

# Multiskalige Modellierung der Guinier–Preston-Zonenbildung in binären Al–Cu-Legierungen

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch–Naturwissenschaftlich–Technischen Fakultät  
der Universität Augsburg

von

**Tobias Stegmüller**

Augsburg, Dezember 2020



Erstgutachter: Prof. Dr. Ferdinand Haider

Zweitgutachter: Prof. Dr. Liviu Chioncel

Drittgutachter: Prof. Dr. Jörg Neugebauer

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Mai 2021

Für Andi,  
dass dir die Welt ein Mysterium,  
das Unbekannte aber einen Schritt weiter erschlossen sei.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Über die Entdeckung der Ausscheidungshärtung . . . . .	1
1.2	Ausscheidungsbildung in Aluminium–Kupfer . . . . .	3
1.3	Motivation und Ziel der Arbeit . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Aufbau des Multiskalenmodells</b>	<b>11</b>
2.1	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	13
2.1.1	Das Hohenberg–Kohn Theorem . . . . .	13
2.1.2	Die Kohn–Sham-Gleichungen . . . . .	15
2.1.3	Das Austauschkorrelationsfunktional . . . . .	18
2.2	Cluster Expansion . . . . .	19
2.2.1	Algorithmus zur Konstruktion einer Cluster Expansion . .	21
2.2.2	Die teilreziproke Cluster Expansion . . . . .	24
2.2.2.1	Der Weg zur teilreziproken Cluster Expansion . .	25
2.2.2.2	Der Kohärenzdehnungsformalismus . . . . .	27
2.3	Monte-Carlo-Simulationen . . . . .	30
2.3.1	Bestimmung von Ausscheidungskonfigurationen und <i>Simu-</i> <i>lated Annealing</i> . . . . .	32
2.3.2	Kinetische Monte-Carlo-Simulationen . . . . .	35
2.3.3	Berechnung freier Energien und die <i>Methode der überlap-</i> <i>penden Verteilungen</i> . . . . .	38
2.3.3.1	Definition eines Clusters . . . . .	40
2.3.3.2	Freie Energien kleiner Cluster . . . . .	40
2.3.3.3	Methode der überlappenden Verteilungen . . . .	42
2.3.3.4	Freie Energien großer Cluster . . . . .	47

2.4	Clusterdynamische Modellierung . . . . .	48
2.4.1	Ausdruck für die Wachstumsrate $\beta_n$ . . . . .	50
2.4.1.1	Wachstumsrate nicht isolierter, konkurrierender Cluster . . . . .	52
2.4.1.2	Wachstumsrate bei diffusions- und durchtrittsbe- stimmter Anlagerung . . . . .	52
2.4.1.3	Wachstumsrate monolageriger Cluster . . . . .	53
2.4.2	Ausdruck für die Schrumpfrate $\alpha_{n+1}$ . . . . .	55
2.4.2.1	Freie Energie nicht punktförmiger Cluster . . . . .	56
2.4.2.2	Modellierung der Ausschlussvolumina $V_{k,n}$ . . . . .	58
2.4.3	Numerisches Schema zur Lösung der Mastergleichungen . . . . .	62
2.5	Zusammenfassung des Kapitels . . . . .	64
<b>3</b>	<b>DFT-Rechnungen und Konstruktion der Cluster Expansions</b>	<b>67</b>
3.1	Parameter der DFT-Rechnungen . . . . .	67
3.2	Gitterparameter und elastische Konstanten von Al und Cu . . . . .	69
3.3	Konstruktion der Cluster Expansions . . . . .	73
3.3.1	Kohärenzdehnungsenergien . . . . .	74
3.3.2	Fits der Cluster Expansions für Al–Cu . . . . .	77
3.4	Validierung der Cluster Expansions . . . . .	81
3.4.1	Validierung der Ausscheidungsstrukturen . . . . .	81
3.4.2	Validierung des kohärenten Phasendiagramms . . . . .	88
3.5	Zusammenfassung des Kapitels . . . . .	90
<b>4</b>	<b>Berechnung der Eingangsgrößen für die Clusterdynamik</b>	<b>91</b>
4.1	Berechnung der freien Clusterenergien $F_n$ . . . . .	91
4.2	Berechnung der Ausschlussvolumina $V_{k,n}$ . . . . .	96
4.3	Simulationen zum Wachstum von GP(I)-Zonen . . . . .	98
4.3.1	Rolle der Energiefelder im Umfeld von GP(I)-Zonen . . . . .	104
4.4	Zusammenfassung des Kapitels . . . . .	109
<b>5</b>	<b>Simulationen zur Entmischung in Al–Cu</b>	<b>111</b>
5.1	Simulationen mit 1 at% Cu bei 373 K . . . . .	113
5.2	Einfluss des Cu-Anteils – 0,5 und 2 at% Cu bei 373 K . . . . .	118
5.3	Einfluss der Temperatur – 2 at% Cu bei 423 und 473 K . . . . .	123
5.4	CD mit Lépinoux‘ Clustergas-Formalismus . . . . .	127

---

5.5	Analyse der GPZ-Wachstumskinetik nach JMAK . . . . .	131
5.6	Analyse der GPZ-Umlösungskinetik . . . . .	134
5.7	Problem der Zeitskalierung . . . . .	140
5.8	Zusammenfassung des Kapitels . . . . .	144
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>147</b>
	<b>Anhang A: Bildungsenergien der Trainingsstrukturen</b>	<b>153</b>
	<b>Anhang B: Chemisches Potential und Keimbildungsbarriere</b>	<b>155</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>159</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>171</b>



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Kristallstrukturen der Ausscheidungsphasen in Al–Cu . . . . .	4
1.2	HAADF-STEM-Aufnahme einer GP(I)-Zone . . . . .	5
1.3	Klassische Grenzflächenkonfigurationen zwischen Al und $\theta'$ . . . . .	6
2.1	Schema des Multiskalenmodells . . . . .	11
2.2	Illustration des Cluster Expansion Formalismus . . . . .	20
2.3	Problem des Overfittings . . . . .	22
2.4	Exemplarisches Energie–Konzentrationsphasendiagramm einer CE	24
2.5	Illustration der Verzerrung einer epitaktischen Schichtfolge . . . . .	29
2.6	MC-Detektion von Phasenübergängen . . . . .	34
2.7	Gegenüberstellung des Leerstellenmechanismus und der Kawasaki-Spinaustauschkinetik . . . . .	37
2.8	Illustration des Clustergenerierungsalgorithmus in 2D . . . . .	41
2.9	Anzahl möglicher Clusterkonfigurationen im fcc-Gitter . . . . .	42
2.10	Charakteristischer Verlauf der freien Clusterenergie . . . . .	47
2.11	Illustration des clusterdynamischen Formalismus . . . . .	49
2.12	Darstellung der Cluster–Zylinder-Korrespondenz . . . . .	54
2.13	Gegenseitig blockierte Fläche zweier paralleler GPZ . . . . .	60
2.14	Gegenseitig blockiertes Volumen orthogonaler GPZ . . . . .	61
3.1	Deformationsenergien $\Delta E$ von Al und Cu in Abhängigkeit des Einheitszellenvolumen $V$ . . . . .	71
3.2	Deformationsenergien $\Delta E$ von Al und Cu in Abhängigkeit von der Dehnungsamplitude $\epsilon$ . . . . .	72
3.3	Deformationsenergien $\Delta E$ von Al und Cu bei verschiedenen Gitterparametern $a_{\perp}$ in der (100)-Ebene . . . . .	75
3.4	Kohärenzdehnungsenergien $\Delta E_{CS}^{eq}$ in Al–Cu im Gleichgewicht . . . . .	75
3.5	Geometrien der Triplet- und des Quadruplett-Clusters zur Konstruktion der CE für Al–Cu . . . . .	79

3.6	Energie–Konzentrationsphasendiagramm fcc-basierter Al–Cu–Überstrukturen . . . . .	80
3.7	Verläufe der gleitenden Mittelwerte der potentiellen Energie $\Delta E$ relativ zu den Anfangskonfigurationen . . . . .	82
3.8	Schnappschüsse der isothermen MC-Simulation unter Verwendung von CE <sub>1</sub> , mit $x_{\text{Cu}} = 1 \text{ at}\%$ bei 100 °C . . . . .	83
3.9	Schnappschüsse der isothermen MC-Simulation unter Verwendung von CE <sub>1</sub> , mit $x_{\text{Cu}} = 2 \text{ at}\%$ bei 100 °C . . . . .	84
3.10	Schnappschüsse der isothermen MC-Simulation unter Verwendung von CE <sub>2</sub> , mit $x_{\text{Cu}} = 1 \text{ at}\%$ bei 100 °C . . . . .	85
3.11	Ungedämpfte $J_{\text{CS}}(x_{\text{Cu}}, \hat{k})$ aus CE <sub>2</sub> und gedämpfte effektive, mit Gleichung (142) berechnete $J_{\text{CS}}^{\text{eff}}$ aus CE <sub>3</sub> . . . . .	86
3.12	Schnappschüsse der isothermen MC-Simulation unter Verwendung von CE <sub>3</sub> , mit $x_{\text{Cu}} = 1 \text{ at}\%$ bei 100 °C . . . . .	87
3.13	Ergebnisse des Simulated Annealing . . . . .	89
4.1	Vorhersagen der Bildungsenergien der Trainingsstrukturen unter Verwendung von CE <sub>1</sub> sowie basislinienverschobene Werte . . . . .	92
4.2	Multiplizitäten der Bildungsenergien von drei- bis fünfatomigen Cu-Clustern . . . . .	93
4.3	Größenabhängigkeit der freien Energien von in Al eingebetteten Cu-Clustern . . . . .	94
4.4	Monomerausschlussvolumina $V_{1,n}$ pro Clusteratom bei 473 K . . . . .	96
4.5	Ausschlussvolumina $V_{k,n}$ bei 473 K . . . . .	97
4.6	Cu-Konzentrationsprofile um GP(I)-Zonen . . . . .	100
4.7	Cu-Diffusionsfelder $\vec{j}(\vec{r})$ um GP(I)-Zonen bei 373 K . . . . .	101
4.8	Kategorisierung der Atompositionen in der ersten Nachbarschale . . . . .	102
4.9	Wachstumspfade für die Berechnung der Energiebarrieren . . . . .	105
4.10	Energieprofile der Wachstumspfade . . . . .	106
4.11	Energiefelder $\Delta E(\vec{r})$ um verschieden große GP(I)-Zonen . . . . .	108
5.1	Ergebnisse von CD- und MC-Simulation mit 1 at% Cu bei 373 K . . . . .	114
5.2	Schnappschüsse der kinetischen MC-Simulation mit 1 at% Cu bei 373 K . . . . .	115
5.3	Zeitliche Verläufe der Ausscheidungsdichte der CD-Simulation mit unterschiedlichen Zeitschritten $\Delta t_{\text{CD}}$ sowie der MC-Simulation mit 1 at% Cu bei 373 K . . . . .	117

5.4	Ergebnisse der CD- und der MC-Simulation mit 0,5 und 2 at% Cu bei 373 K . . . . .	119
5.5	Schnappschüsse der kinetischen MC-Simulationen mit 0,5 und 2 at% Cu bei 373 K . . . . .	120
5.6	Zeitliche Verläufe der Ausscheidungsdichte der CD-Simulation mit unterschiedlichen Zeitschritten $\Delta t_{\text{CD}}$ sowie der MC-Simulation mit 0,5 at% Cu bei 373 K . . . . .	122
5.7	Ergebnisse der CD- und der MC-Simulation mit 2 at% Cu bei 423 und 473 K . . . . .	124
5.8	Schnappschüsse der kinetischen MC-Simulationen mit 2 at% Cu bei 423 und 473 K . . . . .	125
5.9	Ergebnisse von CD- und MC-Simulationen mit 2 at% Cu bei 473 K	128
5.10	Treibende Kräfte $\Delta F_{n+1} - \Delta F_n$ ohne und mit Einfluss der $V_{k,n}$ . .	130
5.11	$x'_A$ -Verläufe aller CD- und MC-Simulationen und Fits der JMAK-Gleichung . . . . .	133
5.12	Verläufe der mittleren Ausscheidungsgröße $\langle n \rangle$ und der Ausscheidungsdichte $N_A/N$ der MC- und CD-Simulationen während der Ostwaldreifung . . . . .	136
5.13	Clustergrößenverteilungen der CD-Simulationen zu mehreren Zeitpunkten während der Ostwaldreifung . . . . .	139
5.14	Vergleich des Verlaufs des mittleren Ausscheidungsdurchmessers der CD- und MC-Simulationen mit 1,7 at% Cu bei 423 K mit experimentellen Daten . . . . .	143
B.1	Entwicklung der freien Clusterbildungsenergien $\Delta F_n$ während der CD-Simulation mit 1 at% Cu-Anteil bei 373 K aus Kapitel 5.1 . .	156



# Tabellenverzeichnis

3.1	Technische Parameter der DFT-Simulationen . . . . .	68
3.2	Gitterkonstanten von Al und Cu . . . . .	70
3.3	Elastische Konstanten von Al . . . . .	72
3.4	Elastische Konstanten von Cu . . . . .	73
3.5	ECI der CE für Al–Cu CE . . . . .	78
3.6	Mittlere und maximale Fitfehler $\langle\Delta\rangle$ und $\Delta_{\max}$ und Kreuzvalidie- rungsfaktoren $CV$ der CE für Al–Cu . . . . .	80
3.7	Parameter zur Durchführung des Simulated Annealing . . . . .	88
4.1	Freie Energien $F_n$ von in Al eingebetteten Cu-Clustern . . . . .	95
4.2	Fitparameter der Kapillaritätsnäherung für $F_n$ . . . . .	95
4.3	Fitparameter des Ausdrucks aus Gleichung (101) für $V_{1,n}$ . . . . .	97
4.4	Parameter zur Aufklärung des Diffusionsprofils im Umfeld einer GP(I)-Zone . . . . .	99
4.5	Relative Häufigkeiten der GPZ-Wachstumsereignisse . . . . .	102
4.6	Energiebarrieren $\Delta E_B$ der sechs Wachstumspfade und deren Über- windungswahrscheinlichkeiten $P(T)$ . . . . .	107
5.1	Parametermatrix der durchgeführten CD- und MC-Simulationen . . . . .	112
5.2	Zeitintervalle für die Berechnung der Fits nach den Gleichungen (165) und (166) . . . . .	137
5.3	Lineare Wachstumsraten $\langle\dot{n}\rangle$ der CD- und MC-Simulationen . . . . .	137
5.4	Zeitkonstanten $\tau$ der CD- und MC-Simulationen . . . . .	138
5.5	Mittlere Verweildauern $t_0$ gelöster Cu-Atome in Al . . . . .	141
A.1	Mit ABINIT berechnete und von $CE_1$ gefittete Bildungsenergien $\Delta E$ der verwendeten Überstrukturen . . . . .	153



# 1 Einleitung

## 1.1 Über die Entdeckung der Ausscheidungshärtung

Die Verbesserung der mechanischen Stabilität von Aluminium (Al) durch Zugabe schwer löslicher Legierungselemente und der daraus resultierenden Bildung fein verteilter, das Material verfestigender Ausscheidungsphasen ist heute gängige Praxis vieler Produktions- und Entwicklungsverfahren. Die Klärung der hierfür relevanten Zusammenhänge von Legierungschemie, thermischer Behandlung und letztendlich erreichbarem Härtepotential gab der Wissenschaft während der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts allerdings lange Rätsel auf. So heißt es in einem 1935 erschienenen Artikel von Günter Wassermann über die ab 1919 zur Thematik begonnene, wissenschaftliche Auseinandersetzung: „Die Aushärtung des Duralumins\* war anfangs eine völlig neuartige und unverständliche Erscheinung.“ [2], und weiter: „Eine einheitliche Benennung für den beim Duralumin zu beobachtenden Vorgang hat sich bis heute noch nicht durchsetzen können.“ [2].

Dabei verfolgte die erste, 1919 von Merica und Waltenberg formulierte Theorie zur alterungsbedingten Festigkeitssteigerung aus jetziger Sicht bereits den richtigen Ansatz. Auf Basis ihrer Untersuchungen bezüglich der Löslichkeiten verschiedener Metalle in Al [3] und ihrer Studien zur Auswirkung unterschiedlicher Wärmebehandlungen auf die Zugfestigkeit von Duralumin [4] entwickelten sie folgende These [2,4]: Durch die bei hohen Temperaturen von etwa 500 °C stattfindende Glühung wird die Löslichkeitsgrenze der im Material vorhandenen Minoritätselemente Kupfer (Cu) und Magnesium (Mg) überschritten. Aufgrund der guten Mobilität

---

\*Duralumin bezeichnet die erste aushärtbare technische Al-Legierung, die ab 1909 von den Dürener Metallwerken hergestellt und vertrieben wurde [1]. Neben Al und den üblicherweise vorhandenen Spurenelementen enthält die Originallegierung Kupfer, Magnesium und Mangan [1].

der Atome entsteht so ein Mischkristall, der beim folgenden Abschreckvorgang eingefroren wird. Der Mischkristall wird durch Unterschreiten der Löslichkeitslinie instabil, es entsteht eine treibende Kraft zur Entmischung. Da die Beweglichkeit der Legierungsatome bei der anschließenden natürlichen oder künstlichen Alterung allerdings stark eingeschränkt ist, scheidet sich die von den Autoren angenommene  $\text{CuAl}_2$ -Ausscheidungsphase – die Rolle des Mg war zu diesem Zeitpunkt noch nicht geklärt und wurde im Wesentlichen vernachlässigt [2] – stark verzögert und langsam aus.

Mit dieser Interpretation lagen Merica et al. – mit Ausnahme ihrer Annahme über die sich bildende Ausscheidungsphase (siehe Kapitel 1.2) – völlig richtig. Akzeptiert wurde ihre Theorie allerdings erst im Laufe der folgenden Jahre, da die nanometergroßen Ausscheidungen zum Beginn der gemessenen Härteanstiege damals nicht nachweisbar waren: Lichtmikroskopische Aufnahmen und resistometrische Untersuchungen ließen schlicht keine Materialveränderungen erkennen und auch das Auflösungsvermögen röntgenographischer Analysen, mit welchen Ausscheidungen im späteren Verlauf der Alterung nachgewiesen wurden, reichte nicht aus, um ihre Existenz als Ursache für den Beginn der Härteanstiege zu belegen [2]. So gelang die Entdeckung der früh und vor allem während der natürlichen Alterung bei Raumtemperatur entstehenden Guinier–Preston-Zonen, benannt nach ihren Entdeckern André Guinier und George D. Preston, erst im Jahr 1938 [5, 6]. Obendrein war die Verknüpfung von fortschreitender Entmischung mit zunächst zunehmender und später abnehmender Festigkeit, mangels einer mikroskopischen Theorie zur Plastizität, nur bedingt möglich. Letztere wurde erst im Jahr 1934 in den Arbeiten von Orowan [7], Polanyi [8] und Taylor [9] mit dem Konzept der Versetzung als mikroskopische Ursache der plastischen Verformung formuliert. Die Theorie zur Beschreibung der Wechselwirkung von Versetzungen mit Ausscheidungen lieferte Orowan letztendlich im Jahr 1948 [10, 11] und erst 1959 gelang mit der aufkommenden Transmissionselektronenmikroskopie der experimentelle Nachweis der bis dahin formulierten Konzepte zur Ausscheidungshärtung [11].

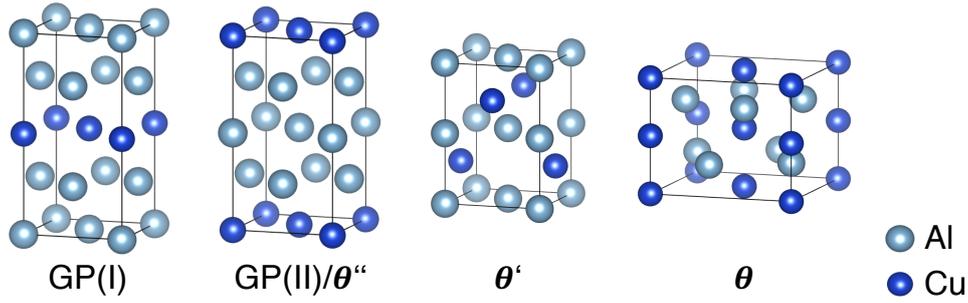
Den Anstoß zu all dem gab, wie so oft in der Geschichte der Wissenschaft, eine bereits im Jahr 1906 zufällig gemachte Entdeckung des jungen Ingenieurs und Metallurgen Alfred Wilm. Dieser suchte, im Zuge seiner Tätigkeit an der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen in Neubabelsberg und vom späteren Ausmaß seiner Arbeit nichts ahnend, nach Wegen zur Härtung von Al und darauf basierender Legierungen [1]. Man ging damals wohl zunächst davon

aus, Al-Legierungen ließen sich möglicherweise, ähnlich der Stahlhärtung, durch Glühung und anschließendes Abschrecken härten [11]. So führte Wilm ab 1902 systematische Versuchsreihen durch, die anfänglich aber ohne Erfolg blieben [1]. Als Wilm an einem Samstag des Jahres 1906 allerdings eine von seinem Assistenten Fritz Jablonski abgeschreckte Al–Cu–Mg–Mn-Probe [1] nicht gleich im Anschluss untersuchte, um stattdessen, so die Erzählung [11], das restliche Wochenende beim Segeln zu verbringen, und die mechanischen Tests erst am folgenden Montag nachholte, stellte er zu seiner Überraschung unerwartet hohe Härten und Zugfestigkeiten fest. Wilm hatte, ohne es zu wissen, die Raumtemperaturalterung entdeckt.

In den folgenden Jahren verbesserte Wilm die mechanischen Eigenschaften seiner Legierung systematisch auf Basis empirischer Studien und sicherte sich schließlich die Rechte am so erarbeiteten Wissen in Form eines 1909 verfassten Patents. Nach dem Weggang seines Vorgesetzten Richard Striebeck verließ er noch im selben Jahr das Institut in Neubabelsberg [1]. Nach Absprache mit Wilm gingen die Produktionsrechte an seiner Legierung an die Dürener Metallwerke, die es unter dem Namen Duralumin vertrieben. In den folgenden Jahren zog sich Wilm aus der Wissenschaft zurück und begann nach Ende des ersten Weltkriegs mit dem Betrieb einer Hühnerzucht [1]. Die Ergründung der physikalischen Ursachen der von ihm entdeckten Alterungshärtung überließ er anderen.

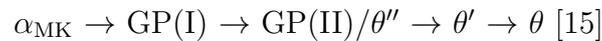
## 1.2 Ausscheidungsbildung in Aluminium–Kupfer

Die Bedeutung moderner Aluminium-Knetlegierungen lässt sich an der Häufigkeit erkennen, mit der man ihnen alltäglich, beispielsweise in Form von Getränkedosen oder Kochgeschirr, Laptops und Fahrradrahmen, bis hin zu ihrem Einsatz im Automobil- und Flugzeugbau, begegnet. Neben dem geringen spezifischen Gewicht von  $2,7 \text{ g/cm}^3$  und der im Allgemeinen guten Korrosionsbeständigkeit von reinem Al sind seine hohe Duktilität sowie die vergleichsweise geringe Schmelztemperatur, die eine einfache Verarbeitung ermöglichen, einige der Gründe für den vielfältigen Gebrauch. Während die gute Umformbarkeit von reinem Al bei vielen Verarbeitungsprozessen von Vorteil ist, werden vor allem bei der Konstruktion von Strukturbauteilen höhere Festigkeiten benötigt. Für solche Zwecke kommen aushärtbare Legierungen zum Einsatz, bei denen durch künstliche Alterung sekundäre Phasen ausgeschieden werden, welche durch die Behinderung der Versetzungsbewegung zur Festigkeitssteigerung beitragen.



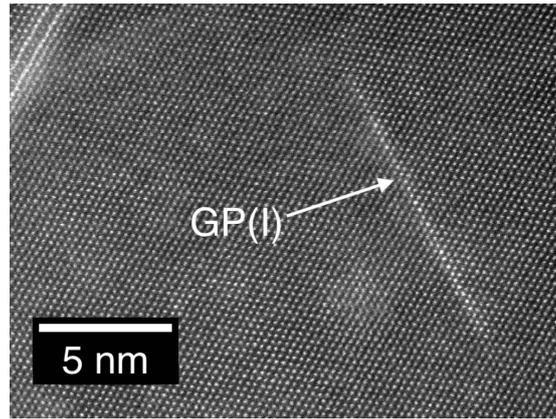
**Abb. 1.1:** Kristallstrukturen der Ausscheidungsphasen in Al–Cu. Die GP(I)- und GP(II)-Zonen entsprechen Mono- bzw. Doppellagen aus Cu-Atomen auf  $\{100\}$ -Ebenen. Ihre Strukturen stellen daher keine dreidimensional periodisch fortsetzbaren Einheitszellen dar. Für  $\theta''$ ,  $\theta'$  und  $\theta$  ist dies schon der Fall.

Eine Klasse mittel- bis hochfester, aushärtbarer Legierungen, die unter anderem im Flugzeugbau zum Einsatz kommt, entstammen der 2xxx-Serie mit Cu als Hauptlegierungselement [12]. Zur Erklärung ihres Verhaltens während der Kalt- oder Warmaushärtung wird häufig die Entmischung in übersättigten, binären Al–Cu-Legierungen als Modellsystem herangezogen. Cu besitzt in Al eine maximale Löslichkeit von 2,5 at% bei einer Temperatur von 548 °C [13]. In Legierungen mit niedrigeren Anteilen lässt sich durch Lösungsglühen ein Al–Cu-Mischkristall (MK) erzeugen, wobei sich die Cu-Atome statistisch im Al-Wirtsgitter verteilen. Durch anschließendes Abschrecken erhält man eine an Cu übersättigte Festkörperlösung, die sich dann durch natürliche oder künstliche Alterung entmischt. Die Übersättigung wird hierbei nicht über die direkte Bildung der Gleichgewichtsphase ( $\theta$ ) abgebaut. Aufgrund ihrer hohen Grenzflächenenergie von  $> 1 \text{ J/m}^2$  und der damit verbundenen hohen Keimbildungsbarriere [14] entstehen zunächst mehrere metastabile Phasen in Reihenfolge der wohlbekannteren Ausscheidungssequenz:



Die thermodynamische Stabilität der Phasen nimmt im Verlauf der Ausscheidungssequenz zu, wohingegen die Kohärenz an der Grenzfläche zwischen Ausscheidung und Matrix abnimmt.

Die ersten Ausscheidungen, die sich während der Entmischung bilden, sind die sogenannten, nach ihren Entdeckern benannten Guinier–Preston-Zonen (GPZ) [5, 6]. In der ersten Stufe scheiden sich GP(I)-Zonen aus, die aus in etwa kreisförmigen, monoatomaren Cu-Lagen auf den  $\{100\}$ -Ebenen des kubisch-flächen-



**Abb. 1.2:** HAADF-STEM-Aufnahme einer GP(I)-Zone in einer Al–Cu–Li-Legierung. Aufnahme: Ferdinand Haider.

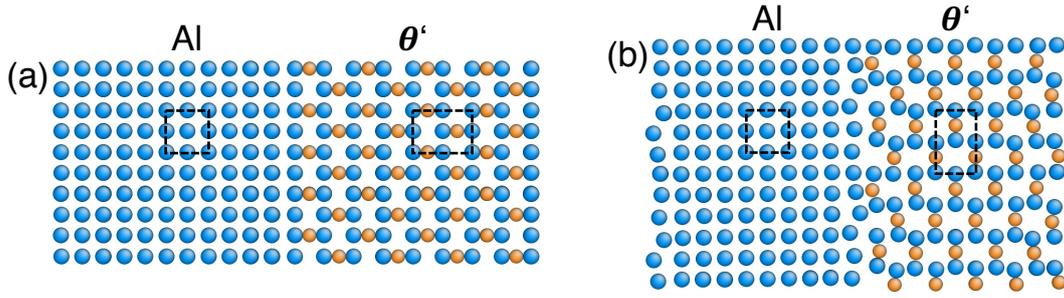
zentrierten (fcc\*) Gitters des Al bestehen. Eine HAADF-STEM-Aufnahme einer GP(I)-Zone ist in Abb. 1.2 zu sehen. Ihre extrem anisotrope Geometrie entsteht aufgrund der Fehlpassung der Gitterkonstanten von Al und Cu ( $a_{\text{Al}}^{\text{fcc}} = 4,04 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{Cu}}^{\text{fcc}} = 3,61 \text{ \AA}$  [13]). Die mit der Ansammlung von Cu-Atomen verbundene lokale Kompression der Gitterstruktur begünstigt die zweidimensionale plattenförmige Ausdehnung der GP(I)-Zonen.

Nach Erreichen einer kritischen Größe kommt es durch Nukleation einer zweiten Cu-Lage im Abstand von drei Al-Lagen zum Übergang zu GP(II). Dieser Übergang resultiert aus der mit dem Plattenwachstum verbundenen, zunehmenden Gitterverzerrung in der Umgebung von GP(I)-Zonen – die Bildung einer neuen Lage ist energetisch günstiger [16]. Der Abstand stellt sich aufgrund zweier konkurrierender Beiträge ein: Der chemische Energieanteil favorisiert kleine Cu-Lagenabstände, der elastische Beitrag begünstigt möglichst große [17]. Durch weiteres Schichtwachstum entstehen Multilagen mit  $\text{Al}_3\text{Cu}$ -Stöchiometrie, die in der Literatur häufig als  $\theta''$ -Phase bezeichnet werden.

Die GPZ sowie die  $\theta''$ -Phase sind vollständig kohärent zur umgebenden Al-Matrix. GP(I) scheidet sich durch homogene Keimbildung bereits bei Raumtemperatur aus dem übersättigten Mischkristall aus. Die nötige Beweglichkeit der Cu-Atome wird durch Überschussleerstellen ermöglicht, die während des Lösungsglühens erzeugt werden und durch das darauffolgende Abschrecken im Material verbleiben [18]. Der Vorgang wird als natürliche Alterung bezeichnet. GP(II)

---

\*Aus dem Englischen für *face centered cubic*.



**Abb. 1.3:** Klassische Grenzflächenkonfigurationen zwischen Al und  $\theta'$ : (a) kohärent, (b) teilkohärent. Atompositionen sind Ergebnis von Molekularstatik-Simulationen unter Verwendung des MEAM-Potentials aus [19]. Die gestrichelten Linien markieren die Einheitszellen von Al und  $\theta'$ .

findet sich ab einer Auslagerungstemperatur von etwa  $80^\circ\text{C}$  [18]. Die aus der Bildung von GPZ resultierende Härtezunahme beruht auf der Behinderung der Versetzungsbewegung durch die Ausscheidungen selbst sowie durch das elastische Verzerrungsfeld in ihrer Umgebung [16].

Für die Entstehung der weiteren Phasen  $\theta'$  und  $\theta$  werden höhere Temperaturen benötigt. Sie bilden sich ab etwa  $150^\circ\text{C}$  [18]. In technischen Legierungen stellt  $\theta'$  die hauptsächliche Ursache für die Härtezunahme dar. Sie entsteht entweder durch heterogene Keimbildung an Versetzungen [14] oder durch eine strukturelle Phasenumwandlung der  $\theta''$ -Phase [15].  $\theta'$  besitzt tetragonale Kristallstruktur mit  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Stöchiometrie und Gitterparameter von  $a = 4,04 \text{ \AA}$  und  $c = 5,80 \text{ \AA}$  [14]. Es besteht folgende Orientierungsbeziehung zur Al-Matrix:  $(001)_{\theta'} \parallel \{001\}_{\text{Al}}$  und  $[010]_{\theta'} \parallel [010]_{\text{Al}}$  [20]. Aufgrund der Gitterparameter existieren zwischen Al-Matrix und  $\theta'$ -Ausscheidung zunächst zwei Grenzflächenkonfigurationen, die in Abb. 1.3 dargestellt sind. Die Grenzfläche entlang der  $a$ -Achsen ist kohärent zur Matrix, die Fläche entlang der  $c$ -Achse besitzt aufgrund der Fehlpassung lediglich Teilkohärenz. Ein Verhältnis von zwei  $\theta'$ - zu drei Al-Einheitszellen entlang der  $c$ -Achse entspricht dabei der energetisch bevorzugten Konfiguration [19, 20].  $\theta'$ -Ausscheidungen haben wegen der sehr unterschiedlichen Energien der kohärenten und teilkohärenten Grenzfläche und darüber hinaus auftretenden Spannungsfeldern [21] plattenförmige Gestalt. Das Verhältnis des Durchmessers zur Höhe der Platten wird in der Literatur mit 40:1 oder höher angegeben [20].

Basierend auf neueren Ergebnissen transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen von Bourgeois et al. [22,23] existieren im kohärenten wie im teilkohä-

renten Fall weitere Grenzflächenkonfigurationen. An der kohärenten Grenzfläche finden die Autoren bei Ausscheidungen mit Dicken von mindestens zehn Einheitszellen entlang der  $c$ -Achse die klassische, bisher dargestellte Grenzflächenkonfiguration. Bei kleineren Ausscheidungen existiert allerdings eine erhöhte Cu-Konzentration in der  $\theta'$ -Grenzschicht, die durch die Besetzung von Gitterlücken erreicht wird [22]. Sind alle Lücken besetzt, entspricht dies einer vollständig mit Cu belegten  $\{100\}$ -Ebene des fcc-Gitters und damit der Struktur einer GP(I)-Zone.

Im Bereich der teilkohärenten Grenzfläche lösen Bourgeois et al. ebenfalls zwei Konfigurationen auf, die temperaturabhängig auftreten [23]. Bei einer Versuchstemperatur von 350 °C findet sich lediglich die klassische, scharfe Grenzfläche. Die Alterung bei 200 °C führt zur Bildung einer komplexen Grenzschichtgeometrie, die unter anderem einen Bereich mit  $\theta''$ -Konfiguration besitzt.

Ergebnisse aus Dichtefunktionaltheorierechnungen (DFT) von Kim et al. [24] und Bourgeois et al. selbst [22] zeigen, dass die klassischen Grenzflächenkonfigurationen energetisch wesentlich stabiler sind als die eben beschriebenen. Ihr Auftreten wird daher auf die Kinetik bei der Umwandlung von GPZ/ $\theta''$  zu  $\theta'$  zurückgeführt. Die Verwandtschaft der Grenzflächenkonfigurationen zu Ersteren dient als Ausgangspunkt für diese Vermutung.

Die thermodynamisch stabile  $\theta$ -Phase besitzt die tetragonale C16-Struktur mit  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Stöchiometrie und Gitterparametern von  $a = 6,07 \text{ \AA}$  und  $c = 4,87 \text{ \AA}$  [14]. Aufgrund der Inkohärenz zum Al-Gitter besteht keinerlei Orientierungsbeziehung. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Ausscheidungsphasen findet sich  $\theta$  in Folge von künstlichen Alterungsprozessen bevorzugt an Korngrenzen. Grund dafür ist ebenfalls die inkohärente Grenzfläche zum umgebenden Al [18]. Deren Bildung erfordert den Einbau von Defekten wie Versetzungen und Leerstellen, die in erhöhter Konzentration an Korngrenzen existieren.

Die Bildung von  $\theta$  trägt kaum zur Ausscheidungshärtung von Al–Cu-Legierungen bei. Dies liegt im Wesentlichen an der heterogenen Keimbildung an Korngrenzen: Zum einen besteht dadurch kein Einfluss der  $\theta$ -Ausscheidungen auf die Beweglichkeit von Versetzungen im Innern der Körner, die den überwiegenden Anteil des Gesamtvolumens ausmachen. Zum anderen führt die hohe Dichte von  $\theta$  an Korngrenzen zu einer lokalen Cu-Verarmung, wodurch die Bildung der übrigen Phasen um die Korngrenzen verhindert wird. Es entstehen ausscheidungsfreie Zonen, die sich nachteilig auf Härte und Festigkeit auswirken [18].

### 1.3 Motivation und Ziel der Arbeit

Obwohl das Entmischungsverhalten von Al–Cu-Legierungen, wie auch vieler anderer Al-Legierungen, qualitativ und in vielerlei Hinsicht auch quantitativ verstanden ist, basieren die industriell angewandten Herstellungsverfahren technischer Legierungen heutzutage im Wesentlichen auf empirisch ermittelten Erkenntnissen. So geschieht die Festlegung genauer Temperaturen und Zeiten für die künstliche Alterung und der damit verbundenen Warmaushärtung Al-basierter Bauteile, trotz aller metallphysikalischen Kenntnisse, nach wie vor über die Durchführung langer Versuchsreihen. Theoretische Modelle oder numerische Simulationen zur Vorhersage der Ausscheidungskinetik einzelner Legierungen finden bei der Erstellung thermomechanischer Bearbeitungsprogramme bisher nur wenig Anwendung.

Grund für den in der Praxis eher zurückhaltenden Einsatz von Computersimulationen beim Legierungsdesign war lange der hohe Rechenaufwand, häufig verbunden mit einer zu geringen quantitativen Vorhersagefähigkeit. Mit der vor allem über die letzten drei Jahrzehnte zugenommenen Computerrechenleistung und der Weiterentwicklung und Verbesserung der zugrundeliegenden Methoden, konnten die Schwächen so weit beseitigt werden, dass ein praxisnaher Einsatz für das konkrete Verständnis und die Vorhersage von Legierungseigenschaften möglich wurde. Um ein paar Beispiele zu nennen: DFT-Rechnungen liefern sehr exakte Ergebnisse über elektronische Eigenschaften, Molekulardynamiksimulationen (MD) erlauben die Untersuchung gitterdynamischer Effekte und Monte-Carlo-Methoden (MC) sowie Phasenfeldmodelle (PFM) ermöglichen Simulationen zur Entwicklung der Mikrostruktur. Außer diesen zu den populärsten der computergestützten Materialwissenschaft zählenden Methoden existiert eine Vielzahl weiterer Ansätze, wie die im Zuge dieser Arbeit angewandte Clusterdynamik (CD), mit welcher sich beispielsweise die Entwicklung von Defektdichten über die Simulation ihrer sich zeitlich ändernden Häufigkeitsverteilungen darstellen lässt.

Eine der Herausforderungen bei der Entwicklung vorhersagefähiger Modelle stellt die Verknüpfung der Längen- und Zeitskalen zu beschreibender Phänomene und deren Ursachen dar. Um beim Problem der Warmaushärtung von Al-Legierungen zu bleiben: Ihre Festigkeit ist direkt mit der Anzahl und Größe der durch Temperung gebildeten Ausscheidungen verknüpft. Einerseits erstreckt sich deren Bildung meist, je nach Legierung und Wahl der Auslagerungstemperatur, über Minuten und Stunden bis zu mehreren Tagen und führt zu durchschnittlichen

Ausscheidungsgrößen im Bereich von 10–100 nm. Andererseits stellt den Prozess, der ihrer Entstehung zugrundeliegende liegt, die Diffusion von Fremdatomen dar, deren elementarer Schritt dem Gitterplatzwechsel einzelner Atome entspricht. Die Sprungweiten hierfür liegen im Bereich einiger Ångström, mit Sprungraten für typische Alterungstemperaturen von etwa 1/min bis 1/ms (Werte basierend auf den Angaben in [25]). Aufgrund der um Größenordnungen verschiedenen räumlichen und zeitlichen Ausdehnung des Gesamtprozesses der Ausscheidungsbildung und der zugrundeliegenden Diffusion einzelner Atome, stellt sich nun die Frage nach einer geeigneten Simulationsmethode.

Eine Möglichkeit zur Darstellung von Diffusionsprozessen sind kinetische MC-Simulationen. Dabei werden Atome durch stochastische Platzwechsel auf einem Kristallgitter bewegt, wodurch sich das System dem thermodynamischen Gleichgewicht nähert (siehe Kapitel 2.3.2). Um die Bildung von Ausscheidungen in einer für statistische Auswertungen genügenden Anzahl verfolgen zu können, sind lange Rechenzeiten und große Simulationszellen notwendig. Um entweder die Rechenzeit zu verkürzen, oder gegebenenfalls das virtuelle Probenvolumen zu erhöhen, lassen sich Kontinuumsmodelle wie etwa PFM oder die CD verwenden. Durch den Verzicht auf eine atomistische Darstellung wird der letztendlich resultierende Prozess der Ausscheidungsbildung effizienter zugänglich. Der direkte Einfluss von auf atomarer Skala stattfindenden Mechanismen geht dabei allerdings verloren und muss anderweitig ins Modell integriert werden. So werden für die Erstellung von PFM, wie auch von CD-Modellen zur Simulation von Ausscheidungsvorgängen, die freien Energien der Grenzflächen zwischen Legierungsmatrix und Ausscheidungsphase benötigt [20, 21, 26]. Für die Ermittlung der dafür nötigen Eingangsgrößen, die häufig experimentell schwer zugänglich sind, lassen sich wiederum atomistische Methoden wie DFT, MD oder MC benutzen.

Die beschriebene Herangehensweise, also die Kombination mehrerer, auf verschiedenen Skalen operierender Simulationsmethoden und deren hierarchische Verknüpfung, wird unter dem Begriff der *Multiskalenmodellierung* zusammengefasst. Die Kombination von Methoden und Verfahren ist dabei natürlich nicht auf zwei Skalen beschränkt. So sind auch für die Erstellung eines physikalisch sinnvollen MC-Modells Kenntnisse über die Wechselwirkungsenergien der diffundierenden Atome mit ihrer Umgebung nötig. Sie lassen sich beispielsweise mit Hilfe von DFT oder MD ermitteln.

Das in dieser Arbeit zur Simulation von Ausscheidungsvorgängen entwickelte

Multiskalenmodell ist in drei Hierarchieebenen gegliedert: Zur ressourcensparenden und effizienten Berechnung der Ausscheidungsbildung wurde ein CD-Modell verwendet, dessen Eingangsgrößen unter anderem mit MC-Simulationen berechnet wurden. Die verwendete MC-Methode beruht schließlich auf einer aus DFT-Rechnungen ermittelten Wechselwirkungsenergetik.

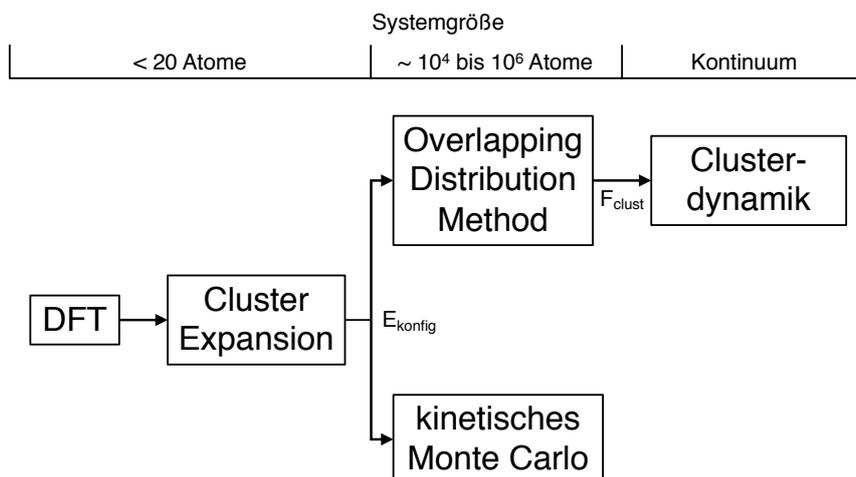
Das so entwickelte Modell wurde auf die Entstehung der frühen Ausscheidungsphasen, den GPZ, in übersättigten, binären Al–Cu-Legierungen angewandt. Die Wahl dieses Systems hat mehrerlei Gründe: Zunächst bietet der überschaubare Komplexitätsgrad eines binären Systems einen passenden Rahmen, um das Modell auf seine grundlegende Funktion zu testen. Außerdem ist das Ausscheidungsverhalten in binärem Al–Cu soweit verstanden und experimentell verifiziert (siehe Kapitel 1.2), dass einzelne Vorhersagen des Modells, wie die Gestalt der Ausscheidungen oder die Phasenübergangstemperatur, direkt überprüft werden können. Darüber hinaus ist die Simulation der Bildung der GPZ, die den Beginn der Entmischung in Al–Cu darstellen und als Vorphase der in technischen Legierungen härtenden  $\theta'$ -Phase eine wichtige Rolle einnehmen, von Interesse für die eingangs genannte Entwicklung von Temperaturprogrammen für die künstliche Alterung. In der Literatur ist, basierend auf eigener Recherche, nur wenig über die Modellierung der GPZ-Bildungskinetik dokumentiert [16, 27–29]. Mit Ausnahme von [27] beschränken sich die Arbeiten auf atomistische Modelle. Das Ziel war es daher, ein Modell zu entwickeln, mit dem die *Bildungskinetik der GPZ* in Abhängigkeit von der *Legierungszusammensetzung* und der *Auslagerungstemperatur* mit möglichst geringem Rechenaufwand simuliert werden kann. Die Arbeit ist dazu im Weiteren wie folgt gegliedert:

In Kapitel 2 werden zunächst der Aufbau des Multiskalenmodells sowie die Grundlagen der verwendeten Methoden dargestellt. Im Fokus steht dabei die Erläuterung der Wahl der verwendeten Methoden und deren Eignung für die einzelnen Modellierungsstufen. Kapitel 3 und 4 behandeln die schrittweise Konstruktion des Modells anhand der auf jeder Stufe simulierten Ergebnisse sowie deren Evaluierung. In Kapitel 5 werden schließlich die anhand des Modells simulierten Ergebnisse über die GPZ-Ausscheidungskinetik dargestellt und diskutiert. Kapitel 6 beinhaltet abschließend eine Zusammenfassung und Beurteilung des Modellierungskonzepts sowie der erzielten Ergebnisse und einen Ausblick auf das weitere Entwicklungspotential des Multiskalenmodells.

## 2 Aufbau des Multiskalenmodells

Das im Zuge dieser Arbeit zur Simulation von Ausscheidungsvorgängen entwickelte Multiskalenmodell unterteilt sich, wie bereits kurz im vorangegangenen Kapitel erwähnt, in drei Hierarchiestufen. Abbildung 2.1 zeigt den nach Längenskalen gegliederten, schematischen Aufbau des Modells. Ausgehend von ab-initio-Rechnungen werden in zwei Stufen die nötigen Eingangsgrößen für ein Kontinuumsmodell erzeugt. Bevor in diesem Kapitel auf die einzelnen Schritte im Detail eingegangen wird, folgt an dieser Stelle zunächst eine Zusammenfassung des grundsätzlichen Aufbaus.

Das Ziel war, ein Modell zu entwickeln, das in der Lage ist, die gesamte zeitliche Entwicklung, ausgehend vom Mischkristall über die Bildung von Ausscheidungskeimen und deren Wachstum, bis hin zur Umlösung des Ausscheidungsgefüges abzudecken. Eine für diesen Zweck geeignete Methode stellt die sogenannte *Clus-*



**Abb. 2.1:** Schema des Multiskalenmodells mit den verwendeten Methoden und den Größenordnungen, auf denen sie operieren.

*terdynamik*\* (CD) dar. Bei ihr handelt es sich um einen phänomenologischen Ansatz, mit dem sich der komplette Ausscheidungsvorgang durch Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Clustergrößenverteilung erfassen lässt.

Für die Ausführung der CD werden die Schrumpfungs- und Wachstumswahrscheinlichkeiten von Clustern jeder Größe benötigt. Wie später in Kapitel 2.4 zu sehen ist, hängen diese wesentlich von der freien Energie der Cluster ( $F_{\text{clust}}$ ) ab. Den Ausgangspunkt für deren Berechnung stellt die *Methode der überlappenden Verteilungen*† dar. Dabei handelt es sich um ein atomistisches Monte-Carlo-Verfahren, mit dem im Allgemeinen der freie Energieunterschied  $\Delta F$  zweier Systeme mit hoher Genauigkeit approximiert werden kann. Beinhaltet solche Systeme Cluster, die sich lediglich in ihrer Größe unterscheiden, so lässt sich sukzessive die Größenabhängigkeit ihrer freien Energie bestimmen.

In der letzten Stufe des Modells wird der für die MC-Simulationen benötigte Energieoperator konstruiert. Zu diesem Zweck kommen ab-initio-Rechnungen in Form von *DFT-Simulationen* und die darauf aufbauende Methode der *Cluster Expansion*‡ (CE) zum Einsatz. Dabei werden Überstrukturen des betrachteten Legierungssystems mit DFT relaxiert und deren Energie berechnet. Im Anschluss wird ein Spin-Isingmodell, das neben den klassischen auch langreichweitige und Mehrkörperwechselwirkungen berücksichtigt, an die Daten aus den DFT-Rechnungen angefügt. Mit dem so erzeugten Energieoperator lässt sich die Energie beliebiger Atomkonfigurationen ( $E_{\text{konfig}}$ ) auf dem zugrundeliegenden Kristallgitter berechnen.

Zur Verifizierung der Vorhersagen des Multiskalenmodells wurden außerdem, unter Anwendung der CE, kinetische MC-Simulationen zur Entmischung in Al-Cu durchgeführt. Neben dem direkten Vergleich beider Methoden bezüglich der Verläufe der Ausscheidungsbildung bieten kinetische MC-Simulationen einen Einblick in die auf atomarer Ebene stattfindenden Prozesse. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse bilden unter anderem die Grundlage zur Modellierung der Clusterwachstumswahrscheinlichkeiten im Rahmen der CD.

---

\*Unter dem Begriff *Cluster* werden in diesem Zusammenhang sowohl unterkritische Ausscheidungskeime als auch stabile Ausscheidungen zusammengefasst.

†Von *overlapping distribution method*.

‡Hierbei bezeichnet der Begriff *Cluster* Gruppierungen von Gitterplätzen einer Kristallstruktur, die sich hinsichtlich ihrer Geometrie unterscheiden (siehe Kapitel 2.2). Er darf nicht mit der Bedeutung im Bezug auf die *Clusterdynamik* verwechselt werden.

Die detaillierte Herleitung des Multiskalenmodells sowie die in den vorangehenden Absätzen genannten Methoden und deren Grundlagen sind Gegenstand dieses Kapitels. Die Vorgehensweise folgt dabei dem Aufbau aus Abbildung 2.1 und beginnt mit einer Einführung in die DFT. Im Weiteren werden die Grundlagen der CE-Methode und das Verfahren zu deren Umsetzung dargestellt. Es folgt ein Abschnitt über die MC-Methode im Allgemeinen und die verwendeten Techniken. Schließlich fügt sich die Formulierung der CD und die Modellierung der dafür nötigen Eingangsgrößen an.

## 2.1 Dichtefunktionaltheorie

DFT-Rechnungen sind heutzutage eine der am häufigsten konventionell eingesetzten Simulationsmethoden in der Materialwissenschaft. Ihr großes Anwendungspotential besteht in der Fähigkeit, Stoffeigenschaften, wie beispielsweise elastische Konstanten oder Phononenspektren, ohne die Verwendung empirisch ermittelter Größen berechnen zu können. Stattdessen werden die fundamentalen Gesetze der Quantenmechanik in dem von Pierre Hohenberg und Walter Kohn (1964) [30] sowie von Kohn und Lu Jeu Sham (1965) [31] begründeten Formalismus angewandt. Der Ansatz ermöglicht die Berechnung der Elektronendichte sowie der Energie des Grundzustands atomarer Systeme und bietet damit den Zugriff auf ein breites Spektrum materialwissenschaftlich relevanter Kennwerte. Für seine führende Rolle bei der Entwicklung der DFT erhielt Walter Kohn im Jahr 1998 den Nobelpreis für Chemie.

### 2.1.1 Das Hohenberg–Kohn Theorem

Den fundamentalen Grundstock der DFT bildet das *Hohenberg–Kohn Theorem* [30]. Es besagt, dass der Grundzustand  $\Psi_0$  eines Systems eindeutig durch seine Elektronendichte  $n_0(\vec{r})$  festgelegt ist, insofern dieser nicht entartet ist. Damit lässt sich die Grundzustandsenergie als Funktional der Elektronendichte  $E_0[n_0(\vec{r})]$  darstellen. Des Weiteren konnten Hohenberg und Kohn zeigen, dass die Grundzustandsenergie  $E_0$  und die damit assoziierte Dichte  $n_0(\vec{r})$  durch Minimierung eines universellen Funktionals  $F[n(\vec{r})]$ , das die quantenmechanische Austausch- und Korrelationswechselwirkung der Elektronen beinhaltet, bestimmbar sind. Dieser Beweis wird auch häufig als zweites Hohenberg–Kohn Theorem bezeichnet. In

einer späteren Arbeit hob Kohn außerdem die Limitierung auf nicht entartete Grundzustände auf [32].

