationen mit mehrheitlich Mg-Atomen als Bestandteil der Struktur zeigen durchweg positive Bindungsenergien und somit Abstoßung. Testrechnungen haben gezeigt, dass Mg-Atome nicht als NN und auch nicht als 2NN miteinander binden. Daher sind auch keine negativen Bindungsenergien bei einer Ansammlung von mehreren Mg-Atomen auf engem Raum zu erwarten gewesen.

MgCu-Agglomerate mit symmetrischen Anteilen der Legierungsatome bilden dagegen z.T. stabile Konfigurationen. Strukturen aus jeweils zwei MgCu-Dimeren sind teilweise stabil, haben jedoch relativ niedrige Bindungsenergien, während die Rechnungen für Konfigurationen aus drei MgCu-Dimeren, zu der auch die „Kovarik“-Struktur zählt, hohe Bindungsenergien ergeben haben. Allerdings ist auch hier der Beitrag der starken Bindung zwischen den Cu-Atomen nicht zu vernachlässigen und es ist daher fraglich in wieweit sich Mg-Atome an diese stark gebundene Cu-Struktur anlagern würden.

Neben den Legierungsatomen befinden sich in der Al-Matrix nach dem Abschrecken auch Leerstellen in der Matrix, die bei Raumtemperatur beweglich sind. In [Sta09] wird die Hypothese aufgestellt, dass sich die Leerstellen an die MgCu-Dimere anlagern, in der Form, dass sie Positionen als NN der Mg-Atome bevorzugen und die Anzahl der Mg-Atome in ihrer nächsten Nachbarschaft maximieren wollen. Daher wurde zunächst getestet inwieweit die Legierungsatome mit Leerstellen binden. Es stellte sich heraus, dass Cu-Atome stabil mit einer Leerstelle als NN binden, wobei die Bindungsenergie mit einer höheren Anzahl an Legierungsatomen stark ansteigt. Ein einzelnes Mg-Atom bindet dagegen gar nicht mit einer Leerstelle, sie stoßen sich allerdings auch nicht ab. Jüngere ab-initio Rechnungen mit dem Programmpaket VASP [Wol07] kommen zu einem ähnlichen Ergebnis. Positronenannihilationsmessungen (PAS) zeigen einen geringen Anteil von Mg in der Umgebung einer Leerstelle direkt nach dem Abschrecken [Haa10]. Dies widerspricht der Lehrbuchmeinung, dass Mg die Rolle eines Leerstellenfängers in der Legierung spielt. Konfigurationen mit zwei oder mehr Mg-Atomen zeigen im Gegensatz zu nur einem Mg und einer Leerstelle eine negative Bindungsenergie, wobei diese im Vergleich mit denen der Cu-Leerstellen-Komplexe sehr niedrig sind.

Im Weiteren wurde getestet, welche Position als NN zu einem MgCu-Dimer eine Leerstelle energetisch bevorzugt. Es stellte sich heraus, dass eine Position als NN zu beiden Legierungsatomen die energetisch günstigste ist. Positronenannihilationsmessungen (PAS) und die entsprechenden Simulationen haben gezeigt, dass sich bei vergleichbarer Cu-Konzentration, in einer AlMgCu-Legierung eine geringere Anzahl an Cu-Atomen an eine Leerstelle anlagert als bei AlCu [Klo10; Kor10]. Das deutet darauf hin, dass sich Cu mit Mg als Dimer an die Leerstelle anlagert und dass eine Anordnung von Mg als NN energetisch ungünstig ist. Es ergibt sich zwar für die Position als NN zum Cu-Atom eine negative, stabile Bindungsenergie, allerdings würde das Mg-Atom in diesem Fall nicht mehr an den Komplex gebunden sein. Die Ergebnisse machen deutlich, dass MgCu-Leerstellen-Komplexe stabil existieren können, allerdings zeigt sich, dass eine Bindung zwischen einer Leerstelle und einem Mg-Atom als NN energetisch nicht bevorzugt ist. Die Bildung eines Agglomerates indem sich eine Leerstelle an mehrere MgCu-Dimere als NN des Mg-Atoms bindet kann hier nur negativ beantwortet werden. Jedoch schließt das ein Wachstum eines MgCu-Agglomerates wie z.B. einer GPB-Zone, wie sie Kovarik beobachtet hat, nicht aus. Die MgCu-Leerstellen-Komplexe sind durchaus in der