Es sei  $\hat{\mathcal{H}}$  der Hamiltonoperator eines stationären Elektronensystems, das sich in einem äußeren Potential  $V(\vec{r})$  befindet, welches beispielsweise durch die Atomkerne erzeugt wird.  $\hat{\mathcal{H}}$  setzt sich, neben dem Anteil der potentiellen Energie ( $\hat{\mathcal{V}}$ ), aus der kinetischen Energie ( $\hat{\mathcal{T}}$ ) sowie der Coulomb- und Mehrkörperwechselwirkung der Elektronen ( $\hat{\mathcal{U}}$ ) zusammen.  $\hat{\mathcal{T}}$  und  $\hat{\mathcal{U}}$  hängen dabei intrinsisch vom Zustand der Elektronen  $\Psi$  und nicht von äußeren Einflüssen ab [30]. Daher ist  $\hat{\mathcal{V}}$  die einzige externe Größe, die in  $\hat{\mathcal{H}}$  eingeht. Für seinen Erwartungswert gilt

$$E = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{\mathcal{V}} + \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{U}} | \Psi \rangle = \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r + \langle \Psi | \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{U}} | \Psi \rangle . \quad (1)$$

Hinge  $\hat{\mathcal{V}}$  nun allein von der Dichte  $n(\vec{r})$  ab, also gälte ein funktionaler Zusammenhang  $V(\vec{r}) = V[n(\vec{r})]$ , dann wäre die Wellenfunktion der Elektronen  $\Psi$  allein durch Kenntnis der Dichte  $n(\vec{r})$  bestimmbar. Hohenberg und Kohn konnten diesen Zusammenhang für die Dichte des Grundzustands  $\Psi_0$  nachweisen. Den Beweis erbrachten sie mittels *reductio ad absurdum* [30]:

Es wird zunächst die Existenz zweier Potentiale  $V(\vec{r})$  und  $V'(\vec{r})$  mit Grundzustandsfunktionen  $\Psi_0$  und  $\Psi'_0$  angenommen, die beide dieselbe Dichte  $n_0(\vec{r})$  erzeugen. Für die Minimumsenergie  $E'_0$  des Grundzustands  $\Psi'_0$  mit Hamiltonoperator  $\hat{\mathcal{H}}'$  gilt nach dem Variationsprinzip

$$\begin{aligned} E'_0 &= \langle \Psi'_0 | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi'_0 \rangle < \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} + \hat{\mathcal{V}}' - \hat{\mathcal{V}} | \Psi_0 \rangle , \\ E'_0 &< \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{V}}' - \hat{\mathcal{V}} | \Psi_0 \rangle = E_0 + \int (V'(\vec{r}) - V(\vec{r})) n_0(\vec{r}) d^3r . \end{aligned} \quad (2)$$

Durch Vertauschung der Zustände  $\Psi_0$  und  $\Psi'_0$  erhält man

$$E_0 < E'_0 + \int (V(\vec{r}) - V'(\vec{r})) n_0(\vec{r}) d^3r . \quad (3)$$

Schließlich ergibt sich durch Addition der Ausdrücke (2) und (3) folgende, widersprüchliche Ungleichung:

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 . \quad (4)$$

Anhand dieses Widerspruchs ist die eben getroffene Annahme, es existierten zwei Potentiale, in welchen die Elektronen im Grundzustand dieselbe Dichte annehmen, eindeutig widerlegt. Im Umkehrschluss bestätigt sich das Hohenberg–Kohn Theorem: Das äußere Potential  $V(\vec{r})$  – und deshalb auch  $\hat{\mathcal{H}}$  – sind eindeutig durch die Elektronendichte  $n_0(\vec{r})$  des Grundzustands  $\Psi_0$  bestimmt. Damit sind auch

der Grundzustand  $\Psi_0$  selbst sowie die Grundzustandsenergie  $E_0$  vollständig durch  $n_0(\vec{r})$  definiert und es gilt der Funktionalzusammenhang  $E_0 = E_0[n_0(\vec{r})]$ .

Als Konsequenz von Gleichung (1) und dem Hohenberg–Kohn Theorem muss die Summe aus kinetischer und Wechselwirkungsenergie ebenfalls ein Funktional von  $n_0(\vec{r})$  sein [30]:

$$F[n_0(\vec{r})] := \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle . \quad (5)$$

Für ein gegebenes äußeres Potential  $V(\vec{r})$  lässt sich somit das Energiefunktional definieren:

$$E[n(\vec{r})] := \int V(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + F[n(\vec{r})] . \quad (6)$$

Seien, analog zu oben,  $\Psi_0$  und  $\Psi'_0$  die Grundzustände der Potentiale  $V(\vec{r})$  und  $V'(\vec{r})$  zu den Grundzustandsdichten  $n_0(\vec{r})$  und  $n'_0(\vec{r})$  bei gleicher Elektronenzahl  $N = \int n_0(\vec{r})d^3r = \int n'_0(\vec{r})d^3r$ , dann lässt sich das Variationsprinzip auf Gleichung (6) anwenden:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_0 \rangle &= \int V(\vec{r})n_0(\vec{r})d^3r + F[n_0(\vec{r})] \\ < \langle \Psi'_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi'_0 \rangle &= \int V(\vec{r})n'_0(\vec{r})d^3r + F[n'_0(\vec{r})] . \end{aligned} \quad (7)$$

Das Ergebnis zeigt, dass unter Verwendung der korrekten Grundzustandsdichte  $n_0(\vec{r})$  das Energiefunktional  $E[n(\vec{r})]$  sein Minimum erreicht. Ließe sich  $F[n(\vec{r})]$  bestimmen oder zumindest hinreichend nähern, so könnte der elektronische Grundzustand eines Systems, nur durch Kenntnis des äußeren Potentials  $V(\vec{r})$  und der Angabe der Elektronenzahl  $N$ , durch Minimierung von  $E[n(\vec{r})]$  berechnet werden. Durch Verwendung von  $n(\vec{r})$  anstelle von  $\Psi$  reduziert sich der zur Bestimmung der Grundzustandseigenschaften nötige Rechenaufwand um ein Vielfaches, da anstelle der  $4N$  Variablen der Vielteilchenwellenfunktion  $\Psi$  nur noch mit den drei Ortsvariablen von  $n(\vec{r})$  gerechnet wird [33].

### 2.1.2 Die Kohn–Sham-Gleichungen

Aufgrund der unzureichenden Kenntnis von  $F[n(\vec{r})]$  führt der im letzten Absatz beschriebene Weg zur Konstruktion der Grundzustandsdichte zu groben Ungenauigkeiten [33]. Eine, wie sich bis heute zeigt, erfolgreiche Methode veröffentlichten Kohn und Sham im Jahr 1965 [31]: Durch Unterteilung von  $F[n(\vec{r})]$  in seine Einzelbeiträge konnten sie zeigen, dass sich der Grundzustand eines wechselwirkenden Elektronensystems durch einen Satz nicht wechselwirkender Eielektronenwellenfunktionen beschreiben lässt, wenn das zugrundeliegende Energiefunktional durch

einen zusätzlichen Beitrag, der die Austausch- und Korrelationswechselwirkung berücksichtigt, ergänzt wird.

$F[n(\vec{r})]$  setzt sich formal aus folgenden Beiträgen zusammen [31]:

$$F[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + T_s[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] . \quad (8)$$

Der erste Term beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen,  $T_s[n(\vec{r})]$  ist die kinetische Energie nicht wechselwirkender Elektronen und  $E_{xc}^*$  umfasst die quantenmechanische Austausch- und Korrelationswechselwirkung. Zur Ermittlung der Grundzustandsdichte  $n_0(\vec{r})$  wird das Energiefunktional bei konstanter Elektronenzahl minimiert. Die Bedingung  $\int n(\vec{r})d^3r = N$  geht mit dem Lagrange-Multiplikator  $\mu$  ein:

$$\frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left[ E[n(\vec{r})] + \mu \left( N - \int n(\vec{r})d^3r \right) \right] = 0 . \quad (9)$$

Mit den Gleichungen (6) und (8) ergibt die Bildung der Funktionalableitung folgenden Ausdruck:

$$V(\vec{r}) + \underbrace{\int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'}_{:= V_H(\vec{r})} + \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \underbrace{\frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}}_{:= V_{xc}(\vec{r})} - \mu = 0 . \quad (10)$$

Die Elektronendichte, die Gleichung (10) erfüllt, ist demnach die Grundzustandsdichte  $n_0(\vec{r})$ . Bisher sind allerdings weder  $T_s[n(\vec{r})]$  oder seine Funktionalableitung, noch  $V_{xc}(\vec{r})$  bekannt. Sind diese gefunden, kann  $\mu$  durch Umstellen von Gleichung (10) berechnet werden.

Wie im Folgenden zu sehen ist, lässt sich ein Ausdruck für  $T_s[n(\vec{r})]$  durch die Berechnung des Grundzustands nicht wechselwirkender Elektronen in einem effektiven Potential  $V_{\text{eff}}(\vec{r})$  herleiten. Ohne Wechselwirkung kann die Schrödingergleichung durch einen Produktansatz für die Wellenfunktion in einen Satz unabhängiger, für jedes Elektron einzeln zu lösender Gleichungen überführt werden – die *Kohn–Sham–Gleichungen* [31]:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i , \quad (11)$$

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) . \quad (12)$$

---

\*Der Index *xc* steht für *exchange and correlation*.

Die Einelektronenwellenfunktionen  $\phi_i$  müssen lediglich so gewählt werden, dass sich aus ihnen die tatsächliche Elektronendichte zusammensetzt [31]:

$$\sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2 = n(\vec{r}) . \quad (13)$$

Die Gesamtenergie  $E$  ergibt sich aus

$$\sum_i \epsilon_i = E . \quad (14)$$

Für das Energiefunktional dieses Systems gilt nach dem Hohenberg–Kohn Theorem, unter Anwendung der Gleichungen (6) und (8),

$$E[n(\vec{r})] = \int V_{\text{eff}}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + T_s[n(\vec{r})] . \quad (15)$$

Außerdem erfüllt der Grundzustand die Minimumsbedingung aus Gleichung (9), die somit lautet:

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} - \mu = V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} - \mu = 0 . \quad (16)$$

Die Gleichungen (10) und (16) liefern dieselben Ausdrücke. Damit ist die anfangs postulierte Korrespondenz des Grundzustands wechselwirkender Elektronen im äußeren Potential  $V(\vec{r})$  mit dem nicht wechselwirkender Elektronen im effektiven Potential  $V_{\text{eff}}(\vec{r})$  bewiesen. Das Funktional der kinetischen Energie  $T_s[n(\vec{r})]$  lässt sich, nach Lösung der Kohn–Sham-Gleichungen, durch Umstellen von (15) und Einsetzen von (14) berechnen:

$$T_s[n(\vec{r})] = \sum_i \epsilon_i - \int V_{\text{eff}}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r . \quad (17)$$

Die einzig verbliebene Unbekannte ist nun das Austausch- und Korrelationsfunktional  $E_{xc}[n(\vec{r})]$ , beziehungsweise das damit verbundene Potential  $V_{xc}(\vec{r})$ . Geeignete Ausdrücke lassen sich aber, wie im folgenden Abschnitt zu sehen ist, über Näherungen finden.

Durch die Anwendung der hergeleiteten Gleichungen können nun, über ein selbstkonsistentes Verfahren, die Dichte  $n_0(\vec{r})$  und die Energie  $E_0$  des Grundzustands eines inhomogenen Elektronensystems berechnet werden [31]: Man beginnt mit einem Ansatz für die Anfangselektronendichte  $\tilde{n}(\vec{r})$ , beispielsweise einer Superposition der Atomorbitale. Davon ausgehend werden  $V_H(\vec{r})$  und  $V_{xc}(\vec{r})$  berechnet. Mit dem äußeren Potential  $V(\vec{r})$ , das durch die Position der Atomkerne gegeben

ist, ergibt sich der Ausdruck für  $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ . Durch Lösen der Kohn–Sham-Gleichungen erhält man die  $\phi_i$  und  $\epsilon_i$  und daraus die neue Elektronendichte  $\tilde{n}'(\vec{r})$  sowie  $T_s[\tilde{n}'(\vec{r})]$  und die Gesamtenergie  $E[\tilde{n}'(\vec{r})]$ . Die so berechnete Dichte  $\tilde{n}'(\vec{r})$  wird dann wiederum als Eingangsdichte für den eben skizzierten Zyklus verwendet. Unterschreitet der Energieunterschied aus dem letzten und aktuellen Zyklus das Abbruchkriterium, ist das Energieminimum  $E_0$  und damit auch  $n_0(\vec{r})$  gefunden.

### 2.1.3 Das Austauschkorrelationsfunktional

Das Austauschkorrelationsfunktional  $E_{xc}[n(\vec{r})]$  ist für den allgemeinen Fall eines inhomogenen Elektronengases nicht bekannt. Zur Durchführung von DFT-Rechnungen werden daher Näherungen verwendet, zu deren wohl bekanntesten Vertretern die *lokale Dichtenäherung* (LDA\*) und die *verallgemeinerte Gradientennäherung* (GGA†) zählen. Bei der bereits von Kohn und Sham vorgeschlagenen LDA [31] werden für die Austausch- und Korrelationsenergie die für ein homogenes Elektronengas gültigen Ausdrücke verwendet. Für das Funktional gilt

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) d^3r, \quad (18)$$

wobei  $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$  die Austauschkorrelationsenergie pro Elektron am Ort  $\vec{r}$  ist, für dessen Berechnung im Fall des homogenen Elektronengases geeignete analytische Ausdrücke und numerische Methoden existieren [32].

Einen formal exakten Ausdruck für  $E_{xc}[n(\vec{r})]$  erhält man durch Einführung der sogenannten mittleren Austauschkorrelationslochdichte  $\bar{n}_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$  [32]:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}) \bar{n}_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r'. \quad (19)$$

$\bar{n}_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$  beschreibt dabei die durch das Pauli-Prinzip und die Elektron–Elektron-Wechselwirkung hervorgerufene Dichteänderung am Ort  $\vec{r}'$  durch ein Elektron am Ort  $\vec{r}$ . Den Mittelwert erhält man durch Integration von  $n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$  während des Übergangs vom nicht wechselwirkenden Kohn–Sham-System zum realen Elektronensystem [32]. Durch eine Reihenentwicklung von  $n(\vec{r})$  in der Umgebung von  $\vec{r}$  und weitere Umformungen, auf die an dieser Stelle nur verwiesen wird [32], gelangt man schließlich zum Ausdruck für  $E_{xc}[n(\vec{r})]$  im Sinne der GGA:

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] d^3r. \quad (20)$$

\*Von *local density approximation*.

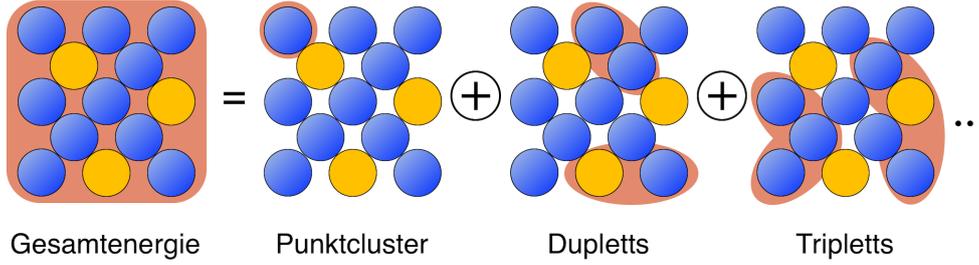
†Von *generalised gradient approximation*.

In der Praxis hängt die Entscheidung bei der Wahl eines Austauschkorrelationsfunktionals vom zu untersuchenden System ab. Obwohl die LDA nur für unendlich langsam variierende Elektronendichten gilt, liefert sie bei vielen Anwendungen sehr genaue Ergebnisse. Der Grund dafür liegt allerdings in der gegenseitigen Kompensation von Fehlern bei der Berechnung der Austausch- und der Korrelationsenergie [34]. In Fällen stark variierender Elektronendichten kann die GGA die Unzulänglichkeiten der LDA überwinden, da hier zusätzlich der Gradient der Elektronendichte, also explizit die räumliche Fluktuation, miteingeht. Im Allgemeinen ergeben DFT-Rechnungen unter Verwendung der LDA häufig etwas zu hohe Energien und zu kurze Bindungslängen, wohingegen die GGA zu niedrige Energien bei zu langen Bindungen liefert [35].

## 2.2 Cluster Expansion

Zur Energieberechnung von Strukturen, die aus vielen Tausend bis Millionen Atomen aufgebaut sind, erweisen sich reine DFT-Simulationen wegen ihres hohen Rechenaufwands als ungeeignet. Eine effiziente Methode zur Übertragung der Genauigkeit von DFT-Rechnungen auf Simulationszellen solcher Größe stellt die *Cluster Expansion* (CE) dar [36–38]. Das Verfahren ermöglicht die Ermittlung einer analytischen Funktion, mit welcher sich die Bildungsenergien kristalliner, mehrkomponentiger Strukturen allein in Abhängigkeit von deren atomaren Anordnungen berechnen lassen. Der Ausdruck für die gesuchte Funktion wird anhand der Energien von möglichst kleinen, das System repräsentierenden Überstrukturen konstruiert, deren Werte wiederum aus DFT-Simulationen stammen. Der Formalismus ist dabei auf eine allen Konfigurationen zugrundeliegende Kristallstruktur, hier beispielsweise die fcc-Struktur des Al, beschränkt.

Zur mathematischen Formulierung des Problems wird eine aus  $N$  Atomen bestehende Konfiguration  $\sigma$  in Form eines  $N$ -dimensionalen Vektors dargestellt, wobei jedem Vektorelement ein fester Gitterplatz zugewiesen ist. Die Vektorelemente selbst geben anhand von Besetzungsvariablen  $s_i$  die Atomsorte an, mit welcher der verknüpfte Gitterplatz belegt ist. Die Bildungsenergie wird durch ein Polynom der  $s_i$  in Form eines verallgemeinerten Ising-Modells dargestellt. Für ein binäres



**Abb. 2.2:** Illustration des Cluster Expansion Formalismus. Die Gesamtenergie der Konfiguration aus blauen und orangen Atomen ergibt sich aus der Summe der Wechselwirkungsenergien aller Elementarcluster. Zur Veranschaulichung sind ein Punktcluster sowie jeweils zwei Dupletts und Tripletts eingezeichnet.

System aus A- und B-Atomen ergibt sich folgender Ansatz [36]:

$$\begin{aligned}
 \Delta E(\sigma) &= E(\sigma) - (1 - x_B)E_A - x_B E_B \\
 &= J_0 + \sum_i J_i s_i + \sum_{i < j} J_{ij} s_i s_j + \sum_{i < j < k} J_{ijk} s_i s_j s_k + \dots
 \end{aligned} \tag{21}$$

$x_B$  ist die Konzentration der B-Atome,  $E_A$  und  $E_B$  die Gesamtenergien der Reinkomponenten. Die  $s_i$ , die in Anlehnung an den ursprünglichen Einsatz des Ising-Modells zur Beschreibung von Ferromagneten auch Spinvariablen genannt werden [39], besitzen entweder den Wert  $-1$  für ein A-Atom oder  $+1$  für ein B-Atom. Zur Berechnung der Energie wird das Kristallgitter in Elementarcluster unterschiedlicher Geometrie und Größe (Punkte, Dupletts, Tripletts, Quadrupletts, ...) unterteilt. Der Energiebeitrag eines Clusters berechnet sich durch Multiplikation aller beteiligten  $s_i$  mit dem jeweiligen Wechselwirkungsparameter  $J$  (ECI\*). Die Gesamtenergie des Systems ergibt sich durch Summierung aller Clusterbeiträge. Dazu laufen die Summen zunächst über alle  $N$  Koordinaten. Die Beschränkung der Indizes dient lediglich der Vermeidung von Mehrfachzählungen, da Permutationen der Spinprodukte denselben Cluster beschreiben. Das Vorgehen und die Idee der Clusterzerlegung soll Abbildung 2.2 illustrieren.

Obwohl der CE-Formalismus streng genommen nur für Konfigurationen mit perfekter Gittersymmetrie gilt, lassen sich, wie im Folgenden zu sehen ist, auch lokale und langreichweitige Gitterverzerrungen sowie die damit verbundene Energieänderung wiedergeben. Voraussetzung dafür ist, dass die tatsächlichen Atompositionen weiterhin durch das ursprüngliche Kristallgitter approximiert werden können.

---

\*Von *effective cluster interaction*.

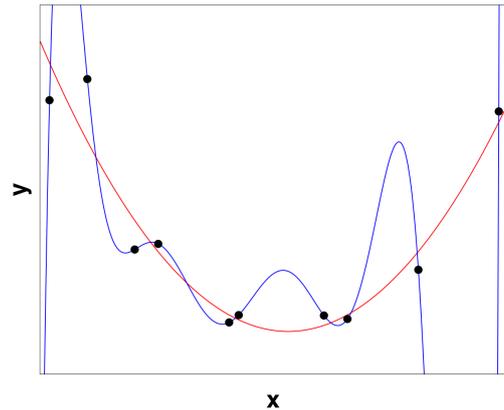
### 2.2.1 Algorithmus zur Konstruktion einer Cluster Expansion

Die Bestimmung der zu verwendenden Anzahl, Typen und genauen Werte der ECI stellt die eigentliche Aufgabe bei der Konstruktion einer CE dar. Dazu wird die Methode nach Connolly und Williams verwendet [40]: Mittels DFT werden die Bildungsenergien verschiedener Gitterkonfigurationen des Zielsystems berechnet, die im Folgenden als Trainingsstrukturen bezeichnet werden. Die berechneten Werte werden anschließend mit Gleichung (21) angefitet, wobei die ECI als Fitparameter fungieren.

Für die Auswahl der Trainingsstrukturen, welche die Stützstellen für die nachfolgende Fitprozedur darstellen, sowie für den Fitprozess selbst wurde in dieser Arbeit das *Alloy Theoretic Automated Toolkit (ATAT)* benutzt [41]. Zur effektiven Konstruktion einer möglichst vorhersagefähigen CE kommt dabei ein iteratives maschinelles Lernverfahren zum Einsatz, das nach folgendem Algorithmus verläuft [42]:

**i. Minimaler Satz an Trainingsstrukturen.** Zunächst werden die Bildungsenergien eines minimalen Satzes an Trainingsstrukturen für den ersten Fit berechnet. Diese bestehen aus den Reinelementen und kleinen Überstrukturen, wie etwa der  $L1_0$ -Struktur im Fall des fcc-Gitters. Für die Berechnung der Bildungsenergien werden Simulationszellen mit einer Einheitszelle der Überstruktur auf dem Wirtsgitter konstruiert und mit DFT vollständig, also elektronisch und mechanisch, relaxiert. Die Relaxation der Atompositionen ist notwendig, da ein Verzicht zu groben Fehlern bei der Berechnung der ECI führen kann [37]. Wird die Einheitszelle während der Energieminimierung allerdings zu stark deformiert, so eignet sich diese nicht mehr als Trainingsstruktur. Die Gitterpositionen verlieren ihren Bezug zum Wirtsgitter. Die Form- und Positionsänderung wird deshalb mit dem Dehnungstensor zwischen Ausgangs- und relaxierter Struktur überprüft. Nach Abzug isotroper Verzerrungen und starrer Rotationen muss für die Komponenten des Dehnungstensors  $\sqrt{\sum_i \epsilon_i^2} < 0,7$  gelten, um in den Satz der Trainingsstrukturen mitaufgenommen zu werden.

**ii. Fitprozedur.** Für den ersten Fit werden  $J_0$  (leerer Cluster),  $J_1$  und die ECI der nächsten Nachbarn gefittet. Wächst im Laufe der Zeit der Trainingsatz,



**Abb. 2.3:** Problem des Overfittings. Die schwarzen Datenpunkte wurden mit Polynomen 2. und 9. Grades angefitet. Das Polynom 2. Grades zeigt Abweichungen an den Stützstellen, verläuft dazwischen aber sehr ruhig. Das Polynom 9. Grades (blau) interpoliert die Stützstellen, fluktuiert aber stark in den Bereichen dazwischen.

gehen auch größere Cluster in den Fit mit ein. Ein Weiterer wird erst in den Fit integriert, wenn bereits alle kleineren Cluster berücksichtigt sind, aus denen sich dieser zusammensetzen lässt. Außerdem werden Cluster mit gleicher Anzahl von Gitterplätzen in der Reihenfolge ihrer Durchmesser, also dem maximalen Abstand zweier Clustergitterplätze, in Formel (21) aufgenommen.

Unter Berücksichtigung dieser Auswahlkriterien werden zu einem aktuellen Satz aus Trainingsstrukturen sämtliche zugelassenen ECI-Kombinationen gefittet und daraus der optimale Fit ermittelt. Bei dessen Auswahl sollen nicht nur optimale ECI, sondern auch deren ideale Anzahl bestimmt werden. Deshalb wird nicht der Fitfehler – etwa in Form der kleinsten Fehlerquadrate –, sondern der Kreuzvalidierungsfaktor ( $CV^*$ ) als Auswahlkriterium verwendet. Der Fitfehler hat die Eigenschaft, als Funktion der Anzahl von Fitparametern monoton abzufallen. Ein größerer Satz an ECI führt also immer zu einer geringeren quadratischen Abweichung an den mit DFT berechneten Stützstellen. Allerdings nimmt gleichzeitig die Fluktuation der Fitfunktion zwischen den Stützstellen zu. Es kommt zum Overfitting und die Vorhersagefähigkeit der CE zwischen den Stützstellen nimmt ab (siehe Abbildung 2.3). Im Gegensatz dazu besitzt der  $CV$  als Funktion der Fitparameterzahl ein Minimum, bevor es zum Overfitting kommt. Berechnet wird er

---

\*Von *cross validation score*.

wie folgt [42]:

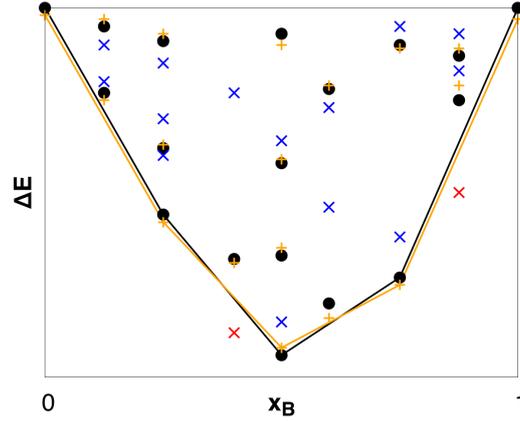
$$CV = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (E_i - \hat{E}_i)^2}. \quad (22)$$

$n$  ist die Anzahl der Trainingsstrukturen und  $E_i$  die tatsächliche, mit DFT berechnete Bildungsenergie der  $i$ -ten Struktur des Trainingsatzes.  $\hat{E}_i$  hingegen bezeichnet die Vorhersage für  $E_i$ , die mithilfe der CE aus einem Kleinst-Fehlerquadrat-Fit an alle Trainingsstrukturen außer der  $i$ -ten berechnet wird und einen gegebenen Satz ECI benutzt. Zur Ermittlung des  $CV$  werden also insgesamt  $n$  Kleinst-Fehlerquadrat-Fits mit demselben Satz von ECI durchgeführt und für jede Trainingsstruktur der Vorhersagefehler bestimmt. Der  $CV$  gibt also Auskunft über die mittlere Vorhersagefähigkeit einer Fitfunktion und dient somit als Kriterium für die Eignung der verwendeten Anzahl von Fitparametern. Die optimale CE ist diejenige mit dem kleinsten  $CV$ .

**iii. Erweiterung des Trainingsatzes.** Ist die auf Basis des aktuellen Trainingsatzes optimale CE gefunden, wählt der Algorithmus die nächste Trainingsstruktur aus, deren Energie mit DFT berechnet wird. *ATAT* verwendet dafür ausschließlich Überstrukturen des Wirtsgitters. Isolierte Fremdatome oder Fremdatomcluster, wie sie in der Literatur bei der Konstruktion von CE verwendet werden [28, 29], kommen nicht zum Einsatz.

Für die Auswahl der nächsten Struktur werden zunächst sämtliche Bildungsenergien einer von *ATAT* erstellten Datenbank aus Überstrukturen mit der aktuellen CE berechnet. Diese umfasst alle binären Einheitszellen auf Basis der Wirtsstruktur, wobei deren maximale Größe durch die Anzahl Atome in der aktuell größten Trainingsstruktur begrenzt ist. Die Erzeugung der Datenbank erfolgt nach einem generischen Algorithmus auf Basis des sogenannten *smallest-first*-Ansatzes [43, 44].

Sagt die CE neue Grundzustände vorher, also Strukturen, deren Bildungsenergien unter der Grundzustandslinie im Energie–Konzentrationsphasendiagramm liegen (siehe Abbildung 2.4), wird im nächsten Schritt eine dieser Strukturen in den Trainingsatz mitaufgenommen und ihre Energie mit DFT überprüft. Dabei wird aus allen verfügbaren diejenige Struktur ausgewählt, welche die Varianz des aktuellen Satzes an ECI durch die Erweiterung des Trainingsatzes minimiert. Ergänzend wird der zu erwartende Rechenaufwand bei der Auswahl miteinbezogen, um eine möglichst effiziente Erweiterung des Trainingsatzes zu gewährleisten. Die



**Abb. 2.4:** Exemplarisches Energie–Konzentrationsphasendiagramm einer CE während der Konstruktion. In Schwarz sind die mittels DFT, in Orange die mit der CE berechneten Bildungsenergien sowie die damit verknüpften Grundzustandslinien zu sehen. Die blauen und roten Kreuze zeigen die Vorhersagen der CE für bisher unbekannte Strukturen. Da die aktuelle CE die beiden roten Punkte als weitere Grundzustände vorhersagt, werden diese priorisiert für die Erweiterung des Trainingsatzes verwendet.

Varianzänderung lässt sich dazu a priori statistisch abschätzen [42] und der zu erwartende Rechenaufwand wird anhand der Größe der Simulationszelle und dem Skalierungsgesetz der DFT bestimmt.

Wird kein neuer Grundzustand vorausgesagt, so wird die maximale Größe der Trainings- und Datenbankstrukturen erhöht. Führt auch die Erweiterung der Datenbank nicht zur Vorhersage neuer Grundzustände, kann durch Hinzunahme weiterer Trainingsstrukturen die Varianz der ECI weiter reduziert werden. Voraussetzung dafür ist natürlich, dass der aktuelle Satz ECI nach der nächsten Fitprozedur wieder den kleinsten  $CV$  ergibt und damit erhalten bleibt. Die Erweiterung des Trainingsatzes kann abgebrochen und die aktuelle CE als hinreichend genau betrachtet werden, wenn kein neuer Grundzustand mehr vorhergesagt wird, alle Grundzustände von der CE reproduziert werden und der  $CV$  einen ausreichend kleinen Wert annimmt [41].

## 2.2.2 Die teilreziproke Cluster Expansion

Erfüllt die CE die Konvergenzkriterien, lässt sie sich zur Energieberechnung beliebiger Atomkonfigurationen des betrachteten Systems verwenden. Um dazu die mehrfache Summation über alle Gitterplätze bei der Anwendung von Gleichung

(21) zu vermeiden, wird diese zunächst als Summe über die Elementarcluster und deren Besetzung umgeschrieben. Im Anschluss daran wird der Energieterm der Dupletts in den reziproken Raum transformiert. Auf diesem Weg ergibt sich die Möglichkeit den Beitrag langreichweitiger Gitterverzerrungen in Form des sogenannten *Kohärenzdehnungsformalismus* zu erfassen, der sich sonst häufig nur durch eine große Anzahl ECI approximieren lässt [36].

Hierzu sei erwähnt, dass die Kohärenzdehnung bei der Konstruktion der für diese Arbeit verwendeten CE für das System Al–Cu zunächst berücksichtigt, später aber nicht weiter verwendet wurde. Im dem hier betrachteten Fall hatte die explizite Behandlung langreichweitiger Gitterverzerrungen kaum Einfluss auf den CV und die Anzahl der ECI. Außerdem ergaben sich weitere Gründe gegen die Verwendung des Formalismus, die in Kapitel 3.4.1 erörtert werden. Trotzdem wird der Kohärenzdehnungsformalismus in diesem Abschnitt eingeführt, da er für die Diskussion in Kapitel 3.4.1 von Relevanz ist.

### 2.2.2.1 Der Weg zur teilreziproken Cluster Expansion

Zur Vereinfachung der Ising-Formel (21) lässt sich die Symmetrie des betrachteten Kristallgitters benutzen. So wird aufgrund der Translationssymmetrie für die Punktwechselwirkungen  $J_i$  nur ein Parameter benötigt. Damit gilt in einem kanonischen System mit  $N$  Gitterplätzen und fester B-Konzentration  $x_B$  für den ersten Term in (21) [36]

$$\sum_{i=1}^N J_i s_i = J_1 \sum_{i=1}^N s_i = N J_1 (2x_B - 1) . \quad (23)$$

Der Energiebeitrag der Punkte wird also durch die Stöchiometrie der Simulationszelle bestimmt und liefert einen konstanten Wert.

Die Paarwechselwirkungen lassen sich wegen ihrer Rotationssymmetrie in die Wechselwirkungen mit nächsten Nachbarn, mit Übernächsten und so weiter zusammenfassen. Ebenso können nach diesem Schema die komplexeren Mehrkörperwechselwirkungen in *Klassen symmetrieäquivalenter Cluster* zusammengefasst werden [36]. Für eine Clusterklasse  $F$ , wie zum Beispiel das nur über nächste Nachbarrelationen verknüpfte Triplet des fcc-Gitters, definiert man die Korrelationsfunktion  $\bar{\Pi}_F$  über den Mittelwert der Spinprodukte jedes enthaltenen Clusters  $f$  – im Beispiel jeder Kombination aus drei der  $N$  Gitterplätze, die untereinander

nächsten Nachbarrelationen genügen:

$$\bar{\Pi}_F(\sigma) = \left\langle \prod_{i \in f} s_i \right\rangle = \frac{1}{O_F} \sum_{f=1}^{O_F} \left( \prod_{i \in f} s_i \right) . \quad (24)$$

$O_F$  ist die Anzahl der Cluster in  $F$ . Die Gesamtenergie der Paar- und Mehrkörperwechselwirkungen lässt sich damit als Summe über die Klassen der Cluster schreiben:

$$E(\sigma) = N \sum_F D_F J_F \bar{\Pi}_F(\sigma) , \quad (25)$$

wobei  $D_F$  die Multiplizität der Klasse  $F$  pro Gitterplatz angibt.

Um nun den Übergang zur teilreziproken CE zu schaffen, wird der Ausdruck für die Energie der Dupletts im reziproken Raum dargestellt. Hierfür wird zunächst die Fouriertransformation der Spinkonfiguration berechnet:

$$S(\vec{k}, \sigma) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N s_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} . \quad (26)$$

Durch Einsetzen in den Ausdruck zur Berechnung der Paarenergie

$$E_P(\sigma) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j J_{ij} s_i s_j \quad (27)$$

ergibt sich folgender Ausdruck im reziproken Raum [36]:

$$E_P(\sigma) = N \sum_{\vec{k}} J(\vec{k}) |S(\vec{k}, \sigma)|^2 , \quad (28)$$

mit den reziproken ECI

$$J(\vec{k}) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N J_{0,j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} . \quad (29)$$

$J_{0,j}$  bezeichnet den Wechselwirkungsparameter zwischen dem Gitterplatz am Ursprung des für die Ausführung der Fouriertransformation zu definierenden Koordinatensystems und dem Gitterplatz am Ort  $\vec{r}_j$ .

Formal ließe sich das Transformationsverfahren auch auf die ECI höherer Ordnungen anwenden, was allerdings zu algebraisch schwer zu handhabenden Ausdrücken führen würde [36]. Die Mehrkörperwechselwirkungen werden daher weiterhin im Realraum behandelt. Damit fügt sich die teilreziproke Formel zur Berechnung der Konfigurationsenergien zusammen:

$$\Delta E(\sigma) = J_0 + N J_1 (2x_B - 1) + N \sum_{\vec{k}} J(\vec{k}) |S(\vec{k}, \sigma)|^2 + N \sum_{F \neq P} D_F J_F \bar{\Pi}_F(\sigma) . \quad (30)$$

### 2.2.2.2 Der Kohärenzdehnungsformalismus

Man betrachte nun eine epitaktische Überstruktur mit Schichtfolge  $A_p B_p$ , mit der Anzahl gleicher aufeinanderfolgender Atomlagen  $p$ , in Richtung des Gittervektors  $\vec{G}$ . Die damit verbundene *Konzentrationswelle* der Spins wird mit den Wellenvektoren

$$\vec{k}_n = \frac{2\pi n}{2pd} \hat{G} \quad (31)$$

beschrieben, wobei  $d$  den Ebenenabstand entlang des normierten Gittervektors  $\hat{G}$  darstellt und  $n$  eine ungerade ganze Zahl ist [36]. Wie Laks et al. zeigen, ergibt sich im Grenzfall  $p \rightarrow \infty$  für das Betragsquadrat der fouriertransformierten Spins [36]

$$\lim_{p \rightarrow \infty} |S(\vec{k}_n, \sigma)|^2 = \frac{4}{\pi^2 n^2} . \quad (32)$$

Den größten Beitrag zum reziproken Anteil der Bildungsenergie in Gleichung (30) liefern in diesem Fall also die kürzesten Wellenvektoren  $\vec{k}_n$ , wobei die Gewichtung indirekt proportional zum Quadrat der Länge abfällt. Aufgrund dieser starken Ungleichgewichtung und unter Berücksichtigung der Normierungsbedingung

$$\sum_{\vec{k}} |S(\vec{k}, \sigma)|^2 = 1 \quad (33)$$

gilt für den allgemeinen Grenzfall [36]

$$\lim_{p \rightarrow \infty} E_P(\sigma) = \lim_{p \rightarrow \infty} \sum_{\vec{k}} J(\vec{k}) |S(\vec{k}, \sigma)|^2 = \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} J(\vec{k}) . \quad (34)$$

Die Paarenergie einer A-B-Schichtfolge mit unendlich ausgedehnter Schichtdicke ist also allein durch den reziproken ECI  $J(\vec{k} = 0)$  gegeben.

Physikalisch lässt sich dies folgendermaßen erklären: Die Bildungsenergie einer allgemeinen Schichtfolge  $A_p B_p$  setzt sich aus zwei Anteilen zusammen – der Energie der A-B-Grenzflächen  $\Delta E_{GF}$  und dem Beitrag der für die Kohärenz der Grenzflächen aufzubringenden Verzerrungsenergie  $\Delta E_{CS}^*$  [45]. Für  $p \rightarrow \infty$  geht  $\Delta E_{GF} \rightarrow 0$ , da der Anteil der Grenzflächenatome im Verhältnis zum Gesamtvolumen immer kleiner wird.  $\Delta E_{CS}$  bleibt als einziger Energiebetrag erhalten. In der CE korrespondiert dieser mit dem verbleibenden Wechselwirkungsparameter  $J(\vec{k} = 0)$ .

Der Betrag von  $\Delta E_{CS}$  hängt im Allgemeinen, neben der Schichtdicke, von der Orientierung der zu dehnenden beziehungsweise zu komprimierenden Gitterebenen

---

\*CS von *coherency strain*.

der A- und B-Anteile ab [36,45]. Verantwortlich dafür ist die elastische Anisotropie der beteiligten Elemente. Für den Grenzwert  $\lim_{\vec{k} \rightarrow 0} J(\vec{k})$  in (34) bedeutet das, dass dieser von der Richtung abhängt, aus der  $\vec{k}$  gegen Null läuft. Am Ursprung ist  $J(\vec{k})$  also nicht stetig, sondern besitzt dort eine Singularität.

Zum Umgang mit der Singularität ist der analytische Ausdruck für  $J(\vec{k})$  aus Gleichung (29) nicht geeignet. Aus diesem Grund werden die reziproken ECI in die Beiträge

$$J(\vec{k}) = J_{\text{SR}}(\vec{k}) + J_{\text{CS}}(\hat{k}) \quad (35)$$

unterteilt, wobei  $J_{\text{SR}}(\vec{k})^*$  die kurzreichweitige, im Wesentlichen chemische Paarwechselwirkung und  $J_{\text{CS}}(\hat{k})$  den langreichweitigen Beitrag bezeichnet [45].  $J_{\text{CS}}(\hat{k})$  hängt dabei nur von der Richtung, nicht aber vom Betrag von  $\vec{k}$  ab und reproduziert das nicht analytische Verhalten von  $J(\vec{k})$  am Ursprung. Der Energiebeitrag der gesamten Kohärenzdehnung einer Konfiguration  $\sigma$  lässt sich ebenfalls als CE schreiben:

$$\Delta E_{\text{CS}}(\sigma) = \sum_{\vec{k}} J_{\text{CS}}(x_B, \hat{k}) |S(\vec{k}, \sigma)|^2 . \quad (36)$$

Die  $J_{\text{CS}}$  werden vor dem Beginn der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen CE-Konstruktion berechnet. Sie sind über die Verzerrungsenergie  $\Delta E_{\text{CS}}^{\text{eq}}$  bei der Erzeugung epitaktischer  $A_{1-x_B}B_{x_B}$  Schichtfolgen definiert [36]:

$$J_{\text{CS}}(x_B, \hat{k}) = \frac{\Delta E_{\text{CS}}^{\text{eq}}(x_B, \hat{k})}{4x_B(1-x_B)} . \quad (37)$$

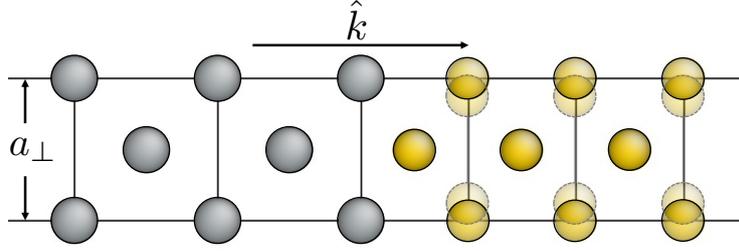
Zur Berechnung von  $\Delta E_{\text{CS}}^{\text{eq}}$  werden zunächst Einheitszellen der Reinelemente erstellt, deren Gitter biaxial entlang einer Kristallebene verformt werden. Der in der Ebene veränderte Gitterparameter  $a_{\perp}$  soll Werte im Intervall  $[a_A; a_B]$  annehmen. Anschließend werden die Einheitszellen mittels DFT in der Richtung senkrecht zur verzerrten Ebene relaxiert. Der Energieunterschied zum unverformten Zustand entspricht der epitaktischen Verzerrungsenergie  $\Delta E^{\text{epi}}(\hat{k}, a_{\perp})$ , wobei  $\hat{k}$  die relaxierte Kristallrichtung angibt. Die Verzerrungsenergie einer  $A_{1-x_B}B_{x_B}$  Schichtfolge entlang  $\hat{k}$ , mit festem Gitterparameter  $a_{\perp}$  senkrecht zu  $\hat{k}$ , setzt sich dann aus den Einzelbeiträgen der Elemente zusammen [36]:

$$\Delta E_{\text{CS}}(x_B, \hat{k}, a_{\perp}) = (1-x_B)\Delta E_A^{\text{epi}}(\hat{k}, a_{\perp}) + x_B\Delta E_B^{\text{epi}}(\hat{k}, a_{\perp}) . \quad (38)$$

Das Prinzip soll in Abbildung 2.5 verdeutlicht werden. Im Gleichgewicht nimmt

---

\*SR von *short range*.



**Abb. 2.5:** Illustration der Verzerrung einer epitaktischen Schichtfolge. Um die Kohärenz zu erhalten, wird der Gitterparameter der gelben Atome senkrecht zu  $\hat{k}$  aufgedehnt. Der Gitterparameter der grauen Atome bleibt in diesem Fall erhalten. Im Allgemeinen ist eine zusätzliche Relaxierung der gelben Atome in Richtung von  $\hat{k}$  zu erwarten, auf die hier zur Verbesserung der Anschaulichkeit verzichtet wird.

die Schichtfolge denjenigen Gitterparameter  $a_{\perp}$  an, der die Energie minimiert:

$$\Delta E_{\text{CS}}^{\text{eq}}(x_B, \hat{k}) = \min_{a_{\perp}} \Delta E_{\text{CS}}(x_B, \hat{k}, a_{\perp}) . \quad (39)$$

In der Praxis wird das eben beschriebene Vorgehen für einige Gitterrichtungen  $\hat{k}$  und Zusammensetzungen  $x_B$  durchgeführt. Um  $\Delta E_{\text{CS}}^{\text{eq}}$  für allgemeine  $\hat{k}$  und  $x_B$  bestimmen zu können, werden die berechneten Werte mit den kubisch harmonischen Funktionen geeigneter Ordnungen angefitet. In *ATAT* steht zu diesem Zweck ein eigenständiges Modul zur Verfügung, welches sowohl die verformten Einheitszellen zur Berechnung der  $\Delta E^{\text{epi}}$  erzeugt, als auch die Fitprozedur übernimmt. Die Konstruktion der CE nach dem Algorithmus aus Kapitel 2.2.1 verwendet dann die Bildungsenergien der Trainingsstrukturen, abzüglich des mit Gleichung (36) berechneten Beitrags der Kohärenzdehnung. Aus Gleichung (30) wird damit

$$\begin{aligned} \Delta E(\sigma) - \Delta E_{\text{CS}}(\sigma) &= J_0 + N J_1 (2x_B - 1) \\ &+ N \sum_{\vec{k}} J_{\text{SR}}(\vec{k}) |S(\vec{k}, \sigma)|^2 \\ &+ N \sum_{F \neq \text{P}} D_F J_F \bar{\Pi}_F(\sigma) . \end{aligned} \quad (40)$$

## 2.3 Monte-Carlo-Simulationen

Wie im vorigen Abschnitt eingehend dargestellt, bietet der CE-Formalismus die Möglichkeit zur Berechnung von Bildungsenergien statischer Atomkonfigurationen auf einem festgelegten Kristallgitter. Um nun die Entwicklung solcher Systeme, im Zustandsraum der im binären Fall  $2^N$  möglichen Gitterkonfigurationen, zu beschreiben, lassen sich Monte-Carlo-Simulationen (MC) unter Anwendung der CE ausführen. Das Fundament dieser Methode stellt die Generierung einer zufälligen Trajektorie im Zustandsraum des betrachteten Systems – auch Markov-Kette genannt – dar, welche durch die Verkettung statistischer Zustandswechsel erzeugt wird. Aufgrund der wahrscheinlichkeitsbasierten Auswahl der Übergänge, deren Eintreten mithilfe von Zufallszahlen bestimmt wird, erhielt die MC-Methode ihren Namen [46].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Entwicklung und Überprüfung des Multiskalenmodells kanonische MC-Simulationen an Al–Cu, im Sinne paarweiser Besetzungswechsel der mit beiden Atomsorten belegten Gitterplätze, durchgeführt. Betrachtet werden also geschlossene Systeme mit fester Zusammensetzung, die sich lediglich in ihrer Konfiguration unterscheiden. Die aufeinanderfolgenden Mikrozustände werden durch die Vertauschung eines Al- mit einem Cu-Atom erzeugt.

Die Entwicklung des Systems soll, unter Berücksichtigung der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(\Omega)$  des Konfigurationsraums  $\Omega = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{2N}\}$ , zufällig sein. Die Übergangswahrscheinlichkeiten  $w$  zwischen zwei Konfigurationen  $\sigma_i$  und  $\sigma_j$  dürfen daher nur vom aktuellen und folgenden Zustand und nicht von der Sequenz der bereits durchlaufenen abhängen. Des Weiteren muss der Übergang reversibel bezüglich  $P(\Omega)$  sein. Beide Forderungen sind erfüllt, falls ein *detailliertes Gleichgewicht* zwischen dem Übergang von einer Konfiguration  $\sigma_i$  in die Nächste  $\sigma_j$  und dem umgekehrten Prozess besteht [47]:

$$P(\sigma_i) w(\sigma_i \rightarrow \sigma_j) = P(\sigma_j) w(\sigma_j \rightarrow \sigma_i) . \quad (41)$$

In einem kanonischen Ensemble im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Wahrscheinlichkeit, das System in der Konfiguration  $\sigma_i$  zu finden, durch den Boltzmann-Faktor und die kanonische Zustandssumme  $Z$  gegeben:

$$P(\sigma_i) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E(\sigma_i)}{k_B T}\right) , \quad (42)$$

$$Z = \sum_n \exp\left(-\frac{E(\sigma_n)}{k_B T}\right) . \quad (43)$$

Eine unter Berücksichtigung dieser Vorgaben mögliche Form der Übergangswahrscheinlichkeiten, die auch in dieser Arbeit verwendet wurde, stellt das *Metropolis-Kriterium* dar [47]. Mit der Energiedifferenz  $\Delta E = E(\sigma_j) - E(\sigma_i)$  gilt

$$w(\sigma_i \rightarrow \sigma_j) = \begin{cases} 1 & \text{falls } \Delta E < 0, \\ \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) & \text{sonst.} \end{cases} \quad (44)$$

Während eines MC-Schritts wird also der Energieunterschied zwischen der aktuellen und der Folgekonfiguration berechnet. Im Fall eines Energiegewinns findet der Übergang statt. Ist der Wechsel in die neue Konfiguration mit einem Energieaufwand verbunden, kann dieser thermisch mit der Boltzmann-Wahrscheinlichkeit aktiviert werden. Dabei wird mithilfe einer Zufallszahl  $X \in [0; 1]$  entschieden: Für  $X < w(\sigma_i \rightarrow \sigma_j)$  findet die Änderung statt, ansonsten bleibt der aktuelle Zustand erhalten.

Das hier beschriebene Vorgehen kann, ebenso wie die Anwendung anderer Übergangskriterien [47], direkt zur Bestimmung thermodynamischer Gleichgewichtszustände und zur Berechnung von Gleichgewichtsobservablen benutzt werden. Man beginnt zunächst mit einer zufälligen Atomverteilung. Durch sukzessive Paarvertauschungen gelangt das System zunehmend in Zustände mit höherer  $P(\sigma_j)$ , also niedrigerer  $E(\sigma_j)$ , da diese Übergänge nach (41) häufiger passieren als umgekehrt. Das System nähert sich so dem Gleichgewicht an. Die Übergangswahrscheinlichkeiten  $w(\sigma_i \rightarrow \sigma_j)$  und  $w(\sigma_j \rightarrow \sigma_i)$  zwischen zwei Zuständen  $\sigma_i$  und  $\sigma_j$  werden – bedingt durch die im Vergleich zur thermischen Anregung geringen Energieunterschiede in der Nähe des Gleichgewichts – immer ähnlicher. Das System beginnt um den Gleichgewichtszustand zu fluktuieren.

Befindet sich das System im Gleichgewicht, können Ensemblemittelwerte einer Messgröße  $\mathcal{A}$ , durch Mittelung über alle während der weiteren Simulation durchlaufenen Mikrozustände  $\{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_M\}$ , berechnet werden:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \sum_{n \in \Omega} \mathcal{A}(\sigma_n) P(\sigma_n) \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \mathcal{A}(\sigma_i). \quad (45)$$

$n$  läuft dabei über alle  $2^N$  Zustände des Konfigurationsraums  $\Omega$ . Auch wenn die Simulation nicht ergodisch verläuft, also nicht alle Mikrozustände bei endlicher Simulationsdauer erreicht werden, so lässt sich  $\langle \mathcal{A} \rangle$ , aufgrund der statistischen Gewichtung der  $\mathcal{A}(\sigma_i)$ , hinreichend approximieren.

Auf diesem grundlegenden, auch als *Importance Sampling* bezeichneten Vorgehen, baut sich eine Vielzahl spezifischer MC-Algorithmen auf, mit denen ein breites Spektrum physikalischer Prozesse und Eigenschaften simuliert werden kann. Die detaillierten MC-Verfahren und Algorithmen, die für die Erstellung dieser Arbeit zunächst zur Validierung der CE und dann bei der Entwicklung und Überprüfung des Multiskalenmodells zum Einsatz kamen, werden in den folgenden Unterabschnitten vorgestellt.

### 2.3.1 Bestimmung von Ausscheidungskonfigurationen und *Simulated Annealing*

Wie in Kapitel 2.2.1 bereits dargelegt, wird die Konvergenz einer CE während der Konstruktion anhand mehrerer Kriterien laufend überprüft. Um die CE im Anschluss für Simulationen zu Ausscheidungsvorgängen in Legierungen zu verwenden, sollten in deren Vorfeld zwei weitere Eigenschaften überprüft werden: Zum einen muss die CE in der Lage sein, die korrekten Ausscheidungsphasen und -geometrien auch bei endlichen Temperaturen vorherzusagen. Zum anderen sollten die realen Phasenübergangstemperaturen, vor allem für einen experimentellen Abgleich, reproduzierbar sein.

Für eine schnelle Überprüfung der Ausscheidungsmorphologie kam das oben beschriebene Importance Sampling bei vorgegebener Cu-Konzentration  $x_{\text{Cu}}$  und konstanter Temperatur in Form des folgenden Algorithmus zum Einsatz, wobei die Punkte ii) bis iv) einem MC-Schritt entsprechen:

- i) Generiere Simulationszelle mit Al–Cu Mischkristall und vorgegebener  $x_{\text{Cu}}$  und  $T$ .
- ii) Wähle zufällig ein Al- und ein Cu-Atom aus.
- iii) Berechne Energieunterschied  $\Delta E$ , der durch Vertauschung beider Atome entsteht.
- iv) Entscheide mit Metropolis-Kriterium (44), ob Vertauschung stattfindet.
- v) Fahre fort mit ii).

Von einer zufälligen Verteilung der Al- und Cu-Atome ausgehend wird das

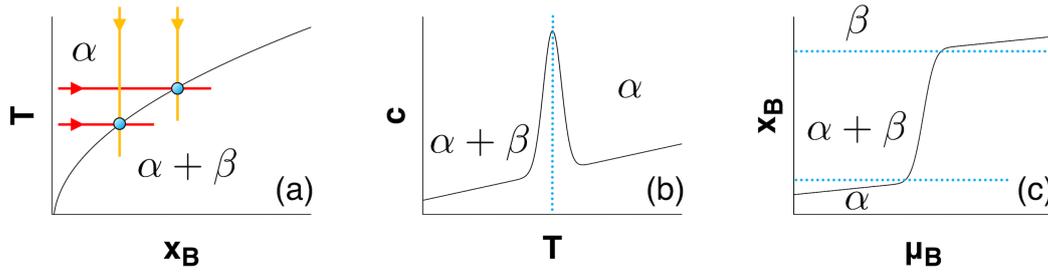
System unterhalb der Löslichkeitstemperatur des Cu entwickelt. Der Ausgangszustand entspricht einem übersättigten Mischkristall. Bei korrekten Vorhersagen der CE sollte sich das System unter Bildung von GP(I)- und GP(II)-Zonen beziehungsweise von  $\theta''$ -Multilagen entmischen. Aufgrund der Beschränkung auf rein fcc-basierte Konfigurationen sind die stabileren Phasen  $\theta'$  und  $\theta$  nicht zugänglich.

Zur Validierung der Phasenübergangstemperaturen wurden Abkühlkurven mit der Methode des *Simulated Annealing* simuliert. Bei diesem Vorgehen wird, wie oben, eine Simulationszelle mit fester  $x_{\text{Cu}}$  und zufälliger Atomverteilung generiert. Die Simulation beginnt allerdings oberhalb der Löslichkeitstemperatur, wobei der Mischkristall zunächst stabil ist. Das System wird nun im Wechsel isotherm dem Gleichgewicht angenähert und schrittweise abgekühlt, indem, nach einer ausreichenden Anzahl isothermer Paarvertauschungen, die Temperatur um einen Betrag  $\Delta T$  reduziert wird. Der Algorithmus verläuft nach folgendem Schema:

- i) Generiere Simulationszelle mit Al–Cu Mischkristall, vorgegebener  $x_{\text{Cu}}$  und  $T$ .
- ii) Equilibriere das System bei  $T$  für  $M$  Vertauschungen:
  - ii.a) Wähle zufällig ein Al- und ein Cu-Atom aus.
  - ii.b) Berechne Energieunterschied  $\Delta E$ , der durch Vertauschung beider Atome entsteht.
  - ii.c) Entscheide mit Metropolis-Kriterium (44), ob Vertauschung stattfindet.
  - ii.d) Fahre fort mit ii.a).
- iii) Reduziere  $T$  um  $\Delta T$  und fahre fort mit ii).

Wird die Löslichkeitstemperatur während eines Temperatursprungs unterschritten, kommt es zum Phasenübergang. Dieser lässt sich aufgrund seiner latenten Wärme über das Maximum in der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität detektieren (siehe Abbildung 2.6(b)). Im Gleichgewicht kann die Wärmekapazität  $c(T)$ , während eines isothermen Intervalls, aus der Fluktuation der Energie berechnet werden:

$$c(T) = \frac{\text{Var}(E(T))}{k_B T^2}. \quad (46)$$



**Abb. 2.6:** MC-Detektion von Phasenübergängen in einem binären AB-System mit A-reicher  $\alpha$ -Phase, B-reicher  $\beta$ -Phase und einer Mischungslücke. (a) Simulationspfade des Simulated Annealing (orange) und der semi-großkanonischen Methode (rot) im Phasendiagramm. (b) Verlauf der Wärmekapazität während des Simulated Annealing bei konstanter  $x_B$ . (c) Verlauf der  $x_B$ -Konzentration während einer semi-großkanonischen Simulation bei konstanter  $T$ .

Um zu gewährleisten, dass sich das System in der Nähe des Gleichgewichts befindet, kann eine gewisse Einschwingdauer nach einer Temperaturreduktion von der Berechnung von  $c(T)$  ausgeschlossen werden.

Während der isothermen Equilibrierung muss das System  $M$  Paarvertauschungen durchlaufen, nicht nur Vertauschungsversuche. Grund dafür ist die mit sinkender Temperatur abnehmende Anzahl stattfindender Vertauschungen, da sich das System im Laufe der Simulation in zunehmend stabileren Zuständen befindet, aus denen es, unter Anwendung des Metropolis-Kriteriums, immer seltener entkommt. Um trotzdem, auch bei niedrigeren Temperaturen, eine genügende Anzahl verschiedener Konfigurationen zu durchlaufen, wird das System entsprechend länger equilibriert.

Mit der Methode des Simulated Annealing wird die Phasenübergangstemperatur aus einer Simulation, bei vorher gewähltem  $x_{Cu}$ , bestimmt. Zur Ermittlung der Löslichkeitslinie des Phasendiagramms muss also eine Reihe von Simulationen bei unterschiedlichen Al–Cu-Mischverhältnissen durchgeführt werden, wobei jede Simulation nur einen Punkt der Linie ergibt (siehe Abbildung 2.6(a)). Außerdem neigt das Verfahren dazu, die tatsächliche Übergangstemperatur zu unterschätzen, da für die Bildung eines stabilen Keims der Niedertemperaturphase, bei begrenzter Simulationsdauer, eine gewisse Unterkühlung vonnöten ist.

Eine alternative Methode zur Detektion von Phasenübergängen, bei welcher der Unterkühlungseffekt naturgemäß nicht auftritt, bieten MC-Simulationen im semi-

großkanonischen Ensemble: Anstelle der Konzentration  $x$  wird die Temperatur  $T$  während einer Simulation konstant gehalten und das chemische Potential  $\mu$  einer Atomsorte variiert [48]. Zu jedem Wert von  $\mu$  wird – durch Transmutation einzelner Atome unter Anwendung des Metropolis-Kriteriums – die Gleichgewichtskonzentration  $x^{\text{eq}}$  ermittelt. Als Messgröße fungiert damit nicht  $c(T)$ , sondern  $x^{\text{eq}}(\mu)$  – mit einem Sprung am Phasenübergang, an dem  $\mu$  in beiden Phasen denselben Wert besitzt (siehe Abbildung 2.6(c)).

Da sich  $x$  im Lauf einer Simulationen kontinuierlich ändert und die mittels CE berechnete Energie, unter Berücksichtigung des Kohärenzdehnungsformalismus aus Kapitel 2.2.2.2, auf nicht-triviale Weise von  $x$  abhängt, sind solche Simulationen mit einem hohen Rechenaufwand verbunden. Die Wahl bei der Bestimmung der Phasenübergangstemperaturen fiel daher auf das Simulated Annealing.

### 2.3.2 Kinetische Monte-Carlo-Simulationen

Wie in der Übersicht am Anfang des Kapitels erwähnt, wurden kinetische MC-Simulationen zur Entmischung übersättigter Al–Cu Mischkristalle durchgeführt, um die Vorhersagen des über den Multiskalenansatz entwickelten clusterdynamischen Modells zu verifizieren. Der elementare Prozess hinter der zeitlichen Entwicklung des Ausscheidungsgefüges in Substitutionslegierungen ist die Diffusion einzelner Atome, die sich über Leerstellen durch das Kristallgitter bewegen. Üblicherweise wird die Diffusion in kinetischen MC-Simulationen durch den Sprung eines zufällig ausgewählten Nachbaratoms in eine Leerstelle dargestellt. Die zeitlich normierte Wahrscheinlichkeit für einen solchen Platzwechsel ist hierbei durch die Sprungrate einer Leerstelle  $\Gamma$  gegeben [49]:

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (47)$$

$\Gamma_0$  ist die thermische Anklopfrequenz,  $\Delta E$  der Energieunterschied zwischen dem Sattelpunkt der zu überwindenden Energiebarriere und der Ausgangsposition des migrierenden Atoms [49]. Zusammen mit dem Zeitschritt  $\Delta t$ , der ebenfalls eng mit  $\Gamma$  verknüpft ist, im konkreten Fall aber von der Wahl des MC-Algorithmus abhängt, können so Diffusionsprozesse auf atomarer Ebene nachgebildet werden.

Für diese Arbeit erfolgte die Berechnung der Konfigurationsenergien allerdings unter Verwendung einer binären CE, die lediglich die Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Atomsorten ohne die Anwesenheit von Leerstellen berücksichtigt.

Der eben skizzierte Leerstellenmechanismus kann daher nicht umgesetzt werden. Stattdessen wird das System mithilfe der Kawasaki-Spinaustauschdynamik [50] zeitlich entwickelt: Anstatt die Atome über Leerstellen zu verschieben, wird – wie in Abbildung 2.7(a) und (b) dargestellt – eine diffundierende Spezies durch Vertauschungen mit benachbarten Atomen transportiert. Die möglichen Vertauschungen beschränken sich dabei auf die nächsten Nachbarn (NN), da dies auch der dominierenden, tatsächlichen Sprungweite entspricht.

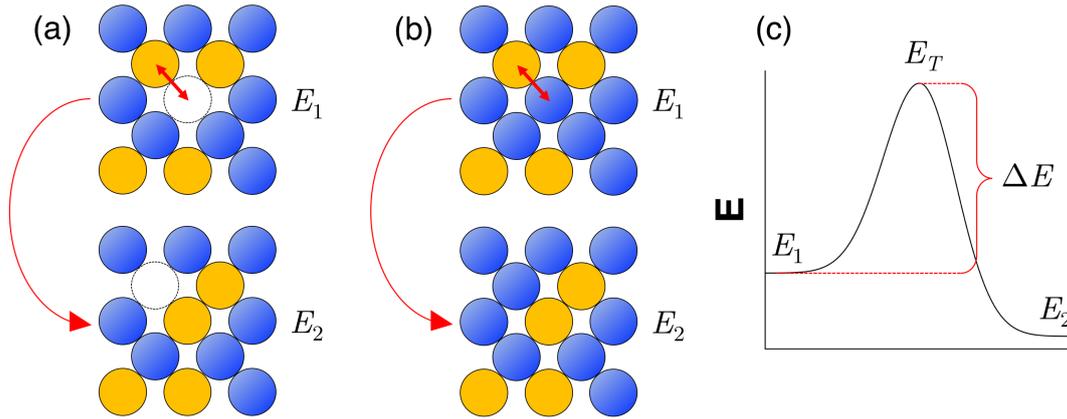
Zur Durchführung der Simulationen wurde der in [51] von Müller et al. publizierte Algorithmus verwendet:

- i) Generiere Simulationszelle mit Al–Cu Mischkristall, vorgegebener  $x_{\text{Cu}}$  und  $T$  zum Zeitpunkt  $t = 0$ .
- ii) Finde alle Cu-Atome.
- iii) Für jedes Cu-Atom:
  - iii.a) Finde alle Al-Atome in Positionen der nächsten Nachbarn.
  - iii.b) Wähle zufälligen Al-Nachbar als Tauschpartner.
  - iii.c) Berechne Energieunterschied  $\Delta E$ , der durch Vertauschung beider Atome entsteht.
  - iii.d) Entscheide mit Metropolis-Kriterium (44), ob das gewählte Cu-Atom mit dem Al-Nachbarn vertauscht wird.
- iv) Erhöhe  $t$  um  $\Delta t$  aus Gleichung (49).
- v) Fahre fort mit ii).

Der Zeitschritt  $\Delta t$  ergibt sich aus der Einstein–Smoluchowski-Relation [52, 53]

$$d_{\text{NN}}^2 = 6D\tau = 6D\frac{\Delta t}{Z}, \quad (48)$$

mit der Sprungweite  $d_{\text{NN}}$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D$  von in Al gelöstem Cu.  $\tau$  ist die mittlere Verweildauer eines Atoms auf einem Gitterplatz. In einem Simulationsschritt hat jedes Cu-Atom die Möglichkeit, in eine zwar zufällige, aber



**Abb. 2.7:** Gegenüberstellung des Leerstellenmechanismus und der Kawasaki-Spinaustauschkinetik. (a) Atome werden durch den Sprung in eine Leerstelle bewegt. Die Sprungwahrscheinlichkeit berechnet nicht mit der Aktivierungsenergie  $\Delta E$  aus (c). (b) Atome werden durch Vertauschungen mit einem NN bewegt. Die Vertauschungswahrscheinlichkeit ergibt sich aus dem detaillierten Gleichgewicht von Anfangs- ( $E_1$ ) und Endzustand ( $E_2$ ). (c) Energieprofil für die Verschiebung eines Atoms.

dennoch vor Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit festgelegte der  $Z$  möglichen Richtungen zu springen. Da  $\tau$  die Dauer zwischen zwei Sprüngen in beliebiger Richtung angibt, ergibt sich im Mittel ein um den Faktor  $Z$  längerer Zeitschritt  $\Delta t$ . Im vorliegenden Fall des fcc-Gitters mit der Koordinationszahl  $Z = 12$  gilt

$$\Delta t = \frac{2d_{\text{NN}}^2}{D} . \quad (49)$$

Auch wenn die Methode somit den über Leerstellen stattfindenden Atomtransport nicht implizit berücksichtigt, eignet sie sich zur Darstellung der Diffusion in Substitutionslegierungen: Zum einen sind die Sprungweiten der diffundierenden Atome bei beiden Verfahren identisch, wodurch sich qualitativ vergleichbare Diffusionspfade ergeben. Zum anderen erfüllt der Hin- und Rücksprung eines Atoms in beiden Fällen das detaillierte Gleichgewicht: Es seien  $E_1$  und  $E_2$  die Energien vor und nach dem Platzwechsel eines Atoms (siehe Abbildung 2.7). Für die Vertauschung zweier benachbarter Atome gilt, mit den Gleichungen (41)–(43),

$$\frac{w_{1 \rightarrow 2}}{w_{2 \rightarrow 1}} = \exp \left( -\frac{E_2 - E_1}{k_B T} \right) . \quad (50)$$

Beim Leerstellenmechanismus entspricht die Übergangswahrscheinlichkeit, wie oben erwähnt, der Sprungrate der Leerstelle, die von der zu überwindenden Ener-

giebarriere  $\Delta E = E_T - E_i$  abhängt. Für das Verhältnis der Sprungwahrscheinlichkeiten ergibt sich

$$\frac{w_{1 \rightarrow 2}}{w_{2 \rightarrow 1}} = \frac{\Gamma_{1 \rightarrow 2}}{\Gamma_{2 \rightarrow 1}} = \frac{\exp\left(-\frac{E_T - E_1}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{E_T - E_2}{k_B T}\right)} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right). \quad (51)$$

Die Diffusion wird also bei beiden Verfahren durch die Generierung von Trajektorien im kanonisch gewichteten Zustandsraum simuliert, wobei die Erzeugung aufeinanderfolgender Zustände auf Atomverschiebungen in die Positionen der nächsten Nachbarn beschränkt sind. Unterschiede bestehen bei der Berücksichtigung der Energiebarriere  $\Delta E$  und der Berechnung der Konfigurationsenergien: Während beim Leerstellenmechanismus  $\Delta E$  explizit in die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten eingeht, wird die Barriere bei der Spinaustauschdynamik lediglich indirekt, über den Diffusionskoeffizienten, in die Berechnung des Zeitschritts  $\Delta t$  in Gleichung (49) aufgenommen. Bei der Berechnung der Konfigurationsenergien ( $E_1$  und  $E_2$  in Abbildung 2.7) ergeben sich Abweichungen, da der Beitrag der Leerstelle bei der Verwendung einer binären CE unterschlagen wird. Im Allgemeinen ist zu erwarten, dass der Leerstellenmechanismus kurzreichweitige Phänomene, wie beispielsweise die Anlagerung einzelner Atome an eine Ausscheidung, naturgetreuer wiedergibt, die Unterschiede beider Methoden auf größerer Zeit- und Längenskala aber an Bedeutung verlieren.

### 2.3.3 Berechnung freier Energien und die *Methode der überlappenden Verteilungen*

Für die Benutzung des clusterdynamischen Formalismus in der letzten Stufe des Multiskalenmodells wird, wie in Kapitel 2.4 zu sehen ist, die größenabhängige freie Energie  $F_n$  der Ausscheidungscluster benötigt. Diese ist durch die kanonische Zustandssumme über die möglichen Mikrozustände durch

$$F_n = -k_B T \ln \left[ \sum_i \exp\left(-\frac{E_{n,i}}{k_B T}\right) \right] \quad (52)$$

gegeben, wobei die Summe über alle Konfigurationen eines  $n$ -atomigen Clusters läuft. Die Berechnung der  $F_n$  mit dieser Gleichung ist allerdings aufgrund der

großen Zahl möglicher Konfigurationen nur für kleine Cluster möglich. Eine häufig angewandte Strategie zur Modellierung der freien Energien von Ausscheidungsclustern macht sich die Kapillaritätsnäherung zunutze [19]. Dabei wird ein Cluster in einen Volumen- und einen Grenzflächenanteil unterteilt. Die Eigenschaften beider werden separat modelliert und tragen anteilig zur gesamten freien Energie des Clusters bei. Da die Ausscheidungen im hier betrachteten Fall aber aus monoatomaren Lagen bestehen, in denen jedes Atom gleichzeitig zu Volumen und Grenzfläche beiträgt, ist dieser Ansatz nicht direkt anwendbar. Die  $F_n$  wurden daher in einem präziseren und allgemeingültigeren Verfahren ermittelt, das sich in die folgenden drei Schritte aufteilt:

- i) Für Cluster aus bis zu fünf Atomen wurden die  $F_n$  über Gleichung (52) berechnet. Die Ermittlung der benötigten Clusterkonfigurationen fand mithilfe eines eigens zu diesem Zweck entwickelten Algorithmus statt (siehe Abschnitt 2.3.3.2).
- ii) Für größere Cluster aus maximal 20 Atomen kam die *Methode der überlappenden Verteilungen\** zum Einsatz. Dabei handelt es sich um ein MC-Verfahren, mit dem sich die freien Energieunterschiede verschieden großer Cluster ( $F_{n+1} - F_n$ ) approximieren lassen.
- iii) Die  $F_n$  von Clustern mit mehr als 20 Atomen wurden schließlich durch Fitten der Kapillaritätsnäherung an die in den Schritten i) und ii) berechneten Werte gewonnen.

Die Energieberechnung in den Schritten i) und ii) findet unter Verwendung der CE statt und beschränkt sich daher auf Atomkonfigurationen auf dem ungestörten fcc-Gitter. Die so berechneten freien Energien enthalten daher nur die Konfigurationsentropie der Cluster, während die Vibrationsentropie sowie der entropische Beitrag des Elektronengases unterschlagen werden.

Die Erläuterung der drei Verfahren zur Bestimmung der  $F_n$  schließt sich im Folgenden an. Zuvor muss aber noch geklärt werden, unter welchen Kriterien sich einzelne Atome als Cluster zusammenfassen lassen.

---

\*Von *overlapping distribution method*.

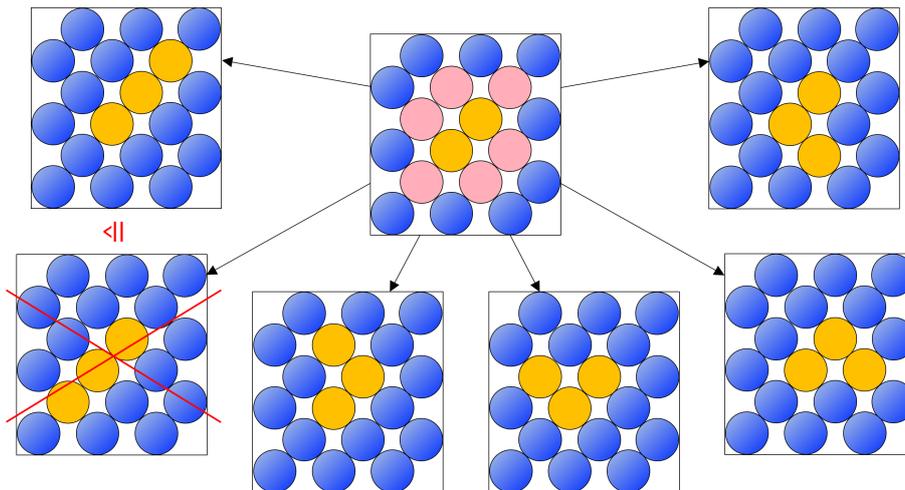
### 2.3.3.1 Definition eines Clusters

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Entstehung der kohärenten Ausscheidungsphasen GP(I), GP(II) und  $\theta''$  in binärem Al–Cu untersucht. Allen drei ist gemein, dass sie sich aus monoatomaren Cu-Platten auf den  $\{100\}$ -Ebenen des Al-Wirtsgitters aufbauen. Diese Grundeinheit ermöglicht es – in erster Näherung –, auf die Unterscheidung der genannten Ausscheidungsphasen zu verzichten: So werden alle Monolagen als individuelle Ausscheidungen betrachtet, unabhängig davon, ob diese einer GP(I)-Zone entsprechen oder Teil einer GP(II)-Zone oder  $\theta''$ -Phase sind. In diesem Bild wird die Entwicklung der Ausscheidungsmorphologie nicht als Abfolge mehrerer Phasen betrachtet. Stattdessen wird die Entstehung einer Doppel- oder Multilage als inhomogene Keimbildung weiterer GP(I)-Zonen im Wechselwirkungsfeld bereits Vorhandener interpretiert. Unterstützt wird diese Sichtweise durch das während der CE-Konstruktion ermittelte, kohärente Energie–Konzentrationsphasendiagramm von Al–Cu (siehe Kapitel 3.3.2), welches die  $\theta''$ -Überstruktur als allen drei Ausscheidungsmorphologien gemeinen Grundzustand identifiziert, sowie von der MC-basierten Analyse des Wachstums von GP(I)-Zonen in Kapitel 4.3.

Von dieser Betrachtungsweise ausgehend, lässt sich eine simple Definition eines Clusters ableiten. Atome, die eine vollständig besetzte Monolage auf der  $\{100\}$ -Ebene bilden, sind untereinander durch nächste Nachbarbeziehungen verbunden. Als Cluster werden daher solche Atome zusammengefasst, die dieser Verknüpfungsbedingung genügen – unabhängig von ihrer exakten Anordnung. Die so, unter Ausschluss der komplizierteren Doppel- und Multilagengeometrien gewählte Clusterdefinition ermöglicht unter anderem ein systematisches Vorgehen bei der Konstruktion der möglichen Konfigurationen und der Berechnung der freien Energien in den nächsten Absätzen. Die hier getroffene, simple Definition eines Cluster wird darüber hinaus bei der clusterdynamischen Modellierung in Kapitel 2.4 für die Formulierung der Clusterwachstumsrate verwendet.

### 2.3.3.2 Freie Energien kleiner Cluster

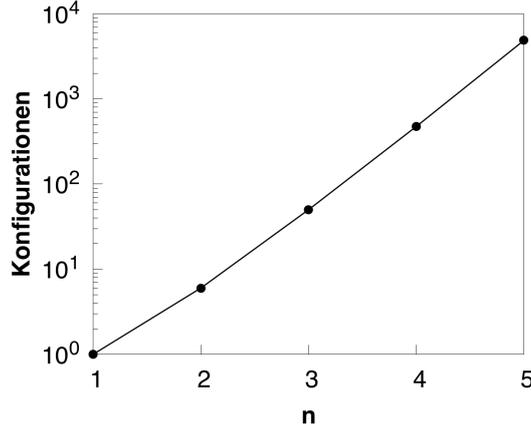
Für die Ermittlung der  $F_n$  kleiner Cluster aus bis zu fünf Atomen wurden in Schritt i) die vollständigen Zustandssummen berechnet. Der Schlüssel hierfür liegt in der Kenntnis aller Clusterkonfigurationen einer Größenklasse. Die entsprechenden Energien  $E_{n,i}$  lassen sich dann, unter Verwendung der CE, berechnen.



**Abb. 2.8:** Illustration des Clustergenerierungsalgorithmus in 2D. Von einem Cluster ausgehend, werden alle größeren Konfigurationen, durch Anlagerung weiterer Atome in der ersten Nachbarschale (rosa), generiert. Translationssymmetrische Konfigurationen, wie die auf der linken Seite, werden nur einmal in die Clusterdatenbank mit aufgenommen.

Um Zugang zu den benötigten Konfigurationen zu erhalten, kam folgender eigens entwickelter Algorithmus zum Einsatz: Ausgangspunkt ist ein beliebiger,  $n$ -atomiger Cluster, eingebettet in reiner Matrix. Zunächst werden die Positionen der ersten Nachbarschale des Clusters bestimmt – also jene Matrixpositionen, die mindestens ein Clusteratom als nächsten Nachbar besitzen. Durch Umbesetzung dieser Gitterplätze entsteht dann jeweils ein  $(n+1)$ -atomiger Cluster (siehe Abbildung 2.8). Dieses Vorgehen wird sukzessive auf alle  $n$ -atomigen Konfigurationen angewandt. Man erhält so den vollständigen Satz der  $(n+1)$ -atomigen Cluster. Um Duplikate auszuschließen, vergleicht der Algorithmus jede neu erzeugte Konfiguration mit den bereits vorhandenen auf Translationssymmetrie. Rotationssymmetrische Cluster werden aufgenommen, da diese einzeln in die Zustandssumme in Gleichung (52) eingehen. Mit dem einatomigen Cluster, also einem freien Cu-Atom beginnend, werden so schrittweise alle zweiatomigen, dann die dreiatomigen Cluster und so weiter generiert.

Abbildung 2.9 zeigt die Anzahl möglicher Clusterkonfigurationen im fcc-Gitter in Abhängigkeit von der Clustergröße. Die Anzahl steigt in etwa exponentiell an und beträgt für fünf Atome bereits 4881 Konfigurationen. Daher wurde bei



**Abb. 2.9:** Anzahl möglicher Clusterkonfigurationen im fcc-Gitter, in Abhängigkeit von der Anzahl an Clusteratomen.

der Bestimmung der  $F_n$  größerer Cluster die auf MC-Simulationen aufbauende Methode der überlappenden Verteilungen verwendet.

### 2.3.3.3 Methode der überlappenden Verteilungen

Das in diesem Absatz vorgestellte Verfahren erlaubt es, die freie Energiedifferenz  $\Delta F$  zweier Systeme, ohne genaue Kenntnis der Zustandssummen, anhand von Ensemblemittelwerten zu bestimmen. Das Verfahren geht in seiner allgemeinen Formulierung auf die Arbeit von Charles H. Bennett zurück [54] und wurde von Jacucci, Perini und Martin zum ersten Mal auf die Berechnung freier Clusterenergien in einem Ising-System angewandt [55–57].

Für den Unterschied der freien Energien zweier Systeme 0 und 1 gilt allgemein

$$\Delta F = F_1 - F_0 = -k_B T \ln \left( \frac{Z_1}{Z_0} \right) = -k_B T \ln \left[ \frac{\sum_i \exp(-\beta E_i^1)}{\sum_i \exp(-\beta E_i^0)} \right], \quad (53)$$

wobei  $\beta$  für die reziproke Temperatur  $1/k_B T$  steht. Beide Systeme seien nun über demselben Konfigurationsraum definiert, sollen aber verschiedenen Potentialfunktionen bei der Energieberechnung genügen.\* Aufgrund der identischen Konfigurationen lässt sich der Zähler in Gleichung (53) durch Nullergänzung

---

\*In Systemen mit identischen Atompositionen können sich dabei entweder die Energiepotentiale oder die Platzbesetzungen ändern.

$(E_i^1 = E_i^1 - E_i^0 + E_i^0)$  erweitern [55]. Damit gilt für das Verhältnis

$$\begin{aligned} \frac{Z_1}{Z_0} &= \frac{\sum_i \exp[-\beta(E_i^1 - E_i^0 + E_i^0)]}{\sum_i \exp(-\beta E_i^0)} \\ &= \frac{\sum_i \exp[-\beta(E_i^1 - E_i^0)] \exp(-\beta E_i^0)}{\sum_i \exp(-\beta E_i^0)} \\ &= \left\langle \exp[-\beta(E^1 - E^0)] \right\rangle_0. \end{aligned} \quad (54)$$

Einsetzen in Gleichung (53) verknüpft die freie Energiedifferenz also mit dem Erwartungswert der Boltzmann-Verteilung der Energiedifferenz beider Systeme  $E^1 - E^0 := \Delta$ .  $\langle \rangle_0$  bezeichnet den Ensemblemittelwert von System 0. Der Unterschied der freien Energien beider Systeme lässt sich damit durch Sampling des Zustandsraums im Potential von System 0 bestimmen, wobei für jeden durchlaufenen Zustand der Energieunterschied  $\Delta_i$  berechnet wird. Einen äquivalenten Ausdruck erhält man durch Nullergänzung des Nenners ( $E_i^0 = E_i^0 - E_i^1 + E_i^1$ ) [55]:

$$\frac{Z_1}{Z_0} = \left\langle \exp(+\beta\Delta) \right\rangle_1^{-1}. \quad (55)$$

Bei der Anwendung dieser einseitigen Herangehensweise\* kann es jedoch, aufgrund der endlichen Simulationsdauern, zum Auftreten grober Fehler kommen [55]. Diese entstehen, wenn die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten von Energieunterschieden  $\Delta$  beim Sampling in einem der Systeme, im Vergleich zu den Wahrscheinlichkeiten, dieselben  $\Delta$  beim Sampling im anderen System zu beobachten, klein sind [55]. Mit anderen Worten: Der Fehler wird groß, wenn die Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $p_0(\Delta)$  und  $p_1(\Delta)$  für das Auftreten von  $\Delta$  in 0 und 1 nur wenig überlappen.

Die bessere, weil auch bei geringer Überlappung präzise Herangehensweise stellt die Methode der überlappenden Verteilungen dar: Zur Ermittlung des Verhältnisses  $Z_1/Z_0$  werden ebene Wahrscheinlichkeitsverteilungen bestimmt und ausgewertet [55] – daher auch die Bezeichnung des Verfahrens. Der Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit  $p_0(\Delta)$ , beim Sampling von 0 den Energieunterschied  $\Delta$  zu beobachten, lautet [54, 55]

$$\begin{aligned} p_0(\Delta) &= \frac{\sum_i \delta(\Delta - E_i^1 + E_i^0) \exp(-\beta E_i^0)}{\sum_i \exp(-\beta E_i^0)} \\ &= \left\langle \delta(\Delta - E^1 + E^0) \right\rangle_0. \end{aligned} \quad (56)$$

---

\*Das Verfahren wird als einseitig bezeichnet, weil nur eines der Systeme gesampelt wird [55, 57].

Die  $\delta$ -Funktion nimmt nur jene Zustände in die Summe auf, für die  $\Delta = E_i^1 - E_i^0$  gilt. Mit dieser Bedingung lässt sich der Zähler auch wie folgt schreiben:

$$\sum_i \delta(\Delta - E_i^1 + E_i^0) \exp(-\beta E_i^0) = \sum_i \delta(\Delta - E_i^1 + E_i^0) \exp[-\beta(E_i^1 - \Delta)] . \quad (57)$$

Zusammen mit dem entsprechenden Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit beim Sampling von 1

$$p_1(\Delta) = \frac{\sum_i \delta(\Delta - E_i^1 + E_i^0) \exp(-\beta E_i^1)}{\sum_i \exp(-\beta E_i^1)} \quad (58)$$

erhält man

$$\begin{aligned} \frac{p_0(\Delta)}{p_1(\Delta)} &= \frac{\sum_i \exp(-\beta E_i^1)}{\sum_i \exp(-\beta E_i^0)} \frac{\sum_i \delta(\Delta - E_i^1 + E_i^0) \exp[-\beta(E_i^1 - \Delta)]}{\sum_i \delta(\Delta - E_i^1 + E_i^0) \exp(-\beta E_i^1)} \\ &= \frac{Z_1}{Z_0} \exp(\beta \Delta) . \end{aligned} \quad (59)$$

Bei der Methode der überlappenden Verteilungen werden also beide Systeme gesampelt. Man spricht daher auch von einem zweiseitigen Verfahren [55, 57]. Die Beziehung zwischen dem Verhältnis der Zustandssummen und den Wahrscheinlichkeiten, die Energiedifferenz  $\Delta$  beim Sampling beider Systeme 0 und 1 zu beobachten, lautet zusammengefasst:

$$\frac{Z_1}{Z_0} = \frac{p_0(\Delta)}{p_1(\Delta)} e^{-\beta \Delta} = \frac{\langle \delta(\Delta - E^1 + E^0) \rangle_0}{\langle \delta(\Delta - E^1 + E^0) \rangle_1} e^{-\beta \Delta} . \quad (60)$$

Das hergeleitete Verfahren wurde, wie eingangs erwähnt, von Jacucci et al. [55] auf die Berechnung größenabhängiger freier Energien von Ausscheidungsclustern in binären Ising-Systemen übertragen. Dazu werden Systeme mit in Matrix eingebetteten Clustern gesampelt – eines enthält einen  $n$ -atomigen, das andere einen  $(n+1)$ -atomigen Cluster. Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen der  $\Delta$  werden mit dem Samplingalgorithmus aus [55] simuliert. So werden sukzessive die Differenzen  $F_{n+1} - F_n$  bestimmt. Durch Aufsummieren der einzelnen Werte erhält man schließlich die absoluten freien Energien  $F_n$ . Um Rechenzeit zu sparen, werden während einer Simulation die Energiedifferenzen zu größeren und kleineren Clustern aufgenommen ( $\Delta_+ := E^{n+1} - E^n$ ;  $\Delta_- := E^n - E^{n-1}$ ). Der Algorithmus verläuft nach folgendem Schema:

- i) Generiere in Al-Matrix eingebetteten,  $n$ -atomigen Cu-Cluster. Wähle  $T$ .
- ii) Für alle Al-Positionen: Berechne Energieänderung für Umwandlung des Al in Cu ( $= \Delta_+$ ). Wird der Cluster zerstört (Position liegt nicht in der ersten Nachbarschale des Clusters), setze  $\Delta_+ = \infty$ .
- iii) Für alle Cu-Positionen: Berechne die Energieänderung für Umwandlung des Cu in Al ( $= -\Delta_-$ ). Wird der Cluster zerstört (Erzeugung von  $l$ - und  $m$ -atomigem Cluster mit  $l + m = n - 1$ ), setze  $\Delta_- = \infty$ .
- iv) Wähle zufällig ein Al- und ein Cu-Atom aus.
- v) Berechne Energieunterschied  $\Delta E$ , der durch Vertauschung beider Atome entsteht. Wird der Cluster zerstört (neue Cu-Position liegt nicht in der ersten Nachbarschale des Clusters), setze  $\Delta E = \infty$ .
- vi) Entscheide mit Metropolis-Kriterium (44), ob Vertauschung stattfindet.
- vii) Fahre fort mit ii).

Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $p_n^+(\Delta)$  und  $p_n^-(\Delta)$  erhält man durch Normierung der Häufigkeiten der in den Schritten ii) und iii) berechneten  $\Delta$  aller, während einer Simulation durchlaufenen Clusterkonfigurationen. Vor Anwendung von Gleichung (60) muss das Verhältnis der Zustandssummen allerdings noch um einen weiteren Faktor korrigiert werden, da sich die Systeme in der Anzahl möglicher Gitterkonfigurationen unterscheiden. In binären Systemen mit  $m$  Gitterplätzen und  $n$  beziehungsweise  $(n+1)$  B-Atomen gilt für die Beziehung zwischen dem Zustandssummenverhältnis identischer Teilchen ( $Z$ ) und dem unterscheidbarer Teilchen ( $\hat{Z}$ ) [55]

$$\frac{Z_{n+1}}{Z_n} = \frac{\binom{m}{n+1} \hat{Z}_{n+1}}{\binom{m}{n} \hat{Z}_n} = \frac{n!(m-n)!}{(n+1)!(m-n-1)!} \frac{\hat{Z}_{n+1}}{\hat{Z}_n} = \frac{m-n}{n+1} \frac{\hat{Z}_{n+1}}{\hat{Z}_n}. \quad (61)$$

Damit wird aus Gleichung (60):

$$\frac{Z_{n+1}}{Z_n} = \frac{m-n}{n+1} \frac{p_n^+(\Delta)}{p_{n+1}^-(\Delta)} e^{-\beta\Delta} . \quad (62)$$

Es stellt sich nun die Frage, für welche Werte von  $\Delta$  das Verhältnis und damit die freie Energiedifferenz  $F_{n+1} - F_n$  berechnet werden soll. Grundsätzlich lässt sich Gleichung (62) für jedes  $\Delta$  anwenden, an welchem sich die Wahrscheinlichkeitsverteilungen überlappen. Anschließend wird durch Mittelung aller berechneten Werte der statistische Fehler reduziert. Besser funktioniert jedoch das von Bennett vorgeschlagene Vorgehen, das sich aus der Minimierung des Fehlererwartungswerts ergibt [54]. Dieser wird minimal, falls das Verhältnis  $Z_{n+1}/Z_n$  nicht anhand der Verteilungen  $p_n^+(\Delta)$  und  $p_{n+1}^-(\Delta)$ , sondern über die Erwartungswerte der Fermi-Funktion der Energiedifferenzen berechnet wird [54]:

$$\frac{Z_{n+1}}{Z_n} = \frac{m-n}{n+1} \frac{\langle f(+\beta(E^{n+1} - E^n) - C) \rangle_n}{\langle f(-\beta(E^{n+1} - E^n) + C) \rangle_{n+1}} e^C , \quad (63)$$

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^x} . \quad (64)$$

Mit der Konstante  $C$  werden die Differenzen  $E^{n+1} - E^n$  energiewersoben. Ihr optimaler Wert ist durch

$$C = \ln \left( \frac{Z_n M_{n+1}}{Z_{n+1} M_n} \right) \quad (65)$$

gegeben, wobei  $M_{n/n+1}$  für die Anzahl der während der Simulationen im jeweiligen System durchlaufenen Konfigurationen steht [54]. Da der optimale Wert von  $C$  von den unbekanntem Zustandssummen abhängt, muss er händisch festgelegt werden. Hierzu schlägt Bennett ein selbstkonsistentes Verfahren vor, wobei  $C$  bei der Auswertung der mit dem oben dargestellten Algorithmus gewonnenen Daten so gewählt wird, dass die Bedingung

$$\sum_{i=1}^{M_n} f(+\beta(E_i^{n+1} - E_i^n) - C) \approx \sum_{i=1}^{M_{n+1}} f(-\beta(E_i^{n+1} - E_i^n) + C) \quad (66)$$

erfüllt ist [54]. Die Summe links läuft über die Werte aus der Simulation des Systems mit dem  $n$ -atomigen Cluster, die rechte Summe über die Werte für den  $(n+1)$ -atomigen Cluster.

Die optimierte Methode der überlappenden Verteilungen kam bei der Bestimmung der freien Energien von Clustern aus maximal 20 Atomen zum Einsatz. Das Sampling größer werdender Cluster erfordert, aufgrund der ebenfalls wachsenden

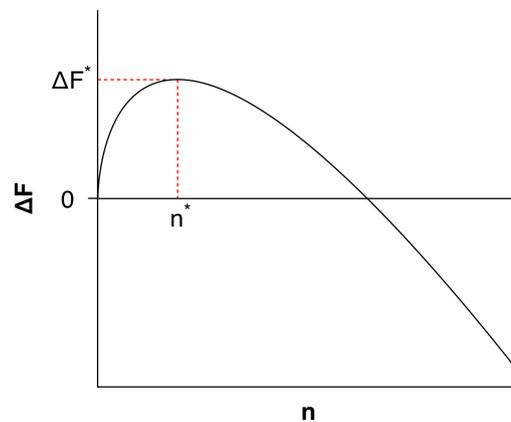
Konfigurationsräume, zusehends längere Simulationen. Für die  $F_n$  mit  $n > 20$  wurden daher die simulierten Werte mithilfe der Kapillaritätsnäherung extrapoliert. Das zugrundeliegende Konzept ist im folgenden Abschnitt dargestellt.

### 2.3.3.4 Freie Energien großer Cluster

Im Rahmen der klassischen Keimbildungstheorie lässt sich die Größenabhängigkeit der freien Energie isolierter Ausscheidungscluster, wie bereits eingangs erwähnt, mit der Kapillaritätsnäherung beschreiben. Dabei setzt sich die freie Clusterbildungsenergie  $\Delta F_n$ , also die Differenz der freien Energie eines  $n$ -atomigen Clusters und der  $n$  beliebig angeordneter Atome, aus denen der Cluster besteht, zunächst aus zwei Beiträgen zusammen [58]:

$$\Delta F_n = F_n - n\Delta\mu = (a - \Delta\mu)n + bn^{(d-1)/d} . \quad (67)$$

$\Delta\mu$  ist die Differenz zwischen dem chemischen Potential der Fremdatome und dem der Matrixatome.\*  $(a - \Delta\mu)$  bezeichnet den Gewinn an freier Volumenenergie pro Atom und nimmt daher negative Werte an. Der zweite Term steht für den Energieaufwand, der durch die Entstehung der Grenzfläche zwischen Cluster und Matrix aufzuwenden ist. Dabei ist  $b$  die spezifische Grenzflächenenergie und  $d$  die Dimension oder Ausdehnung des Clusters. Abbildung 2.10 zeigt den charakteristischen



**Abb. 2.10:** Durch die klassische Kapillaritätsnäherung gegebener, charakteristischer Verlauf der größenabhängigen freien Bildungsenergie von Ausscheidungsclustern für  $d = 3$ , mit Keimbildungsbarriere  $\Delta F^*$  und kritischer Keimgröße  $n^*$ .

\* $\Delta\mu$  ist dabei nicht mit der freien Energie isolierter Monomere  $F_1$  zu verwechseln. Die Diskussion und Herleitung der Relation beider Größen findet sich im Anhang ab Seite 155.

Verlauf der freien Clusterbildungsenergie für  $d = 3$ , mit der Keimbildungsbarriere  $\Delta F^*$  und der kritischen Keimgröße  $n^*$ , die überschritten werden müssen, um einen stabilen Ausscheidungskeim zu bilden.

Nach Fisher [59] ergibt sich bei der Behandlung der freien Clusterenergie aus Sicht der statistischen Thermodynamik eine zusätzliche, logarithmische Abhängigkeit von der Clustergröße:

$$F_n = an + bn^{(d-1)/d} + c \ln(n) . \quad (68)$$

Ihre Gültigkeit konnte in den Arbeiten von Jacucci et al. [55] und Perini et al. [56] für den Fall zwei- und dreidimensionaler, isotroper Cluster bestätigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher Gleichung (68) für die Berechnung der  $F_n$  verwendet.

Da die Cu-Cluster, wie in Kapitel 4.3 zu sehen ist, ein zweidimensionales Wachstumsverhalten zeigen, wurde mit  $d = 2$  im Exponenten gerechnet. Jacucci et al. [55] geben den Gültigkeitsbereich der Kapillaritätsnäherung für Cluster mit  $n \geq 10$ , Perini et al. [56] gar für Cluster mit  $n \geq 8$  an. Für die Berechnung der  $F_n$  großer Cluster wurden deshalb die mit der Methode der überlappenden Verteilungen bestimmten Werte im Intervall  $n \in [10; 20]$ , mit Gleichung (68) und  $a$ ,  $b$  und  $c$  als Fitparametern angefügt (siehe Kapitel 4.1).

## 2.4 Clusterdynamische Modellierung

Das Kernstück des Multiskalenmodells, das schließlich die effiziente Simulation der Bildung, des Wachstums und der Umlösung der kohärenten Ausscheidungen des Al-Cu-Systems ermöglicht, stellt die *Clusterdynamik* (CD) dar. Dabei handelt es sich um einen mesoskaligen Modellierungsansatz, dessen Ursprung auf die Arbeit von Richard Becker und Werner Döring aus dem Jahr 1935 zurückgeht [60]. Seine hier verwendete Formulierung wurde in den Arbeiten mehrerer Autoren zur Simulation sphärischer Ausscheidungen in binären, Al-basierten Liegerungssystemen publiziert [26, 58, 61–64].

Der Grundgedanke lautet, die Ausbildung von Ausscheidungsgefügen nicht anhand der im Realraum stattfindenden Ereignisse, sondern über die Entwicklung der korrespondierenden Clustergrößenverteilung zu simulieren. In diesem Modell werden die Cluster mit nur einem Parameter, nämlich der Anzahl an Fremdatomen, die sie enthalten, unterschieden. Unter der Annahme, dass die Cluster

ausschließlich durch den Austausch einzelner Atome wachsen oder schrumpfen, lässt sich die zeitliche Entwicklung der Clustergrößenverteilung über die folgenden phänomenologischen Mastergleichungen beschreiben:

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = \underbrace{\alpha_{n+1}c_{n+1}}_{\text{Schrumpfen größerer Cluster}} + \underbrace{\beta_{n-1}c_{n-1}}_{\text{Wachsen kleinerer Cluster}} - \underbrace{(\alpha_n + \beta_n)c_n}_{\text{S/W gleich großer Cluster}}, \quad (69)$$

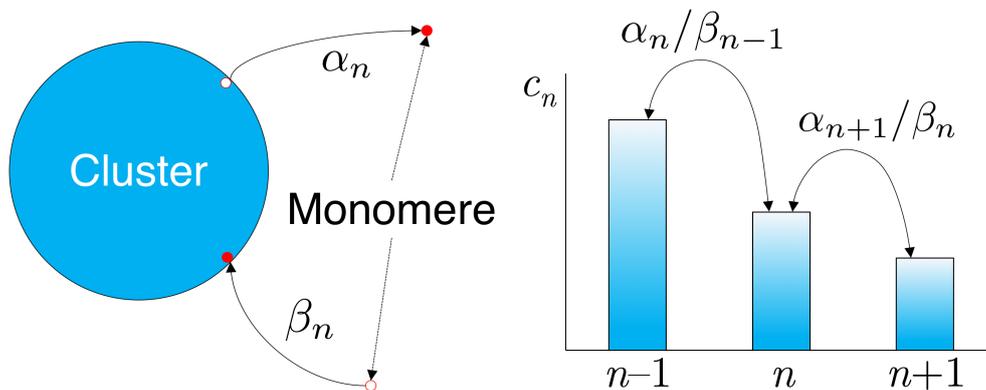
$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -2\beta_1c_1 + \alpha_2c_2 + \sum_{n=2}^{N_{\max}} (\alpha_n - \beta_n)c_n. \quad (70)$$

$c_n$  bezeichnet die dimensionslose Konzentration  $n$ -atomiger Cluster, also die Anzahl der Cluster geteilt durch die Gesamtzahl der Gitterplätze. Es besteht folgender Zusammenhang zur Fremdatomkonzentration  $x_B$ :

$$x_B = \sum_n n c_n. \quad (71)$$

$\alpha_n$  ist die Schrumpfrate  $n$ -atomiger Cluster und gibt die zeitlich normierte Wahrscheinlichkeit für die Freisetzung eines Atoms an.  $\beta_n$  ist die entsprechende Wachstumsrate, also die Wahrscheinlichkeit für die Aufnahme eines diffundierenden freien Atoms.

Damit lässt sich Gleichung (69) folgendermaßen motivieren: Die Konzentration von Clustern einer Größe ändert sich, indem entweder größere Cluster schrumpfen, kleinere wachsen, oder Cluster derselben Größe schrumpfen oder wachsen.



**Abb. 2.11:** Illustration des clusterdynamischen Formalismus. Links: Cluster wachsen und schrumpfen durch die Aufnahme und Abgabe von Monomeren. Rechts: Die Clustergrößenverteilung entwickelt sich durch den Austausch von Monomeren zwischen benachbarten Größenklassen.

Die jeweiligen Anteile an der Konzentrationsänderung sind direkt proportional zur aktuellen Konzentration der involvierten Größenklassen. Die Proportionalitätsfaktoren sind durch die entsprechenden Raten gegeben. Das so entworfene Entwicklungsschema soll Abbildung 2.11 illustrieren.

Die Änderung der Monomerkonzentration  $c_1$ , also der Konzentration gelöster, frei diffundierender Fremdatome, wird durch Gleichung (70) beschrieben. Da alle Cluster die Möglichkeit haben, Monomere zu absorbieren oder zu emittieren, läuft die Summe über alle  $N_{\max}$  Größenklassen. Die Terme  $\beta_1 c_1$  und  $\alpha_2 c_2$  treten doppelt auf, weil für die Bildung eines Dimers zwei Monomere kondensieren müssen, beziehungsweise zwei Monomere beim Auflösen eines Dimers freigesetzt werden.

Die Mastergleichungen bilden ein Anfangswertproblem in Form eines Systems linearer gewöhnlicher Differentialgleichungen. Mit Vorgabe einer Startgrößenverteilung lassen sich die Gleichungen für diskrete Zeitschritte numerisch integrieren und so die zeitliche Entwicklung der Clustergrößenverteilung simulieren. Die Stellgrößen, die das physikalische Verhalten bei der Ausscheidungsbildung definieren, sind die Schrumpfraten- und Wachstumsraten  $\alpha_n$  und  $\beta_n$ . Ihre Herleitung und Modellierung ist Gegenstand der folgenden Abschnitte.

### 2.4.1 Ausdruck für die Wachstumsrate $\beta_n$

Unter der Annahme, dass die langreichweitige Diffusion gelöster Atome vor der Anlagerung an einen Cluster und nicht die Anlagerung selbst den ratenbestimmenden Schritt für das Clusterwachstum darstellt, lässt sich der Ausdruck für die Wachstumsrate über die Fick'schen Gesetze und den Fremdatomstrom  $j_{A_n}$  durch die Clusteroberfläche  $A_n$  herleiten [26]. Das hierfür benötigte Konzentrationsprofil  $C_1(r)$ , welches ortsabhängig die Anzahl der Monomere pro Volumen angibt, erhält man durch Lösen der stationären Diffusionsgleichung [26]

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D \Delta C_1(r) = 0, \quad (72)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$ , dem Laplace-Operator  $\Delta$  und folgenden Randbedingungen für isotrop wachsende Cluster mit Radius  $r_n$ :

- i)  $C_1(r_n) = 0$ : An der Oberfläche des Clusters sind definitionsgemäß keine Monomere vorhanden.
- ii)  $C_1(r \rightarrow \infty) = C_1^\infty$ : Die Monomerkonzentration in weitem Abstand zur Clusteroberfläche entspricht der mittleren Fremdatomkonzentration  $C_1^\infty$ .