Lage zu größeren Strukturen zu wachsen. In PAS-Untersuchungen wurden fast ausschließlich aus den MgCu-Agglomeraten Leerstellensignale gemessen, d.h. dass die Agglomerate ein hochdynamisches System bilden. Mehrere dieser Komplexe können sich zu größeren Strukturen zusammenlagern wobei sich der Komplex selbst, aufgrund der moderaten Bindungsenergie, im Laufe der Zeit thermisch auflösen und die Leerstelle wieder frei geben wird, die für die Bindung weiterer MgCu-Dimere zur Verfügung steht. Die Rechnungen der Konfigurationen 30 und 31 bestehend aus zwei Mg- und einem Cu-Atom mit einer Leerstelle zeigen die starke Wirkung einer Leerstelle insb. auf die benachbarten Mg-Atome. Die Systeme konnten ihre Bindungsenergien in Konfiguration 30 um knapp 150 meV und in Konfiguration 31 um 125 meV aufgrund der optimalen Relaxationsbedingungen senken.

Die Ergebnisse für die Bindungsenergien der Rechnungen der Legierungsatom-Leerstellen-Komplexe lassen neben den primären Fragestellungen noch weitere Rückschlüsse zu. Der Vergleich der Bindungsenergien der Komplexe aus jeweils zwei Legierungsatomen und einer Leerstelle als NN bzw. einem MgCu-Dimer und einer Leerstelle als NN zeigt eine Korrelation zur Geschwindigkeit der Aushärtung der Legierungssysteme AlCu, AlMg und AlMgCu. Zur Erinnerung sind die Bindungsenergien dieser Agglomerate in Tabelle 27 nochmal zusammengefasst.

Tabelle 27: Zusammenfassung der Bindungsenergien der Legierungsatom-Leerstellen-Komplexe.

Struktur	Konfiguration	$E_B(\text{ges}) / \text{meV}$
2Cu1V	22	-255
2Mg1V	25	-64
3Mg1V	26	-80
3Mg1V-NN	26a	+209
3Mg1V-2D	26b	-10
1Mg1Cu1V	29	-114

Die Rechnung für die zwei Mg-Atome und die Leerstelle der Konfiguration 25 zeigt eine nicht hohe aber stabile Bindungsenergie. Betrachtet man aber größere Mg-Leerstellen-Komplexe, dann zeigt sich, dass die meisten Agglomerate instabil sind (vgl. Konfigurationen 26 bis 26b). Es lässt sich schlussfolgern, dass eine Clusterung von Mg-Atom energetisch ungünstig ist. Für eine AlMg-Legierung bedeutet das Ergebnis, dass diese nicht ausscheidungshärtbar ist, und das entspricht auch den experimentellen Tatsachen, denn diese sind naturhart.

Der MgCu-Leerstellen-Komplex hat eine viel geringere Bindungsenergie als die Cu-Struktur, es wäre hier also eher möglich die Leerstelle thermisch aus dem Agglomerat herauszulösen. Mit einer Bindungsenergie zwischen dem Cu-Atom und der Leerstelle von $E_B(\text{Cu-V}) = -68$ meV und zwischen dem Mg-Atom und der Leerstelle von $E_B(\text{Mg-V}) = 0$ meV ergibt sich eine Energie von ca. 46 meV, die dafür aufgewendet werden müsste. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich der Komplex thermisch auflöst und die Leerstelle weiter wandert ist also bei einer thermischen Energie von 40 meV hoch, sodass sie nach relativ kurzer Zeit dem gesamten Aushärtungsprozess wieder zur Verfügung steht, was das schnelle Aushärten der AlMgCu-Legierungen nach dem Abschrecken erklären würde [Pol01].

Die zwei Cu-Atome der Konfiguration 22 sind sehr stabil an die Leerstelle gebunden. Um hier die Leerstelle herauszulösen, damit sie dem Aushärtungsprozess weiter zur Verfügung steht, muss bei einer Bindungsenergie des Cu-Dimers von $E_B(\text{Cu-Cu}) = -58$ meV, eine Energie von ca. 180 meV aufgewendet werden. Daher dauert es in einer AlCu-Legierung, bei der Cu-