Die Lösung der Gleichung ergibt

$$C_1(r) = C_1^\infty \frac{r - r_n}{r} . \quad (73)$$

Mit dem 1. Fick'schen Gesetz berechnet sich der flächennormierte Monomerstrom durch die Clusteroberfläche:

$$j = -D \frac{\partial C_1(r)}{\partial r} \Big|_{r=r_n} = -D \frac{C_1^\infty}{r_n} . \quad (74)$$

Durch Integration über die Clusteroberfläche  $A_n$  ergibt sich der gesamte, auf den Cluster treffende Monomerstrom  $j_{A_n}$ :

$$j_{A_n} = \int_{A_n} j dA = -D \frac{A_n}{r_n} C_1^\infty . \quad (75)$$

Da  $j_{A_n}$  den Monomerverlust der den Cluster umgebenden Matrix beschreibt, verhält sich die Clusterwachstumsrate  $\beta_n$  komplementär. Um außerdem die dimensionslose Monomerkonzentration  $c_1$  aus Gleichung (70) wieder einzuführen, wird  $C_1^\infty$  über das Monomervolumen  $\Omega$  umgerechnet:

$$c_1 = \frac{N_1}{N_{\text{ges}}} = \frac{N_1}{V/\Omega} = \Omega C_1^\infty . \quad (76)$$

$N_1$  bezeichnet die Anzahl der Monomere,  $N_{\text{ges}}$  die Gesamtzahl der Gitterplätze. Der Ausdruck für die Wachstumsrate lautet somit:

$$\beta_n = -j_{A_n} = \frac{D A_n}{\Omega r_n} c_1 . \quad (77)$$

Die so hergeleitete Wachstumsrate gilt streng genommen nur für isolierte Cluster, deren Wachstumsgeschwindigkeit nur von der Länge oder Dauer des durchschnittlichen Diffusionswegs bis zum Auftreffen auf die Clusteroberfläche bestimmt wird. Verallgemeinerte Ausdrücke, welche jeweils ohne die genannten Näherungen auskommen, finden sich in der Literatur [26, 65, 66]. Ihre Implementierung und Auswirkung auf das hier relevante Wachstum monolageriger Cu-Cluster in binärem Al-Cu wird in den folgenden Absätzen kurz dargestellt. Schließlich wird erörtert, inwieweit Gleichung (77), die unter der Annahme isotrop wachsender Cluster hergeleitet wurde, zur Beschreibung des monolagerigen Wachstums der Cu-Cluster verwendet werden kann, um letztlich den in den Simulationen verwendeten Ausdruck für  $\beta_n$  zu formulieren.

### 2.4.1.1 Wachstumsrate nicht isolierter, konkurrierender Cluster

Die Modellierung der Wachstumsraten konkurrierender Cluster mit überlappenden Diffusionsfeldern wurde von Clouet et al. formuliert [26]. Ausgangspunkt ist, wie oben, der Diffusionsstrom in Richtung eines Clusters, welcher sich allerdings in einer effektiven, absorbierenden Matrix befindet. Diese absorbiert Monomere ab einer Entfernung  $r > r_{\text{ext}}$  zum Cluster, wobei  $r_{\text{ext}}$  dem mittleren Abstand der Cluster untereinander entspricht. Durch Einführung der Absorptionsrate  $k$ , welche die mittlere Monomerabsorption darstellt, leiten die Autoren folgende Ausdrücke für die Wachstumsrate her [26]:

$$\beta_n = \begin{cases} \frac{D}{\Omega} \frac{A_n}{r_n} c_1 \frac{1 + kr_{\text{ext}}}{1 + k(r_{\text{ext}} - r_n)} & \text{falls } r_n \leq r_{\text{ext}} , \\ \frac{D}{\Omega} \frac{A_n}{r_n} c_1 (1 + kr_{\text{ext}}) & \text{falls } r_n > r_{\text{ext}} . \end{cases} \quad (78)$$

Die Absorptionsrate  $k$  wird für jeden Zeitschritt der Simulation so gewählt, dass sie der von allen Größenklassen absorbierten Anzahl an Monomeren entspricht. Diese ist allerdings vor der zu berechnenden Größenverteilungsänderung des aktuellen Zeitschritts nicht bekannt und muss daher in einem selbstkonsistenten Verfahren ermittelt werden [26].

Wie Clouet et al. berichten, hat die Beachtung des konkurrierenden Wachstums kaum Einfluss auf den Verlauf der von ihnen durchgeführten Simulationen [26]. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit auf die Implementierung des eben beschriebenen Verfahrens verzichtet.

### 2.4.1.2 Wachstumsrate bei diffusions- und durchtrittsbestimmter Anlagerung

Für den Fall, dass die Wachstumskinetik nicht allein diffusionsbestimmt ist, sondern eine zusätzliche, ausgeprägte Abhängigkeit vom Anlagerungsprozess besitzt, gilt die von Waite [66] formulierte und von Lae et al. [65] in den CD-Formalismus eingeführte Wachstumsrate:

$$\beta_n = \frac{D}{\Omega} \frac{A_n}{r_n + 1/\omega} c_1 . \quad (79)$$

$\omega$  bezieht dabei die Energiebarriere  $\Delta E$  mit ein, die, nach Ankunft eines Monomers in der Nachbarschaft des Clusters, für die abschließende Anlagerung zu

überwinden ist. Mit  $d$  als Sprungweite beim Durchtritt in den Cluster und der Diffusionsbarriere  $Q$ , gilt [65]

$$\omega \approx \frac{1}{d} \exp\left(-\frac{\Delta E - Q}{k_B T}\right). \quad (80)$$

Werte für  $\Delta E$  wurden aus mehreren möglichen Anlagerungspfaden einzelner Cu-Atome an monolagige Cu-Cluster, unter Anwendung der CE, für Al–Cu berechnet. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.3.1 dargestellt. Die so ermittelte, durchschnittlich zu überwindende Energiebarriere besitzt eine Höhe von  $\Delta E = 40$  meV. Der Wert ist um etwa zwei Größenordnungen kleiner als die in den Simulationen verwendete Diffusionsbarriere von  $Q = 1,4$  eV, welche der Arbeit von Peterson und Rothman [25] entnommen wurde. In diesem Fall gilt

$$\frac{1}{\omega} \approx d \exp\left(\frac{\Delta E - Q}{k_B T}\right) \stackrel{\Delta E \ll Q}{\approx} d \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \ll r_n. \quad (81)$$

Mit den beobachteten Energiebarrieren mündet Gleichung (79) im ursprünglichen Ausdruck für  $\beta_n$ . Das Wachstum der Cu-Monolagen ist also tatsächlich diffusionsbestimmt und Gleichung (77) weiterhin bestätigt.

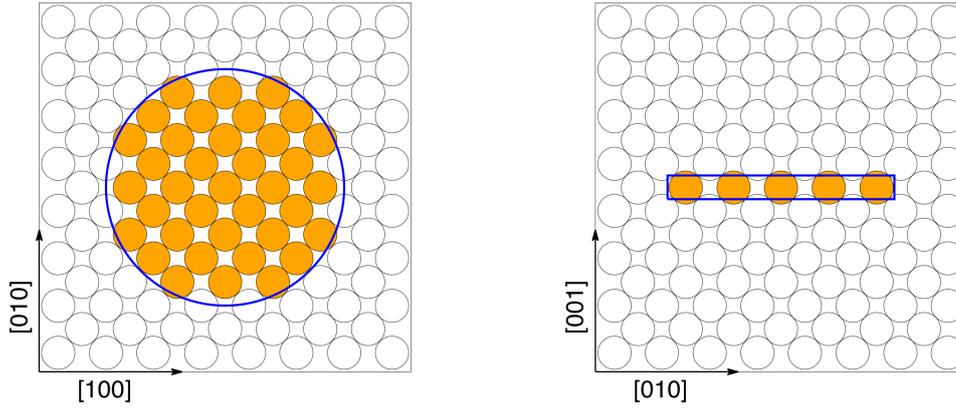
### 2.4.1.3 Wachstumsrate monolagiger Cluster

Die Herleitung des Ausdrucks

$$\beta_n = \frac{D}{\Omega} \frac{A_n}{r_n} c_1$$

aus Gleichung (77) beruht auf dem rein abstandsabhängigen Konzentrationsprofil  $C_1(r)$  aus Gleichung (73) und dem daraus resultierenden, vollständig isotropen Diffusionsstrom in Richtung des Clusters. In drei Raumdimensionen werden damit implizit kugelförmige Cluster vorausgesetzt, was grundsätzlich in starkem Widerspruch zur hier angenommenen, monolagigen Geometrie der Cu-Cluster steht (siehe Kapitel 2.3.3.1).

Wie allerdings die Ergebnisse der in Kapitel 4.3 dargestellten MC-Simulationen zeigen, lässt sich das Wachstum der monolagigen Cu-Cluster in guter Näherung als zweidimensionaler Prozess verstehen. Aufgrund der Energiebarriere ober- und unterhalb der Cluster, die von Monomeren bei üblichen Wärmebehandlungstemperaturen kaum überwunden werden, beschränkt sich die Anlagerung weiterer Atome auf Sprünge in die Positionen an der Monolagenfront. Dieses Wachstum



**Abb. 2.12:** Darstellung der Korrespondenz zwischen atomarer Clusterkonfiguration und zylindrischer Beschreibung in Auf- und Seitenansicht.

verläuft außerdem isotrop, die Ausdehnung der in MC-Simulationen beobachteten Cluster (siehe Kapitel 5.1–5.3) ist in etwa kreisförmig. Der Ausdruck für  $\beta_n$  ist somit auch für die Beschreibung des stark anisotropen Wachstums der Cu-Cluster, solange dies zweidimensional verläuft, geeignet.

Für die Berechnung der Oberfläche  $A_n$  werden die Cluster durch Zylinder beschrieben, deren Höhe einer  $\{100\}$ -Ebene, also der Hälfte des Gitterparameters  $a$  entspricht. Die für das Wachstum zur Verfügung stehende Oberfläche ist durch den Mantel der Zylinder gegeben (siehe Abbildung 2.12). Damit ist die Oberfläche

$$A_n = 2\pi r_n \frac{a}{2} . \quad (82)$$

Der resultierende Ausdruck für die Wachstumsrate  $\beta$  verliert so die Abhängigkeit von der Clustergröße:

$$\beta = \frac{D}{\Omega} \pi a c_1 = \text{konst} \cdot c_1 . \quad (83)$$

Dieses Ergebnis mag auf den ersten Blick unplausibel erscheinen, da eine vergrößerte Clusteroberfläche intuitiv eine erhöhte Monomerabsorption erwarten lässt. Da der Diffusionsstrom aber zusätzlich – über den Gradienten der Monomerkonzentration (siehe Gleichung (74)) – umgekehrt proportional vom Clusterradius  $r_n$  abhängt, hebt sich die Größenabhängigkeit im hier betrachteten Fall auf.

### 2.4.2 Ausdruck für die Schrumpfrate $\alpha_{n+1}$

Die Herleitung der Schrumpfrate beruht auf der Annahme, die Wahrscheinlichkeit für die Freisetzung eines Clusteratoms sei eine intrinsische Eigenschaft eines Clusters [58] und damit unabhängig von der umgebenden Matrix. Somit hängt  $\alpha_n$  allein von der Größe  $n$  ab, dem einzigen Parameter, der im CD-Modell einen Cluster beschreibt. Es besteht keine Abhängigkeit von der Fremdatomübersättigung des Systems. Zur Herleitung eines Ausdrucks für  $\alpha_n$  kann daher auch ein untersättigtes, sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindliches System herangezogen werden [58]. In diesem Fall gilt die detaillierte Bilanz für das Schrumpfen und das Wachsen eines Clusters:

$$\alpha_{n+1}c_{n+1} = \beta_n c_n . \quad (84)$$

Die Gleichgewichtskonzentration  $c_n$  liefert das Clustergasmodell nach Frenkel [67]. Unter Annahme unabhängiger, nicht wechselwirkender Cluster, die jeweils nur einen Platz des Atomgitters belegen, lautet der Ausdruck [61]

$$\frac{c_n}{1 - \sum_k c_k} = \left( \frac{c_1}{1 - \sum_k c_k} \right)^n \exp \left( -\frac{F_n - nF_1}{k_B T} \right) . \quad (85)$$

In der Regel nehmen die Clusterkonzentrationen kleine Zahlenwerte an und es gilt  $\sum_k c_k \ll 1$ , womit sich der Ausdruck weiter zu

$$c_n = c_1^n \exp \left( -\frac{F_n - nF_1}{k_B T} \right) \quad (86)$$

vereinfachen lässt. Einsetzen in Gleichung (84) liefert gemeinsam mit Gleichung (83) die Schrumpfrate  $(n+1)$ -atomiger Cluster:

$$\alpha_{n+1} = \frac{\beta_n}{c_1} \exp \left( \frac{F_{n+1} - F_n - F_1}{k_B T} \right) \quad (87)$$

$$= \frac{D}{\Omega} \pi a \exp \left( \frac{F_{n+1} - F_n - F_1}{k_B T} \right) . \quad (88)$$

Die Formulierung der Schrumpfrate gilt in dieser Form für ein Clustergas geringer Dichte, in dem die Cluster isoliert sind und ein vernachlässigbares Volumen einnehmen. Detailliertere Erweiterungen des Modells, welche zum einen die Ausdehnung und zum anderen das Koagulieren, also das Zusammenwachsen von Clustern, berücksichtigen, finden sich in den Arbeiten von Joël Lépinoux [61, 68]. Da bei der Durchführung der kinetischen MC-Simulationen kein Koagulieren beobachtet wurde, kam die in [68] veröffentlichte Korrektur nicht zum Einsatz. Das Verfahren zur Berücksichtigung endlicher Clustervolumina aus [61], das auch in dieser Arbeit angewandt wurde, ist im nächsten Absatz dargestellt.

### 2.4.2.1 Freie Energie nicht punktförmiger Cluster

Wie oben erwähnt, stammt der in die Schrumpfrate eingehende Ausdruck (85) für die Gleichgewichtskonzentration  $c_n$  aus dem Clustergasmodell nach Frenkel [67]. Dieser ergibt sich durch Minimierung der freien Energie des gesamten Clustergases

$$F_{CG} = \sum_n c_n F_n - k_B T \ln(\Omega) \quad (89)$$

unter Berücksichtigung der Normierungsbedingung  $x_B = \sum_n n c_n$ , die über einen Lagrange-Multiplikator  $\lambda$  miteingeht [61]:

$$\frac{1}{N_{\text{ges}}} \frac{\partial F_{CG}}{\partial c_1} + \lambda \frac{\partial x_B}{\partial c_1} = 0 . \quad (90)$$

Zur Berechnung der Anzahl möglicher Konfigurationen  $\Omega$  werden punktförmige Cluster angenommen, die jeweils nur einen Platz des Atomgitters belegen. Unter dieser Voraussetzung ist die Anzahl der Möglichkeiten,  $N_B$  Atome in  $N$  Größenklassen mit jeweils  $N_k$  Clustern auf die  $N_{\text{ges}}$  Gitterplätze zu verteilen, durch

$$\Omega = \frac{N_{\text{ges}}!}{\prod_{k=1}^N N_k! (N_{\text{ges}} - \sum_{k=1}^N N_k)!} , \quad (91)$$

$$N_B = \sum_k k N_k \quad (92)$$

gegeben [61].

Sollen nun die realen Clustervolumina miteinbezogen werden, gilt es zunächst, den passenden Ausdruck für  $\Omega$  zu formulieren. Lépinoux führt hierzu den Begriff des *Ausschlussvolumens*  $V_{i,j}$  ein, welches die Anzahl der Gitterplätze bezeichnet, die aufgrund eines  $i$ -atomigen Clusters nicht länger mit einem  $j$ -atomigen Cluster besetzt werden können. Gemeinsam mit der Anzahl an Gitterplätzen

$$M_j = N_{\text{ges}} - \sum_i N_i V_{i,j} , \quad (93)$$

die in einem bereits existierenden Clustergas für die Bildung eines weiteren,  $j$ -atomigen Clusters zur Verfügung stehen, lässt sich folgender Ausdruck für  $\Omega$  formulieren [61]:

$$\Omega = \prod_{k=1}^N \frac{V_{k,k}^{N_k}}{N_k!} \frac{(M_k/V_{k,k})!}{[(M_k/V_{k,k}) - N_k]!} . \quad (94)$$

Davon ausgehend leitet Lépinoux einen zu Gleichung (85) analogen Zusammenhang her:

$$\frac{c_n}{1 - \sum_k c_k V_{k,n}} = \left( \frac{c_1}{1 - \sum_k c_k V_{k,1}} \right)^n \exp \left( - \frac{F_n - nF_1}{k_B T} \right) . \quad (95)$$

Die Nenner entsprechen dabei dem auf  $N_{\text{ges}}$  normierten Ausdruck aus Gleichung (93). Damit gilt für die Gleichgewichtskonzentration  $n$ -atomiger Cluster

$$c_n = c_1^n \exp\left(-\frac{F_n - nF_1}{k_B T}\right) \frac{m_n}{m_1^n}, \quad (96)$$

mit  $m_j = M_j/N_{\text{ges}}$ . Durch die Normierung lässt sich  $m_j$  als die Wahrscheinlichkeit interpretieren, mit der ein Gitterplatz für die Bildung eines  $j$ -atomigen Clusters zur Verfügung steht.  $m_j$  bezeichnet also jene Wahrscheinlichkeit, mit der ein Gitterplatz *nicht* Teil eines der Ausschlussvolumina  $V_{i,j}$  aller sonstigen Cluster jeder der  $N_{\text{max}}$  Größenklassen ist. Mit  $(1 - c_i)^{V_{i,j}}$  als Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein zufällig ausgewählter Gitterplatz nicht durch einen  $i$ -atomigen Cluster blockiert wird, gilt [61]

$$m_j = \prod_{i=1}^{N_{\text{max}}} (1 - c_i)^{V_{i,j}}. \quad (97)$$

Einsetzen in den Ausdruck für  $c_n$  liefert

$$\begin{aligned} c_n &= c_1^n \exp\left(-\frac{F_n - nF_1}{k_B T}\right) \prod_{k=1}^{N_{\text{max}}} (1 - c_k)^{(V_{k,n} - nV_{k,1})} \\ &= c_1^n \exp\left(-\frac{F_n - nF_1}{k_B T}\right) \exp\left[\sum_{k=1}^{N_{\text{max}}} \ln(1 - c_k) \Delta V_{k,n}\right], \end{aligned} \quad (98)$$

mit  $\Delta V_{k,n} = V_{k,n} - nV_{k,1}$ . Die beiden Exponenten lassen sich zusammenfassen und so die gesamte freie Energie  $n$ -atomiger Cluster  $\tilde{F}_n$  definieren [62]:

$$\tilde{F}_n = F_n - k_B T \sum_{k=1}^{N_{\text{max}}} \ln(1 - c_k) V_{k,n}. \quad (99)$$

Dabei gibt  $F_n$  wie bisher die freie Energie isolierter Cluster an. Der zweite Term bezeichnet den Entropiebeitrag des Clustergases, bedingt durch die endliche Ausdehnung der Cluster.

Durch die Verwendung der  $\tilde{F}_n$  bei der Berechnung der Schrumpfraten  $\alpha_n$  entsteht bei letzteren eine Abhängigkeit von der aktuellen Clustergrößenverteilung. Die  $\alpha_n$  müssen daher bei der Integration der Mastergleichungen (69) und (70) zu jedem Zeitschritt neu berechnet werden. Darüber hinaus werden die Ausschlussvolumina  $V_{k,n}$  benötigt, deren Modellierung Gegenstand des nächsten Abschnitts ist.

### 2.4.2.2 Modellierung der Ausschlussvolumina $V_{k,n}$

Zur Berücksichtigung des Entropiebeitrags endlich ausgedehnter, nicht punktförmiger Cluster werden die im vorangehenden Abschnitt eingeführten Ausschlussvolumina  $V_{k,n}$  benötigt. Wie oben erwähnt, wird mit  $V_{k,n}$  die Menge der Atomgitterplätze bezeichnet, die, aufgrund der Existenz eines  $k$ -atomigen Clusters, nicht von einem  $n$ -atomigen Cluster belegt werden können.

Für  $k=1$  entspricht  $V_{1,n}$  den  $n$  Gitterplätzen des Clusters und dessen erster Nachbarschale.\*  $V_{1,n}$  hängt damit auch von der Morphologie des Clusters ab, die wiederum eine Temperaturabhängigkeit besitzt. Es besteht folgender Zusammenhang:

$$V_{1,n} = n + \langle n^{\text{Schale}} \rangle = n + \frac{\sum_i n_i^{\text{Schale}} \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)}, \quad (100)$$

wobei  $\langle n^{\text{Schale}} \rangle$  für den thermodynamischen Mittelwert der Anzahl an Gitterplätzen in der ersten Nachbarschale steht.  $\langle n^{\text{Schale}} \rangle$  lässt sich, analog zur Methode der überlappenden Verteilungen aus Kapitel 2.3.3.3, durch MC-Sampling möglicher  $n$ -atomiger Clusterkonfigurationen nach dem in [61] angegebenen Algorithmus berechnen:

- i) Generiere in Al-Matrix eingebetteten,  $n$ -atomigen Cu-Cluster. Wähle  $T$ .
- ii) Finde alle  $n^{\text{Schale}}$  Positionen der ersten Nachbarschale des Clusters.
- iii) Wähle zufällig ein Al- und ein Cu-Atom aus.
- iv) Berechne Energieunterschied  $\Delta E$ , der durch Vertauschung beider Atome entsteht. Wird der Cluster zerstört (neue Cu-Position liegt nicht in der ersten Nachbarschale des Clusters), setze  $\Delta E = \infty$ .
- v) Entscheide mit Metropolis-Kriterium (44), ob Vertauschung stattfindet.
- vi) Fahre fort mit ii).

---

\*In der ersten Nachbarschale können, gemäß der Clusterdefinition, keine Monomere existieren. Diffundiert ein Monomer in eine solche Position, wächst der Cluster auf  $(n+1)$  Atome.

Für diese Arbeit wurden die  $V_{1,n}$  kleiner Cluster mit  $n \leq 20$ , wie bei der Berechnung der  $F_n$ , mithilfe des MC-Samplings simuliert. Im Gegensatz zur Methode der überlappenden Verteilungen, mit der sich nur freie Energiedifferenzen ( $F_{n+1} - F_n$ ) berechnen lassen und deshalb, für die Kenntnis eines bestimmten  $F_n$ , Simulationen für alle kleineren Volumina durchgeführt werden müssen, sind die  $V_{1,n}$  direkt über thermodynamische Mittelwerte einer einzigen Simulation zugänglich. Daher wurden die  $V_{1,n}$  zusätzlich für  $n = 25, 35, 50, 100$  simuliert und die gewonnenen Werte anschließend, unter Verwendung der von Lépinoux angegebenen Formel, für  $n \geq 10$  inter- und extrapoliert [61]:

$$V_{1,n} = n + an^{2/3} + bn^{1/3} + c . \quad (101)$$

Die Ergebnisse finden sich in Kapitel 4.2. Die Berechnung der Ausschlussvolumina für beliebige Werte von  $k$  erfolgt analog zur Vorgehensweise in [61] über ein geometrisches Modell: Es soll zunächst der Fall zweier paralleler, monolager und kreisförmiger Cluster betrachtet werden. Befinden sich beide Cluster auf derselben Kristallebene, so entspricht die Fläche, welche von einem  $n$ -atomigen für einen  $k$ -atomigen Cluster blockiert wird, einem Kreis, dessen Radius der Summe der Clusterradien zuzüglich einer Nachbarschale entspricht (siehe Abbildung 2.13). Außerdem können in einem Abstand von  $h/2$  über- und unterhalb einer Monolage keine weiteren Cluster existieren. Für das zylindrische Ausschlussvolumen gilt daher allgemein

$$V_{k,n}^{\parallel} = \pi h (R_k + R_n)^2 , \quad (102)$$

wobei die  $R_n$ , wie aus Abbildung 2.13 hervorgeht, den Radius eines  $n$ -atomigen Clusters zuzüglich einer halben Nachbarschale bezeichnet. Für  $n = k = 1$  gilt

$$R_1 = \sqrt{\frac{V_{1,1}}{4\pi h}} . \quad (103)$$

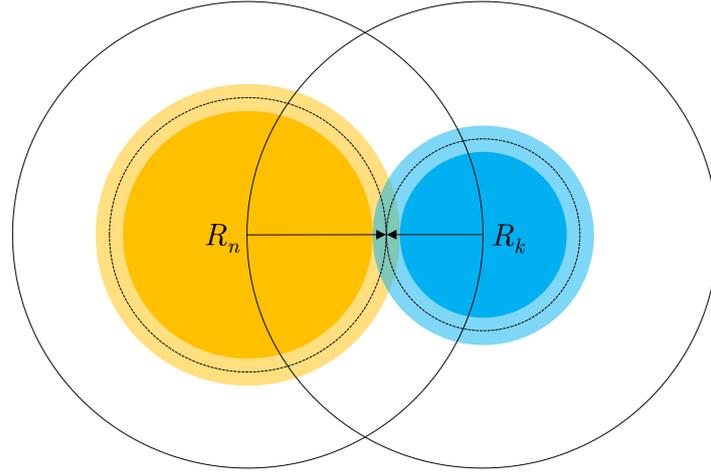
Einsetzen des Ausdrucks in Gleichung (102) liefert

$$R_n = \sqrt{\frac{V_{1,n}}{\pi h}} - R_1 = \sqrt{\frac{V_{1,n}}{\pi h}} - \sqrt{\frac{V_{1,1}}{4\pi h}} . \quad (104)$$

Damit lässt sich (102) schreiben als

$$V_{k,n}^{\parallel} = \left( \sqrt{V_{1,k}} + \sqrt{V_{1,n}} - \sqrt{V_{1,1}} \right)^2 . \quad (105)$$

Im Fall zweier plattenförmiger Cluster, die senkrecht zueinander orientiert sind, wird  $V_{k,n}^{\perp}$ , gemäß der Darstellung in Abbildung 2.14, entweder durch einen Ellipsoid mit den Achsen  $a$ ,  $b$  und  $c$  oder durch einen elliptischen Zylinder approximiert,



**Abb. 2.13:** Gegenseitig blockierte Fläche zweier paralleler GPZ, die sich auf derselben Kristallebene befinden. Die transparenten Bereiche stellen die überlappenden ersten Nachbarschalen dar.

dessen Grundfläche die Ellipse mit den Achsen  $a$  und  $b$  bildet und der eine Höhe von  $2c$  besitzt. Bei Ersterem wird  $V_{k,n}^\perp$  unter-, bei Letzterem überschätzt. Wie allerdings im Folgenden zu sehen ist, hat die Wahl der Form – analog zu oben, wo sich, wie Gleichung (105) zeigt, die Zylinderhöhe  $h$  schließlich kürzt – keinen Einfluss auf den resultierenden Ausdruck für  $V_{k,n}^\perp$ . Für die Achsen gilt in beiden Fällen

$$a \approx R_n , \quad (106)$$

$$b = R_n + R_k , \quad (107)$$

$$c \approx R_k . \quad (108)$$

Damit ist das Ausschlussvolumen gegeben durch

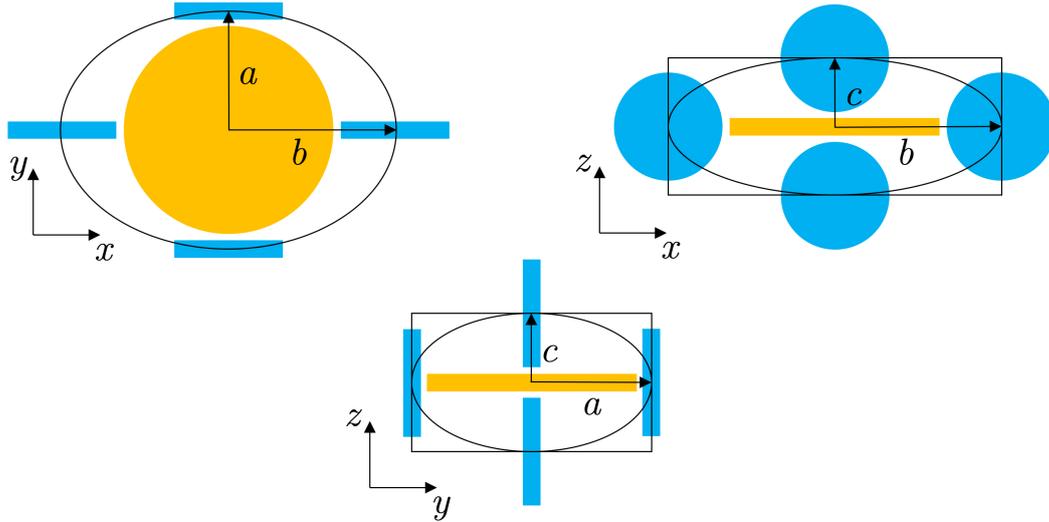
$$V_{k,n}^\perp = \eta R_n R_k (R_n + R_k) , \quad (109)$$

wobei  $\eta = 4/3 \pi$  für den Ellipsoid und  $\eta = 2\pi$  für den elliptischen Zylinder annimmt. Analog zu oben lässt sich  $V_{k,n}^\perp$  allein als Funktion der Monomerausschlussvolumina schreiben: Mit dem Zusammenhang

$$R_1 = \sqrt[3]{\frac{V_{1,1}}{2\eta}} \quad (110)$$

kann (109) in folgende quadratische Gleichung überführt werden:

$$\eta R_1 R_n^2 + \eta R_1^2 R_n - V_{1,n} = 0 . \quad (111)$$



**Abb. 2.14:** Gegenseitig blockiertes Volumen orthogonaler GPZ. Die Ellipsen und Rechtecke markieren die genäherten Formen zur Berechnung der  $V_{k,n}$ .

Die Lösung der Gleichung liefert den gesuchten Ausdruck für  $R_n$  in Abhängigkeit von den Monomerausschlussvolumina  $V_{1,n}$  und  $V_{1,1}$ , mit dem sich die  $V_{k,n}^\perp$  in (109) berechnen lassen:

$$R_n = \sqrt[3]{\frac{V_{1,1}}{16\eta}} \left( \sqrt{1 + 8\frac{V_{1,n}}{V_{1,1}}} - 1 \right). \quad (112)$$

Durch Einsetzen in Gleichung (109) erhält man den von  $\eta$  unabhängigen Ausdruck

$$V_{k,n}^\perp = \frac{V_{1,1}}{16} g(k)g(n) [g(k) + g(n)], \quad (113)$$

$$g(x) = \sqrt{1 + 8\frac{V_{1,x}}{V_{1,1}}} - 1. \quad (114)$$

Die allgemeine Gleichung für das Volumen, welches aufgrund der Existenz eines  $k$ -atomigen Clusters nicht von einem  $n$ -atomigen Cluster belegt werden kann, setzt sich anteilig aus  $V_{k,n}^\parallel$  und  $V_{k,n}^\perp$  zusammen. Da sich die GPZ statistisch auf allen drei  $\{100\}$ -Ebenen des fcc-Gitters bilden, kann davon ausgegangen werden, dass ein Drittel der Cluster parallel und zwei Drittel senkrecht zueinander orientiert sind. Der allgemeine Ausdruck für  $V_{k,n}$ , der allein eine Funktion der mittels MC-Sampling und mit Gleichung (101) berechneten Monomerausschlussvolumina ist, lautet damit:

$$V_{k,n} = \frac{1}{3}V_{k,n}^\parallel + \frac{2}{3}V_{k,n}^\perp = f(V_{1,k}, V_{1,n}, V_{1,1}). \quad (115)$$

### 2.4.3 Numerisches Schema zur Lösung der Mastergleichungen

Zur Durchführung einer CD-Simulation müssen, nachdem alle Eingangsgrößen ermittelt sind, die gekoppelten Mastergleichungen (69) und (70) zeitlich integriert werden. Die Anzahl der in jedem Zeitschritt zu lösenden Differentialgleichungen entspricht dabei der vor Beginn der Simulation festgelegten maximalen Clustergröße  $N_{\max}$ . Diese sollte so gewählt werden, dass während der Simulation keine Cluster dieser Größe entstehen, also  $c_{N_{\max}} = 0$  zu jedem Zeitpunkt gewährleistet ist. Die damit verbundene große Anzahl an in jedem Zeitschritt zu lösenden Differentialgleichung führt allerdings schnell zu einem hohen Rechenaufwand und langen Simulationszeiten.

Um dies zu verhindern, kam in dieser Arbeit das von Emmanuel Clouet in [58] entworfene numerische Schema zum Einsatz. Dabei wird die diskrete Größenverteilung  $c_n$  zunächst in eine kontinuierliche Funktion der Clustergröße überführt, welche im Anschluss wiederum numerisch integriert wird. Dabei wird die Schrittweite zwischen den zu berechnenden Stützstellen der Größenverteilung hin zu größeren Clustern erhöht, womit sich die Anzahl zu lösender Differentialgleichungen deutlich verringert.

Den Kontinuumsübergang erreicht man durch Taylorentwicklung der in die Mastergleichungen eingehenden, von  $n$  abhängenden Größen:

$$c_{n\pm 1} \approx c_n \pm \frac{\partial c_n}{\partial n} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 c_n}{\partial n^2}, \quad (116)$$

$$\beta_{n-1} \approx \beta_n - \frac{\partial \beta_n}{\partial n} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \beta_n}{\partial n^2}, \quad (117)$$

$$\alpha_{n+1} \approx \alpha_n + \frac{\partial \alpha_n}{\partial n} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha_n}{\partial n^2}. \quad (118)$$

Damit geht die Mastergleichung (69) in die Fokker–Planck-Gleichung über [58]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_n}{\partial t} &\approx -\frac{\partial}{\partial n} [(\beta_n - \alpha_n)c_n] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial n^2} [(\beta_n + \alpha_n)c_n] \\ &= \left[ -\frac{\partial}{\partial n}(\beta_n - \alpha_n) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial n^2}(\beta_n + \alpha_n) \right] c_n + \\ &\quad + \left[ -(\beta_n - \alpha_n) + \frac{\partial}{\partial n}(\beta_n + \alpha_n) \right] \frac{\partial c_n}{\partial n} + \\ &\quad + \frac{1}{2}(\beta_n + \alpha_n) \frac{\partial^2 c_n}{\partial n^2}. \end{aligned} \quad (119)$$

Für die zeitliche Integration werden die Stützstellen zur Berechnung der  $c_n$  nun folgendermaßen gewählt: Unterhalb eines festzulegenden Grenzwerts  $n_d$  werden die  $c_n$  aller Größenklassen berechnet, also die diskrete Mastergleichung (69) zeitlich integriert. Oberhalb des Schwellwertes wächst das Inkrement für  $n$  exponentiell, die  $c_n$  berechnen sich mit der Fokker–Planck-Gleichung (119). Es gilt [58]

$$n_i = \begin{cases} i & \text{falls } i < n_d , \\ n_d + \frac{1 - \lambda^{i-n_d}}{1 - \lambda} & \text{falls } i \geq n_d . \end{cases} \quad (120)$$

$\lambda$  ist die Rate, mit der das Inkrement anwächst. In der vorliegenden Arbeit wurde hierfür der von Clouet [58] vorgeschlagene Wert von  $\lambda = 1,03$  verwendet. Aus der Mastergleichung (70) für die Monomere wird [58]:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} \approx -2\beta_1 c_1 + \alpha_2 c_2 + \sum_{i=2}^{n_d-1} (\alpha_{n_i} - \beta_{n_i}) c_{n_i} + \sum_{i=n_d}^{N_{\max}} (\alpha_{n_i} - \beta_{n_i}) \frac{n_{i+1} - n_{i-1}}{2} c_{n_i} . \quad (121)$$

Die in Gleichung (119) benötigten ersten und zweiten Ableitungen der Schrumppfungs- und Wachstumsrate  $\alpha_n$  und  $\beta_n$  lassen sich aus den analytischen Ausdrücken (77) und (87) berechnen. Im Fall der monolagigen Cluster ist  $\beta$ , wie Gleichung (83) zeigt, größenunabhängig, womit die Ableitungen der Wachstumsrate einfach verschwinden. Die Ableitungen der Clustergrößenverteilung  $c_n$  werden numerisch ermittelt [58]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{n_i}}{\partial n} &\approx \frac{c_{n_{i+1}} - c_{n_{i-1}}}{n_{i+1} - n_{i-1}} , & (122) \\ \frac{\partial^2 c_{n_i}}{\partial n^2} &\approx 2 \left[ \frac{c_{n_{i+1}}}{(n_{i+1} - n_{i-1})(n_{i+1} - n_i)} - \frac{c_{n_i}}{(n_{i+1} - n_i)(n_i - n_{i-1})} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{c_{n_{i-1}}}{(n_{i+1} - n_{i-1})(n_i - n_{i-1})} \right] . & (123) \end{aligned}$$

Die erste Ableitung entspricht dabei der Steigung der über die zwei benachbarten Stützstellen definierten Geraden. Die zweite Ableitung ergibt sich aus der Differentiation des Newton'schen Interpolationspolynoms zweiter Ordnung.

Wird nicht der klassische, auf der Frenkel'schen Clustergasnäherung basierende CD-Formalismus mit statischen  $F_n$ , sondern der nach Lépinoux erweiterte verwendet, so müssen die freien Energien  $n$ -atomiger Cluster, aufgrund ihrer Abhängigkeit von der aktuellen Größenverteilung in Gleichung (99), über den Verlauf einer

CD-Simulation kontinuierlich aktualisiert werden. Hierzu wird der Logarithmus in Gleichung (99) linear genähert und die Summe, analog zu  $\dot{c}_1$  in Gleichung (121), aufgeteilt. Da die simple Gewichtung der inkrementell zunehmenden  $n_i$  aus Gleichung (121) in diesem Fall einen hohen numerischen Fehler verursacht, wird die zweite Summe durch das Trapezintegral approximiert:

$$\begin{aligned} \tilde{F}_n &= F_n - k_B T \sum_{k=1}^{N_{\max}} \ln(1 - c_k) V_{k,n} \stackrel{c_k \ll 1}{\approx} F_n + k_B T \sum_{k=1}^{N_{\max}} c_k V_{k,n} \\ &\approx F_n + k_B T \left[ \sum_{i=1}^{n_d-1} c_{k_i} V_{k_i,n} + \sum_{i=n_d}^{N_{\max}} \frac{1}{2} (c_{k_i} V_{k_i,n} + c_{k_{i-1}} V_{k_{i-1},n}) (k_i - k_{i-1}) \right]. \quad (124) \end{aligned}$$

## 2.5 Zusammenfassung des Kapitels

In diesem Kapitel wurden sämtliche zur Konstruktion des Multiskalenmodells benötigten Methoden eingeführt und ihre Grundlagen dargestellt. Begonnen wurde mit der Einführung in die *Dichtefunktionaltheorie* in Kapitel 2.1, deren Anwendung in Form von Kristallstrukturrelaxationen und Strukturenergieberechnungen den Grundstock für die Methode der Cluster Expansion bildet.

Die Hintergründe des *Cluster Expansion Formalismus*, mit dem sich die Konfigurationsenergie von Systemen mit Größen jenseits der mit der Dichtefunktionaltheorie berechenbaren Grenze anhand eines Polynoms der Gitterplatzbesetzungen parametrisieren lässt, sind Gegenstand von Kapitel 2.2. Außerdem behandelt Kapitel 2.2 den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Algorithmus zur Konstruktion des Polynoms sowie die Darstellung der Cluster Expansion im reziproken Raum. Aus letzterem ergibt sich eine Möglichkeit zur Berücksichtigung des Einflusses langreichweitiger Gitterrelaxationen auf die Konfigurationsenergie – in Form des *Kohärenzdehnungsformalismus*. Die Cluster Expansion stellt die Grundlage der zur weiteren Konstruktion des Multiskalenmodells notwendigen, atomistischen Monte-Carlo-Simulationen dar.

Kapitel 2.3 gibt eine Einführung in die *Monte-Carlo-Methode*, mit Fokus auf die in dieser Arbeit zum Einsatz kommenden Simulationsverfahren, welche einerseits der Evaluation der Cluster Expansion dienen und andererseits die notwendigen Eingangsgrößen für die letzte Stufe des Multiskalenmodells – die Clusterdynamik – zur Verfügung stellen. Darüber hinaus wird der kinetische Algorithmus vorgestellt, welcher der Überprüfung der Ergebnisse aus der Clusterdynamik dient.

Kapitel 2.4 behandelt schließlich die Grundlagen des *clusterdynamischen For-*

*malismus* sowie die Modellierung aller benötigten Eingangsgrößen – im Speziellen der Wachstums- und Schrumpfraten von Clustern verschiedener Größe. Kapitel 2.4 endet mit der Darlegung des numerischen Schemas zur Implementierung der Methode.

Das Kapitel beinhaltet somit den vollständigen Aufbau des Multiskalenmodells sowie die Grundlagen aller im Rahmen des Modells zum Einsatz kommenden Simulationsmethoden. Ihre Anwendung und die Darstellung der resultierenden Ergebnisse sind Gegenstand der folgenden Kapitel.



---

# 3 DFT-Rechnungen und Konstruktion der Cluster Expansions

Dieses Kapitel befasst sich mit der Umsetzung des in Abschnitt 2.2 eingeführten CE-Formalismus zur Konstruktion der Al-Cu-CE für das fcc-Gitter und den hierzu durchgeführten DFT-Simulationen. Begonnen wird mit der Prüfung der DFT-Simulationsparameter des gewählten Austauschkorrelationsfunktionals. Es folgt die Darstellung der mittels DFT relaxierten Überstrukturen und des daraus resultierenden CE-Fits – jeweils ohne und mit Berücksichtigung des Kohärenzdehnungsformalismus aus Kapitel 2.2.2.2. Der letzte Abschnitt des Kapitels beschäftigt sich mit der Evaluation der CE im Rahmen der in Abschnitt 2.3.1 vorgestellten MC-Algorithmen.

## 3.1 Parameter der DFT-Rechnungen

Die DFT-Rechnungen wurden mithilfe des ABINIT-Pseudopotentialcodes [69, 70] in der generalisierten Gradientennäherung (GGA\*), unter Verwendung der PBE-Parametrisierung<sup>†</sup> [71] und der PAW-Methode<sup>‡</sup> [72], durchgeführt. Dabei kam die von Jollet, Torrent und Holzwarth (JTH) veröffentlichte PAW-Tabelle zur Berechnung der Pseudopotentialenergie in der Version 0.2 zum Einsatz [73, 74].

Die technischen Parameter zur Ermittlung der Grundzustandselektronendichten sind Tabelle 3.1 zu entnehmen. Sie sind dem Testbericht der JTH-PAW-Tabellen entnommen [74]. `ecut` ist die Abschneideenergie zur Bestimmung der

---

\*Von *generalised gradient approximation*.

†Nach den Autoren *Perdew, Burke und Ernzerhof*.

‡Von *projector augmented waves*.

**Tab. 3.1:** Technische Parameter der DFT-Simulationen

ecut	pawecutdg	ngkpt	tsmear
20 H	40 H	8×8×8	10 <sup>-3</sup> H

Anzahl der orthogonalen planaren Wellenfunktionen, aus denen die Kohn–Sham-Eigenzustände  $\phi_i(\vec{r})$  in Gleichung (13) konstruiert werden.

`pawecutdg` bezeichnet die Abschneideenergie, aus der die Punktdichte des doppelten Samplinggitters im kugelförmigen Augmentationsvolumen um die Atompositionen, in dem sich das Pseudopotential unter Verwendung der PAW-Methode glätten lässt, abgeleitet wird. Es wird benötigt, um die Abbildung der Elektronendichten und Potentiale in den Augmentationsvolumina auf das globale Samplinggitter zu ermöglichen.

`ngkpt` definiert das nach dem Monkhorst–Pack-Schema [75, 76] konstruierte  $k$ -Punktgitter für die Integration über die Brillouinzone. Die drei Komponenten geben die Anzahl der äquidistanten  $k$ -Punkte entlang der drei reziproken Gittervektoren an. Für `ngkpt` = 8×8×8 wird die Brillouinzone also an  $8^3 = 512$   $k$ -Punkten gesamplet.

Mit `tsmear` wird die Ausschmierung der Zustandsdichte an der Fermikante anhand der Fermi–Dirac-Statistik definiert. Dabei wird die Zustandsdichte bei 0 K

$$D(\epsilon) = \sum_i \delta(\epsilon - \epsilon_i) , \quad (125)$$

mit der Dirac’schen Deltafunktion und den Energieeigenwerten  $\epsilon_i$  des Kohn–Sham-Systems durch die temperaturabhängig verbreiterte Zustandsdichte

$$\tilde{D}(\epsilon) = \frac{1}{T} \sum_i \tilde{\delta}_T \left( \frac{\epsilon - \epsilon_i}{T} \right) , \quad (126)$$

$$\tilde{\delta}_T(x) = \frac{1}{4 \cosh^2(x/2)} \quad (127)$$

ersetzt [77]. Auf diese Weise wird zum einen die physikalische Temperatur  $T$  des Elektronensystems eingeführt. Zum anderen verbessert die Ausschmierung der Zustandsdichte  $D(\epsilon)$  die numerische Stabilität des selbstkonsistenten Verfahrens bei der Berechnung der Grundzustandselektronendichte  $n_0(\vec{r})$ : Aufgrund der mit einem selbstkonsistenten Iterationszyklus verbundenen Änderung der Fermienergie  $E_F$  kann auch  $n(\vec{r})$ , abhängig von der elektronischen Bandstruktur, im Fall

des instantanen Besetzungswechsels der Fermi-Verteilung von  $f(E < E_F) = 1$  zu  $f(E > E_F) = 0$ , deutlich fluktuieren. Mithilfe des geglätteten Übergangs bei endlichen Temperaturen werden diese Fluktuationen gedämpft und somit das Konvergenzverhalten des selbstkonsistenten Verfahrens stabilisiert. Der gewählte Wert von  $\text{tmsear} = 10^{-3} \text{ H}$  entspricht einer physikalischen Temperatur des Elektronengases von 315,7 K.

Werte der genannten, in Tabelle 3.1 dargestellten Parameter werden üblicherweise anhand von Konvergenzstudien bestimmt. Auf diese wurde im vorliegenden Fall verzichtet und stattdessen, wie bereits erwähnt, Werte aus dem Testbericht der JTH-PAW-Tabellen [74] ausgewählt. Zur Überprüfung ihrer Plausibilität wurden Simulationen zur Bestimmung der Gitterkonstanten und einiger elastischer Konstanten von Al und Cu durchgeführt. Ihre Ergebnisse sind Gegenstand des nächsten Abschnitts.

## 3.2 Gitterparameter und elastische Konstanten von Al und Cu

Zur Berechnung der Gitterparameter der reinen Metalle Al und Cu wurden jeweils Simulationszellen einer primitiven Einheitszelle des fcc-Gitters vollständig – bezüglich Zellgeometrie und Volumen – relaxiert. Von der Startkonfiguration ausgehend wird zunächst die Elektronendichte bei festen Atompositionen beziehungsweise fester Zellgröße energetisch minimiert. Anschließend werden die Atompositionen entlang der interatomar wirkenden Kräfte verschoben, respektive die Größe und Form der Simulationszelle variiert und die Elektronendichte erneut energetisch minimiert. Die Iteration beider Schritte wird fortgesetzt, bis, unter Berücksichtigung der Abbruchkriterien, die Simulationszelle kräftefrei und die korrespondierende Grundzustandsdichte  $n_0(\vec{r})$  gefunden ist. Zur Optimierung der Zellgeometrie kommt in ABINIT das Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) Verfahren zum Einsatz.

Das selbstkonsistente Verfahren zur Energieminimierung wurde nach zweimaligem Unterschreiten des absoluten Energieunterschieds

$$\Delta E = 10^{-8} \text{ H} \approx 0,3 \mu\text{eV}$$

aufeinanderfolgender Zyklen abgebrochen. Das Konvergenzkriterium der BFGS-

**Tab. 3.2:** Gitterkonstanten von Al und Cu

	DFT-PAW-GGA	exp. Wert
$a_{\text{Al}}$	4,03456 Å	4,03199 Å (bei 20 K) [78]
$a_{\text{Cu}}$	3,62312 Å	3,61478 Å (bei 298 K) [79]

Strukturoptimierung betrug

$$\Delta F = 5 \cdot 10^{-5} \text{ H/Bohr} \approx 2,6 \text{ meV/Å} \approx 4,1 \text{ pN} .$$

Die berechneten Gitterparameter für die Reinmetalle Al und Cu sowie experimentell ermittelte Vergleichswerte aus der Literatur sind Tabelle 3.2 zu entnehmen. Zur Überprüfung der elastischen Konstanten beider Reinmetalle, deren korrekte Vorhersage Voraussetzung für die Plausibilität der Gitterverzerrungen bei der Strukturoptimierung intermetallischer Al-Cu-Überstrukturen während der CE-Konstruktion ist, kam die in der Dissertation von Bernd Eberhard [80] angegebene Prozedur zum Einsatz: Mithilfe von DFT-Simulationen unterschiedlich deformierter Einheitszellen werden der *Kompressionsmodul*  $B$  sowie die *Schermoduln*  $c' = (c_{11} - c_{12})/2$  und  $c_{44}$  ermittelt. Hierzu werden unterschiedlich deformierte Einheitszellen mittels DFT energetisch minimiert und deren Deformationsenergie in Abhängigkeit von der Verformung, unter Verwendung der entsprechenden analytischen Ausdrücke, angefitet.

Zur Ermittlung des Kompressionsmoduls  $B$  wird die Einheitszelle in mehreren Schritten isobar gestaucht und gedehnt. Der damit verknüpfte Dehnungstensor lautet [80]

$$\underline{\underline{\epsilon}}^B = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \end{pmatrix} , \quad (128)$$

mit der isotropen Dehnung  $\epsilon$ . Der Energieunterschied  $\Delta E = E(V) - E(V_0)$  zwischen dem gestauchten oder gedehnten Volumen  $V$  und dem Gleichgewichtsvolumen  $V_0$  lässt sich von der Zustandsgleichung nach Murnaghan ausgehend herleiten [80, 81]:

$$\Delta E(V) = \frac{BV}{B'} \left[ 1 + \frac{1}{B' - 1} \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} \right] - \frac{BV_0}{B' - 1} . \quad (129)$$

$B'$  bezeichnet die Ableitung der Kompressionsmoduls nach dem Druck. Der Kompressionsmodul  $B$  wird schließlich bestimmt, indem die zu mehreren  $\epsilon$  ermittelten

Wertepaare  $(V, \Delta E)$  mit Gleichung (129) unter Verwendung von  $B$  und  $B'$  als Fitparameter angefitet werden.

Die Ermittlung von  $c'$  und  $c_{44}$  verläuft analog. Zur Vermeidung von Kompressions- oder Dilatationsanteilen bei der Verformung werden volumenerhaltende Dehnungstensoren verwendet [80]:

$$\underline{\underline{\epsilon}}^{c'} = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & -\epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon^2/1-\epsilon^2 \end{pmatrix}, \quad \underline{\underline{\epsilon}}^{c_{44}} = \begin{pmatrix} 0 & \epsilon/2 & 0 \\ \epsilon/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon^2/4-\epsilon^2 \end{pmatrix}. \quad (130)$$

Die Verformungsenergien sind in diesen Fällen durch folgende Ausdrücke gegeben [80]:

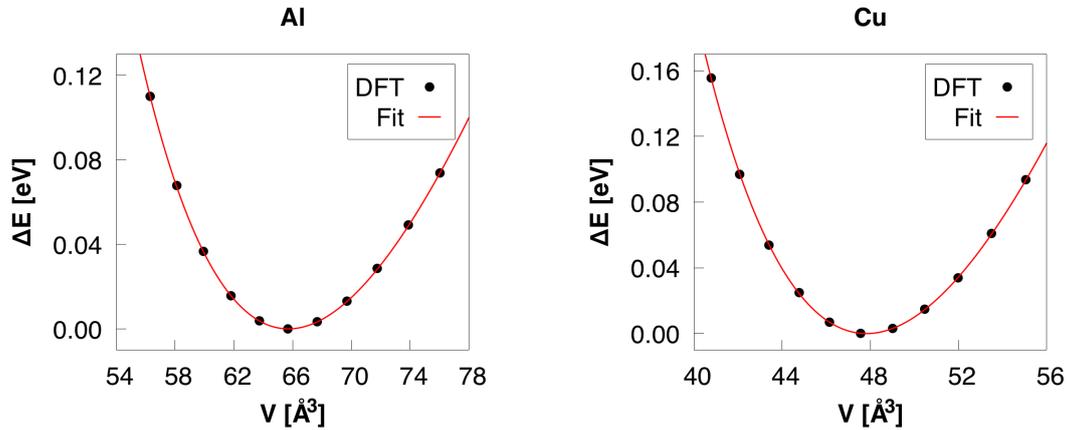
$$\Delta E(\underline{\underline{\epsilon}}^{c'}) = 2Vc'\epsilon^2 + \mathcal{O}(\epsilon^4), \quad (131)$$

$$\Delta E(\underline{\underline{\epsilon}}^{c_{44}}) = \frac{Vc_{44}\epsilon^2}{2} + \mathcal{O}(\epsilon^4). \quad (132)$$

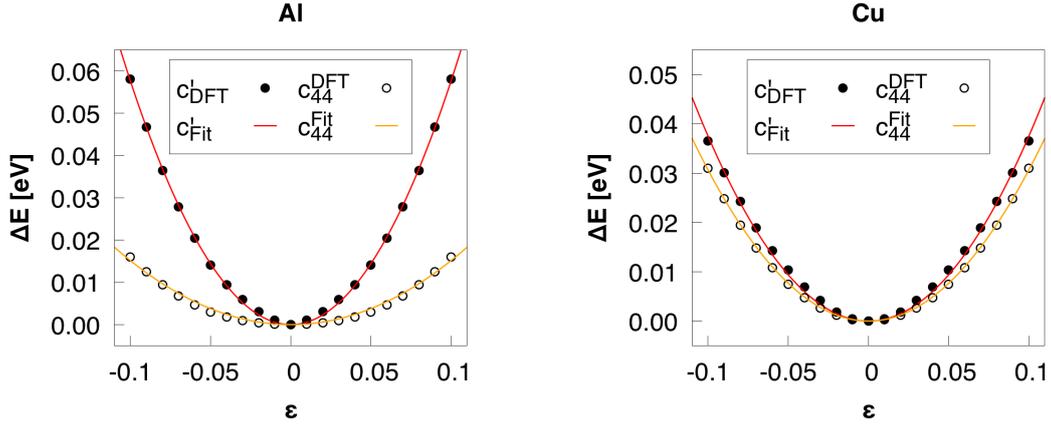
Die elastischen Konstanten  $c_{11}$  und  $c_{12}$  lassen sich schließlich, mithilfe der Werte für  $c'$  und  $B$ , aus der in kubischen Kristallen gültigen Relation berechnen:

$$B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3}. \quad (133)$$

Die Ergebnisse der DFT-Berechnungen sowie die mit den Gleichungen (129), (131) und (132) ermittelten Kleinste-Fehlerquadrate-Fits sind in den Abbildungen 3.1 und 3.2 dargestellt. Die aus den Fits berechneten Kompressionsmoduln



**Abb. 3.1:** Deformationsenergien von Al und Cu  $\Delta E$  in Abhängigkeit des Einheitszellenvolumens  $V$ . Die Punkte stellen die mittels DFT berechneten Werte dar, die Linien entsprechen den Kleinste-Fehlerquadrate-Fits von Gleichung (129). Die Einheitszellenvolumina entsprechen isotropen Dehnungen im Intervall  $\epsilon \in [-0,05; 0,05]$ .