Atome nachweislich über die Leerstellen diffundieren, lange, bis sich die Struktur thermisch auflöst und die Leerstelle mit anderen Cu-Atomen binden kann. Die AlCu-Legierung härtet im Vergleich mit einer AlMgCu- oder AlMg-Legierung langsamer aus.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden mit numerischen ab-initio Methoden mit Hilfe des DFT-Programmcodes SIESTA frühe Ausscheidungscluster der AlCu-Legierungen untersucht. Die AlCu-Legierungen bilden nach dem Abschrecken plättchenförmige, zunächst einlagige (GPI-Zone) und später auch mehrlagige (GPII-Zone) Cu-Ausscheidungen in der Aluminiummatrix, die die Versetzungsbewegungen im Material behindern und somit die Festigkeit der Legierung stark erhöhen. Das Wachstum der Cu-Agglomerate vom ersten Cu-Atom bis zur GPI-Zone wurde durch die Berechnungen sukzessiv größer werdender Cu-Cluster untersucht. Aus den Gesamtenergien der Kristallstrukturen wurden die Bindungsenergien der Cu-Strukturen errechnet und aus diesen Rückschlüsse auf die energetisch günstigsten Konfigurationen gezogen.

Es stellte sich dabei heraus, dass Cu-Atome Gitterpositionen im Aluminiumgitter auf {100}-Ebenen als nächste Nachbarn favorisieren. Dabei streben sie danach die Anzahl ihrer nächsten Cu-Nachbarn zu maximieren, sodass sich bevorzugt geschlossene Cu-Strukturen auf einer {100}-Ebene bilden, was in einer sprunghaften Zunahme der Bindungsenergien bei der Bildung dieser Strukturen zu erkennen war.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden mit denselben numerischen Methoden frühe Ausscheidungscluster der AlMgCu-Legierungen untersucht. Ausgehend von einem Modell, indem Ausscheidungscluster von MgCu-Dimern gebildet werden, wurden Konfigurationen aus einer variierenden Anzahl von Mg- und Cu-Atomen auf {100}- und auch auf {111}-Ebenen berechnet.

Zunächst stellte sich heraus, dass ein isolierter MgCu-Dimer in der Al-Matrix als NN nicht bindet. Repulsive Bindungsenergien ergaben sich auch zwischen reine Mg-Dimere, unabhängig von ihrer Bindungslänge, was aufgrund von experimentellen Ergebnissen zu erwarten gewesen war. Energetisch günstige Konfigurationen aus Mg- und Cu-Atomen in der Al-Matrix konnten ausschließlich in Verbindung mit Leerstellen in NN zu beiden Legierungsatomen simuliert werden, was sich auch mit experimentellen Ergebnissen in Deckung bringen lässt.

Interessanterweise ergeben sich aus den Ergebnissen für die Bindungsenergien der Konfigurationen Korrelationen zu den Aushärtungsgeschwindigkeiten von verschiedenen Aluminiumlegierungen: Die unterschiedlich starken Bindungsenergien der Konfigurationen aus Mg-Atomen und einer Leerstelle, Cu-Atomen und einer Leerstelle bzw. aus Mg- und Cu-Atomen und einer Leerstelle resultieren in unterschiedlichen Zeiten für ihre thermische Auflösung. Aus der nur schwachen Bindung der Mg-Leerstellen-Cluster ist es offensichtlich, dass AlMg-Legierungen nicht ausscheidungshärtbar sind. Die Bindungsenergie der CuMg-Leerstellen-Cluster ergab zwar eine eindeutige Bindung, allerdings schwach genug, dass die Leerstellen dem Aushärtungsprozess weiter zur Verfügung stehen und die AlMgCu-Legierung entsprechend schnell aushärtet. Die starke Bindung der Cu-Leerstellen-Cluster werden die Leerstellen dem Aushärtungsprozess in der AlCu-Legierung entzogen, was in einer im Vergleich zu den AlMgCu-Legierungen, langsamen Aushärtungsgeschwindigkeit resultiert.

Kapitel 6

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Dr. Habil. Torsten E.M. Staab bedanken, der es mir ermöglicht hat die heutigen Möglichkeiten der Simulation von Materialeigenschaften zu entdecken und auszuloten. Ich möchte mich für seine Betreuung aus dem fernen Würzburg auf diesem Weg bedanken.

Herrn Prof. Dr. Karl Maier möchte ich mich zum einen für die Übernahme der Zweitbetreuung und des Koreferates und zum anderen für die hilfreiche Unterstützung während der Promotionszeit bedanken.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen übrigen Mitgliedern der Promotionskommission für ihre Bereitschaft zur Teilnahme an dieser Kommission bedanken.

Frau PD Paola Folegati vom Politecnico Milano möchte ich für die Benutzung des Rechnerclusters Avogadro danken und insb. für die Zusammenarbeit zur Simulation der Cu-Cluster in AlCu-Legierungen.

Ich möchte dem John-von-Neumann-Institut für Computing des Forschungszentrum Jülich für die Bereitstellung von Rechenzeit auf dem Supercomputer JUMP danken.

Danken möchte ich auch den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Maier, ehemalige und aktuelle, für eine herrliche Zeit und eine wunderbare Atmosphäre. Besonders danke ich Björn Korff für seine Ratschläge und dem Bau unseres Mini-Computerclusters.

Außerdem möchte ich der Arbeitsgruppe Vianden für ihre Gastfreundschaft danken. Insb. Herrn Dr. Thomas Gerschke für seine moralische Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit sowie Herrn Patrick Kessler für dankbare Gespräche beim gemeinsamen Zusammenschreiben und beiden für einen vorzüglichen Espresso.

Mein besonderer Dank gilt meinem Ehemann Herrn Dr. Michael Wolfertz für seine unermüdliche Unterstützung bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Du hast unsere Tochter betreut und deine Freizeit geopfert, damit ich meine Arbeit fertig stellen kann. Ich bin dankbar dich getroffen zu haben. Ich liebe dich!

Diese Arbeit ist meiner Tochter Elli Sophia gewidmet. Sie hat das Licht der Welt erblickt als ich die Dissertation beenden wollte und hat mein Leben komplizierter, anstrengender aber auch bunter und reicher gemacht.

Du bist mein größtes Glück und ich danke dir, dass es dich gibt, ich liebe dich!

Literaturverzeichnis

- [Art08] **Artacho, E., Anglada, E., Diéguez, O., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Martin, R.M., Ordejón, P., Pruneda, J. M., Sánchez-Portal, D., and Soler, J.** (2008). *The Siesta Method; Developments and Applicability*. Phys: Condens Matter 20, 064208.
- [Bac82] **Bachelet, G. B., Hamann, D. R., and Schlüter, M.** (1982). *Pseudopotentials That Work: From H to Pu*. Phys Rev B26, 4199-4228.
- [Cep80] **Ceperley, D. M., and Alder, B. J.** (1980). *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. Phys Rev Lett 45, 566-569.
- [Coh70] **Cohen, M. L., and Heine, V.** (1970). *The Fitting of Pseudopotentials to Experimental Data and Their Subsequent Application*. Solid State Physics 24, 37-248.
- [Cui84] **Cuisat, F., Duval, P., and Graf, R.** (1984). Scripta Met 18, 1051.
- [Fey39] **Feynman, R. P.** (1939). *Forces in Molecules*. Phys Rev 56, 340-343.
- [Fon79] **Fontaine, A., Lagarde, P., Naudon, A., Raoux, D., and Spanjaard, D.** (1979). *Exafs Studies on Al-Cu Alloys*. Phil Mag B 40, 17-30.
- [Mes09] **Forum, M. P. I.** (2009). *Mpi: A Message-Passing Interface Standard - Version 2.2*. In.
- [Fuj92] **Fujita, H., and Lu, C.** (1992). *An Electron Microscope Study of G. P. Zones and Theta'-Phase*. Materials Transactions JIM 33, 892-896.
- [Gla92] **Gläser, U. H., Dlubek, G., and Krause, R.** (1992). *Positron Trapping by the Platelet Precipitations of Alcu*. Mater~Sci~Forum 105-110, 1025-1028.
- [gui38] **Guinier, A.** (1938). *La Diffraction De Rayon X Aux Tres Petis Anlges: Application a L'etude De Phenomenes Ultramicroscopiques*. Ann Phys 12, 161-.
- [Haa10] **Haaks, M.** (2010) *Materialforschung Mit Positronen: Von Der Doppler-Spektroskopie Zur Vorhersage Des Ermüdungsbruchs*, Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn.
- [Haa84] **Haasen, P.** (1984). *Physikalische Metallkunde*: Springer Verlag.
- [Ham79] **Hamann, D. R., Schlüter, M., and Chiang, C.** (1979). *Norm-Conserving Pseudopotentials*. Physical Review Letters 43, 1494-1497.
- [Hel37] **Hellmann, H.** (1937). *Einführung in Die Qantenchemie*: Deuticke).
- [Hoh64] **Hohenberg, P., and Kohn, W.** (1964). *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys Rev 136, B864-B871.
- [Jan70] **Janot, C., Malléjac, D., and George, B.** (1970). *Vacancy-Formation Energy and Entropy in Magnesium Single Crystals*. Physical Review B 2, 3088-3098.
- [Jun01] **Junquera, J., Paz, O., and Sánchez-Portal, D.** (2001). *Numerical Atomic Orbitals for Linear-Scaling Calculations*. Phys Rev B 64.
- [Ker80] **Kerker, G. P.** (1980). *Non-Singular Atomic Pseudopotentials for Solid State Applications*. J Phys C: Solid State Phys 13, L189.
- [Kle82] **Kleinman, L., and Bylander, D. M.** (1982). *Efficacious Form for Model Pseudopotentials*. Phys Rev Lett 48, 1425-1428.
- [Klo10] **Klobes, B.** (2010) *Strukturelle Umordnungen in Aluminiumlegierungen: Ein Komplementärer Ansatz Aus Der Perspektive Von Leerstellen Und*