**Abb. 3.2:** Deformationsenergien  $\Delta E$  von Al und Cu in Abhängigkeit von der Dehnungsamplitude  $\epsilon$ . Die Punkte stellen die mittels DFT berechneten Werte dar, die Linien entsprechen den Kleinste-Fehlerquadrat-Fits der Gleichungen (131) und (132).

und elastischen Konstanten sowie experimentell ermittelte Literaturwerte sind den Tabellen 3.3 und 3.4 zu entnehmen.

Die hier ermittelten Gleichgewichtsparameter zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Abweichungen entsprechen  $-0,14\%$  im Fall des Al und  $+0,36\%$  für Cu. Die an die DFT-Daten gefitteten Werte der elastischen Konstanten des Al besitzen, jeweils im günstigsten Fall, Abweichungen unterhalb von  $5\%$ . Für Cu liegen die berechneten Werte alle höher als die experimentell ermittelten. Mit Ausnahme von  $c_{44}$ , welches um etwa  $9\%$  abweicht, bestätigen aber die gefitteten Werte die experimentellen Angaben.

Die Kompressionsmoduln beider Metalle werden durch die berechneten Werte gut reproduziert. Die Abweichung ist in beiden Fällen kleiner als  $1\%$ .

Die hier berechneten Kennzahlen bestätigen somit die bekannten Gleichgewichtsstrukturen sowie das elastische Verhalten der beiden Reinforme Al und Cu

**Tab. 3.3:** Elastische Konstanten von Al

	$B$ [GPa]	$c_{11}$ [GPa]	$c_{12}$ [GPa]	$c_{44}$ [GPa]
DFT-PAW-GGA	76,8	114,3	58,0	29,6
exp. Wert [82]	76,3	107,3	60,8	28,3
exp. Wert [83]	81,7	112,6	66,3	27,8
exp. Wert [84]	77,5	108,2	62,2	28,4

**Tab. 3.4:** Elastische Konstanten von Cu

	$B$ [GPa]	$c_{11}$ [GPa]	$c_{12}$ [GPa]	$c_{44}$ [GPa]
DFT-PAW-GGA	141,2	174,9	124,4	82,6
exp. Wert [85]	138,5	170,0	122,5	75,8
exp. Wert [86]	139,5	170,7	123,9	74,9
exp. Wert [87]	140,0	171,3	124,3	75,6

mit hinreichender Genauigkeit. Die hierfür getroffene Wahl der im vorangehenden Abschnitt diskutierten Simulationsparameter ist damit ebenfalls verifiziert. Die Ergebnisse der unter Verwendung derselben Parameter durchgeführten Strukturrelaxationen binärer Simulationszellen und die darauf aufbauende Konstruktion der CE folgen im nächsten Abschnitt.

### 3.3 Konstruktion der Cluster Expansions

Die CE zur Berechnung der Bildungsenergien von aus mehreren Tausend bis Millionen Atomen aufgebauten Al-Cu Strukturen auf dem fcc-Gitter wurde mithilfe des Alloy Theoretic Automated Toolkit (ATAT) [41], in Verbindung mit ABINIT zur Durchführung der nötigen DFT-Strukturrelaxationen, konstruiert. Das zugrundeliegende Konzept und der dabei zur Anwendung kommende Algorithmus wurden bereits in Kapitel 2.2 dargelegt. Der vorliegende Abschnitt beschäftigt sich mit den Ergebnissen der CE-Konstruktion – ohne sowie unter Berücksichtigung des Kohärenzdehnungsmechanismus aus Kapitel 2.2.2.2. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden bereits zum Teil im Rahmen eines wissenschaftlichen Artikels publiziert [88].

Als Parameter der DFT-Strukturrelaxationen kamen mit Ausnahme von `ngkpt` die in Kapitel 3.1 aufgeführten zum Einsatz. `ngkpt` wurde von ATAT für jede der Strukturen so bestimmt, dass die resultierende  $k$ -Punktdichte in der Brillouinzone  $512/\text{Atom}$  entspricht. Die Abbruchkriterien  $\Delta E$  bei der Energieminimierung und  $\Delta F$  bei der Strukturoptimierung wurden wie im vorangehenden Abschnitt gewählt.

### 3.3.1 Kohärenzdehnungsenergien

Zur Verwendung des Kohärenzdehnungsformalismus aus Kapitel 2.2.2.2, mit dem sich der Beitrag langreichweitiger Kohärenzspannungen  $\Delta E_{\text{CS}}(\sigma)$  zur Bildungsenergie binärer Strukturen  $\sigma$  mithilfe des Ausdrucks

$$\Delta E_{\text{CS}}(\sigma) = \sum_{\vec{k}} J_{\text{CS}}(x_B, \hat{k}) |S(\vec{k}, \sigma)|^2$$

aus Gleichung (36) berechnen lässt, werden die epitaktischen Verzerrungsenergien  $\Delta E^{\text{epi}}(\hat{k}, a_{\perp})$  der reinen Elemente Al und Cu benötigt (siehe Gleichungen (37)–(39)). Hierfür steht in ATAT das `csfit`-Modul zur Verfügung.

Die Ermittlung der  $\Delta E^{\text{epi}}(\hat{k}, a_{\perp})$  verläuft nach folgendem Schema: Von der kubischen Einheitszelle eines der Elemente ausgehend werden deformierte Simulationzellen zur energetischen Minimierung mittels DFT konstruiert. Im vorliegenden Fall wurde der Gitterparameter  $a_{\perp}$  senkrecht zur gewählten Kristallrichtung  $\hat{k}$  biaxial, im Intervall  $[a_{\text{Cu}}; a_{\text{Al}}]$ , mit insgesamt sieben äquidistanten Werten variiert. Zu jedem dieser  $a_{\perp}$  wurden Einheitszellen zu insgesamt zwölf verschiedenen Gitterparametern  $a_{\parallel}$ , mit

$$a_{\parallel}^{\text{Al}}(a_{\perp}, \epsilon_{\parallel}) = \frac{a_{\text{Al}}^3}{a_{\perp}^2} + (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\text{off}}) a_{\text{Al}} , \quad (134)$$

$$a_{\parallel}^{\text{Cu}}(a_{\perp}, \epsilon_{\parallel}) = \frac{a_{\text{Cu}}^3}{a_{\perp}^2} + (\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\text{off}}) a_{\text{Cu}} \quad (135)$$

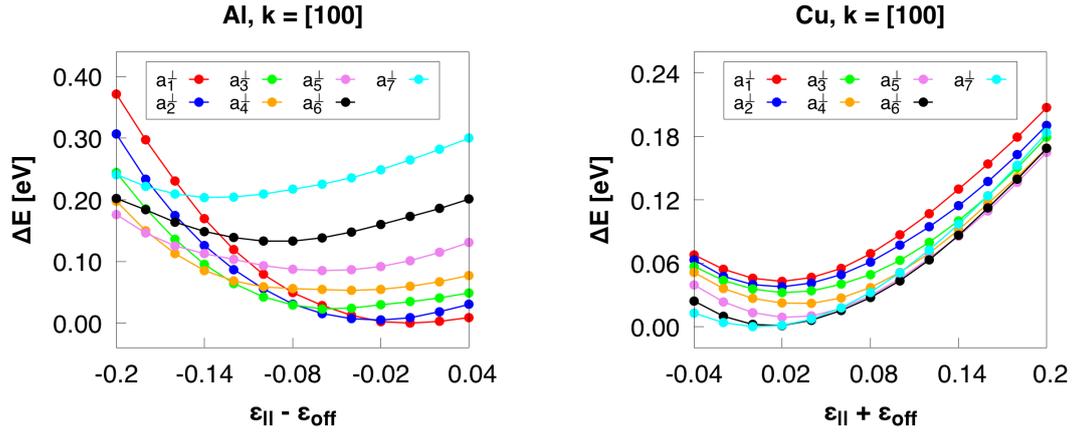
und  $\epsilon_{\parallel} \in [-0,12; 0,12]$ , konstruiert, um die Minima der Deformationsenergien bezüglich  $a_{\parallel}$  zu finden. Es gilt:

$$\Delta E^{\text{epi}}(\hat{k}, a_{\perp}) = \min_{a_{\parallel}} \Delta E(\hat{k}, a_{\perp}, a_{\parallel}) . \quad (136)$$

Der zusätzliche, asymmetrisch verteilte Offset von  $\epsilon_{\text{off}} = 0,08$  wird eingeführt, damit die Minima der  $\Delta E(\hat{k}, a_{\perp}, a_{\parallel})$  beider Elemente, Al und Cu, im verwendeten Verformungsintervall liegen. Abbildung 3.3 zeigt beispielhaft die Verzerrungsenergien zu den verschiedenen  $a_{\perp}$ , in Abhängigkeit von der Verformung ( $\epsilon_{\parallel} \pm \epsilon_{\text{off}}$ ), für  $\hat{k} = [100]$ .

Mit den Minima der Kurven lässt sich unter Verwendung von Gleichung (38) die konzentrationsabhängige Kohärenzdehnungsenergie  $\Delta E_{\text{CS}}(x_{\text{Cu}}, \hat{k}, a_{\perp})$  für jeden Wert  $a_{\perp}$  berechnen:

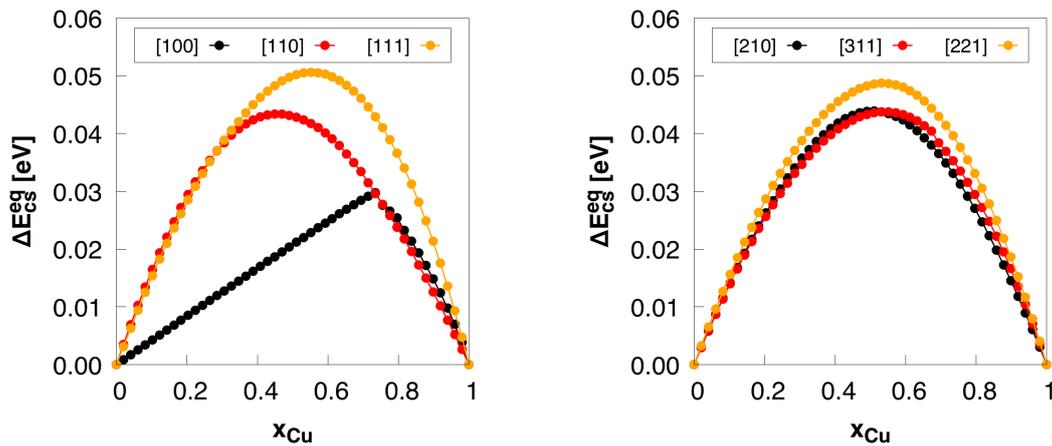
$$\Delta E_{\text{CS}}(x_{\text{Cu}}, \hat{k}, a_{\perp}) = (1 - x_{\text{Cu}}) \Delta E_{\text{Al}}^{\text{epi}}(\hat{k}, a_{\perp}) + x_{\text{Cu}} \Delta E_{\text{Cu}}^{\text{epi}}(\hat{k}, a_{\perp}) .$$



**Abb. 3.3:** Deformationsenergien  $\Delta E$  von Al und Cu bei verschiedenen Gitterparametern  $a_{\perp}$  in der (100)-Ebene, in Abhängigkeit von der Verzerrung ( $\epsilon_{\parallel} \pm \epsilon_{\text{off}}$ ) entlang der [100]-Richtung.

Die gesuchten, im Rahmen der CE anzuwendenden  $\Delta E_{\text{CS}}^{\text{eq}}(x_{\text{Cu}}, \hat{k})$  ergeben sich aus den Minima bezüglich  $a_{\perp}$  (siehe Gleichung (39)).

Mit dieser Prozedur wurden die  $\Delta E_{\text{CS}}^{\text{eq}}(x_{\text{Cu}}, \hat{k})$  für folgende Kristallorientierungen berechnet: [100], [110], [111], [210], [311], [221]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Anhand der Berechnungen ist bereits zu erkennen, dass die Bildung von  $\text{Al}_{1-x_{\text{Cu}}}\text{Cu}_{x_{\text{Cu}}}$ -Schichtstrukturen entlang der [100]-Richtung, bis zu einem Cu-Anteil von 75 %, bezüglich der zur Kohärenz des Atomgitters auf-



**Abb. 3.4:** Kohärenzdehnungsenergien  $\Delta E_{\text{CS}}^{\text{eq}}$  in Al-Cu im Gleichgewicht, in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration  $x_{\text{Cu}}$ , entlang der Kristallrichtungen  $\hat{k} = [100], [110], [111], [210], [311], [221]$ .

zubringenden Energie bevorzugt ist. Die Bildung der GPZ auf den (100)-Ebenen des fcc-Gitters kann unter anderem hieraus erklärt werden.

Zur Berechnung von  $\Delta E_{\text{CS}}^{\text{eq}}(x_B, \hat{k})$  entlang beliebiger Gitterrichtungen fittet das `csfit`-Modul die anhand der DFT-Simulationen ermittelten Daten mit einer Linearkombination der *kubisch-harmonischen Funktionen*:

$$\Delta E_{\text{CS}}^{\text{eq}}(x_B, \hat{k}) = \sum_l c_l(x_B) K_l(\hat{k}) . \quad (137)$$

Die  $c_l(x_B)$  sind die konzentrationsabhängigen Fitparameter,  $K_l(\hat{k})$  die kubisch-harmonischen Funktionen in der Richtung  $\hat{k} = (k_x, k_y, k_z)$ , mit den Drehimpulsquantenzahlen  $l = 0, 4, 6, 8$ .\*

$$K_0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} , \quad (138)$$

$$K_4 = \sqrt{\frac{21}{16\pi}} \left( 1 - 5 \frac{k_x^2 k_y^2 + k_x^2 k_z^2 + k_y^2 k_z^2}{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} \right) , \quad (139)$$

$$K_6 = \sqrt{\frac{13}{128\pi}} \left( 7 \frac{k_x^6 + k_y^6 + k_z^6 + 30 k_x^2 k_y^2 k_z^2}{(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{3/2}} - 5 \right) , \quad (140)$$

$$\begin{aligned} K_8 = & \sqrt{\frac{561}{256\pi}} \left( \frac{k_x^8 + k_y^8 + k_z^8}{(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^2} \right. \\ & - 14 \frac{k_x^6 k_y^2 + k_x^6 k_z^2 + k_y^6 k_z^2 + k_x^2 k_y^6 + k_x^2 k_y^6 + k_x^2 k_z^6 + k_y^2 k_z^6}{(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^2} \\ & \left. + 35 \frac{k_x^4 k_y^4 + k_x^4 k_z^4 + k_y^4 k_z^4}{(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^2} \right) . \end{aligned} \quad (141)$$

Die ermittelten  $c_l(x_B)$  und die damit verbundenen  $\Delta E_{\text{CS}}^{\text{eq}}(x_B, \hat{k})$  dienen schließlich bei der Konstruktion der CE, unter Verwendung der Gleichungen (36), (37) und (40), als Eingangsgrößen.

Das beschriebene Schema zur Berechnung der  $\Delta E_{\text{CS}}(\sigma)$  macht keinen Unterschied bei der Behandlung lang- und kurzreichweitiger Überstrukturen. Um die im Vergleich zu Strukturen mit langen Periodizitäten unterschiedliche Gewichtung des chemischen sowie des elastisch-mechanischen Anteils der Bildungsenergien kurzperiodischer und ungeordneter Strukturen zu berücksichtigen, führen Wolverton et al. [89] einen Dämpfungsterm zur  $\vec{k}$ -abhängigen Gewichtung von  $\Delta E_{\text{CS}}(\sigma)$  ein. Zwar ist die Einführung des Dämpfungsterms physikalisch motiviert, in der Praxis dient er aber hauptsächlich zur Verbesserung der Konvergenz

---

\*Die Ausdrücke für die  $K_l$  sind dem ATAT-Quellcode entnommen.

der CE-Parameter. Aus Gleichung (36) wird [89]:

$$\Delta E_{\text{CS}}(\sigma) = \sum_{\vec{k}} J_{\text{CS}}(x_B, \hat{k}) |S(\vec{k}, \sigma)|^2 \exp\left(-\vec{k}^2/k_c^2\right). \quad (142)$$

$k_c$  ist die Dämpfungslänge im reziproken Raum, welche manuell im Vorfeld der Berechnung der  $\Delta E_{\text{CS}}(\sigma)$  gewählt werden muss.

### 3.3.2 Fits der Cluster Expansions für Al–Cu

Mithilfe von ATAT wurden mit dem in Kapitel 2.2.1 dargestellten Algorithmus drei CE für das binäre Al–Cu-System auf dem fcc-Gitter konstruiert – im Folgenden  $\text{CE}_1$ ,  $\text{CE}_2$  und  $\text{CE}_3$ . Für  $\text{CE}_1$  wurde auf die Verwendung des Kohärenzdehnungsformalismus verzichtet. Durch einen direkten Fit der Wechselwirkungsparameter, beziehungsweise ECI, gehen die Verzerrungen der Trainingsstrukturen implizit in  $\text{CE}_1$  ein. Die beiden weiteren CE verwenden die eben dargestellten Kohärenzdehnungsenergien als Eingangsgrößen – im Fall von  $\text{CE}_2$  ohne die in Gleichung (142) eingeführte Dämpfung. Für  $\text{CE}_3$  wurde eine Dämpfungslänge von  $1/k_c = 10 \text{ \AA}$  gewählt. Die Wahl von  $k_c$  wird im Verlauf des Abschnitts erörtert.

Für die Konstruktion aller drei CE wurden insgesamt 46 mittels ABINIT relaxierte Überstrukturen benötigt. Für die Konstruktion von  $\text{CE}_1$  und  $\text{CE}_3$  kamen elf Paar-, sieben Triplet- und ein Quadruplett-Wechselwirkungsparameter zum Einsatz. Für den Fit von  $\text{CE}_2$  wurden zwei zusätzliche Paarwechselwirkungen benutzt. Die Paarwechselwirkungen erstrecken sich damit bis in die zehnte ( $\text{CE}_1/\text{CE}_3$ ) beziehungsweise zwölfte ( $\text{CE}_2$ ) Nachbarschale des fcc-Gitters, da sich die neunte aus den symmetrieinäquivalenten Punkten  $1/2\langle 411 \rangle$  und  $1/2\langle 330 \rangle$  zusammensetzt. Diesen ist jeweils ein ECI zugeordnet.

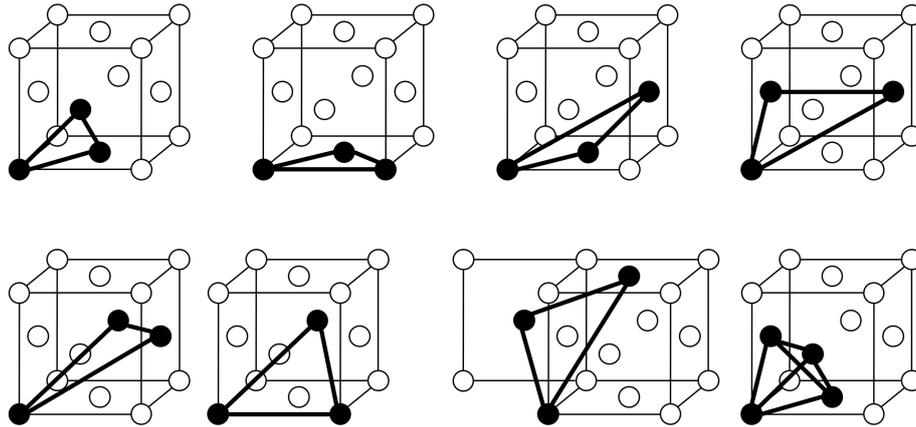
Die letztendlich zur Anwendung in den Gleichungen (30) und (40) gefitteten ECI der drei CE sind in Tabelle 3.5 dargestellt.  $J_0$  und  $J_1$  sind der leere beziehungsweise der Punktcluster.  $J_P$  bezeichnet die Paarwechselwirkungen zwischen einem Atom im Ursprung und den Positionen in den Nachbarschalen in aufsteigender Reihenfolge. Analog dazu sind die Triplet- ( $J_T$ ) und der Quadruplettwechselwirkungsparameter ( $J_Q$ ) angegeben. Die den Mehrkörper-Clusterklassen zugrundeliegenden Geometrien illustriert Abbildung 3.5 begonnen mit dem kleinsten Triplet links oben und in horizontaler Reihenfolge. Neben den ECI selbst sind die Durchmesser  $d_C$  der Clusterklassen – also der maximale Abstand zwischen zwei Gitterplätzen innerhalb der Cluster – als Vielfaches der Gitterkonstante  $a$ , für die Paarwech-

**Tab. 3.5:** ECI der CE für Al–Cu, mit impliziter ( $CE_1$ ) und expliziter ( $CE_2/CE_3$ ) Behandlung der Kohärenzdehnung.

ECI	Multiplizität	$d_C$ [a]	$\vec{r}_C$ [a]	$CE_1$	$CE_2$	$CE_3$
$J_0$ [meV]	–	–	–	–110,517	–144,728	–112,690
$J_1$ [meV]	1	–	–	–87,559	–96,600	–87,875
$J_P$ [meV]	12	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$	14,714	14,495	12,226
	6	1	$\langle 100 \rangle$	–6,040	–8,910	–7,501
	24	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\frac{1}{2}\langle 211 \rangle$	–1,027	–0,934	–1,204
	12	$\sqrt{2}$	$\langle 110 \rangle$	2,787	5,602	2,929
	24	$\sqrt{\frac{5}{2}}$	$\frac{1}{2}\langle 311 \rangle$	0,942	2,693	1,607
	8	$\sqrt{3}$	$\langle 111 \rangle$	0,677	2,332	0,806
	48	$\sqrt{\frac{7}{2}}$	$\frac{1}{2}\langle 321 \rangle$	0,746	0,898	0,901
	6	2	$\langle 200 \rangle$	–1,380	0,577	–0,873
	24	$\sqrt{\frac{9}{2}}$	$\frac{1}{2}\langle 411 \rangle$	–2,021	–1,655	–1,632
	12	$\sqrt{\frac{9}{2}}$	$\frac{1}{2}\langle 330 \rangle$	1,232	1,712	1,177
	24	$\sqrt{5}$	$\langle 210 \rangle$	1,547	2,958	1,914
	24	$\sqrt{\frac{11}{2}}$	$\frac{1}{2}\langle 332 \rangle$	–	–0,947	–
	24	$\sqrt{6}$	$\langle 211 \rangle$	–	–1,966	–
	$J_T$ [meV]	24	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	–	11,272	10,750
36		1	–	–2,262	–2,679	–2,303
72		$\sqrt{\frac{3}{2}}$	–	–0,350	–0,034	–0,353
72		$\sqrt{\frac{3}{2}}$	–	2,102	2,128	2,110
72		$\sqrt{\frac{3}{2}}$	–	0,465	0,672	0,456
72		$\sqrt{\frac{3}{2}}$	–	–0,499	–0,357	–0,490
24		$\sqrt{\frac{3}{2}}$	–	–1,816	–1,784	–1,769
$J_Q$ [meV]	8	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	–	5,175	4,889	5,364

selwirkungen die Vektoren zu den Nachbarschalen  $\vec{r}_C$ , ebenfalls in Einheit von  $a$ , sowie die Multiplizitäten der jeweiligen Clusterklasse in Tabelle 3.5 angegeben. Die Multiplizitäten der  $J_P$  entsprechen, mit Ausnahme der neunten Schale (siehe oben), der Anzahl der Gitterplätze in der jeweiligen Nachbarschale.

Einen Überblick über die Eigenschaften der drei CE geben Abbildung 3.6 und

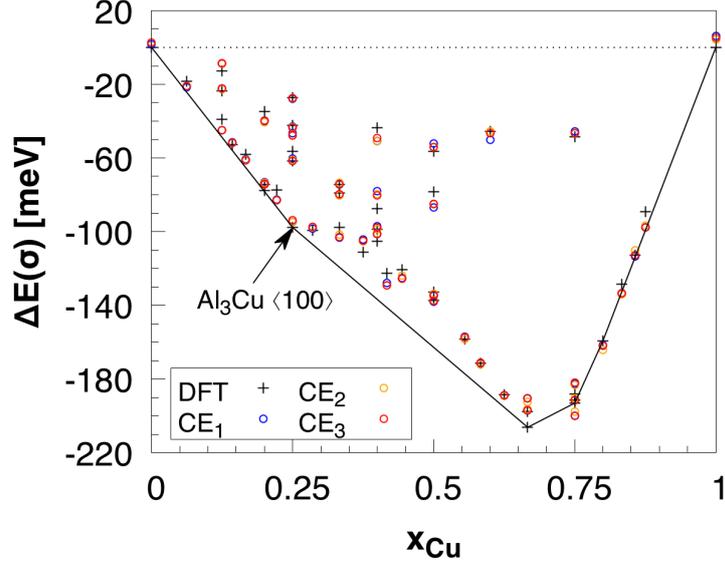


**Abb. 3.5:** Geometrien der Triplett- und Quadruplett-Cluster zur Konstruktion der CE für Al–Cu.

Tabelle 3.6. Abbildung 3.6 zeigt das berechnete und mit den CE vorhergesagte Energie–Konzentrationsphasendiagramm der 46 fcc-basierten Al–Cu–Überstrukturen.\* Die konvexe Grundzustandslinie der DFT-optimierten Strukturen markiert die schwarze Linie. Die berechneten und von den CE vorhergesagten Bildungsenergien zeigen vor allem im kupferarmen Bereich des Phasendiagramms eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus der DFT. Darüber hinaus unterscheiden sich die Werte der drei CE kaum. Auch die in Tabelle 3.6 angegebenen Kennwerte aller drei Fits unterscheiden sich unwesentlich. Der  $CV$ , der Auskunft darüber gibt, wie stabil der gewählte Satz an ECI bezüglich einer Änderung der Trainingsstrukturen ist, liegt für die CE bei etwa 11–12 meV. Die Werte fallen deutlich unter die Konvergenzschwelle von  $CV \leq 25$  meV [41]. Der maximale Fitfehler liegt, damit konsistent einhergehend, bei knapp 10 meV. Der in allen Fällen geringe mittlere Fitfehler von unter 4 meV bestätigt die Reproduzierbarkeit der DFT-Daten durch die CE.

Eine weitere von den CE zu erfüllende Eigenschaft stellt die korrekte Vorhersage der die konvexe Hülle des Phasendiagramms bildenden Grundzustände dar. Wie Abbildung 3.6 zeigt, ist dies vor allem im kupferarmen Bereich des Phasendiagramms gegeben: Die DFT wie auch die CE identifizieren die  $\text{Al}_3\text{Cu}$ -Überstruktur entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung – welche der Einheitszelle der  $\theta''$ -Phase entspricht –

\*Exakte Werte sind Tabelle A.1 im Anhang zu entnehmen.



**Abb. 3.6:** Energie–Konzentrationsphasendiagramm fcc-basierter Al–Cu–Überstrukturen. Dargestellt sind die Bildungsenergien  $\Delta E(\sigma)$  aller 46 Überstrukturen, die mittels DFT berechneten Werte sowie die Vorhersagen der an diese gefitteten CE, mit impliziter ( $CE_1$ ) und expliziter ( $CE_2/CE_3$ ) Behandlung der Kohärenzdehnung.

als ersten Grundzustand bei  $x_{\text{Cu}} = 25 \text{ at\%}$ . Auch anhand der mittels den CE ausgeführten Berechnungen der Bildungsenergien einer von ATAT erstellten Datenbank aus über 2,7 Millionen Al–Cu–Überstrukturen mit bis zu 20 Atomen pro Einheitszelle ließ sich kein weiterer Grundzustand für  $x_{\text{Cu}} \leq 25 \text{ at\%}$  detektieren. Im Schluss bedeutet dies, dass jede binäre Mischung aus Al und Cu, mit einem Cu-Anteil  $\leq 25 \text{ at\%}$ , durch Trennung in reines Al und  $\theta''$ -Phase in den sich bei 0 K einstellenden, energetischen Grundzustand gelangt. Solange also kein struktureller

**Tab. 3.6:** Mittlere und maximale Fitfehler  $\langle \Delta \rangle$  und  $\Delta_{\text{max}}$  und Kreuzvalidierungsfaktoren  $CV$  der CE für Al–Cu, mit impliziter ( $CE_1$ ) und expliziter ( $CE_2/CE_3$ ) Behandlung der Kohärenzdehnung.

	$\langle \Delta \rangle$ [meV]	$\Delta_{\text{max}}$ [meV]	$CV$ [meV]
$CE_1$	3,85	9,85	11,74
$CE_2$	3,49	9,85	12,14
$CE_3$	3,55	9,16	10,71

Phasenübergang stattfindet und die fcc-Gitterstruktur erhalten bleibt, entspricht  $\theta''$  der Gleichgewichtsausscheidungsphase in Al–Cu.

Alle drei CE erfüllen somit die unter Verwendung statischer Berechnungen ermittelbaren Konvergenzkriterien – vor allem im Bereich niedriger Cu-Konzentrationen. Zur abschließenden Beurteilung der Anwendbarkeit der CE auf die Simulation des Ausscheidungsverhaltens von GPZ in binärem Al–Cu wurden diese, im Rahmen der in Kapitel 2.3.1 dargestellten MC-Verfahren, weitergehend getestet. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind Gegenstand des nächsten Abschnitts.

## 3.4 Validierung der Cluster Expansions

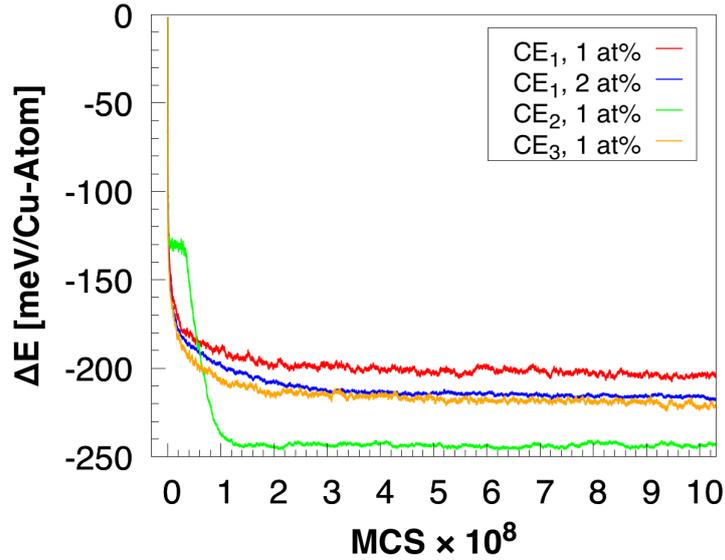
Vor der Verwendung der CE in den weiteren Stufen des Multiskalenmodells, also der Berechnung freier Clusterenergien sowie der Durchführung kinetischer MC-Simulationen, wurde überprüft, inwieweit diese in der Lage sind,

- i) die korrekten Ausscheidungsstrukturen der GPZ bei endlicher Temperatur vorherzusagen sowie
- ii) die Phasenübergangstemperaturen für die Bildung der GPZ, also das Temperatur–Konzentrationsphasendiagramm, zu reproduzieren.

Die Vorhersage passender Phasenübergangstemperaturen ist aufgrund der mit diesen verbundenen Restlöslichkeiten des Cu und der damit außerhalb des Gleichgewichts verknüpften Übersättigung, aus welcher die treibende Kraft für die Entmischung resultiert, Voraussetzung für die Simulation einer physikalisch sinnvollen Ausscheidungskinetik.

### 3.4.1 Validierung der Ausscheidungsstrukturen

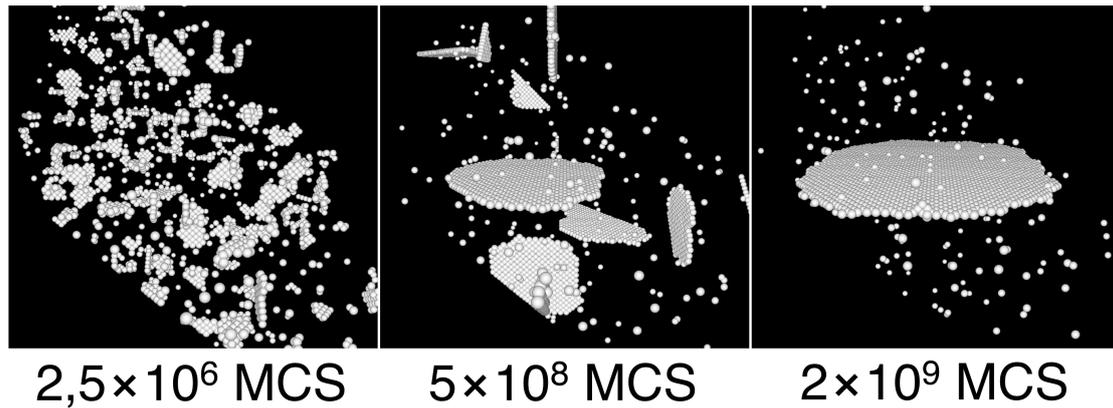
Zur Überprüfung von i) wurden isotherme MC-Simulationen im kanonischen Ensemble unter Verwendung des in Kapitel 2.3.1 angegebenen Algorithmus durchgeführt. Dazu wurden MC-Simulationszellen mit einem Cu-Anteil von  $x_{\text{Cu}} = 1 \text{ at}\%$ , im Fall von  $\text{CE}_1$  auch  $2 \text{ at}\%$ , aus jeweils  $64^3$  zufällig auf die Gitterplätze verteilten Atomen konstruiert. Aus programmieretechnischen Gründen wurde hierbei die primitive, rhomboedrische Einheitszelle des fcc-Gitters mit den Basisvektoren  $a/2 [011]$ ,  $a/2 [101]$  und  $a/2 [110]$  verwendet. Die Simulationszellen erstrecken sich



**Abb. 3.7:** Verläufe der gleitenden Mittelwerte der potentiellen Energie  $\Delta E$  relativ zu den Anfangskonfigurationen, während der drei isothermen Simulationen mit  $x_{\text{Cu}} = 1 \text{ at\%}$ . Die  $\Delta E$  wurden jeweils über  $10^3$  MCS gemittelt. Die Anfangskonfigurationen entsprechen in allen drei Fällen einem Mischkristall.

damit über 64 Einheitszellen entlang jeder dieser drei Raumrichtungen. Zur Vermeidung von Grenz- oder Oberflächeneffekten wurden periodische Randbedingungen benutzt. Die Systeme wurden unterhalb der Lösungstemperatur des Cu, bei  $100^\circ\text{C}$ , equilibriert. Die in diesem übersättigten Mischkristalls einsetzende Entmischung und die dabei entstehenden Ausscheidungsmorphologien wurden über den Verlauf der Simulationen beobachtet.

Abbildung 3.7 vergleicht die Verläufe der potentiellen Energie  $\Delta E$  der Simulationen unter Anwendung aller drei CE, relativ zur Energie des Mischkristalls. Während die Simulation unter  $\text{CE}_2$  – über ein kurzzeitig auftretendes Zwischenniveau – schnell gegen einen konstanten Wert der potentiellen Energie konvergiert, zeigen die Verläufe unter  $\text{CE}_1$  und  $\text{CE}_3$  eine kontinuierlichere Abnahme von  $\Delta E$  und nähern sich wesentlich langsamer dem jeweiligen konstanten Niveau. Darüber hinaus fallen die Unterschiede der asymptotischen Energieniveaus auf. Im Fall der beiden Simulationen unter  $\text{CE}_1$  spiegelt die Differenz, wie im folgenden Absatz dargestellt wird, den zusätzlichen Energiegewinn von GP(II)- gegenüber GP(I)-Zonen wieder. Grund für die Unterschiede zu  $\text{CE}_2$  und  $\text{CE}_3$  ist, wie ebenfalls im Folgenden weiter ausgeführt wird, die Überschätzung des Energiebeitrags

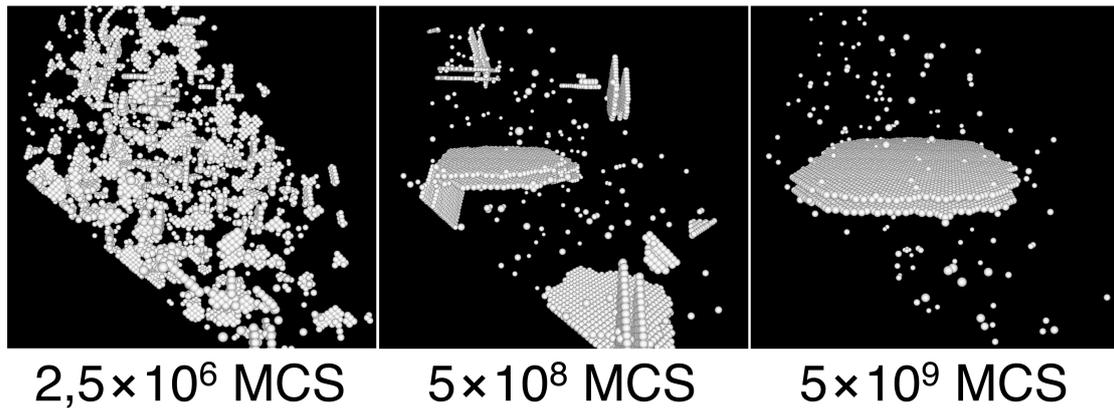


**Abb. 3.8:** Schnappschüsse der isothermen MC-Simulation unter Verwendung von  $CE_1$ , mit  $x_{Cu} = 1$  at% bei  $100^\circ\text{C}$  [88]. Die Simulationszelle beinhaltet insgesamt  $64^3$  Atome. Dargestellt sind ausschließlich Cu-Atome. Ein Monte-Carlo-Schritt (MCS) entspricht einem Al-Cu-Paarvertauschungsversuch. Die Zellen wurden mithilfe der Software Atom-eye [90] visualisiert. Die Form der Zelle resultiert aus der Verwendung der rhomboedrischen Einheitszelle. Die Koordinaten wurden zur Zentrierung der finalen GPZ verschoben.

der Kohärenzdehnung.

**Simulationen unter Anwendung von  $CE_1$ .** Abbildung 3.8 zeigt Schnappschüsse der MC-Simulation mit  $x_{Cu} = 1$  at% unter Verwendung von  $CE_1$ . Die Entwicklung des Ausscheidungsgefüges verläuft hierbei über die Bildung von GP(I)-Zonen: Zu Beginn der Entmischung entstehen homogen verteilte GP(I)-Keime in Form von  $\{100\}$ -orientierten Cu-Monolagen. Die im Verlauf der Simulation einsetzende Umlösung führt zu ihrer Vergrößerung, bis sich der ausgeschiedene Cu-Anteil schließlich in einer GP(I)-Zone konzentriert. Die übrigen, statistisch verteilten Cu-Atome spiegeln die Restlöslichkeit des Cu in Al bei  $100^\circ\text{C}$  wieder. Die entstandenen GP(I)-Zonen bestehen ausschließlich aus Cu-Atomen und weisen eine in etwa kreisförmige Geometrie mit  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 110 \rangle$ -Facettierung an den Kanten auf.

Die Entwicklung während der Simulation mit dem erhöhten Cu-Anteil von 2 at% ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Analog zu oben beginnt die Entmischung mit der Bildung von GP(I)-Keimen, die sich allerdings während des Zonenwachstums, unter Bildung einer zweiten Cu-Platte im Abstand dreier  $\{100\}$ -Ebenen, in GP(II)-Zonen umwandeln. Ihre bevorzugte Bildung erklärt sich anhand der erhöhten Cu-

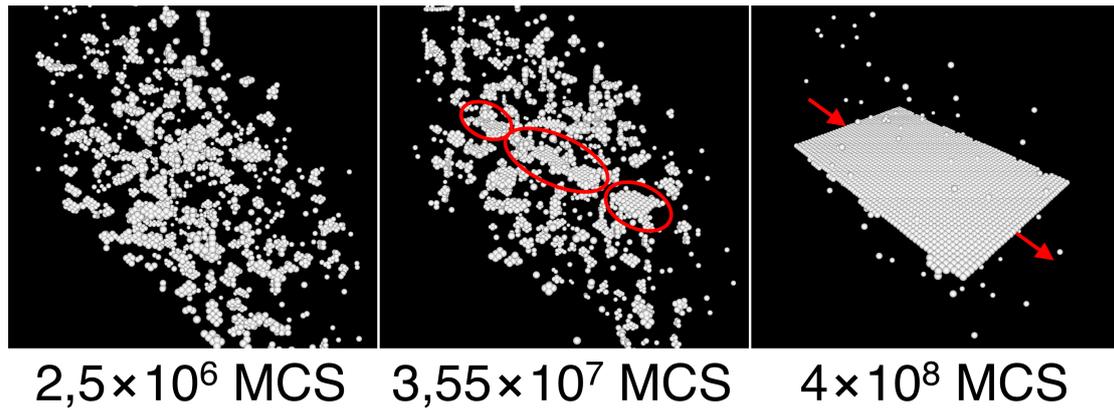


**Abb. 3.9:** Schnappschüsse der isothermen MC-Simulation unter Verwendung von  $CE_1$ , mit  $x_{Cu} = 2 \text{ at\%}$  bei  $100^\circ\text{C}$ . Für Details siehe die Beschriftung von Abbildung 3.8.

Konzentration und der damit wahrscheinlicheren inhomogenen Keimbildung in den entsprechenden, energetisch bevorzugten Positionen ober- und unterhalb der zunächst entstandenen GP(I)-Zonen (siehe Kapitel 4.3.1). Wie bei der Simulation mit  $x_{Cu} = 1 \text{ at\%}$  setzt sich die Umlösung solange fort, bis der ausgeschiedene Cu-Anteil eine einzelne, kreisförmige GP(II)-Zone bildet. Aufgrund der verdoppelten Anzahl an Cu-Atomen werden hierfür in etwa doppelt so viele Monte-Carlo-Schritte benötigt.

**Simulation unter Anwendung von  $CE_2$ .** Der Verlauf der Simulation unter Verwendung von  $CE_2$  lässt sich anhand der Schnappschüsse in Abbildung 3.10 nachvollziehen. Zu Beginn ähnelt der Verlauf dem der Simulation mit  $CE_1$ : Zunächst bilden sich homogen verteilte GP(I)-Keime, die im vorliegenden Fall allerdings mehr Strukturdefekte, also Cu-Atome in Nachbarpositionen der  $\{100\}$ -Clusterebenen, aufweisen als unter Anwendung von  $CE_1$ . Darüber hinaus kommt es im Verlauf der Simulation zu einer räumlichen Umordnung des Ausscheidungsgefüges, bis sich schließlich mehrere GP(I)-Zonen auf derselben (100)-Ebene der Simulationszelle bilden (siehe die rot markierten Ausscheidungen in Abbildung 3.10). Da sich die interatomare Wechselwirkung aufgrund des implementierten Kohärenzdehnungsformalismus durch das gesamte Volumen der Simulationszelle erstreckt, wechselwirken auch entstandene Keime über größere Distanzen miteinander. Offenbar ist die Keimbildung und das Wachstum in der Ebene einer bereits gebildeten GP(I)-Zone begünstigt.

Im späteren Verlauf der Simulation führt diese inhomogene Keimbildung zur Ko-



**Abb. 3.10:** Schnappschüsse der isothermen MC-Simulation unter Verwendung von  $CE_2$ , mit  $x_{Cu} = 1$  at% bei  $100^\circ\text{C}$ . Für Details siehe die Beschriftung von Abbildung 3.8.

agulation der so entstandenen GP(I)-Keime und schließlich zum alleinigen Wachstum der zusammengewachsenen Platte. Die sich letztendlich einstellende Ausscheidungsstruktur besteht aus einer Cu-Monolage auf der  $\{100\}$ -Ebene des fcc-Gitters, die sich hier in einer Richtung, markiert durch die roten Pfeile in Abbildung 3.10, bis über den Rand der Simulationszelle erstreckt und periodisch fortsetzt. Die Ränder der Platte senkrecht dazu bestehen im Wesentlichen aus  $\langle 110 \rangle$ -Kanten mit vereinzelt auftretender, temperaturbedingter Ausschmierung.

Das extreme Wachstum von nur einer GPZ ließ sich auch in anderen Simulationen mit variierten Cu-Anteilen, Temperaturen und Zellgrößen nicht unterdrücken. Stattdessen kam es in jedem Fall zur Bildung einer sich über die periodischen Grenzen der Simulationszelle fortsetzenden  $\{100\}$ -Cu-Monolage. Obwohl  $CE_2$  also in der Lage ist, die der CE-Konstruktion zugrundeliegenden Energien der Trainingsstrukturen zu reproduzieren (siehe Abbildung 3.6) und mit  $CE_1$  vergleichbare Konvergenzparameter vorweist (siehe Tabelle 3.6), führt die Implementierung der ungedämpften Kohärenzdehnung zur Vorhersage unplausibler Ausscheidungsmorphologien beim Sampling großer MC-Zellen.  $CE_2$  scheint den Energieanteil langreichweitiger Gitterspannungen zu überschätzen, wodurch das simulierte System zur Ausbildung möglichst großer  $\{100\}$ -Cu-Monolagen gezwungen wird.

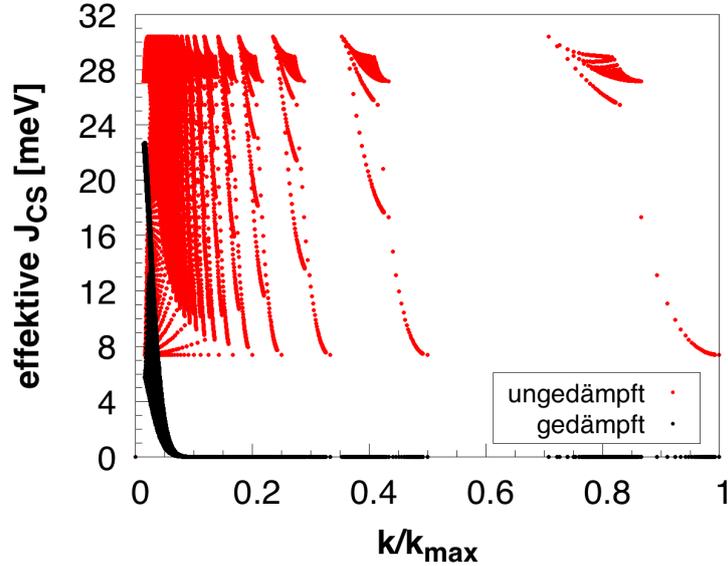
**Simulation unter Anwendung von  $CE_3$ .** Um den eben diskutierten und mit experimentellen Erkenntnissen nicht zu vereinbarenden Effekt des extremen Monolagenwachstums zu unterdrücken, wurde die dritte CE unter Benutzung des Dämpfungsterms in Gleichung (142) gefittet. Wolverson et al. berechnen die Dämpfungs-

länge in ihrer Arbeit mit [89]

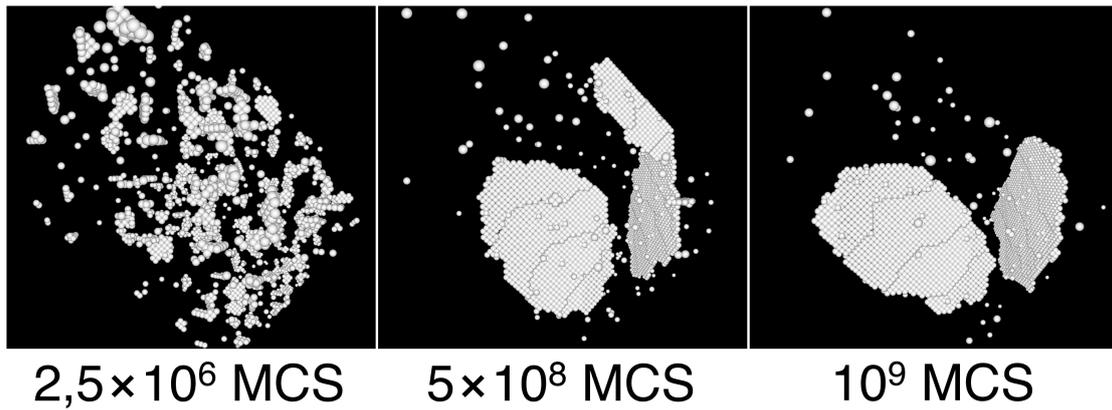
$$\frac{1}{k_c} = \frac{a}{0,6 \cdot 2\pi}, \quad (143)$$

was einen Wert von  $1/k_c = 1,07 \text{ \AA}$  für  $a_{\text{Al}} = 4,05 \text{ \AA}$  ergibt. Eine mit diesem Wert konstruierte CE führte allerdings zu derselben Plattenmorphologie wie unter Anwendung von  $\text{CE}_2$ . Für  $\text{CE}_3$  wurde daher eine Dämpfungslänge mit einem verhältnismäßig hohen Wert von  $1/k_c = 10 \text{ \AA}$  benutzt. Die resultierende Dämpfung der  $J_{\text{CS}}$  ist für den Fall der  $64^3$  Gitterplätze umfassenden Simulationszelle und  $x_{\text{Cu}} = 1 \text{ at\%}$ , im Vergleich mit den in  $\text{CE}_2$  verwendeten ungedämpften Werten, in Abbildung 3.11 dargestellt. Wie dem Graph zu entnehmen ist, wird der Einfluss der Kohärenzdehnung für atomare Konzentrationswellen mit  $k > 0,1 \cdot k_{\text{max}}$ , mit  $\vec{k}_{\text{max}} = 2\pi/a \langle 200 \rangle$ , vollständig unterdrückt.

Schnappschüsse der MC-Simulation unter Anwendung von  $\text{CE}_3$  sind in Abbildung 3.12 zu sehen. Im frühen Verlauf bilden sich, wie in den beiden vorangehenden Simulationen, homogen verteilte GP(I)-Keime. Das sich später einstellende Ausscheidungsgefüge besteht hierbei allerdings aus  $\{100\}$ -Cu-Monolagen mit einzeln auftretenden Versätzen um  $a/2 \langle 110 \rangle$ . Die Ränder der Platten verlaufen, wie



**Abb. 3.11:** Ungedämpfte  $J_{\text{CS}}(x_{\text{Cu}}, \hat{k})$  aus  $\text{CE}_2$  und gedämpfte, effektive, mit Gleichung (142) berechnete  $J_{\text{CS}}^{\text{eff}} = J_{\text{CS}}(x_{\text{Cu}}, \hat{k}) \cdot \exp(-100 \text{ \AA}^2 \cdot \vec{k}^2)$  aus  $\text{CE}_3$ , für die Simulationszellen aus  $64^3$  Gitterplätzen und  $x_{\text{Cu}} = 1 \text{ at\%}$ , in Abhängigkeit des relativen Betrags der  $\vec{k}$ -Punkte.