Fremdatomen, Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn.

- [Koh07] **Kohlbach, I.** (2007) Die Rolle Von Leerstellen Bei Der Ausscheidungsbildung in Al-Cu-Legierungen, HISKP, University Bonn.
- [Koh65] **Kohn, W., and Sham, L. J.** (1965). *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys Rev 140, A1133-A1138.
- [Kon01] **Konno, T. J., Kawasaki, M., and Hiraga, K.** (2001). *Guinier-Preston Zones Observed by High-Angle Annular Detector Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy*. Philosophical Magazine Part B 81, 1713-1724.
- [Kor10] **Korff, B.** (2010) Simulationsrechnungen Zur Positronenannihilation in Aluminiumlegierungen Zur Untersuchung Der Ausscheidungsbildung, Universität Bonn.
- [Kov08] **Kovarik, L., Court, S. A., Fraser, H. L., and Mills, M. J.** (2008). *Gpb Zones and Composite Gpb/Gpbii Zones in Al-Cu-Mg Alloys*. Acta Mater 56, 4804-4815.
- [Kre94] **Kresse, G., and Hafner, J.** (1994). *Norm-Conserving and Ultrasoft Pseudopotentials for First-Row and Transition Elements*. J Phys: Condens Matter 6, 8245-8258.
- [Lan91] **Landolt, and Börnstein** (1991). Zahlenwerte Und Funktionen Aus Naturwissenschaft Und Technik -- Neue Serie -- Gruppe Iii: Kristall- Und Festkörperphysik Band 25: Atomare Fehlstellen in Metallen. In, H. Ullmaier, ed. (Springer-Verlag).
- [Len80] **Lengeler, B., and Eisenberger, P.** (1980). *Extended X-Ray Absorption Fine Structure Analysis of Interatomic Distances, Coordination Numbers, and Mean Relative Displacements in Disordered Alloys*. Phys Rev B 21, 4507-4520.
- [Mon76] **Monkhorst, H. J., and Pack, J. D.** (1976). *Special Points for Brillouin-Zone Integrations*. Phys Rev B 13, 5188-5192.
- [Nag01] **Nagai, Y., Murayama, M., Tang, Z., Nonaka, T., Hono, K., and Hasegawa, M.** (2001). *Role of Vacancy-Solute Complex in the Initial Rapid Age Hardening in an Al-Cu-Mg Alloy*. Acta Mater 49, 913-920.
- [Ord96] **Ordejón, P., Artacho, E., and Soler, J.** (1996). *Self-Consistent Order-N Density-Functional Calculations for Very Large Systems*. Phys Rev B 53, R10441-R10444.
- [Ord95] **Ordejón, P., Drabold, D., Martin, R., and Grumbach, M.** (1995). *Linear System-Size Scaling Methods for Electronic-Structure Calculations*. Phys Rev B 51, 1456-1476.
- [Per81] **Perdew, J., and Zunger, A.** (1981). *Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems*. Phys Rev B 23, 5048-5079.
- [Per92] **Perdew, J. P.** (1992). *Generalized Gradient Approximation for the Fermion Kinetic Energy as a Functional of the Density*. Phys Lett A 165, 79-82.
- [Per43] **Perlitz, H., and Westgren, A.** (1943). *The Crystal Structure of Al₂CuMg*. Arkiv Kemi Mineral Geol 16B.
- [Phi58] **Phillips, J. C.** (1958). *Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential*. Physical Review 112, 685-695.
- [Pol01] **Polmear, I.** (2001). *Atomic Processes Involved in Precipitate Nucleation in Aged Aluminium Alloys*. Materials Science Forum 363-365, 1-8.

- [pre38] **Preston, G. D.** (1938). *The Diffraction of X-Rays by an Age-Hardening Alloy of Aluminum and Copper: The Structure of an Intermediate Phase*. *Phil Mag* 26, 855.
- [Rao81] **Raoux, D., Fontaine, A., Lagarde, P., and Sadoc, A.** (1981). *Elastic Core Effect in Al-Mg Alloys by Extended X-Rayabsorption Fine Structure in the Soft X-Ray Range*. *Phys Rev B* 24, 5547-5558.
- [Rei99] **Reich, L., Ringer, S. P., and Hono, K.** (1999). *Origin of the Initial Rapid Age Hardening in an Al-1.7 At.% Mg-1.1 At.% Cu Alloy*. *Philos Mag Lett* 79, 639-648.
- [Roe05] **Roebel, M.** (2005) *Ab-Initio Untersuchungen an Aluminium, Seinen Defekten Und Aluminium-Legierungen*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn.
- [San97] **Sánchez-Portal, D., Ordejón, P., Artacho, E., and Soler, J.** (1997). *Density-Functional Method for Very Large Systems with Lcao Basis Sets*. *International Journal of Quantum Chemistry* 65, 453-461.
- [San89] **Sankey, O. F., and Niklewski, D. J.** (1989). *Ab Initio Multicenter Tight-Binding Model for Molecular-Dynamics Simulations and Other Applications in Covalent Systems*. *Physical Review B* 40, 3979-3995.
- [Sil53] **Silcock, J. M.** (1953). *Thetas*. *J Inst Met* 82, 239-248.
- [Sol02] **Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., Garcia, A., Junquera, J., Ordejon, P., and Sanchez-Portal, D.** (2002). *The Siesta Method for Ab Initio Order- N Materials Simulation*. *Journal of Physics: Condensed Matter* 14.
- [Som00] **Somoza, A., Dupasquier, A., Polmear, I., Folegati, P., and Ferragut, R.** (2000). *Positron-Annihilation Study of the Aging Kinetics of Alcu-Based Alloys. I. Al-Cu-Mg*. *Phys Rev B* 61, 14454-14462.
- [Sta09] **Staab, T. E. M.** (2009). *Vacancies in Magnesium Silicide - Stoichiometric Vacancies Preferred?* *phys stat sol (b)* 246, 1587-1589.
- [Sta06] **Starink, M. J., Gao, N., Davin, L., Yan, J., and Cerezo, A.** (2006). *Room Temperature Precipitation in Quenched Al-Cu-Mg-Alloys: A Model for the Reaction Kinetics and Yield Strength Development*. *Philosophical Magazine* 85, 1395-1417.
- [Sta04] **Starink, M. J., Gao, N., and Yan, J. L.** (2004). *The Origins of Room Temperature Hardening of Al-Cu-Mg Alloys*. *Mat Sci Eng A* 387-389, 222-226.
- [Sta09] **Starink, M. J., and Wang, S. C.** (2009). *The Thermodynamics of and Strengthening Due to Co-Clusters: General Theory and Application to the Case of Al-Cu-Mg Alloys*. *Acta Materialia* 57, 2376-2389.
- [Tro91] **Troullier, N., and Martins, J. L.** (1991). *Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations*. *Phys Rev B* 43, 1993-2006.
- [Van90] **Vanderbilt, D.** (1990). *Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism*. *Phys Rev B* 41, 7892-7895.
- [Vos80] **Vosko, S. H., Wilk, L., and Nusair, M.** (1980). *Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis*. *Can J Phys* 58, 1200-1211.
- [Wan05] **Wang, S. C., and Starink, M. J.** (2005). *Precipitations and Intermetallic Phases in Precipitation Hardening Al-Cu-Mg-(Li) Based Alloys*. *Int Mater Rev* 50, 193-215.
- [Wan07] **Wang, S. C., and Starink, M. J.** (2007). *Two Types of S Phase Precipitates in Al-Cu-Mg Alloys*. *Acta Mater* 55, 933-941.

- [Wol01] **Wolverton, C.** (2001). *Crystal Structure and Stability of Complex Precipitate Phases in Al-Cu-Mg-(Si) and Al-Zn-Mg Alloys*. Acta Mater 49, 3129-3142.
- [Wol07] **Wolverton, C.** (2007). *Solute-Vacancy Binding in Aluminum*. Acta Mater 55, 5867-5872.
- [Yin82] **Yin, M. T., and Cohen, M. L.** (1982). *Theory of Ab Initio Pseudopotential Calculations*. Physical Review B 25, 7403-7412.