**Abb. 3.12:** Schnappschüsse der isothermen MC-Simulation unter Verwendung von  $CE_3$ , mit  $x_{Cu} = 1 \text{ at\%}$  bei  $100^\circ\text{C}$ . Für Details siehe die Beschriftung von Abbildung 3.8.

in der Simulation der unter Anwendung von  $CE_1$  auftretenden GPZ, entlang der  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen.

Aufgrund des Auftretens der versetzt wachsenden Platten eignet sich  $CE_3$  nicht zur Vorhersage der korrekten Ausscheidungsmorphologie in Form von GP(I)-Zonen, die für einen Cu-Anteil von 1 at% zu erwarten sind. Auf eine weitere Überprüfung der Ausscheidungsmorphologie bei erhöhtem Cu-Anteil wurde daher verzichtet.

Von den hier dargestellten Simulationsverläufen decken sich nur die unter Anwendung von  $CE_1$  erreichten Ausscheidungsstrukturen mit den aus der Literatur bekannten [15,16]. Im Fall der gewählten Simulationstemperatur von  $100^\circ\text{C}$  konnten unter  $CE_1$ , abhängig von der Cu-Konzentration, GP(I)- und GP(II)-Zonen beobachtet werden. Die Implementierung des Kohärenzdehnungsformalismus hat – im ungedämpften wie gedämpften Fall – eine Veränderung der sich einstellenden Plattenmorphologie zur Folge: Unter  $CE_2$  äußert sich dies in Form des extremen Wachstums einer einzelnen Cu-Monolage. Dieses lässt sich durch die in  $CE_3$  benutzte Dämpfung der  $\Delta E_{CS}(\sigma)$  unterdrücken, allerdings treten dabei die versetzt wachsenden Cu-Monolagen auf. Anhand dieser Merkmale eignen sich weder  $CE_2$  noch  $CE_3$  zur Abbildung der Energetik binärer Al–Cu-Legierungen und der dort auftretenden kohärenten Ausscheidungen. Für die sich im Folgenden anschließende Überprüfung des Temperatur–Konzentrationsphasendiagramms kommt deshalb ausschließlich  $CE_1$  zum Einsatz.

### 3.4.2 Validierung des kohärenten Phasendiagramms

Zur Berechnung des kohärenten Phasendiagramms von Al–Cu auf der aluminiumreichen Seite kam das in Kapitel 2.3.1 beschriebene Verfahren des Simulated Annealing unter Verwendung von  $CE_1$  zum Einsatz. Tabelle 3.7 sind die verwendeten Cu-Anteile und die jeweiligen Größen der Simulationszellen sowie die Anzahl der zu jeder Simulationstemperatur durchgeführten Paarvertauschungen  $M$  zu entnehmen. Die Schrittweite bei der Temperaturreduktion wurde mit  $\Delta T = 10$  K gewählt. Außerdem wurden periodische Randbedingungen an den Zellgrenzen verwendet.

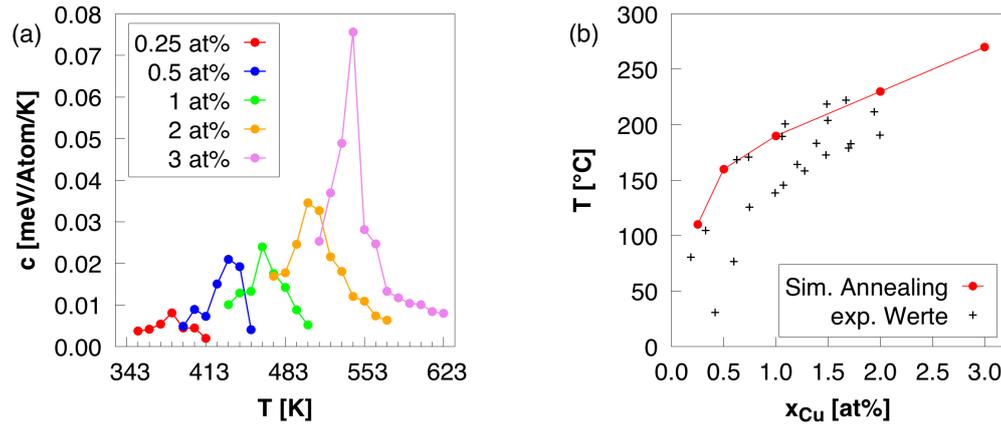
**Tab. 3.7:** Parameter zur Durchführung des Simulated Annealing: Cu-Anteile, Größen der Simulationszellen ( $N$ ) und Anzahl erfolgreicher, isothermer Paarvertauschungen pro Atom ( $M/N$ ).

$x_{\text{Cu}}$ [at%]	0,25	0,5	1	2	3
$N$	$40^3$	$32^3$	$24^3$	$20^3$	$20^3$
$M/N$	100	250	1000	1000	1000

Da die maximale, experimentell erreichbare Löslichkeit des Cu in Al bei 2,5 at% liegt, sind Simulationen zu höheren Cu-Anteilen nicht sinnvoll. Die Größe der Simulationszellen nimmt mit sinkendem Cu-Anteil zu, um eine genügende Anzahl an Cu-Atomen zur Bildung stabiler Ausscheidungskeime unterhalb der Phasenübergangstemperatur zu gewährleisten. Die Anzahl isothermer Paarvertauschungen von  $M = 1000 \cdot N$  wurde aus [91] übernommen. Um im Fall der großen Simulationszellen mit Cu-Anteilen von 0,25 und 0,5 at% Rechenzeit zu sparen, wurde  $M$  entsprechend reduziert.

Die Ergebnisse der fünf Simulationen sind in Abbildung 3.13 zusammengefasst. Abbildung 3.13(a) zeigt die mit Gleichung (46) berechneten Verläufe der Wärmekapazität  $c(T)$  der Simulationen. Dabei wurden alle aufgenommenen Werte  $E(T)$  eines isothermen Intervalls miteinbezogen, also auch jene direkt nach einem Temperatursprung, wenn sich das jeweilige System noch nicht im Gleichgewicht befindet.

Das Abwarten eines Einschwingintervalls von  $10^7$  Paarvertauschungsversuchen ergab qualitativ äquivalente Kurven, allerdings waren die Maxima, die dem jeweiligen Phasenübergang entsprechen, zum Teil geringer ausgeprägt. Dieser Effekt tritt



**Abb. 3.13:** Ergebnisse des Simulated Annealing: (a) Verläufe der Wärmekapazität  $c(T)$  während aller fünf Simulationen. Die Maxima der Kurven zeigen den Phasenübergang an. (b) Kohärentes Phasendiagramm: Phasenübergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Cu-Konzentration [88]. Experimentelle Werte aus [13].

auf, wenn der Phasenübergang bereits während des Einschwingintervalls beginnt und damit bei der Berechnung von  $c(T)$  ignoriert wird. Dies ist vor allem der Fall, wenn sich das gesamplete System bei der Simulationstemperatur ( $T + \Delta T$ ) bereits knapp oberhalb der Löslichkeitstemperatur befindet und dadurch, nach dem Temperatursprung auf  $T$ , die treibende Kraft für die Entmischung verhältnismäßig groß ist. Der Effekt ließe sich durch eine geringere Schrittweite  $\Delta T$  verringern und so exaktere Werte für  $c(T)$  berechnen. Dies war im vorliegenden Fall allerdings nicht notwendig, da ohnehin nur die Positionen der Maxima von Interesse waren und die Schrittweite von 10 K in Anbetracht des Vorhersagefehlers der CE ausreicht.

In Abbildung 3.13(b) sind schließlich die Temperaturen der Maxima gegen die Cu-Konzentrationen  $x_{Cu}$  – in Form des kohärenten Temperatur–Konzentrationsphasendiagramms – aufgetragen. Die zum Vergleich dargestellten experimentellen Werte stammen aus der Veröffentlichung von J. L. Murray [13] und fassen die dort angegebenen Werte der Löslichkeitstemperaturen von GPZ und  $\theta''$  zusammen. Die Pauschalisierung ist sinnvoll, da beide Ausscheidungsstrukturen demselben, im Rahmen der CE-Konstruktion ermittelten Grundzustand und damit einer Phase entsprechen.

Wie Abbildung 3.13(b) zeigt, liefert  $CE_1$  – obgleich die simulierten Werte die Löslichkeitstemperaturen aufgrund der Temperatursprünge um 10 K und des in

Kapitel 2.3.1 diskutierten Unterkühlungseffekts im Allgemeinen unterschätzen – eine gute Reproduktion des kohärenten Phasendiagramms von Al–Cu. Lediglich die Übergangstemperatur bei einem Cu-Anteil von 0,25 % fällt etwas hoch aus. Berücksichtigt man jedoch die durch das Metropolis-Kriterium bedingte exponentielle Fortpflanzung des Vorhersagefehlers bei der Energieberechnung, liegt die Diskrepanz innerhalb eines für die Methode gut zu akzeptierenden Bereichs.

Neben den korrekten Ausscheidungsstrukturen der GP(I) und GP(II)-Zonen ist  $CE_1$  also ebenfalls in der Lage, plausible Phasengleichgewichte in Al–Cu bei endlichen Temperaturen vorherzusagen. Die weiteren, in dieser Arbeit dargestellten atomistischen Simulationen – die Modellierung der freien Energien der GPZ, die Aufklärung ihres Wachstumsmechanismus und die Vorhersage der Entmischungskinetik – finden daher unter Verwendung von  $CE_1$  statt.

### 3.5 Zusammenfassung des Kapitels

Inhalt dieses Kapitels ist die Darlegung der zur Konstruktion der Al–Cu Cluster Expansion und ihrer Validierung durchgeführten Simulationen. Begonnen wurde mit einer Verifizierung der zur Ausführung der DFT-Berechnungen benötigten Simulationsparameter. Diese wurden anhand der Gitterparameter und der elastischen Konstanten der Reinelemente Al und Cu überprüft.

Daran schließt sich die Konstruktion von drei auf denselben Trainingsstrukturen basierenden Cluster Expansions in Kapitel 3.3 an – mit Implementierung der ungedämpften und gedämpften Kohärenzdehnungsenergien sowie ohne deren explizite Berücksichtigung. Die Ergebnisse der vorweg durchzuführenden DFT-Berechnungen zur Implementierung des Kohärenzdehnungsformalismus sind Gegenstand von Kapitel 3.3.1.

Der letzte Abschnitt des Kapitels behandelt die Validierung der drei Cluster Expansions, deren Vorhersagefähigkeit anhand der aus Monte-Carlo-Simulationen hervorgehenden Ausscheidungsstrukturen beurteilt wurde. Hier erwiesen sich die unter Verwendung des Kohärenzdehnungsformalismus konstruierten Cluster Expansions als unzureichend. Schließlich wurde mithilfe der übrigen Cluster Expansion, mit  $CE_1$  bezeichnet, das kohärente Temperatur–Konzentrationsphasendiagramm von Al–Cu rekonstruiert.  $CE_1$  stellt daher die Grundlage der in den weiteren Kapiteln folgenden atomistischen Simulationen zur Entwicklung des Multiskalenmodells dar.

---

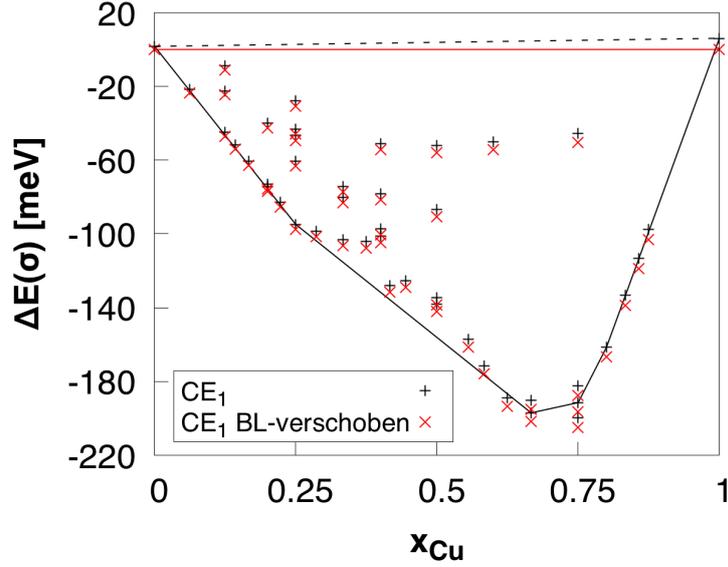
## 4 Berechnung der Eingangsgrößen für die Clusterdynamik

Mithilfe der im letzten Kapitel konstruierten CE für binäres Al–Cu wurden für die Modellierung der Wachstums- und Schrumpfraten  $\alpha_n$  und  $\beta_n$  zur Durchführung der CD-Simulationen die freien Energien von in Al-Matrix eingebetteten Cu-Clustern unter Verwendung des in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Verfahrens berechnet sowie MC-Simulationen zur Aufklärung des Wachstumsmechanismus solcher Cluster durchgeführt. Für die Implementierung des Formalismus zur Beschreibung der freien Energien nicht punktförmiger Cluster nach Lépinoux wurden außerdem die in Kapitel 2.4.2.1 eingeführten Ausschlussvolumina berechnet. Die Darstellung der aus den Rechnungen und Simulationen gewonnenen Resultate bildet den Inhalt des vorliegenden Kapitels.

### 4.1 Berechnung der freien Clusterenergien $F_n$

Wie in Kapitel 2.4.2 gezeigt, stellt die Kenntnis der Größenabhängigkeit der freien Clusterenergien  $F_n$  den Schlüssel zur Berechnung der für die CD benötigten Schrumpfraten  $\alpha_n$  dar. Die  $F_n$  wurden, abhängig von der Größe der Cluster, mit den drei in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Schritten berechnet. In den Schritten i) und ii), in welchen die  $F_n$  entweder durch direkte Bestimmung der Zustandssummen oder durch Approximation ihrer Verhältnisse ermittelt wurden, kam die CE zur Energieberechnung der atomaren Clusterkonfigurationen zum Einsatz.

Wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist, weisen mit der CE berechnete Bildungsenergien  $\Delta E(\sigma)$  einen konzentrationsabhängigen Offset auf, welcher durch die Fitfehler der CE für die Reinelemente Al und Cu bedingt ist. Der Offset führt zu einer physikalisch nicht sinnvollen Abhängigkeit der Energien von in Al-Matrix ein-



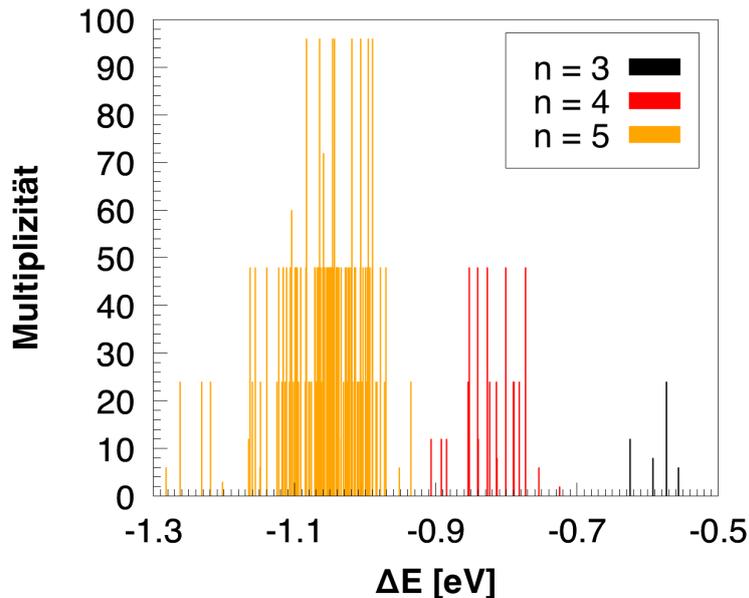
**Abb. 4.1:** Vorhersagen der Bildungsenergien der Trainingsstrukturen unter Verwendung von  $CE_1$  sowie basislinienverschobene (BL) Werte. Die schwarze gestrichelte Linie markiert die Basislinie, die rote ist die korrekte Nulllinie.

gebetteten Cu-Clustern von der Größe des den Cluster umgebenden Volumens. Um dies zu vermeiden, wurde die durch die Fitfehler bedingte Basislinie mit der Geradengleichung

$$\begin{aligned} \Delta E_{BL}(x_{Cu}) &= (\Delta E_{off}^{Cu} - \Delta E_{off}^{Al}) x_{Cu} + \Delta E_{off}^{Al} \\ &= (6,073 \text{ meV} - 1,698 \text{ meV}) x_{Cu} + 1,698 \text{ meV} \end{aligned} \quad (144)$$

von den mit  $CE_1$  ermittelten Bildungsenergien abgezogen. Die so in den Rechnungen entstandene, maximale Verschiebung der  $\Delta E(\sigma)$  der Clusterkonfigurationen betrug  $-1,724 \text{ meV}$  für  $n=3$  bei einer Größe der Simulationszelle von  $(n+5)^3 = 512$ , also einem Kupferanteil von  $x_{Cu} = 0,58 \text{ at\%}$ . Der Wert der Verschiebung ist weniger als halb so groß wie der mittlere Fitfehler der CE von  $\langle \Delta \rangle = 3,85 \text{ meV}$  und befindet sich damit weiterhin in einem für die CE-Methode akzeptablen Bereich.

Die Größe der Simulationszellen wurde jeweils so gewählt, dass keine der möglichen Clusterkonfigurationen aufgrund der periodischen Randbedingungen über die Grenzen der Zellen hinweg mit sich selbst wechselwirken kann. Hierzu müssen die Cluster, bedingt durch die Reichweite der Paarwechselwirkungen, durch wenigstens fünf  $\{110\}$ -Ebenen voneinander getrennt sein. Für den Fall einer li-

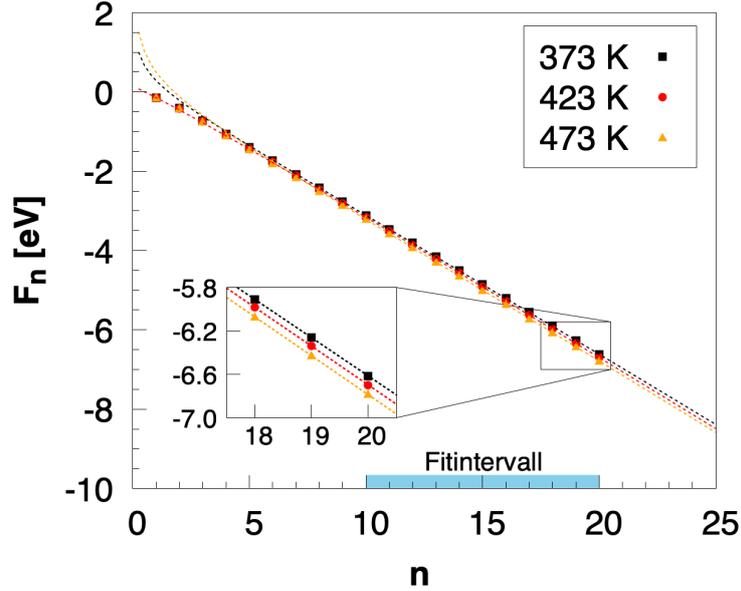


**Abb. 4.2:** Multiplizitäten der Bildungenenergien  $\Delta E(\sigma)$  aller Konfigurationen von drei- bis fünfatomigen, in Al eingebetteten Cu-Clustern.

nearen Kette aus  $n$  Cu-Atomen entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung, also dem maximal elongierten Cluster, ergibt dies eine Zellgröße von  $N = (n+5)^3$  Gitterplätzen.

Abbildung 4.2 fasst die in Schritt i) berechneten Bildungenenergien aller Clusterkonfigurationen mit  $n = 3, 4, 5$  anhand ihres Entartungsgrads zusammen. Die Energie des Monomers, also eines isolierten Cu-Atoms, eingebettet in reines Al, beträgt  $-140,0$  meV. Die sechs rotationssymmetrischen Dimer-Konfigurationen besitzen eine Bildungenenergie von  $\Delta E(\sigma) = -353,8$  meV. Mithilfe der präsentierten Daten lässt sich die freie Energie von Clustern einer Größe unter Verwendung von Gleichung (52) berechnen.

Die freien Energien größerer Cluster mit  $n \in [6; 20]$  beziehungsweise die Unterschiede der freien Energien zweier Größenklassen ( $F_{n+1} - F_n$ ) wurden mit der in Kapitel 2.3.3.3 hergeleiteten Methode der überlappenden Verteilung und dem dort angegebenen MC-Algorithmus berechnet. Während einer Simulation wurden jeweils  $2 \cdot 10^5$  Samplingschleifen (Schritte ii) bis vii) des Algorithmus) pro Clusteratom durchlaufen. Die ( $F_{n+1} - F_n$ ) wurden anhand der Verhältnisse der Zustandssummen  $Z_{n+1}$  und  $Z_n$  über Gleichung (63), unter Verwendung aller während den Simulationen am System mit dem  $n$ - und jenem mit dem  $(n+1)$ -atomigen Cluster aufgenommenen Übergangsenergien ( $E^{n+1} - E^n$ ) berechnet. Der statistische Fehler der Ergebnisse, der mithilfe von Gleichung (10a) aus [54] berechnet wurde, fällt



**Abb. 4.3:** Größenabhängigkeit der freien Energien von in Al eingebetteten Cu-Clustern bei 373, 423 und 473 K. Die Punkte stellen die Ergebnisse der in den Schritten i) und ii) berechneten Werte dar. Die gestrichelten Linien entsprechen den Fits der Kapillaritätsnäherung. Das Größenintervall, in welchem die Fits ermittelt wurden, ist blau markiert.

mit Werten  $< 10^{-4}$  eV nicht ins Gewicht.

Die Ergebnisse aus den Schritten i) und ii) sind in Abbildung 4.3 und in Tabelle 4.1 dargestellt. Im Gegensatz zur Clustergröße haben die hier gewählten Temperaturen nur wenig Einfluss auf die freien Energien, allerdings lässt sich eine Zunahme des Abstands zwischen den  $F_n(T)$  mit steigendem  $n$  erkennen.

Um schlussendlich die  $F_n$  beliebig großer Cluster berechnen zu können, wurden die eben diskutierten Werte mit der Kapillaritätsnäherung

$$F_n = an + bn^{1/2} + c \ln(n)$$

aus Kapitel 2.3.3.4 im Intervall  $n \in [10; 20]$  angefitet und extrapoliert. Die Werte der Fitparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  für die drei gewählten Temperaturen sind Tabelle 4.2 zu entnehmen. Die Verläufe der Fitfunktionen sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Es fällt auf, dass die angefitete Kapillaritätsnäherung die MC-Daten bis hinunter zu  $n = 5$  noch sehr gut beschreibt.

Die hier ermittelten Werte und Ausdrücke für die freien Clusterenergien lassen sich im CD-Formalismus entweder direkt im Rahmen von Frenkels Clustergasmodell zur Berechnung der Schrumpfrate  $n$ -atomiger Cluster  $\alpha_n$  in Gleichung

**Tab. 4.1:** Freie Energien  $F_n$  (in eV) von in Al eingebetteten Cu-Clustern bei Temperaturen von  $T_1 = 373$  K,  $T_2 = 423$  K,  $T_3 = 473$  K. Werte für  $n \leq 5$  wurden in Schritt i) direkt über die Zustandssumme berechnet, Werte für  $n > 5$  in Schritt ii) mit der Methode der überlappenden Verteilungen (MdüV).

	$n$	$F_n(T_1)$	$F_n(T_2)$	$F_n(T_3)$	$n$	$F_n(T_1)$	$F_n(T_2)$	$F_n(T_3)$
Zustandssumme	1	-0,1400	-0,1400	-0,1400				
	2	-0,4114	-0,4191	-0,4268				
	3	-0,7220	-0,7378	-0,7537				
	4	-1,0622	-1,0804	-1,1009				
	5	-1,3985	-1,4238	-1,4514				
MdüV	6	-1,7364	-1,7673	-1,8014	14	-4,5086	-4,5627	-4,6396
	7	-2,0785	-2,1130	-2,1531	15	-4,8574	-4,9186	-4,9985
	8	-2,4232	-2,4612	-2,5049	16	-5,2075	-5,2729	-5,3564
	9	-2,7669	-2,8095	-2,8574	17	-5,5584	-5,6269	-5,7150
	10	-3,1121	-3,1592	-3,2139	18	-5,9105	-5,9846	-6,0730
	11	-3,4599	-3,5096	-3,5699	19	-6,2621	-6,3377	-6,4282
	12	-3,8079	-3,8595	-3,9254	20	-6,6146	-6,6990	-6,7849
	13	-4,1573	-4,2108	-4,2832				

(88) oder, gemeinsam mit den Ausschlussvolumina  $V_{k,n}$  in Gleichung (99), bei der Bestimmung der korrigierten freien Energien in Lépinoux' Formalismus aus Kapitel 2.4.2.1 verwenden. Die Bestimmung der zusätzlich benötigten  $V_{k,n}$  schließt sich im folgenden Abschnitt an.

**Tab. 4.2:** Fitparameter der Kapillaritätsnäherung für  $F_n$ .

$T$ [K]	$a$ [meV]	$b$ [meV]	$c$ [meV]
373	-402,6	691,2	-552,3
423	-382,3	238,5	-39,4
473	-420,5	925,0	-839,4

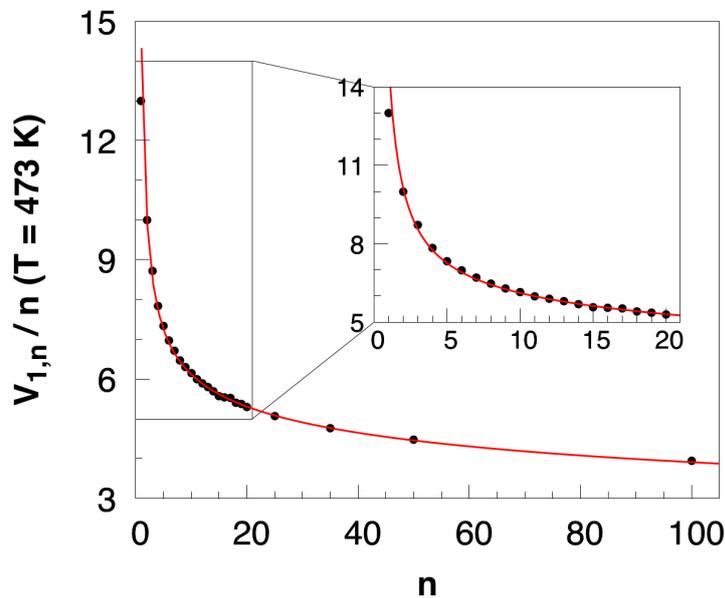
## 4.2 Berechnung der Ausschlussvolumina $V_{k,n}$

Im vorangehenden Abschnitt wurde die Berechnung freier Energien  $F_n$  isolierter Cluster dargelegt. Um bei der Implementierung des CD-Formalismus den Einfluss der räumlichen Verteilung der Cluster auf die Entropie des Clustergases in dem von Lépinoux vorgeschlagenen Schema zu berücksichtigen, werden als weitere Eingangsgrößen die in Kapitel 2.4.2.1 eingeführten Ausschlussvolumina  $V_{k,n}$  benötigt.  $V_{k,n}$  bezeichnet dabei die Anzahl Gitterplätze, welche durch die Existenz eines  $k$ -atomigen Clusters nicht weiter für die Entstehung eines  $n$ -atomigen Clusters zur Verfügung stehen.

Mit der in Kapitel 2.4.2.2 beschriebenen Vorgehensweise wurden zunächst die  $V_{1,n}$  mittels des angegebenen MC-Algorithmus simuliert. Die gewonnenen Werte wurden mit dem Ausdruck aus Gleichung (101) gefittet:

$$V_{1,n} = n + an^{2/3} + bn^{1/3} + c .$$

Die allgemeinen  $V_{k,n}$  berechnen sich im Anschluss unter Verwendung der Gleichungen (105), (113) und (115). Abbildung 4.4 zeigt die simulierten, auf die Clustergröße  $n$  normierten Monomerausschlussvolumina für 473 K. Tabelle 4.3 sind die gefitteten Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  zu entnehmen.



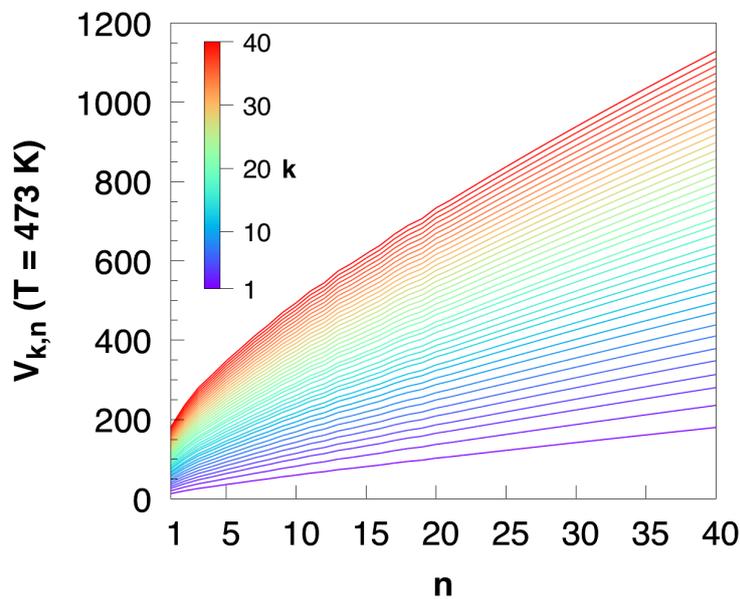
**Abb. 4.4:** Monomerausschlussvolumina  $V_{1,n}$  pro Clusteratom bei 473 K. Punkte markieren die simulierten Werte. Die Linie zeigt den Verlauf des Fits von Gleichung (101).

**Tab. 4.3:** Fitparameter des Ausdrucks aus Gleichung (101) für  $V_{1,n}$ .

$T$ [K]	$a$	$b$	$c$
473	17,8328	-23,9225	19,8914

Die für die Ausführung der CD unter Lépinoux‘ Formalismus benötigten Werte der  $V_{k,n}$  werden zu Beginn einer Simulation mit den oben genannten Gleichungen, bis zur maximal zugelassenen Clustergröße  $N$  berechnet. Für  $V_{1,n}$  mit  $n \leq 20$  kommen die simulierten Werte zum Einsatz, für alle weiteren wird Gleichung (101) mit den Parametern aus Tabelle 4.3 verwendet. Die Werte der  $V_{k,n}$  bei 473 K für  $k, n \leq 40$  sind exemplarisch in Abbildung 4.5 dargestellt. Für  $n \leq 20$  weisen die Kurven, aufgrund der Verwendung der simulierten  $V_{1,n}$ , leichte Abweichungen vom idealen parabolischen Wachstum auf und gehen dann stetig in den Verlauf der Fitfunktion über. Wie erwartet wachsen die  $V_{k,n}$  für steigende Clustergrößen  $n$  und  $k$  kontinuierlich an – die Kurven haben keine Schnittpunkte. Außerdem gilt allgemein der Zusammenhang

$$V_{k,n} = V_{n,k} .$$

**Abb. 4.5:** Ausschlussvolumina  $V_{k,n}$  bei 473 K für  $k, n \leq 40$ .

### 4.3 Simulationen zum Wachstum von GP(I)-Zonen

Bei der Herleitung der Wachstumsrate  $\beta$  der monolagigen Cu-Cluster in Kapitel 2.4.1.3, die letztendlich bei der Durchführung der CD-Simulationen im weiteren Verlauf der Arbeit zum Einsatz kam, wurde ein zweidimensionales isotropes Wachstum angenommen. Um diese Näherung zu überprüfen und das Clusterwachstum genauer zu verstehen, wurden die Konzentrationsprofile und Diffusionsströme gelöster Cu-Atome im Umfeld von GP(I)-Zonen mithilfe kinetischer MC-Simulationen bestimmt.

Zu diesem Zweck wurde der in Kapitel 2.3.2 vorgestellte kinetische Algorithmus in folgendem Szenario angewandt: Die Simulationszellen beinhalten eine in reine Al-Matrix eingebettete GP(I)-Zone, deren Atompositionen für den Verlauf einer Simulation fixiert werden. An einem zufällig gewählten Gitterplatz wird ein weiteres einzelnes Cu-Atom hinzugefügt, welches, durch Paarvertauschung mit den nächsten Nachbarn, frei durch die Simulationszelle diffundieren kann. Bewegt sich das migrierende Atom in eine Position der ersten Nachbarschale der GPZ, wächst die GPZ also, wird es im Anschluss auf einen zufällig gewählten Gitterplatz außerhalb der Nachbarschale versetzt. Auf diese Weise werden die möglichen Diffusionspfade gelöster Cu-Atome, die zum Wachstum einer GPZ führen, gesampelt.

Über den gesamten Verlauf der Simulation wird die Anzahl der Simulationsschritte erfasst, während derer sich das Atom an jedem der Gitterplätze aufhält, und im Fall eines Platzwechsels protokolliert, in welche der zwölf möglichen Nachbarpositionen es von dort aus springt. Aus ersterem lässt sich ortsabhängig die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Cu-Atoms  $P(\vec{r}_i)$  beziehungsweise die zeitlich gemittelte relative Cu-Konzentration  $x_{\text{Cu}}(\vec{r}_i)/x_{\text{Cu}}$  berechnen, aus letzterem – durch Superposition der Sprungereignisse, an denen ein Gitterplatz  $\vec{r}_i$  beteiligt ist – der Diffusionsstrom  $\vec{j}(\vec{r}_i)$  durch jede Koordinate der Simulationszelle. Für eine Simulationszelle mit  $N$  Gitterplätzen und einer  $n$ -atomigen GP(I)-Zone gelten folgende Zusammenhänge:

$$\frac{x_{\text{Cu}}(\vec{r}_i)}{x_{\text{Cu}}} = \frac{M(\vec{r}_i)}{\sum_{k=1}^N M(\vec{r}_k)} (N - n) = P(\vec{r}_i)(N - n) , \quad (145)$$

$$\vec{j}(\vec{r}_i) = \sum_{k=1}^{12} \vec{j}(\vec{r}_i \rightarrow \vec{r}_k) = \sum_{k=1}^{12} [PW(\vec{r}_i \rightarrow \vec{r}_k) - PW(\vec{r}_k \rightarrow \vec{r}_i)] (\vec{r}_k - \vec{r}_i) . \quad (146)$$

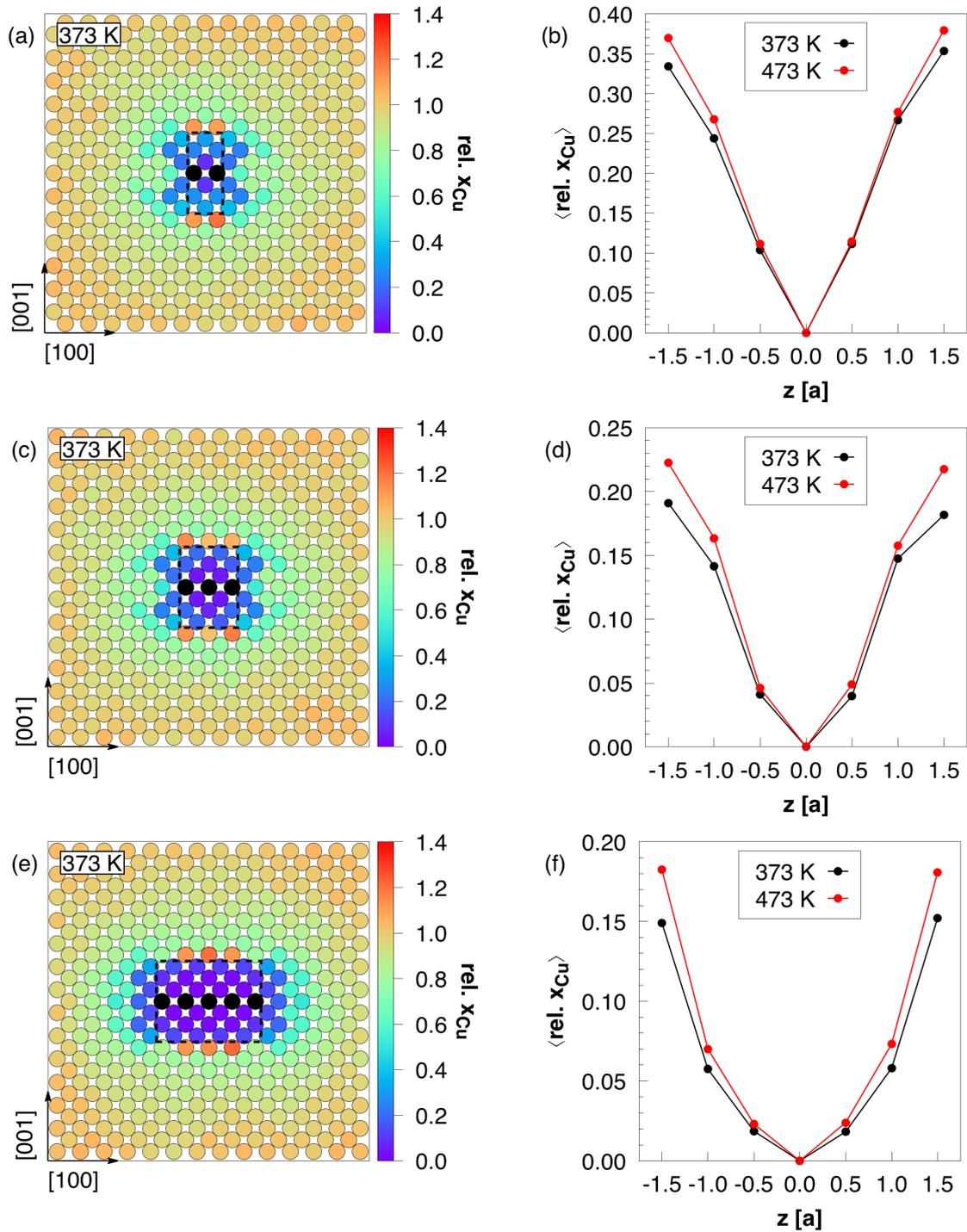
$M(\vec{r}_i)$  bezeichnet die Häufigkeit, mit der sich das migrierende Cu-Atom am Ort  $\vec{r}_i$  befindet.  $(\sum_{k=1}^N M(\vec{r}_k))$  ist dementsprechend die Gesamtzahl der MC-Schritte.  $PW(\vec{r}_i \rightarrow \vec{r}_k)$  steht für die Anzahl der Platzwechsel vom Gitterplatz  $\vec{r}_i$  in die Position des  $k$ -ten nächsten Nachbarn  $\vec{r}_k$ .

Die verwendeten Clustergeometrien sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die weiteren Simulationsparameter sind Tabelle 4.4 zu entnehmen. Die Abbildungen 4.6 und 4.7 fassen die Ergebnisse dreier Simulationen, jeweils mit GPZ bestehend aus vier, neun und 37 Atomen, bei 373 K ausgeführt, zusammen. Die Abbildungen 4.6(b), (d) und (f) zeigen zudem Resultate aus den Simulationen bei 473 K. Die bei beiden Temperaturen ermittelten Ergebnisse unterscheiden sich allerdings kaum. Die folgende Diskussion beschränkt sich deshalb im Wesentlichen auf die Simulationen bei 373 K.

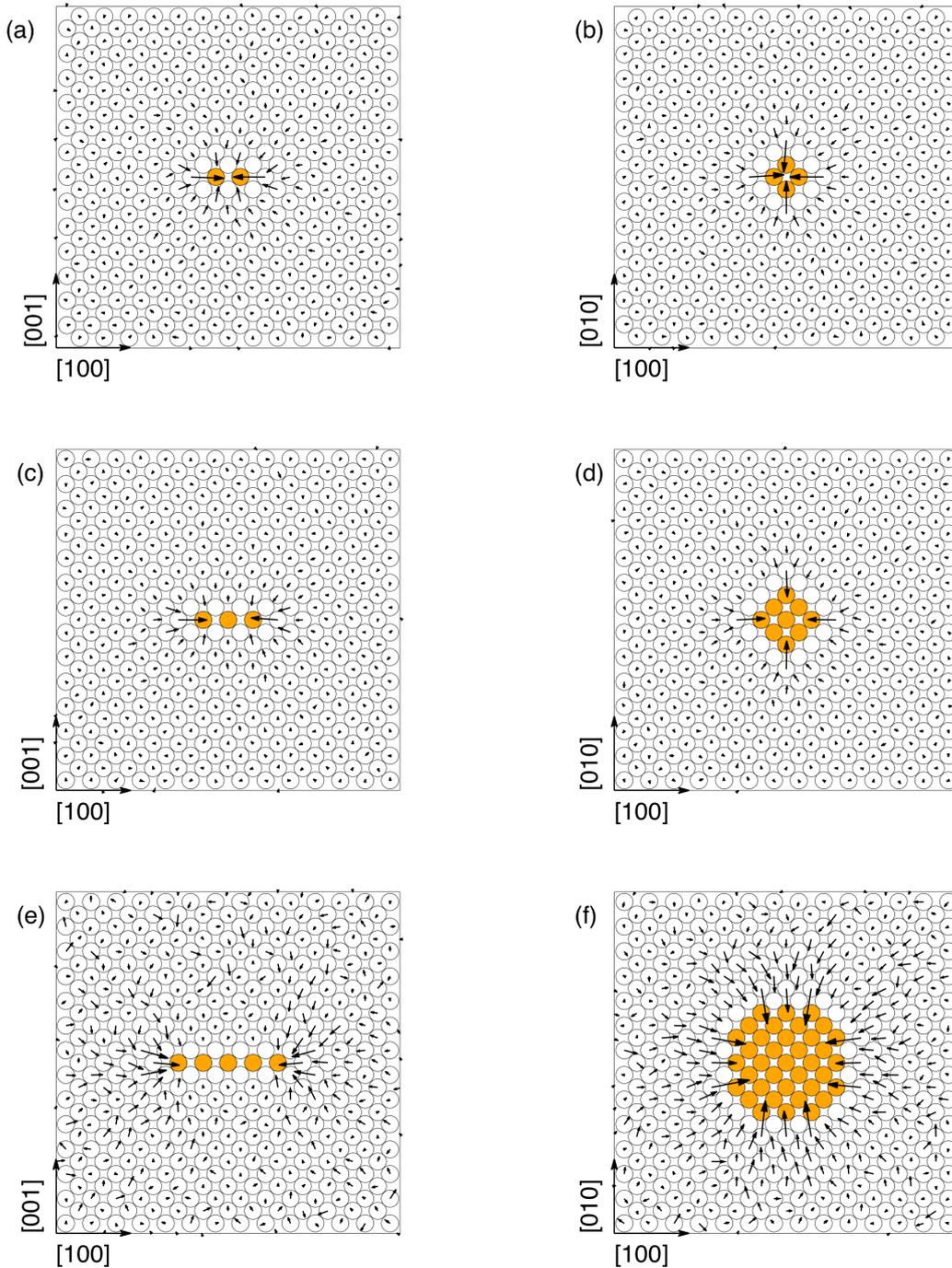
Abbildung 4.6 zeigt die um die verschiedenen GPZ ermittelten Cu-Konzentrationsprofile. Im Fall ungehindert diffundierender Fremdatome wäre ein Profil gemäß Gleichung (73), mit in Richtung der Cluster proportional zu  $-r^{-1}$  abnehmender  $x_{\text{Cu}}(\vec{r})$ , zu erwarten. Wie aber der Farbkodierung zu entnehmen ist, stellt sich aufgrund der Überlagerung des Diffusionsprofils mit dem Skalarfeld der potentiellen Energie im Umfeld der GP(I)-Zonen eine deutlich anisotrope Cu-Verteilung ein: Die  $x_{\text{Cu}}$  in den drei  $\{100\}$ -Ebenen ober- und unterhalb der GPZ sind gering, hier finden sich kaum diffundierende Cu-Atome. Dagegen existiert in der vierten  $\{100\}$ -Ebene über und unter den GPZ eine erhöhte  $x_{\text{Cu}}$ . Grund hierfür ist, wie im weiteren Verlauf dieses Abschnitts gezeigt wird, die Existenz einer Energiebarriere für Sprünge von der vierten in die dritte und anschließend in die zweite  $\{100\}$ -Ebene ober- und unterhalb der GPZ sowie einem zusätzlichen lokalen energetischen Minimum in den Positionen der vierten. Aufgrund dieses Energieprofils ist die Cu-Diffusion hin zu den GPZ, orthogonal zur Ausdehnung der Platten, stark unterdrückt. Wie die Abbildungen 4.6(a) und (b) zeigen, ist dies bereits für sehr kleine GP(I)-Zonen aus nur vier Atomen der Fall. Mit zunehmender Clustergröße

**Tab. 4.4:** Parameter zur Aufklärung des Diffusionsprofils im Umfeld einer GP(I)-Zone: verwendete Clustergrößen ( $n$ ), Größen der Simulationszellen ( $N$ ), Simulationstemperaturen und Anzahl der MC-Schritte/Parvertauschungsversuche ( $M$ ).

$n$	$N$	$T$ [K]	$M$
4/9/37	$32^3$	373/473	$10^8$



**Abb. 4.6:** Cu-Konzentrationsprofile um verschieden große GP(I)-Zonen. (a)/(b):  $n = 4$ , (c)/(d):  $n = 9$ , (e)/(f):  $n = 37$  [88]. Die Falschfarbendarstellungen zeigen die relative Cu-Konzentration  $x_{\text{Cu}}(\vec{r}_i)/x_{\text{Cu}}$  von Querschnitten der Simulationszellen senkrecht zur Ausdehnung der GPZ bei 373 K. Ein Wert von 1 entspricht der  $x_{\text{Cu}}$  in weiter Entfernung zur GPZ. Die Positionen der Clusteratome sind schwarz markiert. Die Graphen auf der rechten Seite zeigen jeweils den Verlauf der Mittelwerte  $\langle x_{\text{Cu}}(\vec{r}_i) \rangle/x_{\text{Cu}}$  in den drei (001)-Ebenen direkt ober- und unterhalb der GPZ, in Einheiten der Gitterkonstante  $a$  bei 373 und 473 K. Die Mittelwerte wurden zu jeder (001)-Ebene in den in (a), (c) und (e) umrahmten Volumina berechnet.



**Abb. 4.7:** Cu-Diffusionsfelder  $\vec{j}(\vec{r})$  um verschieden große GP(I)-Zonen bei 373 K. (a)/(b):  $n = 4$ , (c)/(d):  $n = 9$ , (e)/(f):  $n = 37$ . Die Clusteratome sind orange markiert. Links: Querschnitte senkrecht zur Ausdehnung der GPZ (Seitenansicht). Rechts: Querschnitte entlang der GPZ-Ebenen (Aufsicht). Die Ströme  $\vec{j}(\vec{r}_i)$  wurden in die jeweilige  $x$ - $y$ - oder  $x$ - $z$ -Ebene projiziert. Die Vektoren in (e) und (f) sind um den Faktor 2 länger als in den übrigen Darstellungen. In den Positionen der ersten Nachbarschalen wurden keine  $\vec{j}(\vec{r}_i)$  berechnet, da das migrierende Cu-Atom nach einem Wachstumsereignis auf einen zufälligen Gitterplatz verschoben wird und nicht über den Platzwechselmechanismus weiter diffundiert.

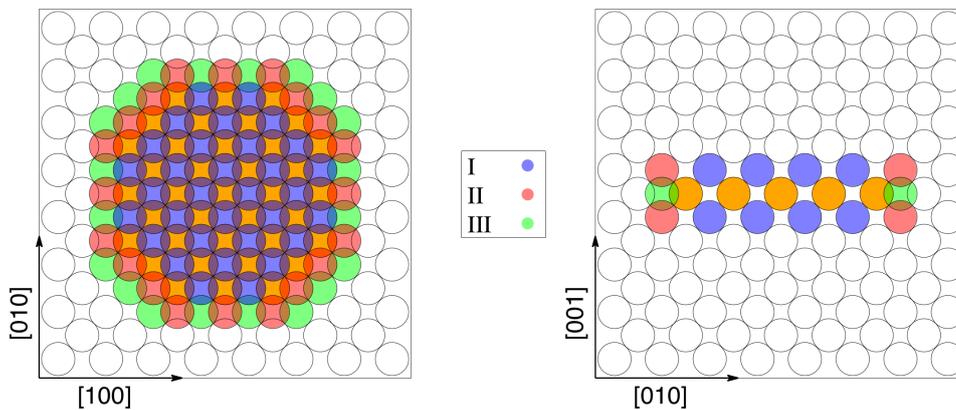
**Tab. 4.5:** Relative Häufigkeiten der Wachstumsereignisse an den in Abbildung 4.8 kategorisierten Positionen I–III der GPZ-Nachbarschalen und ihre jeweilige Anzahl  $N_K$  für  $n = 4, 9, 37$  bei 373 und 473 K.

	$n = 4$			$n = 9$			$n = 37$		
	$N_K$	373 K	473 K	$N_K$	373 K	473 K	$N_K$	373 K	473 K
I	2	3,94 %	4,05 %	8	6,02 %	6,83 %	64	13,63 %	16,32 %
II	16	60,04 %	60,06 %	24	54,48 %	55,04 %	40	54,56 %	52,32 %
III	8	36,02 %	35,89 %	12	39,50 %	38,13 %	20	31,81 %	31,36 %

verstärkt sich die Anisotropie.

Quantifizieren lässt sich der Wachstumsprozess durch Analyse der räumlichen Verteilung der Wachstumsereignisse, also der Sprünge des diffundierenden Atoms in die Nachbarschale der GPZ. Tabelle 4.5 stellt die relativen Häufigkeiten der Wachstumsereignisse an verschiedenen Plätzen der Nachbarschale dar: Unterschieden werden Positionen direkt ober- und unterhalb der GPZ (I), jene über und unter den Rändern der GPZ (II) und solche direkt an den Rändern, in der Clusterebene liegend (III). Die drei Kategorien sind in Abbildung 4.8 am Beispiel der aus 37 Atomen bestehenden GP(I)-Zone illustriert.

Die Werte aus Tabelle 4.5 verdeutlichen die untergeordnete Rolle der Positionen



**Abb. 4.8:** Kategorisierung der Atompositionen in der ersten Nachbarschale am Beispiel der aus 37 Atomen bestehenden GP(I)-Zone, in Auf- und Seitenansicht. Clusteratome sind orange dargestellt. Links: Rote und blaue Positionen liegen über der Clusterebene. Rechts: Grüne Positionen liegen vor der abgebildeten Querschnittsebene.

I ober- und unterhalb der GPZ für deren Wachstum. Zwar nimmt die Häufigkeit von Wachstumsereignissen an diesen Positionen, wie zu erwarten, mit wachsenden GPZ zu, bezogen auf die jeweilige Anzahl an Gitterplätzen  $N_K$  ergeben sich allerdings abnehmende Werte. Begründen lässt sich dieser Trend mittels der oben erwähnten Energiebarriere, die im Fall kleiner Cluster erst gering ausgeprägt ist, sich aber mit zunehmender GPZ-Ausdehnung weiter ausbildet. Die grundsätzliche Zunahme der Anteile der Kategorie I bei der höheren Simulationstemperatur von 473 K folgt aus der thermischen Aktivierung der Diffusion beziehungsweise des Platzwechselmechanismus, wodurch die mit den möglichen Diffusionspfaden verbundenen Energiebarrieren leichter überwunden werden und der Gesamtprozess tendenziell isotroper wird.

Darüber hinaus ist anzumerken, dass die Anzahl der Wachstumsereignisse in den Kategorien II und III, deren Anteile an der ersten Nachbarschale im Verhältnis 2:1 stehen, ebenfalls nicht statistisch verteilt sind. Stattdessen werden die Positionen in der Ebene der GPZ, unter Berücksichtigung des 2:1 Verhältnisses, häufiger erreicht. Grund hierfür ist ebenfalls die Ausbildung der Energiebarriere, wodurch an den betreffenden Positionen weniger Atome aus der zur Ausdehnung der GPZ orthogonalen Richtung eintreffen.

Die mit dieser Statistik einhergehenden Diffusionsfelder gelöster Cu-Atome bei 373 K sind in Abbildung 4.7 illustriert. Die Darstellungen veranschaulichen die anisotrop verteilte Bewegung gelöster Cu-Atome in Richtung der GP(I)-Zonen. Wie die Abbildungen 4.7(a), (c) und (e) zeigen, nimmt die Konzentrierung der Diffusionspfade auf die Ebene der Ausscheidungen mit ihrer Ausdehnung zu, wohingegen die Bewegung senkrecht zur Clusterebene abnimmt. Die Diffusionsströme  $\vec{j}(\vec{r}_i)$  in der Ebene der GPZ, in den Darstellungen 4.7(b), (d) und (f) illustriert, sind, aufgrund der Symmetrie der GPZ, hinsichtlich ihrer Richtung radialsymmetrisch verteilt. Die Beträge der Ströme  $|\vec{j}(\vec{r}_i)|$  besitzen zwar eine Richtungsabhängigkeit, diese führt aber nicht zu einem dendritischen Wachstum der GP(I)-Zonen. Wie die Schnappschüsse der kinetischen MC-Simulationen beispielsweise in Kapitel 5.1 nahelegen, kompensieren Umordnungsprozesse innerhalb der Ausscheidungen die ungleich verteilte Cu-Anlagerung.

Auf Basis der in diesem Abschnitt dargestellten und diskutierten Ergebnisse lässt sich das Wachstum der plattenförmigen GP(I)-Zonen in erster Näherung als der in Kapitel 2.4.1.3 beschriebene zweidimensional isotrope Prozess auffassen und die damit verbundenen Annahmen zur Herleitung der Wachstumsrate mono-

lagiger Cluster für die Implementierung des clusterdynamischen Formalismus in Gleichung (83) rechtfertigen. Darüber hinaus ermöglichen die hier dargestellten Ergebnisse eine kinetische Interpretation des Wachstums der monolagigen GP(I)-Zonen sowie der Bildung der Doppel- und Multilagengeometrien der GP(II)-Zonen und  $\theta''$ -Phase: Zum einen führt die Ausbildung der erwähnten Energiebarriere zur beschriebenen Verlagerung der Cu-Diffusion im Umfeld von GP(I)-Zonen und favorisiert damit das Monolagenwachstum. Zum anderen resultiert die Blockade von Diffusionspfaden aus der zur Ausdehnung der Platten orthogonalen Richtung in eine, wie Abbildung 4.6 zeigt, im zeitlichen Mittel erhöhte Cu-Konzentration im Abstand von drei  $\{100\}$ -Ebenen. Die dadurch begünstigte Keimbildung einer zweiten Platte führt zum Übergang von GP(I) nach GP(II). Unter der Annahme, dass die inhomogene Keimbildung weiterer Cu-Lagen analog verläuft, erklärt sich schließlich die Bildung von  $\theta''$ -Ausscheidungen.

Die Ursache des hier auf atomarer Skala aufgeschlüsselten Wachstumsmechanismus stellt, wie mehrfach genannt, die Existenz der sich über und unter den GPZ ausbildenden Energiebarriere dar. Die Quantifizierung dieser ist Gegenstand des folgenden Unterabschnitts.

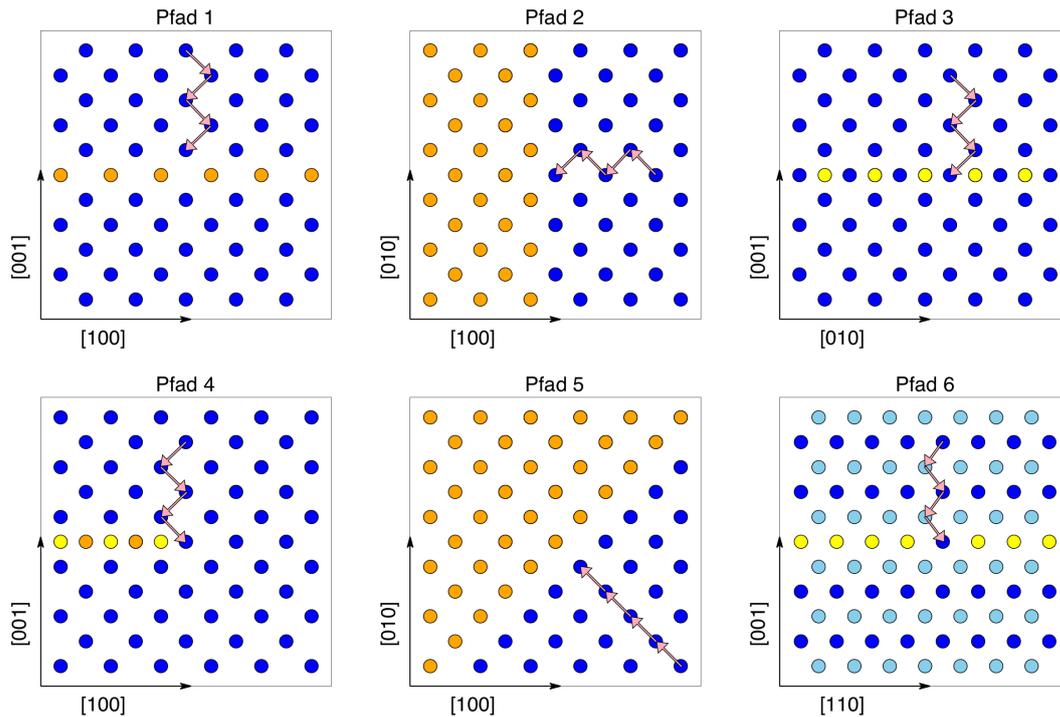
### 4.3.1 Rolle der Energiefelder im Umfeld von GP(I)-Zonen

Zur Ermittlung der Energiebarrieren, die von diffundierenden Cu-Atomen auf ihrem Weg zu den GP(I)-Zonen zu überwinden sind, wurden Energieprofile sechs möglicher Wachstumspfade berechnet. Hierzu wurden die potentiellen Energien der auf diesen Pfaden zu durchlaufenden Konfigurationen mithilfe der CE anhand statischer Rechnungen ermittelt.

Dazu sei angemerkt, dass die im Folgenden diskutierten Barrieren reine, fcc-basierte Konfigurationsenergien repräsentieren und somit keine Diffusionsbarrieren darstellen. Über die zusätzliche Rolle letzterer, die mit dem hier verwendeten CE-Formalismus nicht zugänglich sind, kann daher keine Aussage getroffen werden.

Es wurden folgende, auch in Abbildung 4.9 dargestellte Wachstumspfade gewählt:

- PFAD 1: Ein Cu-Atom bewegt sich aus  $[001]$ -Richtung auf eine unendlich ausgedehnte GP(I)-Zone auf der  $(100)$ -Ebene zu.
- PFAD 2: Ein Cu-Atom bewegt sich auf eine GP(I)-Zone mit entlang  $[010]$



**Abb. 4.9:** Wachstumspfade für die Berechnung der Energiebarrieren. Pfeile geben die Bewegungsrichtung des migrierenden Cu-Atoms an. Orange: Clusteratome, Blau: Matrixatome, Gelb: Clusteratome in der  $\{100\}$ -Ebene hinter der Bildebene. PFAD 6: Blau: Matrixatome in der  $\{110\}$ -Ebene vor der Bildebene, Hellblau: Matrixatome in der  $\{110\}$ -Ebene in der Bildebene, Gelb: Clusteratome in der  $\{110\}$ -Ebene hinter der Bildebene.

verlaufendem Zonenrand in der Zonenebene zu.

- PFAD 3: Ein Cu-Atom bewegt sich aus  $[001]$ -Richtung auf den entlang  $[010]$  verlaufenden Zonenrand zu, wobei die einzelnen Platzwechsel in  $[01\bar{1}]$ - beziehungsweise in  $[0\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung stattfinden.
- PFAD 4: Analog zu PFAD 2 bewegt sich das Cu-Atom aus  $[001]$ -Richtung auf den entlang  $[010]$  verlaufenden Zonenrand zu, wobei die einzelnen Platzwechsel in  $[10\bar{1}]$ - beziehungsweise in  $[\bar{1}0\bar{1}]$ -Richtung stattfinden.
- PFAD 5: Ein Cu-Atom bewegt sich auf eine GP(I)-Zone mit entlang  $[110]$  verlaufendem Zonenrand in der Zonenebene zu.
- PFAD 6: Ein Cu-Atom bewegt sich aus  $[001]$ -Richtung auf den entlang  $[110]$  verlaufenden Zonenrand zu.

Die Energieprofile der sechs Pfade sind gegen den Abstand zu ihren Endpositio-

nen in Abbildung 4.10 aufgetragen. Die aus diesen entnommenen Energiebarrieren  $\Delta E_B$  sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Die  $\Delta E_B$  geben die Differenz zwischen dem Energiemaximum und dem davorliegenden Minimum an:

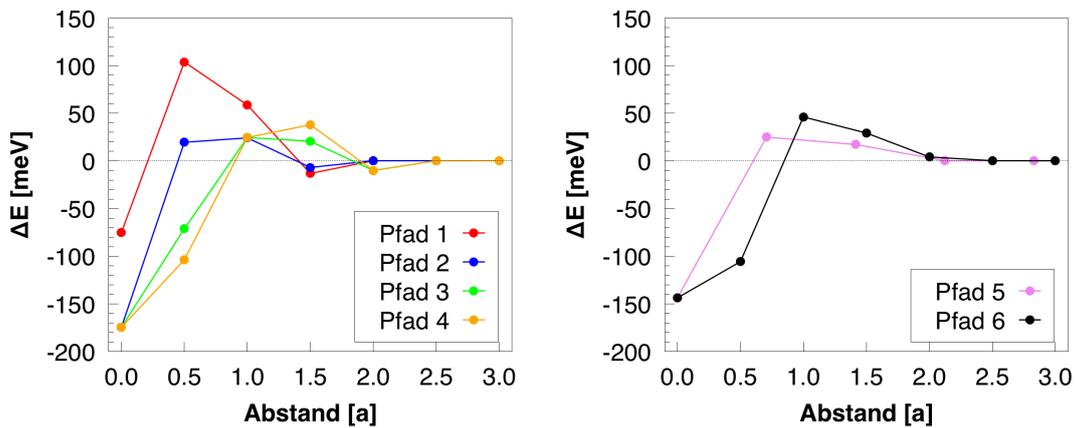
$$\Delta E_B = \max(\Delta E(d)) - \min_{d > d(E_{\max})} (\Delta E(d)) . \quad (147)$$

Dabei bezeichnet  $d$  den Abstand zur Endposition des jeweiligen Pfads. Zusätzlich sind die Wahrscheinlichkeiten

$$P(T) = \exp\left(-\frac{\Delta E_B}{k_B T}\right) , \quad (148)$$

mit denen ein Anlauf gegen eine Barriere zu deren Überwindung führt, für 373 und 473 K angegeben.

Wie Abbildung 4.10 zeigt, müssen migrierende Cu-Atome entlang jedes Pfads eine Energiebarriere überwinden, bevor sie in die energetisch günstigen Positionen am Rand einer GP(I)-Zone gelangen. PFAD 1, also das Wachstum an Ober- und Unterseite einer GPZ, ist hierbei mit dem höchsten Energieaufwand verbunden. Wie Tabelle 4.6 zu entnehmen ist, gelangen Cu-Atome, die von ober- oder unterhalb in Richtung einer ausgedehnten GP(I)-Zone wandern, abhängig von der Temperatur, nur in etwa jedem zwanzigsten bis vierzigsten Fall zu deren Oberfläche. Die energetisch günstigsten Profile bieten PFAD 2 und 5, also jene, auf denen sich ein Cu-Atom in der Clusterebene in Richtung des Zonenrands bewegt. Hier resultiert in etwa jeder zweite Anlauf in der Überwindung der Energiebarriere. Die



**Abb. 4.10:** Energieprofile der Wachstumspfade, aufgetragen gegen den Abstand zur jeweiligen Endposition entlang der Nettobewegungsrichtung, in Einheit der Gitterkonstante  $a$ .

**Tab. 4.6:** Energiebarrieren  $\Delta E_B$  der sechs Wachstumspfade und deren Überwindungswahrscheinlichkeiten  $P(T)$ .

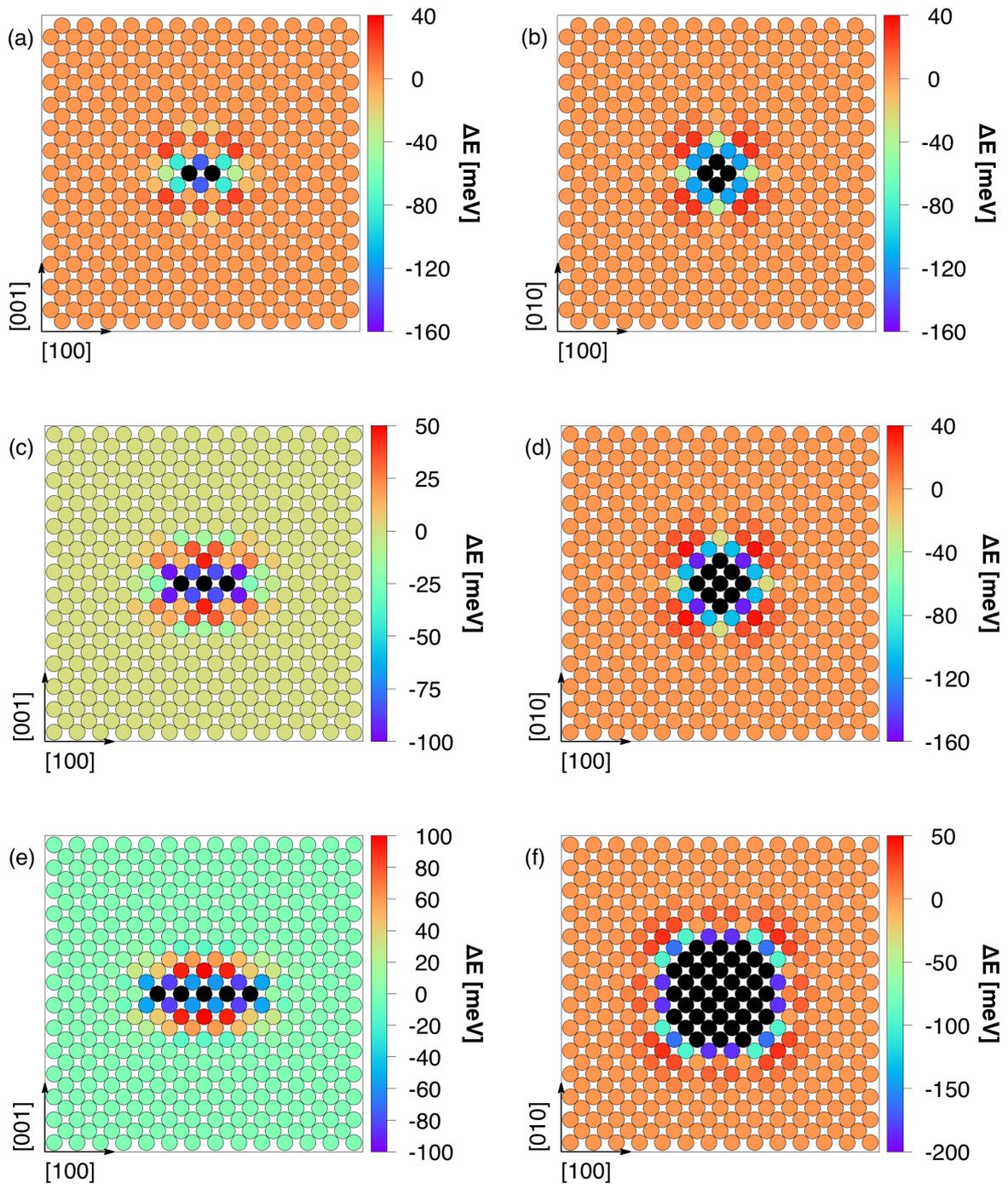
	PFAD 1	PFAD 2	PFAD 3	PFAD 4	PFAD 5	PFAD 6
$\Delta E_B$ [meV]	117,0	24,2	34,6	48,0	25,0	46,2
$P(373\text{ K})$ [%]	2,6	47,1	34,1	22,4	45,9	23,7
$P(473\text{ K})$ [%]	5,7	55,2	42,8	30,8	54,1	32,2

weiteren PFADE 3, 4 und 6, die in denselben Endpositionen wie die PFADE 2 und 5 münden, allerdings wie PFAD 1 orthogonal zur Ausdehnung einer GP(I)-Zone verlaufen, führen in etwa bei jedem dritten bis vierten Anlauf zum Wachstum eines Clusters.

Die ermittelten Energieprofile offenbaren die anisotrope Form des Energiepotentials im Umfeld von GP(I)-Zonen und erklären das oben analysierte und diskutierte Wachstumsverhalten der Ausscheidungen. Zwar beschränken sich die hier verwendeten Plattenkonfigurationen und Pfadverläufe auf idealisierte Fälle, die üblicherweise in den Entmischungssimulationen auftretende [100]- und [110]-Facettierung der Clusterränder (siehe Kapitel 3.4.1) und der auf die zehnte Nachbarschale, also bis  $d = a\sqrt{5}$  begrenzte Wechselwirkungsradius des migrierenden Cu-Atoms erlauben aber durchaus die Übertragung der hier dargelegten Ergebnisse auf das Wachstum endlich ausgedehnter GP(I)-Zonen.

Ergänzend stellt Abbildung 4.11 die positionsabhängigen potentiellen Energien  $\Delta E(\vec{r})$  eines Cu-Atoms im Umfeld der im Vorangegangenen verwendeten GP(I)-Zonen dar. Hier gibt das Energiefeld der GPZ aus 37 Atomen die Profile  $\Delta E(d)$  aus Abbildung 4.10 wieder. Außerdem kann der sukzessive Aufbau der Energiebarriere aus PFAD 1 über und unter den GPZ verfolgt werden. Die Zunahme der Anisotropie der Konzentrationsprofile  $x_{\text{Cu}}(\vec{r})$  und Diffusionsfelder  $\vec{j}(\vec{r})$  in den Abbildungen 4.6 und 4.7 resultiert hieraus.

Neben der Ursache für das anisotrope Wachstum der GPZ lässt sich anhand der Energieprofile die Stabilität der plattenförmigen Ausscheidungsmorphologie gegen Umlagerungsprozesse, welche diese zerstören würden, erklären: So sind die Energien der Endpositionen am Rand deutlich niedriger als jene ober- und unterhalb einer GP(I)-Zone. Die Energie für ein Cu-Atom an einem [110]-orientierten Rand beträgt, im Vergleich zu Positionen außerhalb des Wechselwirkungsradius,  $-143,6$  meV, an einem [100]-orientierten Rand  $-174,4$  meV. Der Unterschied resul-



**Abb. 4.11:** Energieprofile  $\Delta E(\vec{r})$  um verschieden große GP(I)-Zonen. (a)/(b):  $n=4$ , (c)/(d):  $n=9$ , (e)/(f):  $n=37$ . Die Clusteratome sind schwarz markiert. Links: Querschnitte senkrecht zur Ausdehnung der GPZ. Rechts: Querschnitte entlang der GPZ-Ebenen.

tiert aus der geringeren chemischen Bindungsenergie, da sich im ersten Fall nur ein Cu-Atom in einer Position nächster Nachbarn befindet und im letzten Fall zwei. Eine Anlagerung an der Ober- und Unterseite reduziert die Energie des Systems lediglich um  $-75,3 \text{ meV}$ . Unter der Annahme eines detaillierten Gleichgewichts für die Umlagerung zwischen den Positionen am Rand (III) und an Ober- oder Unterseite (I) (vergleiche Abbildung 4.8) ergeben sich mit den Gleichungen (41) und (42) folgende Häufigkeitsverhältnisse:

$$P_{\text{III}}/P_{\text{I}} \text{ ([100]-Rand, 373 K)} = 22,03 ,$$

$$P_{\text{III}}/P_{\text{I}} \text{ ([100]-Rand, 473 K)} = 11,46 ,$$

$$P_{\text{III}}/P_{\text{I}} \text{ ([110]-Rand, 373 K)} = 8,37 ,$$

$$P_{\text{III}}/P_{\text{I}} \text{ ([110]-Rand, 473 K)} = 5,34 .$$

Die Umlagerung eines am Rand einer GP(I)-Zone angelagerten Cu-Atoms an die Ober- oder Unterseite ist im thermodynamischen Gleichgewicht also nur in seltenen Fällen zu erwarten. Der umgekehrte Prozess, also die Verlagerung von Cu-Atomen, welche die Energiebarriere über und unter den GPZ überwinden und zunächst in die Positionen I gelangen, und der komplementär hierzu sehr häufig stattfindet, führt dagegen zu einer Stabilisierung der Monolagengeometrie.

Die Energiefelder, deren Anisotropie und Ausprägung, wie gezeigt, mit zunehmender Ausdehnung der Ausscheidungen ansteigt und deren Erscheinung sich ab einer genügenden Zonengröße mit den in Abbildung 4.10 dargestellten Energieprofilen beschreiben lässt, erfüllen hinsichtlich der Plattenmorphologie also folgende Zwecke: Zum einen führt die Energiebarriere über und unter den GPZ zu einer verminderten Rolle der sich dort befindenden Gitterplätze und zum im Vorangegangenen gefolgerten, zweidimensionalen Wachstum. Zum anderen favorisieren die unterschiedlichen Energien der Positionen in der Nachbarschale einer GPZ Umordnungsprozesse, die trotz der Energiebarriere auf die Ober- und Unterseiten der Ausscheidungen treffende Cu-Atome an die Plattenränder verlagern.

## 4.4 Zusammenfassung des Kapitels

In diesem Kapitel wurden die zur Durchführung der Clusterdynamiksimulationen benötigten Eingangsgrößen in Form der freien Energien  $n$ -atomiger Cluster  $F_n$  sowie der Ausschlussvolumina  $V_{k,n}$  ermittelt. Darüber hinaus wurde der Wachstums-

mechanismus von GP(I)-Zonen anhand kinetischer Monte-Carlo-Simulationen auf atomarer Skala untersucht.

Die Berechnung der  $F_n$  fand unter Anwendung des in Kapitel 2.3.3 dargestellten, dreistufigen Verfahrens statt: Berechnung der Zustandssummen für  $n \leq 5$ , Monte-Carlo-Sampling des Konfigurationsraums im Rahmen der Methode der überlappenden Verteilungen bis  $n \leq 20$  und Extrapolation der ermittelten Werte mithilfe der Kapillaritätsnäherung für  $n > 20$ . Da sich die verwendeten Methoden auf rein gitterdynamische Effekte beschränken, umfasst der entropische Anteil der  $F_n$  lediglich die Konfigurationsentropie. Der Verlauf der  $\Delta F_n$ , also der freien Bildungsenergie relativ zu jener von im Mischkristall verteilten, nicht wechselwirkenden Cu-Atomen, ist monoton fallend und weist keine, sonst für viele Entmischungsvorgänge typische Keimbildungsbarriere auf.

Die  $V_{k,n}$ , welche aufgrund ihrer Konfigurationsabhängigkeit ebenfalls temperaturabhängig sind, wurden bei 473 K berechnet. Sie finden Anwendung bei den im folgenden Kapitel dargestellten Clusterdynamiksimulationen unter Berücksichtigung der aus Lépinoux' Formalismus resultierenden Ausdrücke zur Beschreibung der Entropie des Clustergases endlich ausgedehnter Cluster.

Die Untersuchung des Wachstumsmechanismus von GP(I)-Zonen offenbart die Dominanz der sich am Rand der Ausscheidungen befindenden Gitterplätze bei der Anlagerung weiterer Cu-Atome. Als Grund für dieses Verhalten wurde eine Energiebarriere ober- und unterhalb der GPZ, welche die Migration gelöster Cu-Atome behindert, identifiziert und quantifiziert. Die Ergebnisse rechtfertigen die in Kapitel 2.4.1.3 getroffene Annahme eines in erster Näherung auf zwei Raumrichtungen beschränkten Wachstums der GP(I)-Zonen für die Modellierung der für die Clusterdynamik benötigten Wachstumsrate  $\beta$ .

Die im vorliegenden Kapitel dargelegten Ergebnisse umfassen damit alle für die Durchführung von Clusterdynamiksimulationen benötigten Eingangsgrößen. Die Ergebnisse solcher Simulationen zur Entmischung binärer Al-Cu-Legierungen unter der Ausscheidung von GPZ sowie deren Abgleich mit kinetischen Monte-Carlo-Simulationen bilden unter anderem den Inhalt des folgenden Kapitels.

## 5 Simulationen zur Entmischung in Al–Cu

In den vorangehenden Kapiteln wurde das clusterdynamische Multiskalenmodell für die Simulation der in übersättigten Al–Cu-Legierungen stattfindenden Entmischungsvorgänge entwickelt. Die theoretischen Grundlagen der Modellkomponenten, die Zielsetzungen ihrer Anwendung und ihre hierarchische Verknüpfung wurden in Kapitel 2 thematisiert. Die Konstruktion der Cluster Expansion in der ersten Modellstufe zur Beschreibung der Energetik von Al–Cu-Konfigurationen auf dem fcc-Wirtsgitter des Al und deren kritische Überprüfung bildet den Inhalt des 3. Kapitels. Die durch Anwendung der Cluster Expansion durchführbare Berechnung der Eingangsgrößen der Clusterdynamik sowie die Überprüfung der im Modell angenommenen Wachstumskinetik wurden in Kapitel 4 behandelt.

Auf Basis der genannten Inhalte ist es nun möglich, die Bildung von GPZ in einem übersättigten Al–Cu-Mischkristall zeitabhängig zu verfolgen. Zur Validierung der Ergebnisse der CD-Simulationen wurden parallel zu diesen kinetische MC-Simulationen unter Verwendung des in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Algorithmus durchgeführt. Die Darlegung und kritische Diskussion der Resultate beider Methoden bilden den Inhalt des vorliegenden Kapitels. Der Fokus liegt dabei zunächst auf dem Vergleich von CD und MC. Die Ermittlung allgemeiner, die Entmischung in Al–Cu charakterisierende Größen folgt im Anschluss. Ein Abgleich mit experimentell ermittelten Werten sowie die Beschreibung der diesbezüglich auftretenden Problematik der Zeitschrittmodellierung fügen sich am Ende des Kapitels an.

Für die Durchführung der CD-Simulationen kam zunächst der klassische, auf der Frenkel’schen Clustergasnäherung basierende Formalismus unter Verwendung der statischen freien Clusterenergien  $F_n$  aus Kapitel 4.1 für die Berechnung der Schrumpfraten  $\alpha_n$  zum Einsatz. Der Einfluss des in Kapitel 2.4.2.1 eingeführten, verallgemeinerten Ansatzes nach Lépinoux, der die Aufzehrung des zur Clusterbildung verfügbaren Matrixvolumens in Form der Ausschlussvolumina  $V_{k,n}$

**Tab. 5.1:** Parametermatrix der durchgeführten CD- und MC-Simulationen.

$x_{\text{Cu}} \setminus T$	373 K	423 K	473 K
0,5 at%	✓		
1,0 at%	✓		
1,7 at%		✓	
2,0 at%	✓	✓	✓

berücksichtigt, findet erst in Abschnitt 5.4 Verwendung.

Alle Simulationen zur Entmischungskinetik wurden isotherm, von einem Al-Cu-Mischkristall ausgehend durchgeführt. Die zu untersuchenden Simulationsparameter beschränken sich somit auf die Entmischungstemperatur  $T$  und die Cu-Konzentration  $x_{\text{Cu}}$ . Eine Übersicht über die Kombinationen der verwendeten Simulationsparameter bietet Tabelle 5.1.

Im Fall der MC-Simulationen wurden die Mischkristalle durch eine Zufallsverteilung der Cu-Atome in den Simulationszellen erzeugt. Die mit diesen Startkonfigurationen verknüpften Clustergrößenverteilungen wurden als Anfangsverteilungen  $c_n(t=0)$  für die CD verwendet. Zur Extraktion einer Größenverteilung aus der räumlichen Anordnung der Atome in den MC-Simulationszellen kam der von Hoshen und Kopelman entwickelte Clusterdetektionsalgorithmus zum Einsatz [92]. Dabei wurde die in Kapitel 2.3.3.1 formulierte Clusterdefinition verwendet: Über nächste Nachbarrelationen verknüpfte Cu-Atome bilden einen Cluster. Analog zur CD werden also GP(II)-Doppel- oder  $\theta''$ -Multilagen nicht zu einem Cluster zusammengefasst, sondern individuell detektiert.

Die maximal erreichbare Clustergröße der CD-Simulationen betrug  $N_{\text{max}} = 10^5$  Atome, wobei die Mastergleichungen gemäß dem numerischen Schema aus Kapitel 2.4.3 gehandhabt wurden. Mit der Wahl von  $n_d = 100$  mussten gemäß Gleichung (120) zu jedem Zeitschritt 370 Differentialgleichungen integriert werden.

Die zeitabhängig ermittelten Größenverteilungen sind über folgende Ausdrücke mit der mittleren Ausscheidungsgröße  $\langle n \rangle$  – also der Anzahl von Atomen, aus denen ein Cluster im Mittel besteht –, dem in Ausscheidungen gebundenen Anteil der Fremdatome  $x_A$  und der Ausscheidungsichte  $N_A/N$ , mit der Anzahl an Ausscheidungen  $N_A$  und der Gesamtanzahl an Atomen  $N$ , verknüpft:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n>n^*} n c_n}{\sum_{n>n^*} c_n} = \frac{x_A N}{N_A}, \quad (149)$$

$$x_A = \sum_{n>n^*} n c_n , \quad (150)$$

$$\frac{N_A}{N} = \sum_{n>n^*} c_n . \quad (151)$$

$n^*$  bezeichnet die kritische Keimgröße, nach Erreichen derer das Clusterwachstum mit einem Gewinn an freier Energie verbunden ist und ein Cluster als stabile Ausscheidung betrachtet wird (vergleiche Abbildung 2.10 in Kapitel 2.3.3.4). Da die freie Bildungsenergie von Clustern dieser Größe das Maximum von  $F_n$  darstellt, entspricht deren boltzmannverteilte Bildungswahrscheinlichkeit im thermodynamischen Gleichgewicht bezüglich  $n$  einem Minimum.  $n^*$  wurde daher über die Position des ersten lokalen Minimums der letzten berechneten Größenverteilung einer CD-Simulation, wenn sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, oder diesem wenigstens am nächsten ist, bestimmt.

Hierzu sei angemerkt, dass, wie in Kapitel 4.1 gezeigt wurde, im Fall isoliert auftretender Cu-Cluster keine Keimbildungsbarriere existiert. Letztere ist also keine intrinsische Eigenschaft eines Clusters, sondern ein globales Charakteristikum des Clustergases. Erkennen lässt sich dies im Folgenden auch daran, dass  $n^*$  nicht allein temperaturabhängig ist, sondern auch von der Cu-Konzentration abhängt.

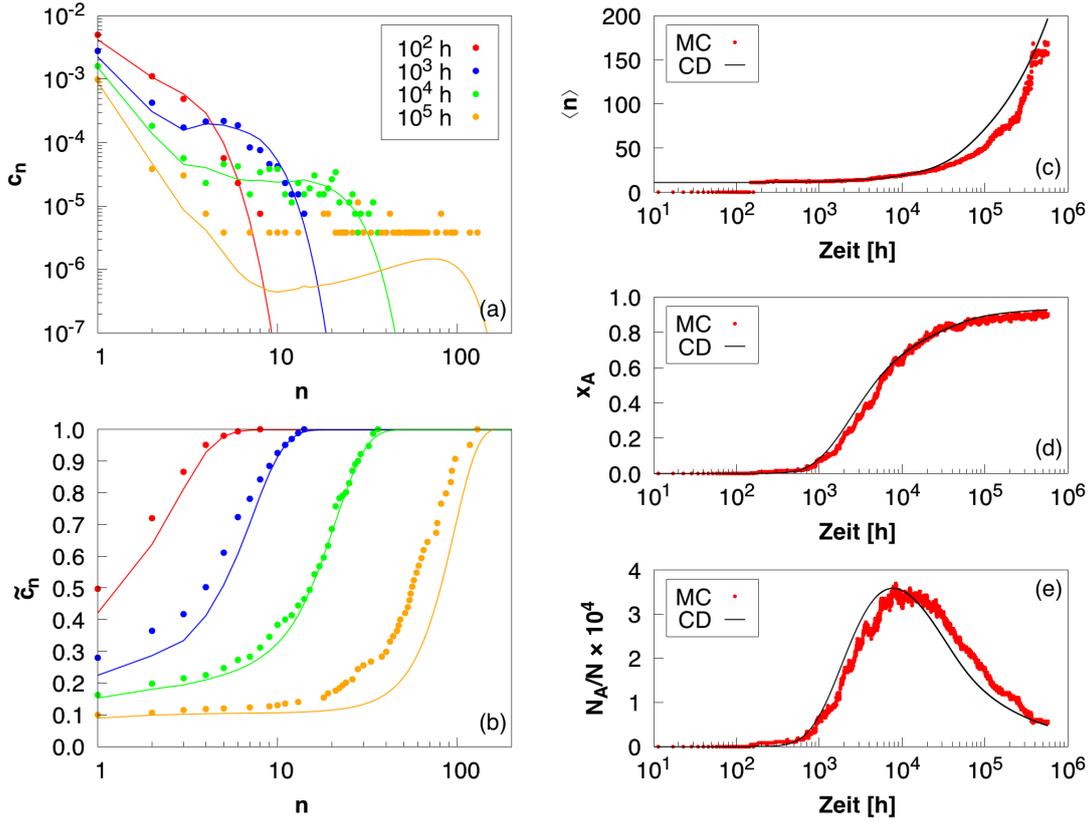
## 5.1 Simulationen mit 1 at% Cu bei 373 K

Abbildung 5.1 zeigt die Ergebnisse der CD- sowie der MC-Simulation mit einem Cu-Anteil von 1 at%, während derer das System isotherm bei 373 K entmischt. Schnappschüsse der MC-Simulationszelle sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Die MC-Simulationszelle wurde, wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, mit insgesamt  $N = 64^3$  Atomen konstruiert. Die Schrittweite für die zeitliche Integration der Mastergleichungen (119) und (121) wurde in Abhängigkeit vom MC-Zeitschritt aus Gleichung (49) mit

$$\Delta t_{\text{CD}} = 10^{-6} \Delta t_{\text{MC}} \approx 0,02 \text{ s}$$

gewählt. Die Gesamtdauer der Simulationen erstreckt sich über  $10^5$  MCS. In der MC-Simulation hat also jedes Cu-Atom  $10^5$  mal die Möglichkeit, seine Position zu wechseln.

In Abbildung 5.1(a) sind die Größenverteilungen zu verschiedenen Zeitpunkten der Simulation dargestellt. Abbildung 5.1(b) zeigt dieselben Daten in Form der



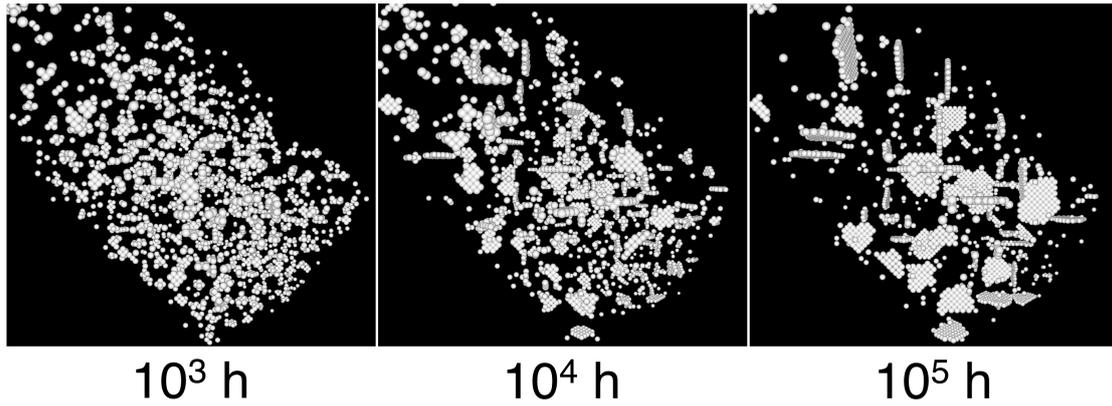
**Abb. 5.1:** Ergebnisse der CD- und MC-Simulation mit 1 at% Cu bei 373 K. (a) Clustergrößenverteilungen zu verschiedenen Zeitpunkten der Simulationen. Punkte zeigen die MC-Daten, Linien die der CD. (b) Normierte kumulative Größenverteilungen aus den Verläufen in (a). (c)–(e) Entwicklung der mittleren Ausscheidungsgröße (c), des ausgeschiedenen Cu-Anteils und der Ausscheidungsichte (e). Die kritische Clustergröße ist  $n^* = 10$ .

kumulativen Verteilungen

$$\tilde{c}_n = \frac{1}{x_{\text{Cu}}} \sum_{k=1}^n k c_k . \quad (152)$$

Wie beispielsweise auch in [63] gezeigt wurde, erlaubt diese Darstellung einen einfacheren Vergleich der mit beiden Verfahren ermittelten Größenverteilungen. Zum einen wird so das statistische Rauschen der MC-Simulationen gemittelt. Zum anderen erlaubt die kumulative Darstellung den Vergleich auch in Intervallen von  $n$ , innerhalb welcher jene aus der CD ermittelten Größenverteilungen die durch das Volumen der MC-Simulationszellen bedingte Untergrenze von

$$\min(c_{\text{MC},n}) = \frac{1}{N} \quad (153)$$



**Abb. 5.2:** Schnappschüsse der kinetischen MC-Simulation mit 1 at% Cu bei 373 K.

unterschreiten (siehe die Verläufe  $c_n$  und  $\tilde{c}_n$  für  $10^5$  h in Abbildung 5.1).

Die Größenverteilungen entwickeln sich nach dem für die Entmischung übersättigter Mischkristalle charakteristischen Verlauf: Im frühen Stadium der Keimbildung fallen die Größenverteilungen mit zunehmender Clustergröße stetig ab. Mit Beginn der Wachstumsphase bildet sich, nach dem Abfall der  $c_n$  für kleine  $n$ , ein Peak aus, der sich im weiteren Verlauf kontinuierlich verbreitert und dessen Maximum zu höheren  $n$  verschoben wird.\*

Die mittels CD und MC simulierten Verteilungen zeigen im vorliegenden Fall gute Übereinstimmung. Sie decken sich hinsichtlich ihrer Form und Quantität. Auch die Breiten der Verteilungen, auszumachen an den Positionen, ab welchen  $\tilde{c}_n = 1$  gilt, stimmen überein. Unterschiede bestehen zum einen in der Entwicklung der Monomerkonzentration, erkennbar an den Offsets der kumulativen Verteilungen. Hier liefert die MC den höheren der beiden Werte, die sich erst über den Verlauf der Wachstumsphase annähern und anschließend gleich entwickeln. Zum anderen zeigen die nach  $10^5$  h ermittelten Verteilungen eine horizontale Verschiebung. Diese Abweichung kann allerdings mit der geringen statistischen Signifikanz der MC-Größenverteilung zu diesem Zeitpunkt begründet werden – die Anzahl überkritischer Cluster pro Größenklasse variiert zwischen eins und drei und ist daher empfindlich gegenüber vereinzelt Wachstums- und Schrumpfungseignissen.

In Abbildung 5.1(c)–(e) lässt sich die Entwicklung des Ausscheidungsgefüges mithilfe der mit den Gleichungen (149) bis (151) berechneten Größen verfolgen. Anhand der Verläufe der drei Graphen kann der klassische, in die drei Phasen der

---

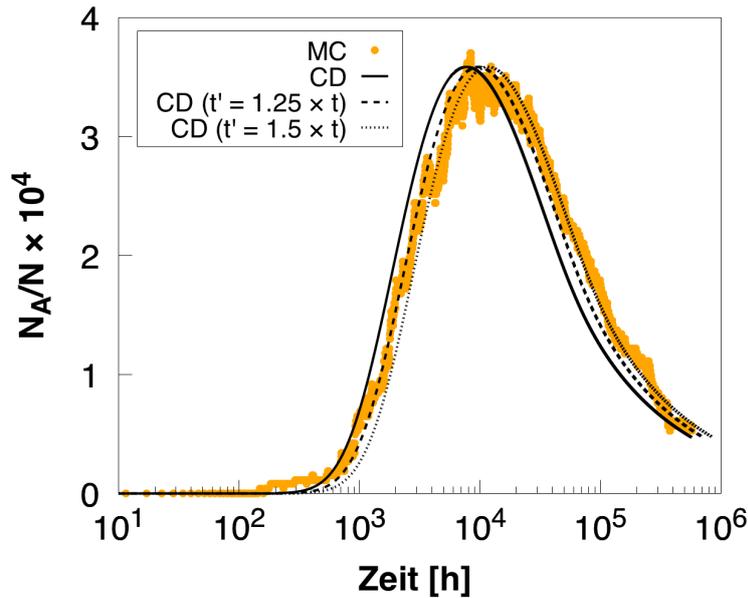
\*Beide Effekte – die Verbreiterung als *Diffusion*, die Verschiebung als *Drift* bezeichnet – sind charakteristisch für die der Fokker-Planck-Gleichung genügende zeitliche Entwicklung von  $c_n$ .

*Keimbildung*, des *Keimwachstums* und der *Umlösung* beziehungsweise *Ostwaldreifung* unterteilte Prozess der Ausscheidungsbildung nachvollzogen werden: Während der Inkubationszeit von etwa 400 h existieren kaum überkritische Cluster, da sich diese zunächst über Fluktuationen aus der zu Anfang homogenen räumlichen Verteilung der Cu-Atome bilden müssen. Überschreitet eine zunehmende Anzahl gebildeter Cluster die kritische Keimgröße, können diese durch Abbau der Matrix-übersättigung wachsen. Erkennen lässt sich dies am Anstieg des ausgeschiedenen Cu-Anteils  $x_A$  sowie der Ausscheidungsichte  $N_A/N$ . Die durchschnittliche Clustergröße  $\langle n \rangle$  nimmt in dieser Phase des Ausscheidungsprozesses, bis zum Maximum der Ausscheidungsichte nach etwa  $10^4$  h, nur langsam von rund zwölf auf 20 Atome zu. Im gleichen Zeitraum erhöht sich der ausgeschiedene Anteil  $x_A$  von 1,4 % auf etwa 62 % und die Dichte überkritischer Cluster von  $0,1 \cdot 10^{-4}$  auf  $3,2 \cdot 10^{-4}$ . Die Ausscheidung der Cu-Atome in dieser Phase findet also im Wesentlichen über die Entstehung weiterer überkritischer Cluster und weniger durch das Wachstum bereits gebildeter statt.

Durch die Abnahme der Übersättigung verringert sich zusehends die Wahrscheinlichkeit zur Bildung weiterer Keime. Die Ausscheidungsichte beginnt zu stagnieren, die maximale Anzahl an Ausscheidungen ist nach etwa  $10^4$  h erreicht. Der weitere Anstieg von  $x_A$  verläuft nun durch das Wachstum vorhandener Cluster. Außerdem beginnt, erkennbar an der Abnahme der Ausscheidungsichte, trotz anhaltendem Anstieg von  $x_A$ , die Umlösungsphase. Durch das günstigere Verhältnis von Energie zu Volumen kommt es zur Vergrößerung großer Ausscheidungen. Die dafür benötigten Cu-Atome werden, wie auch anhand der Schnappschüsse in Abbildung 5.2 zu erkennen ist, durch die Auflösung kleinerer Cluster zur Verfügung gestellt.  $x_A$  erreicht schließlich ein konstantes Niveau, das durch die Restlöslichkeit des Cu bei 373 K gegeben ist. Die Ostwaldreifung setzt sich, unabhängig davon, weiter fort.

Die MC-Simulationszellen in Abbildung 5.2 zeigen die räumliche Verteilung und Morphologie der Cluster. Diese bilden sich ausschließlich in Form von GP(I)-Zonen. GP(II)-Doppellagen wurden zu keinem Zeitpunkt beobachtet.

Der Vergleich beider Methoden liefert im Fall der hier verwendeten Simulationsparameter in im Wesentlichen übereinstimmende Verläufe, die sich lediglich durch eine horizontale Verschiebung der Kurven zueinander unterscheiden. Form und Ausprägung der mit MC und CD simulierten Kurven sind in der logarithmischen Auftragung identisch. Beide zeigen eine gut übereinstimmende Löslichkeitsgren-



**Abb. 5.3:** Zeitliche Verläufe der Ausscheidungsichte der CD-Simulation mit unterschiedlichen Zeitschritten  $\Delta t_{CD}$  sowie der MC-Simulation mit 1 at% Cu bei 373 K.

ze und produzieren gleichwertige maximale Ausscheidungsichten. Der Sprung im Verlauf der mittleren Clustergröße  $\langle n \rangle$  der MC-Simulation in Abbildung 5.1(c) tritt auf, da bis zu diesem Zeitpunkt kein überkritischer Cluster gebildet wurde. Im Fall der CD fehlt der Sprung, da hier bereits kurz nach Beginn der Simulation eine zwar sehr niedrige, aber von Null verschiedene Konzentration überkritischer Cluster existiert.

Die in der logarithmischen Darstellung horizontale Verschiebung der Kurven zueinander entspricht einem Unterschied der Zeitskalierung beider Methoden: Abbildung 5.3 zeigt die Entwicklung der Ausscheidungsichte aus Abbildung 5.1(e) im Vergleich mit verschieden zeitlich umskalierten Verläufen der CD-Simulation.\* Mit dem um 25 % verlängerten Zeitschritt  $\Delta t_{CD}$  verbessert sich die Übereinstimmung der linken Flanke des Peaks mit der MC-Simulation. Eine Verlängerung um 50 % hat deckungsgleiche rechte Flanken zur Folge. Abhängig von der Phase des Ausscheidungsprozesses entwickelt sich das simulierte System, bedingt durch die Wahl der Methode, also mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Im Fall der

---

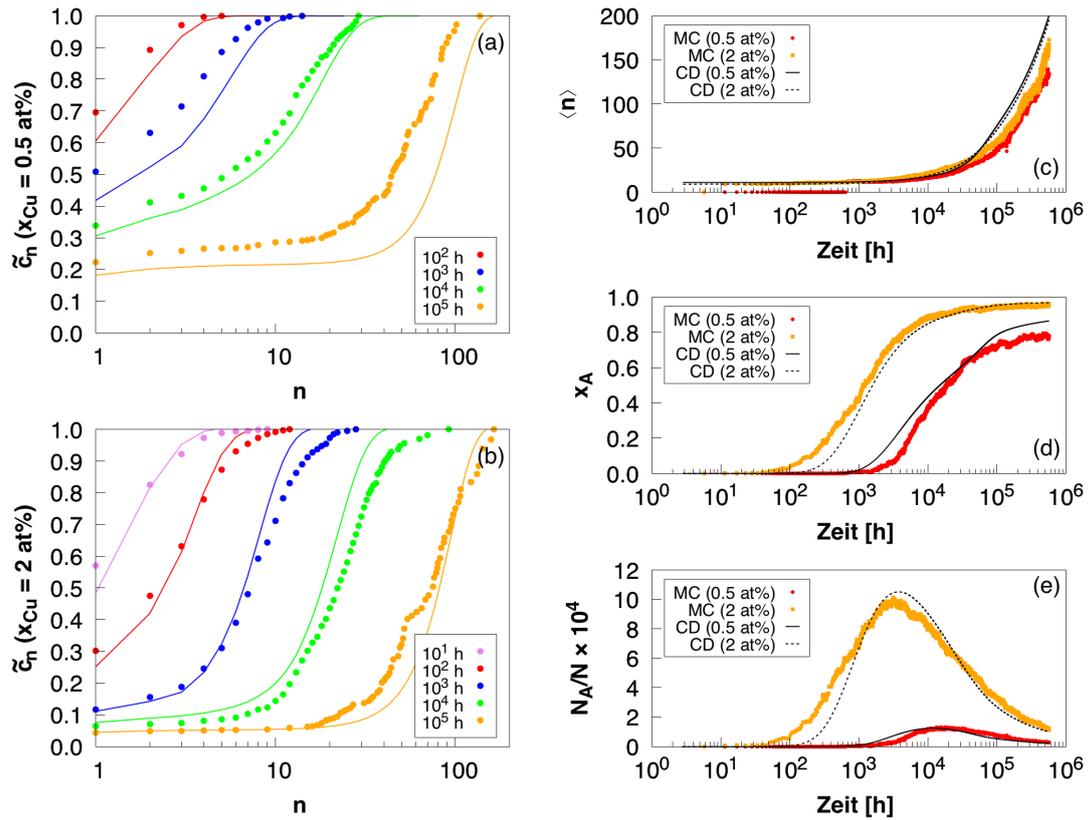
\*Die Umskalierung dient an dieser Stelle einem relativen Vergleich beider Methoden, ohne implizit die MC als physikalischen Maßstab zu werten. Ebenso ließe sich der Verlauf der MC-Simulation auf den der CD anpassen.

vorliegenden Cu-Konzentration von 1 at% und einer Auslagerungstemperatur von 373 K liefern MC und CD damit äquivalente Beschreibungen der Ausscheidungs-bildung, die sich, beurteilt anhand der Verläufe von  $\langle n \rangle$ ,  $x_A$  und  $N_A/N$ , einzig über die zeitliche Skalierung beider Verfahren unterscheiden. Wie sich die Wahl der Cu-Konzentration und der Alterungstemperatur auf die Vergleichbarkeit der Verfahren und den Ausscheidungsprozess im Allgemeinen auswirkt, ist Gegenstand der folgenden Abschnitte.

## 5.2 Einfluss des Cu-Anteils – 0,5 und 2 at% Cu bei 373 K

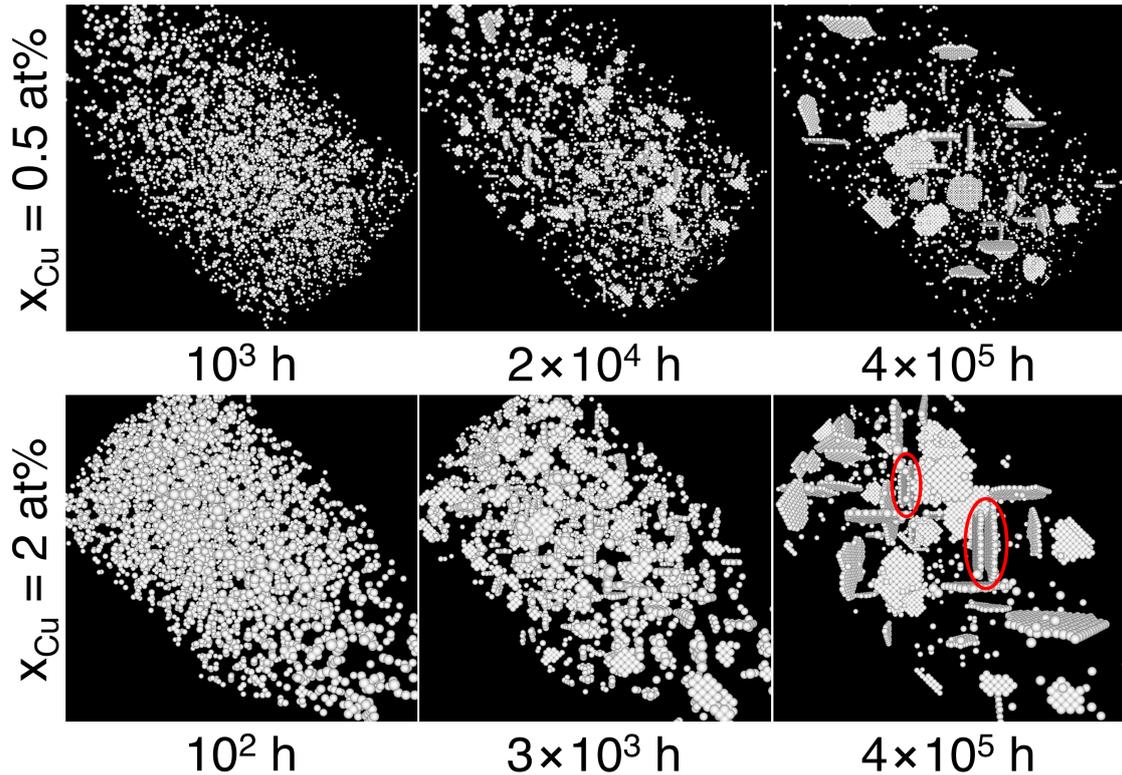
Die Ergebnisse von Entmischungssimulationen mit im Vergleich zum vorangehenden Abschnitt reduziertem und erhöhtem Cu-Anteil sind in Abbildung 5.4 zusammengefasst. Schnappschüsse der MC-Simulationszellen zeigt Abbildung 5.5. Im Fall des geringeren Cu-Anteils von 0,5 at% wurde das Volumen der Simulationszelle auf  $N = 100^3$  Atome erhöht, um trotz der reduzierten Clusterdichte eine hinreichende Anzahl an Ausscheidungen beobachten zu können. Die Simulation mit 2 at% Cu fand wie oben unter Verwendung von  $64^3$  Atomen statt. Auch der Zeitschritt für die CD-Simulation von  $\Delta t_{CD} \approx 0,2$  s sowie die Gesamtdauer der Simulationen wurden beibehalten.

**Clustergrößenverteilungen.** Die Größenverteilungen entwickeln sich qualitativ wie zur Simulation mit 1 at% Cu beschrieben. Der Vergleich von MC und CD zeigt erneut einen Offset der  $\tilde{c}_n$ -Verläufe mit erhöhter Monomerkonzentration in den MC-Simulationen und einer mit fortschreitender Simulationsdauer abnehmenden Differenz. Darüber hinaus weichen die Methoden für  $x_{Cu} = 2$  at% in einem weiteren Punkt voneinander ab: Während die  $\tilde{c}_n$  der CD-Simulationen für 0,5 und 1 at% Cu-Anteil (siehe Abbildung 5.1(b)), bedingt durch den Monomer-Offset, immer unterhalb jener aus den MC-Simulationen verlaufen, kehrt sich diese Reihenfolge bei der erhöhten Cu-Konzentration um. Zudem liefert die CD schmälere Verteilungen. Beides zeigt die Neigung der CD, im vorliegenden Fall vergleichsweise kleinere Cluster als die MC zu bilden. Eine Ausnahme stellen die Verteilungen nach  $10^5$  h dar, wobei die Aussagekraft der MC-Verteilung aufgrund der geringen Anzahl an Clustern pro Größenklasse wiederum gering ist.



**Abb. 5.4:** Ergebnisse der CD- und MC-Simulation mit 0,5 und 2 at% Cu bei 373 K. Für eine detaillierte Erklärung der Graphen siehe Abbildung 5.1. Die kritischen Clustergrößen lauten  $n_{0,5\%}^* = 10$  und  $n_{2\%}^* = 8$ .

**Zeitliche Entwicklung mit  $x_{\text{Cu}} = 2 \text{ at\% Cu}$ .** Die Tendenz hin zu kleineren Ausscheidungen im Fall der CD für den Cu-Anteil von 2 at% zeigt sich ebenfalls in den Verläufen von  $x_A$  und  $N_A/N$ . Die Dauer der Inkubationszeit bis zum Beginn des Anstiegs der Graphen ist in der MC-Simulation um etwa die Hälfte kürzer. Bei der Zunahme des ausgeschiedenen Cu-Anteils hinkt die CD der MC bis in die Umlösungsphase bei  $2 \cdot 10^4$  h hinterher. Bei der Entwicklung der Ausscheidungsichte hingegen holt die CD bereits während der Wachstumsphase auf und erreicht ein um etwa fünf Prozent höheres Maximum. Dieses erreichen beide Methoden allerdings nach vergleichbarer Simulationszeit. Die Abnahme der Ausscheidungsichte während der Ostwaldreifung verläuft zunächst mit selber Geschwindigkeit, flacht dann aber in der MC-Simulation rascher ab. Am Ende der Simulationen nähern sich beide Verfahren demselben Verlauf. Ebenso stimmt das Löslichkeitslimit, an den Endwerten der  $x_A$ -Verläufe zu erkennen, für beide überein. Die mittlere



**Abb. 5.5:** Schnappschüsse der kinetischen MC-Simulationen mit 0,5 und 2 at% Cu bei 373 K. Zwei der GP(II)-Zonen sind exemplarisch rot markiert.

Ausscheidungsgröße  $\langle n \rangle$  liegt zu Beginn in der MC-Simulation höher, fällt aber aufgrund der verlangsamten Umlösung unter den Verlauf der CD.

Wie Abbildung 5.4 zeigt, existieren im späteren Ausscheidungsgefüge neben den GP(I)- auch GP(II)-Zonen. Diese entstehen durch inhomogene Keimbildung einer zweiten Cu-Lage in Gegenwart einer GP(I)-Zone (siehe Kapitel 1.2). Da der Prozess im CD-Modell nicht berücksichtigt wird (siehe Kapitel 2.4.1.3), stellt dieser eine mögliche Ursache der abweichenden Verläufe von  $\langle n \rangle$ ,  $x_A$  und  $N_A/N$  in der späten Wachstums- und Umlösungsphase, wenn es zur Bildung von GP(II)-Zonen kommt, dar. So werden die in der MC stabilen Doppellagen aufgrund der Clusterdefinition aus Kapitel 2.3.3.1 als zwei unabhängige Cluster gezählt. Die treibende Kraft zur Bildung großer, über NN-Relationen zusammenhängender Cluster ist deshalb im Vergleich zur CD, die keine Informationen über die GP(II)-Energetik enthält, reduziert.

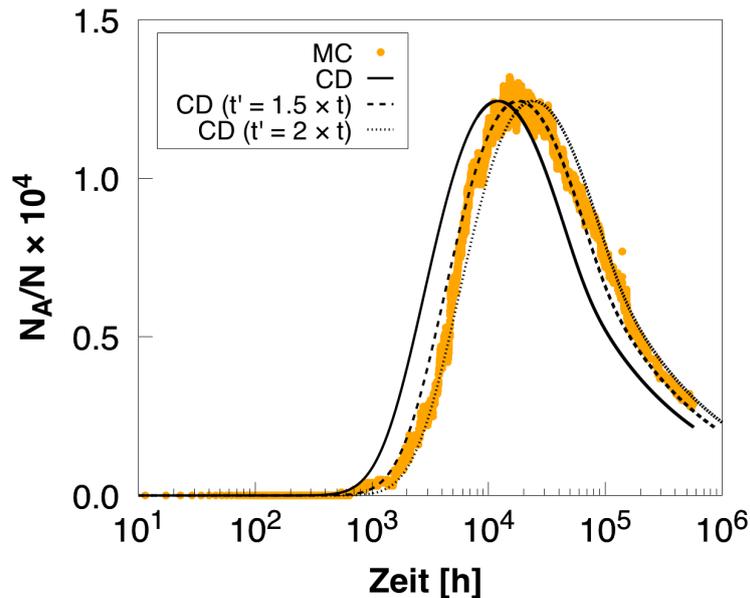
Neben diesen Abweichungen verlaufen  $x_A$  und  $N_A/N$  im vorliegenden Fall bereits in der frühen Wachstumsphase unterschiedlich. Da in diesem Stadium noch

keine GP(II)-Zonen gebildet wurden, können die Unterschiede nicht durch die den Ausscheidungsmorphologien zugrundeliegende Bildungskinetik erklärt werden. Einen möglichen Grund liefert der hohe Cu-Anteil von 2 at% selbst, wodurch die der CD-Wachstumsrate  $\beta$  zugrundeliegende Annahme, das Clusterwachstum sei auch zu Beginn der Entmischung über langreichweitige Diffusion gesteuert, an Gültigkeit verliert (vergleiche Kapitel 2.4.1). Durch die zu Anfang hohe Dichte an Fremdatomen kommt es schneller zur Bildung erster, wenige Atome umfassender Cluster als bei geringerer Cu-Konzentration. Dies führt zur früheren Bildung überkritischer Cluster in der MC-Simulation, also zur Verkürzung der Inkubationszeit.

**Zeitliche Entwicklung mit  $x_{\text{Cu}} = 0,5 \text{ at\% Cu}$ .** Einen Kontrast zum eben Beschriebenen bietet der Vergleich beider Simulationsverfahren bei einem Cu-Anteil von 0,5 at%. So unterscheiden sich die Inkubationszeiten ebenso um etwa das Zweifache, in diesem Fall allerdings in verkehrter Reihenfolge – die CD hinkt der MC hinterher. Die Maxima der Ausscheidungsdichten zeigen, wie die Simulationen mit 1 at% Cu, gleiche Werte und treten ebenfalls zeitversetzt auf. Mit Ausnahme des  $x_A$ -Verlaufs lässt sich die Entwicklung von CD und MC, wie im vorangehenden Abschnitt, mit einer unterschiedlichen Zeitskalierung der Methoden beschreiben. So zeigt Abbildung 5.6 den Effekt eines um 50 % verlängerten und eines verdoppelten Zeitschritts  $\Delta t_{\text{CD}}$  auf die Vergleichbarkeit beider Verfahren bezüglich der Entwicklung der Ausscheidungsdichte. Beide Umskalierungen stellen in etwa die Ober- und Untergrenze für eine Korrektur des CD-Zeitschritts zur optimalen Reproduktion des MC-Verlaufs dar.

Im Unterschied zur Simulation mit 1 at% Cu erzeugen MC und CD nicht dasselbe Löslichkeitslimit. Die Differenz der ausgeschiedenen Cu-Anteile beträgt am Ende der Simulationen  $\Delta x_A = 9 \%$ . So flacht der Verlauf des ausgeschiedenen Anteils während der CD-Simulation – in der logarithmischen Darstellung – mit Beginn der Umlösungsphase leicht ab und wird im Anschluss nochmals steiler. Dieser zweite steile Abschnitt, der in der MC-Simulation nicht auftritt, führt schließlich zum Auseinanderdriften der  $x_A$ -Verläufe.

Eine mögliche Erklärung für den in der MC gegenüber der CD verlangsamten Zuwachs bei  $x_A$  stellt die Korrelation zwischen Umlösungskinetik und räumlicher Verteilung der Ausscheidungen dar, die im CD-Ansatz nicht berücksichtigt wird. Für das Einsetzen der Ostwaldreifung, also dem Wachsen großer Cluster auf Kosten kleiner, müssen sich Cu-Atome von letzteren lösen und zu ersteren



**Abb. 5.6:** Zeitliche Verläufe der Ausscheidungsichte der CD-Simulation mit unterschiedlichen Zeitschritten  $\Delta t_{CD}$  sowie der MC-Simulation mit 0,5 at% Cu bei 373 K.

wandern. Wird während der MC-Simulation ein Cu-Atom von einer Ausscheidung freigesetzt, kondensiert dieses aufgrund der ungerichteten Diffusion mit höherer Wahrscheinlichkeit wieder auf denselben als auf einen anderen Cluster. Die Auflösung unterkritischer, nicht zu  $x_A$  beitragender Cluster und das darauffolgende Wachstum überkritischer wird verlangsamt beziehungsweise gehemmt. Der Effekt ist umso stärker ausgeprägt, je weiter die Cluster im Mittel voneinander entfernt sind beziehungsweise je geringer die Ausscheidungsichte ist. Im Gegensatz dazu stehen in der CD alle gelösten Cu-Atome in Form der Monomerkonzentration jeder Größenklasse zum Wachstum zur Verfügung. Die Verteilung während eines Zeitschritts ist von der räumlichen Anordnung der Cluster unabhängig.

Wie dieser und der vorangehende Abschnitt gezeigt haben, hat die Wahl der Cu-Konzentration erkennbaren Einfluss auf die Vergleichbarkeit der beiden Simulationsverfahren. So liefern MC und CD im Allgemeinen gut übereinstimmende Verläufe des Ausscheidungsprozesses, die kritische Beurteilung der Simulationsergebnisse offenbart jedoch Abweichungen unterschiedlicher Art. Allen bisher dargestellten Simulationen ist im frühen Verlauf ein höherer Anteil gelöster Cu-Atome in der MC gemein. Daneben unterscheiden sich die Simulationen mit den niedrigen Cu-Anteilen von 0,5 und 1 at% im Wesentlichen anhand der Zeitschritt-

modellierung, wobei die MC der CD hinterher hinkt. Außerdem liefern die Simulationen mit 0,5 at% abweichende Resultate bezüglich des gesamt ausgeschiedenen Cu-Anteils. Dieser wird durch den im CD-Modell nicht berücksichtigten Einfluss der räumlichen Verteilung der Ausscheidungen auf die Entwicklung während der Ostwaldreifung erklärt. Dagegen weichen die Simulationen mit 2 at% in anderen Punkten voneinander ab, deren Ursprung zum einen mit der eingeschränkten Gültigkeit der CD-Wachstumsrate im Fall hoher Cu-Anteile und zum anderen mit dem Auftreten von GP(II)-Zonen während der MC-Simulation interpretiert wird. Inwieweit der zweite den Entmischungsverlauf steuernde Simulationsparameter, die Alterungstemperatur, Einfluss auf die Vergleichbarkeit der Simulationsmethoden hat, wird im Folgenden behandelt.

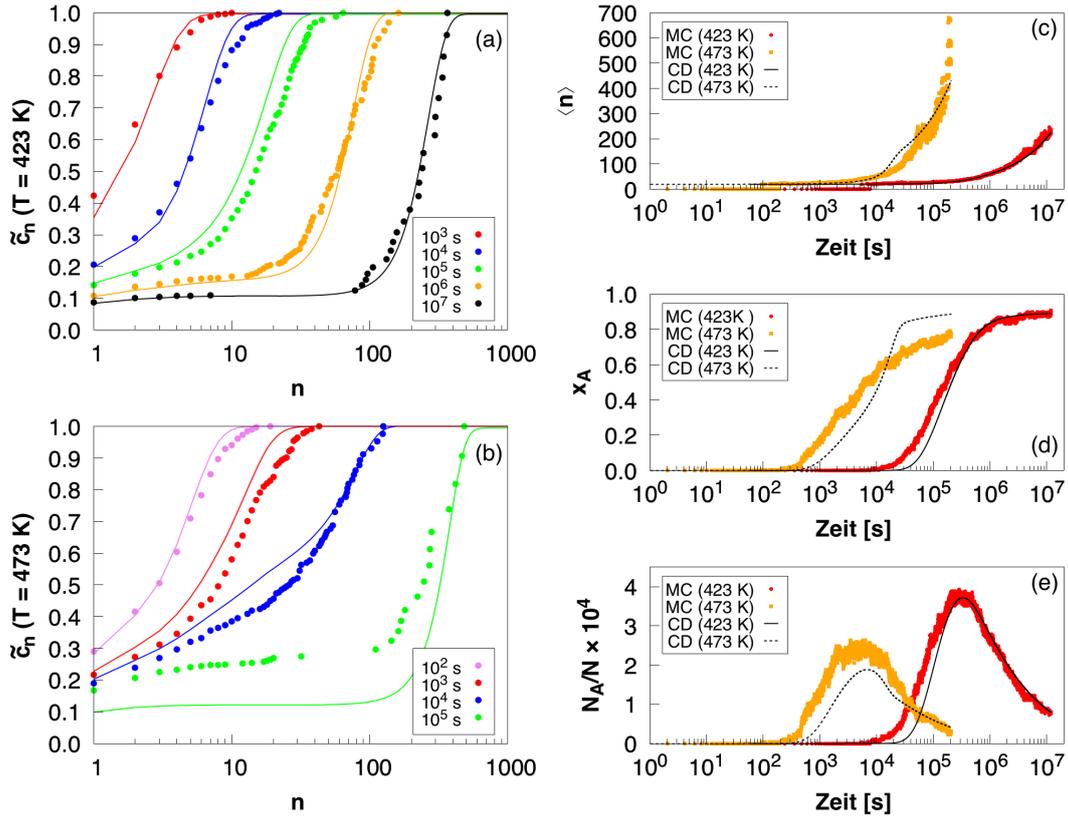
### 5.3 Einfluss der Temperatur – 2 at% Cu bei 423 und 473 K

In Abbildung 5.7 sind die Ergebnisse der Entmischungssimulationen unter Variation der Auslagerungstemperatur zu sehen. Da die bisher dargelegten Simulationen alle deutlich unterhalb der jeweiligen Löslichkeitstemperatur stattfanden, dient dieser Abschnitt zur Überprüfung des Verhaltens bei einer Annäherung an diese. Hierfür wurde die Alterungstemperatur zweimal um jeweils 50 K erhöht. Um trotzdem stets innerhalb der Mischungslücke von Al–Cu zu bleiben, wurde eine Cu-Konzentration von 2 at% gewählt. Schnappschüsse der MC-Simulation zeigt Abbildung 5.8.

Die Volumina der Simulationszellen umfassen wieder  $64^3$  Atome. Die Dauer der Simulationen erstreckt sich erneut über  $10^5$  MCS. Da die einen MCS umfassende Zeitdauer aufgrund des Diffusionskoeffizienten in Gleichung (49) mit steigender Temperatur exponentiell fällt, wurde der Zeitschritt für die Integration der CD-Mastergleichungen zum Erhalt der Größenordnung angepasst:

$$\Delta t_{\text{CD}}(423 \text{ K}) = \frac{\Delta t_{\text{MC}}}{2000} \approx 0,06 \text{ s} , \quad (154)$$

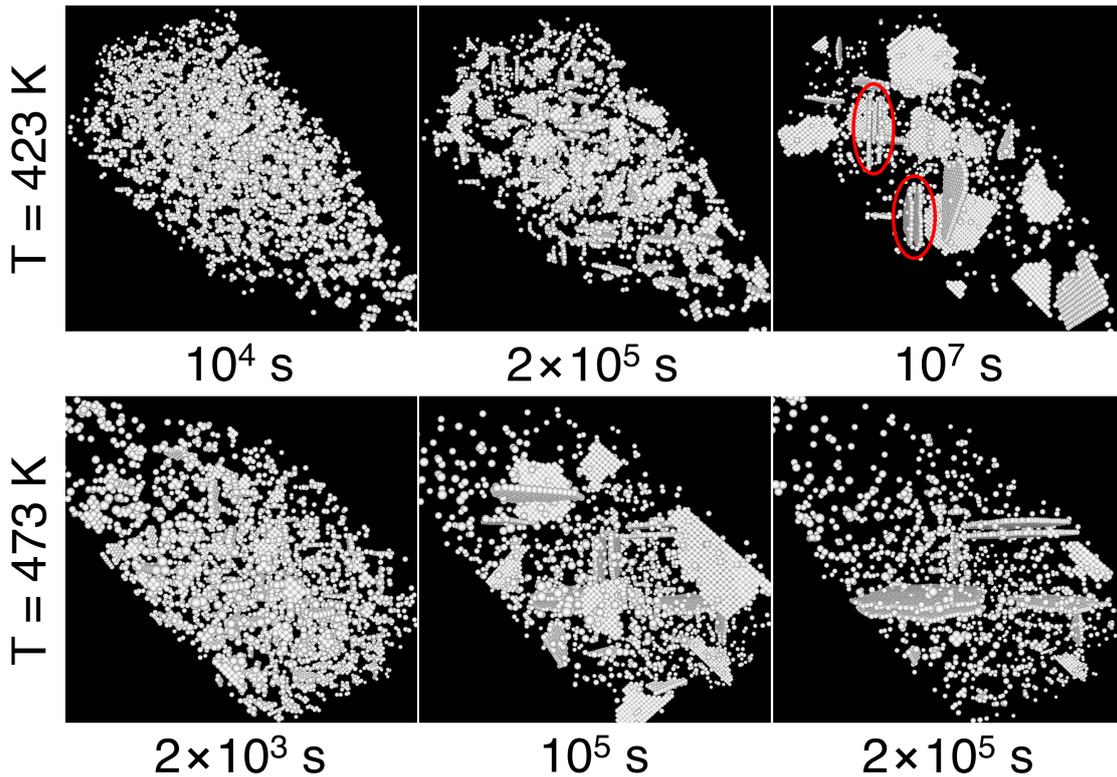
$$\Delta t_{\text{CD}}(473 \text{ K}) = \frac{\Delta t_{\text{MC}}}{200} \approx 0,01 \text{ s} . \quad (155)$$



**Abb. 5.7:** Ergebnisse der CD- und der MC-Simulation mit 2 at% Cu bei 423 und 473 K. Für eine detaillierte Erklärung der Graphen siehe Abbildung 5.1. Die kritische Clustergröße für beide Temperaturen lautet  $n^* = 19$ .

**Clustergrößenverteilungen.** Die Entwicklung der Größenverteilungen zeigt im Wesentlichen die aus dem vorherigen Abschnitt bekannten Charakteristika der Simulation mit 2 at% Cu. So neigt die CD-Simulation wieder zur Bildung kleinerer Cluster. Bei 423 K geht die Verschiebung der  $\tilde{c}_n$ -Verläufe in der Umlösungsphase allerdings zurück, wodurch sich die Verteilungen überlagern und schneiden. Die Monomerkonzentrationen stimmen im Vergleich zu den bisher präsentierten Simulationsverläufen besser überein. Lediglich die Werte nach  $10^3$  s bei 423 K und nach  $10^5$  s bei 473 K weichen ab und liegen, wie bisher, in der MC höher. Im zweiten Fall beträgt das Verhältnis  $c_1^{\text{MC}}/c_1^{\text{CD}} = 1,7$  und erzeugt so einen deutlichen Offset der kumulativen Verteilungen.

**Zeitliche Entwicklung bei 423 K.** Die drei zeitabhängigen Größen  $\langle n \rangle$ ,  $x_A$  und  $N_A/N$  in Abbildung 5.7(c)–(e) zeigen bei 423 K weitestgehend übereinstim-



**Abb. 5.8:** Schnappschüsse der kinetischen MC-Simulationen mit 2 at% Cu bei 423 und 473 K. Zwei der GP(II)-Zonen der Simulation bei 423 K sind zur Hervorhebung rot markiert.

mende Verläufe. Bei der Entwicklung der mittleren Ausscheidungsgröße sind CD und MC deckungsgleich. Ebenso erzeugen beide Simulationen dieselbe Löslichkeitsgrenze. Die Maxima der Ausscheidungsichte bezüglich Position und Höhe sowie der Verlauf während der Ostwaldreifung stimmen überein. Die in den Schnappschüssen in Abbildung 5.8 sichtbare Bildung von GP(II)-Zonen hat hier offenbar keinen Effekt auf die Vergleichbarkeit der Verfahren.

Unterschiede zeigen sich lediglich bei der Dauer der Inkubationszeit und den Verläufen von  $x_A$  und  $N_A/N$  während der Wachstumsphase. Wie bereits bei 373 K beobachtet, hinkt hier die CD der MC hinterher. Die verzögerte Wachstumsphase im Fall der CD wurde im Vorangehenden bereits als Konsequenz der eingeschränkten Gültigkeit der Wachstumsrate  $\beta$  im Fall hoher Cu-Konzentrationen interpretiert. Im Gesamten führt die Temperaturerhöhung auf 423 K, verglichen mit der Simulation bei 373 K, zu einer verbesserten Übereinstimmung beider Methoden.

**Zeitliche Entwicklung bei 473 K.** Wie die Abbildungen 5.7(c)–(e) zeigen, hat die wiederholte Erhöhung der Temperatur keinen weiteren positiven Effekt auf die Vergleichbarkeit der Verfahren. Die CD weist erneut eine verlängerte Inkubationszeit auf. Darüber hinaus zeigt  $\langle n \rangle$  im Verlauf der CD-Simulation eine im Vergleich zur MC beschleunigte Zunahme ab  $10^4$  s, die von der MC erst nach etwa der fünffachen Dauer aufgeholt wird. Die starke Streuung der MC-Daten zu  $\langle n \rangle$  gegen Ende der Simulation resultiert aus der geringen Gesamtzahl der Cluster (siehe den Schnappschuss nach  $2 \cdot 10^5$  s in Abbildung 5.8).

Des Weiteren weichen die nach Simulationseende erreichten ausgeschiedenen Cu-Anteile deutlich voneinander ab. Nach anfangs verzögertem Anstieg von  $x_A$  in der CD-Simulation holt diese am Punkt der zurückgehenden Zunahme von  $x_A$  in der MC nach  $1,7 \cdot 10^4$  s auf und steigt kontinuierlich bis zum Abknicken vor der stark verlangsamten Annäherung an das Maximum. Am Ende der Simulationen bleibt eine Differenz von  $\Delta x_A = 11$  %, welche in etwa jener der Simulationen mit 0,5 at% Cu bei 373 K entspricht. Der deutlich höhere Endwert aus der CD-Simulation korrespondiert zur oben erwähnten, verminderten Monomerkonzentration nach  $10^5$  s.

Anhand des Verlaufs der Ausscheidungsichte ist eine Hemmung der Bildung überkritischer Keime in der CD zu beobachten, woraus schließlich ein im Vergleich zur MC-Simulation 20 % niedrigeres Maximum erreicht wird. Grund hierfür ist, wie in Kapitel 5.4 gezeigt wird, das durch die hohe Cu-Konzentration und die Ausschlussvolumina  $V_{k,n}$  verschobene Verhältnis von Keimbildung zu Keimwachstum, das eine reduzierte Ausscheidungsichte zur Folge hat.

Die in diesem und vorherigen Abschnitt dargestellten Simulationen mit 2 at% Cu legen ein komplexes Verhalten beider Verfahren bezüglich Änderungen der Temperatur offen. Bei 423 K sind sich die Simulationsverläufe von MC und CD am ähnlichsten. Die niedrigere Temperatur von 373 K resultiert in einem stärkeren Anstieg des mittleren Clustervolumens  $\langle n \rangle$  in der Umlösungsphase und einer höheren maximal erreichbaren Ausscheidungsichte im Fall der CD. Beide Methoden erzeugen, wie bei 423 K, übereinstimmende Löslichkeitslimits. Im Gegenzug hat die Temperaturerhöhung auf 473 K einen im Vergleich verfrühten Anstieg von  $\langle n \rangle$  mit anschließender Angleichung und ein niedrigeres Maximum bezüglich der Ausscheidungsichte in der CD zur Folge. Auch die Entwicklung des ausgeschiedenen Anteils  $x_A$  verläuft während der MC und CD stark unterschiedlich und erzeugt

voneinander abweichende Löslichkeitsgrenzen. Allen drei CD-Simulationen ist eine im Vergleich zur MC verlängerte Inkubationszeit bis zum Entstehen überkritischer Cluster gemein. Die Verzögerung wird anhand der mit steigendem Cu-Anteil zusehends eingeschränkten Eignung der Clusterwachstumsrate  $\beta$  am Anfang der Entmischung erklärt.

Die bisher dargelegten und diskutierten Simulationen zeigen Ergebnisse des klassischen, auf der Frenkel’schen Clustergasnäherung aufbauenden CD-Formalismus. Inwieweit die Berücksichtigung der Matrixaufzehrung durch Implementierung der Ausschlussvolumina  $V_{k,n}$  im Formalismus nach Lépinoux Einfluss auf den Simulationsverlauf der CD hat, wird im folgenden Abschnitt geklärt.

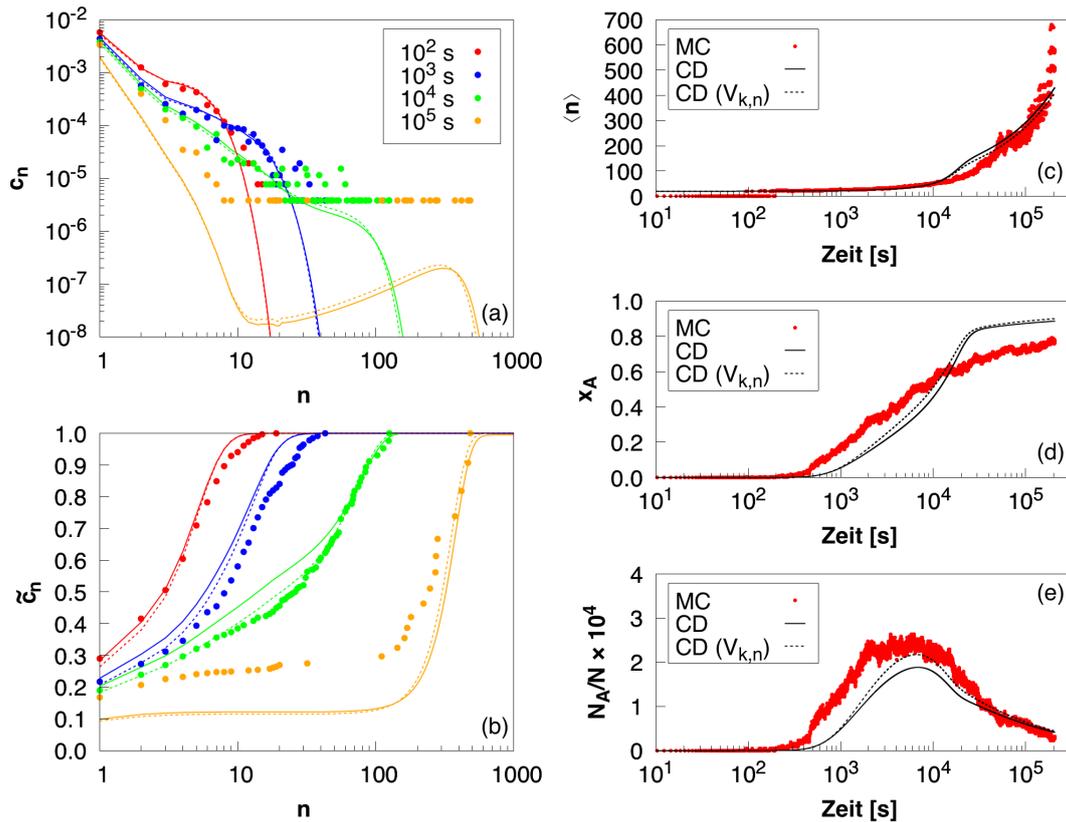
## 5.4 CD mit Lépinoux‘ Clustergas-Formalismus

Eine Weiterentwicklung des in den bisher dargestellten Simulationen angewandten CD-Formalismus stellt die in Kapitel 2.4.2.1 eingeführte Erweiterung von Joël Lépinoux dar. Hierbei wird die während des Ausscheidungsprozesses zunehmende Aufzehrung des für die weitere Bildung und das Wachstum von Clustern zur Verfügung stehenden Matrixvolumens in den Entropieterm der freien Energie des Clustersgases aufgenommen. Die entscheidende zusätzliche Größe stellen die Ausschlussvolumina  $V_{k,n}$  dar. Sie geben die Anzahl der Gitterplätze an, welche aufgrund der Existenz eines  $k$ -atomigen Clusters nicht weiter von einem  $n$ -atomigen besetzt werden können. Berücksichtigt man diese, werden die freien Energien  $n$ -atomiger Cluster  $F_n$ , die in die Berechnung der Schrumpfraten  $\alpha_n$  eingehen, durch Gleichung (99) erweitert:

$$\tilde{F}_n = F_n - k_B T \sum_{k=1}^{N_{\max}} \ln(1 - c_k) V_{k,n} .$$

Für die Geometrie von GP(I)-Zonen gültige Ausdrücke der  $V_{k,n}$  wurden in Kapitel 2.4.2.2 genähert. Die Berechnung zur Alterungstemperatur von 473 K findet sich in Kapitel 4.2.

Die Ergebnisse der CD-Simulation unter Einfluss der über die  $V_{k,n}$  modellierten Matrixaufzehrung für  $x_{\text{Cu}} = 2 \text{ at}\%$  bei 473 K sind in Abbildung 5.9 zu sehen. Zusätzlich sind die Ergebnisse der entsprechenden Simulationen aus dem vorangehenden Kapitel dargestellt. Zur Überprüfung des Einflusses der  $V_{k,n}$  wurden für Cu-Anteil und Alterungstemperatur hohe Werte gewählt, da die Auswirkung der Matrixaufzehrung dann am stärksten ausgeprägt sein sollte.



**Abb. 5.9:** Ergebnisse der CD- und der MC-Simulationen mit 2 at% Cu bei 473 K. Für eine detaillierte Erklärung der Graphen siehe Abbildung 5.1. Die kritische Clustergröße lautet  $n^* = 19$ . Die gestrichelten Linien zeigen die Daten der CD-Simulation unter Einfluss der  $V_{k,n}$ .

Wie der Vergleich der Größenverteilungen zeigt, haben die  $V_{k,n}$  nur geringen Einfluss auf den Entmischungsverlauf. Die Monomerkonzentrationen entwickeln sich stets unterhalb jener der klassischen CD. Je nach Zeitpunkt entspricht dies einer verbesserten oder verschlechterten Übereinstimmung mit der MC-Simulation. Zudem liegen die Verläufe im Bereich sehr kleiner Cluster immer unter jenen der klassischen CD. Darauf folgt ein Intervall mit höheren  $c_n$ , bevor diese wieder schneller zurückgehen. Am deutlichsten ist dieses Verhalten an der Verteilung nach  $10^5$  s zu erkennen.

Die Tendenz hin zur Bildung kleinerer Cluster in dafür höherer Anzahl im überkritischen Bereich geben auch die Verläufe von  $\langle n \rangle$ ,  $x_A$  und  $N_A/N$  in Abbildung 5.9(c)–(e) wieder. Der Einfluss der  $V_{k,n}$  hat einen schnelleren Anstieg des ausgeschiedenen Anteils und eine höhere Ausscheidungsichte sowie ein mit Beginn der

Ostwaldreifung niedrigeres mittleres Ausscheidungsvolumen zur Folge. So erreicht das Maximum der Dichte knapp das Niveau der MC-Simulation. Die Unterschiede zwischen MC und CD im Verlauf von  $\langle n \rangle$  und  $x_A$  können aber nicht kompensiert werden und bleiben qualitativ erhalten. Die Berücksichtigung der Matrixaufzehrung hat keinen Effekt auf die Inkubationszeit der CD.

Allgemein betrachtet hat die Abnahme von zur Clusterbildung verfügbarem Volumen eine verstärkte Bildung überkritischer Keime mit im Anschluss reduziertem Wachstum zur Folge. Beide Effekte resultieren aus der Erhöhung der Clustergasentropie. Der Ausdruck für den Unterschied des Gewinns an freier Bildungsenergie beim Wachstum  $n$ -atomiger Cluster – also der treibenden Kraft – mit und ohne Matrixaufzehrung lautet

$$\begin{aligned} & (\Delta\tilde{F}_{n+1} - \Delta\tilde{F}_n) - (\Delta F_{n+1} - \Delta F_n) \\ &= (\tilde{F}_{n+1} - \tilde{F}_n - \tilde{F}_1) - (F_{n+1} - F_n - F_1) \\ &= -k_B T \sum_{k=1}^{N_{\max}} \ln(1 - c_k)(V_{k,n+1} - V_{k,n} - V_{k,1}) , \end{aligned} \quad (156)$$

mit der freien Clusterbildungsenergie

$$\Delta F_n = F_n - n\Delta\mu = F_n - n[F_1 + k_B T \ln(c_1)] \quad (157)$$

und unter der Annahme, die Änderung von  $c_1$  bei Aufnahme eines Monomers durch einen Cluster sei vernachlässigbar.  $\Delta\mu$  bezeichnet die Differenz der chemischen Potentiale von Fremd- und Matrixatomen.\* Weiter gilt

$$\ln(1 - c_k) < 0 \quad \forall k , \quad (158)$$

$$V_{k,n+1} - V_{k,n} - V_{k,1} < 0 \quad \forall k , \quad (159)$$

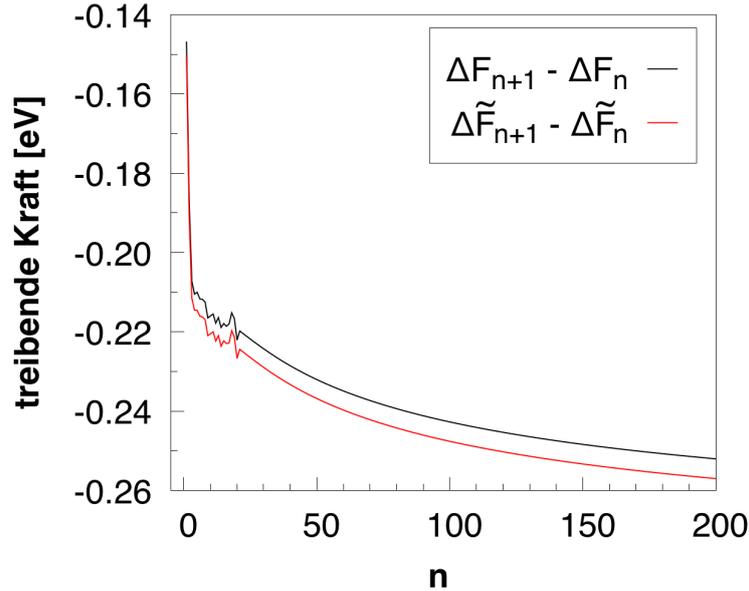
wobei sich letzteres aus dem parabolischen Wachstum der  $V_{k,n}$  bezüglich  $k$  und  $n$  erschließt. Mit diesen Bedingungen ergibt Gleichung (156) in jedem Fall negative Werte und es gilt folgende Relation:

$$\Delta\tilde{F}_{n+1} - \Delta\tilde{F}_n < \Delta F_{n+1} - \Delta F_n . \quad (160)$$

Unter Einfluss der  $V_{k,n}$  ist das Wachstum der Cluster für alle  $n$  also mit einem größeren, da negativerem Gewinn an freier Energie verbunden. Abbildung 5.10 zeigt den Zusammenhang anhand der treibenden Kräfte der in Abbildung 5.9

---

\*Die Herleitung des Zusammenhangs zwischen  $\Delta\mu$  und  $F_1$  findet sich im Anhang ab Seite 155.



**Abb. 5.10:** Treibende Kräfte  $\Delta F_{n+1} - \Delta F_n$  ohne und mit ( $\sim$ ) Einfluss der  $V_{k,n}$ . Letztere wurden mit Gleichung (99) und unter Verwendung der Clustergrößenverteilung nach  $10^4$  s aus Abbildung 5.9 berechnet.

dargestellten CD-Simulationen nach einer Entmischungsdauer von  $10^4$  s. Aus der größeren treibenden Kraft folgt die in Abbildung 5.9 beschleunigte Zunahme des ausgeschiedenen Anteils. Diese resultiert aus der Bildung einer größeren Anzahl überkritischer Cluster, zu erkennen am Verlauf der Ausscheidungsichte. Da hierdurch weniger Monomere zum Wachstum zur Verfügung stehen, ist die Zunahme von  $\langle n \rangle$  schließlich geringer ausgeprägt.

Aufgrund der kleinen quantitativen Unterschiede und des sonst qualitativ gleich bleibenden Verhaltens der CD unter Einfluss der  $V_{k,n}$  wurde auf eine weiterführende Anwendung von Lépinoux' Formalismus im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Neben der geringen Auswirkung auf die Simulationsergebnisse begründet sich dies auch durch den hohen Rechenaufwand in der Anwendung. Einerseits erhöht sich die Dauer für die Durchführung einer CD-Simulation durch die dynamische Berechnung der  $\tilde{F}_n$  erheblich. Andererseits ist die MC-basierte Ermittlung der  $V_{1,n}$  mit hohem Aufwand verbunden und muss, angesichts der Temperaturabhängigkeit, für jede benötigte Auslagerungstemperatur wiederholt durchgeführt werden.

Nach all dem hier Dargelegten führt die Berücksichtigung der Ausschlussvolumina also nicht zur Beseitigung der Abweichungen der beiden Simulationsverfahren. Als Ursachen kommen allerdings noch andere Unterschiede der Methoden in Fra-

ge. So vernachlässigt das Clustergasmodell die räumliche Korrelation der Cluster, welche über die Behandlung im Rahmen der  $V_{k,n}$  hinausgeht und zum Beispiel während der Umlösungsphase von Bedeutung ist. Aber auch die Auswirkungen der begrenzten MC-Simulationszellvolumina, wie beispielsweise die nach unten beschränkten Clusterdichten, können Einfluss auf ausgewertete Größen nehmen.

## 5.5 Analyse der GPZ-Wachstumskinetik nach JMAK

Nachdem die Verläufe der durchgeführten Simulationen zur Entmischung in Al-Cu unter GPZ-Bildung in den vorangehenden Abschnitten im Detail dargelegt wurden, dient das Folgende der Analyse der Simulationsergebnisse im Rahmen gängiger Modelle zur Beschreibung diffusionsgesteuerter Phasenübergänge. Dabei widmet sich der aktuelle Abschnitt, analog zu den Arbeiten von Wang et al. [28], der Beurteilung der Simulationsverläufe anhand der JMAK-Gleichung,\* welche eine analytische Beschreibung des zeitlichen Verlaufs isothermer Ausscheidungsprozesse während der Wachstumsphase darstellt [93, 94]. Die Charakterisierung der Umlösungskinetik folgt im nächsten Abschnitt.

Die Zeitabhängigkeit des auf den Gleichgewichtswert  $x_A^{\text{eq}}$  normierten, ausgeschiedenen Anteils  $x'_A$  lautet nach JMAK [94]:

$$x'_A(t) = \frac{x_A(t)}{x_A^{\text{eq}}} = 1 - \exp(-kt^n) . \quad (161)$$

Die Konstante  $k$  hängt dabei von der Keimbildungsrate und der Wachstumsgeschwindigkeit bereits gebildeter Ausscheidungen ab. Der Avrami-Exponent  $n$  erlaubt gemäß den Modellen Rückschlüsse auf die Ausscheidungsmorphologie, die Dimensionalität des Gesamtprozesses sowie die Zeitabhängigkeit der Keimbildungsrate [28]. So geben Wang et al., von einer  $\langle r \rangle \propto \sqrt{t}$  Abhängigkeit des Ausscheidungsradius ausgehend, einen Gültigkeitsbereich von  $1 \leq n \leq 2$  für das plattenförmige Wachstum der GPZ an [28].  $n = 1$  gilt dabei im Fall einer über den Gesamtverlauf konstanten Keimbildungsrate. Sind alle wachstumsfähigen Keime bereits zu Beginn der Entmischung gebildet und die Keimbildungsrate im Anschluss gleich Null, so sollte  $n = 2$  sein.

---

\*Nach den Autoren Johnson, Mehl, Avrami und Kolmogorov.

Inwieweit sich die JMAK-Gleichung im konkreten Fall zur Beschreibung einer Phasenübergangskinetik eignet, lässt sich durch entsprechende Darstellung der  $x'_A(t)$ -Abhängigkeit überprüfen. Gleichung (161) kann folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1 - x'_A} \right) \right] = n \ln(t) + \ln(k) . \quad (162)$$

Bei entsprechender Auftragung  $-1/(1-x'_A)$  zweifach logarithmiert gegen den Logarithmus der Zeit – wird nach JMAK ein linearer Verlauf mit Steigung  $n$  und Achsenabschnitt  $\ln(k)$  erwartet. Abbildung 5.11(a) zeigt die Auftragung am Beispiel der Simulationen mit  $x_{\text{Cu}} = 1 \text{ at\%}$  bei 373 K. Für die Auswertung wurden die  $x_A$ -Verläufe aus Abbildung 5.1 gemäß Gleichung (161) normiert und durch Abzug der Inkubationsdauer zeitverschoben, da die JMAK-Theorie letztere nicht berücksichtigt.

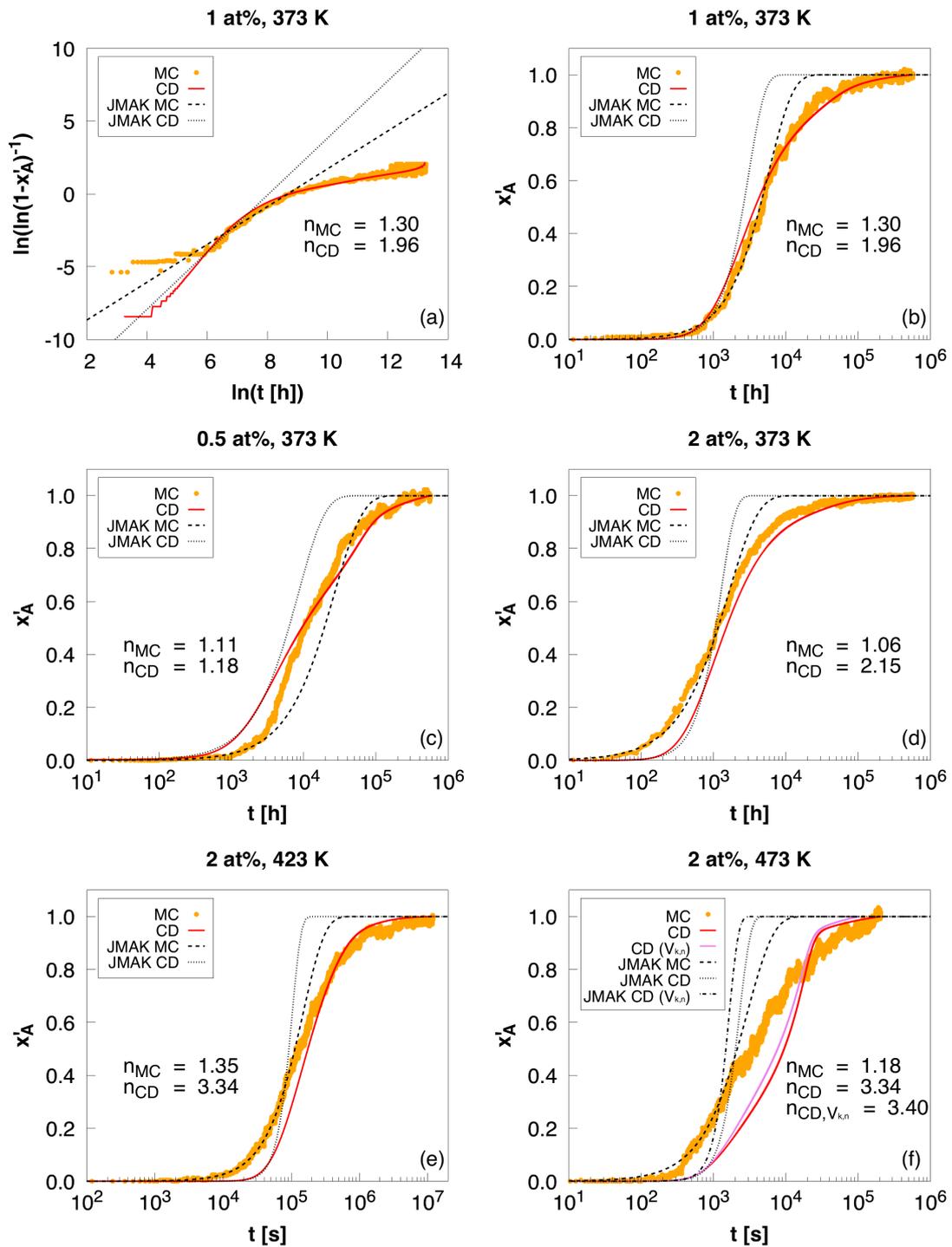
Ein linearer Verlauf ist lediglich am Anfang der CD-Simulation zu erkennen. Der flache Anstieg der MC-Daten zu Beginn ergibt sich in Folge des Simulationszellenvolumens und geht schließlich in den Verlauf der CD über. Mit fortschreitender Dauer nimmt die Tangentensteigung beider Simulationen kontinuierlich ab, die JMAK-Gleichung eignet sich nicht mehr zur Beschreibung der Wachstumskinetik.

Trotz dieser eingeschränkten Gültigkeit wurden alle  $x'_A$ -Verläufe zur Ermittlung der Avrami-Exponenten am Beginn der Wachstumsphase gefittet. Die Verläufe sind in den Abbildungen 5.11(b)–(f) dargestellt. Die Exponenten sind ebenfalls den Graphen zu entnehmen. Auf eine Angabe der Frequenzfaktoren  $k$  wird aufgrund der mangelnden Interpretierbarkeit, unter anderem durch das in Kapitel 5.7 beschriebene Problem der Zeitschrittmodellierung bedingt, verzichtet.

Die an die MC-Daten gefitteten Avrami-Exponenten variieren zwischen 1,06 und 1,35 und liegen damit im von Wang et al. theoretisch hergeleiteten Bereich, ebenso wie der von ihnen selbst ermittelte Wert von  $n \approx 1,5$  [28]. Ein anderes Bild zeichnen die Avrami-Exponenten der CD-Simulationen. Diese liegen im Bereich von 1,18 bis 3,40 in jedem Fall über jenen der MC und zumeist außerhalb des von Wang et al. angegebenen Intervalls. Grund hierfür ist der zu Anfang steilere lineare Verlauf in der Gleichung (162) folgenden Auftragung, zu sehen in Abbildung 5.11(a), der in der MC aufgrund der Untergrenze für  $\ln[\ln(1 - x'_A)^{-1}]$  fehlt.\* Die  $n$  nehmen mit steigender Cu-Konzentration und Temperatur zu. Während ersteres durch

---

\*Wegen des begrenzten Volumens der MC-Simulationszellen und der kritischen Keimgröße  $n^*$  existiert ein quantisierter Mindestwert für  $x'_A > 0$ .



**Abb. 5.11:**  $x'_A$ -Verläufe aller CD- und MC-Simulationen und Fits der JMAK-Gleichung. (a) Auftragung entsprechend Gleichung (162). (b)–(f)  $x'_A$ -Verläufe und JMAK-Fits in der üblichen Darstellung. Die Avrami-Exponenten  $n$  sind jeweils mit angegeben.

die mit  $x_{\text{Cu}}$  zunehmende Übersättigung und der daraus resultierenden treibenden Kraft eine sinnvolle Korrelation dargestellt, ist dies, aufgrund des umgekehrten Zusammenhangs, bei letzterem nicht der Fall. Bei Betrachtung der geringen Übereinstimmung der Fits mit den CD-Simulationen bei 423 und 473 K scheint eine Charakterisierung der Ausscheidungskinetik anhand der Avrami-Exponenten aber ohnehin nicht sinnvoll. Auch die Werte von  $n > 2$ , die nach [28] als im Verlauf zunehmende Keimbildungsrate zu interpretieren sind, stehen im Widerspruch zur abnehmenden Übersättigung und der in Konsequenz dessen verringerten treibenden Kraft.

Für die Charakterisierung der in dieser Arbeit simulierten Wachstumskinetik monoatomar-plattenförmiger Ausscheidungen eignet sich die JMAK-Kinetik also weder mit Bezug auf die CD- noch auf die MC-Daten. Den von Gleichung (162) geforderten linearen Zusammenhang geben die Simulationen lediglich zu Beginn der Wachstumsphase wieder. Für alle Temperaturen und Konzentrationen im Sinne der Vorhersagen von Wang et al. [28] gültige Avrami-Exponenten ergeben sich einzig aus den Fits der MC-Daten. Diese fallen allerdings nur aufgrund des quantisierten Anstiegs der  $x'_A$ -Verläufe – einem Artefakt des begrenzten Volumens der MC-Simulationszellen – in das in [28] angegebene Intervall.

## 5.6 Analyse der GPZ-Umlösungskinetik

Die in den Simulationen abgebildete Umlösungskinetik der GPZ wird in diesem Abschnitt bezüglich der Kriterien der in den Arbeiten von Carl Wagner [95] sowie von Lifshitz und Slyozov [96] formulierten Theorie über die Kinetik der Ostwaldreifung, im Allgemeinen nach den Autoren LSW-Theorie genannt, untersucht. Von der Gibbs–Thomson-Gleichung ausgehend, welche die Partikelgrößenabhängigkeit der Fremdatomkonzentration an einer Partikel–Matrix-Grenzfläche beschreibt, und unter Annahme immobiler, kugelförmiger Partikel einer sekundären Ausscheidungsphase, deren räumliche Korrelation vernachlässigt wird [97], entwickelten die Autoren die klassische Theorie zur analytischen Beschreibung von Umlösungsreaktionen. Durch die als stationär angenommene Diffusion der zwischen den Ausscheidungen migrierenden Atome [97] kommt es zum Wachstum großer Ausscheidungen auf Kosten kleinerer. Aufgrund der Unkorreliertheit der Ausscheidungen beschränkt sich die Gültigkeit der Theorie auf stark verdünnte Systeme mit niedriger Ausscheidungsichte. Sie liefert folgende Charakteristika

des Verlaufs der Ostwaldreifung:

- Es existiert ein charakteristischer Partikelradius  $r_0$ , bezüglich dessen Ausscheidungen schrumpfen ( $r < r_0$ ) oder wachsen ( $r > r_0$ ).
- Der mittlere Ausscheidungsradius  $\langle r \rangle$  wächst proportional zu  $t^{1/3}$ . Die mittlere Ausscheidungsgröße  $\langle n \rangle$  nimmt damit linear mit der Zeit zu.
- Die Ausscheidungsdichte  $N_A/N$  nimmt proportional zu  $t^{-1}$  ab.
- Die Größenverteilungen  $c_n(t)$  zeigen ein dynamisches Skalierungsverhalten, sodass diese bei entsprechender Normierung quasistationär werden und eine universelle Gestalt annehmen:

$$c_n(t) \mapsto \frac{c_n(t)}{\max_{n>n^*}(c_n)(t)} := \frac{c_n(t)}{c_{\max}(t)}, \quad (163)$$

$$n \mapsto \frac{n}{\langle n \rangle(t)}. \quad (164)$$

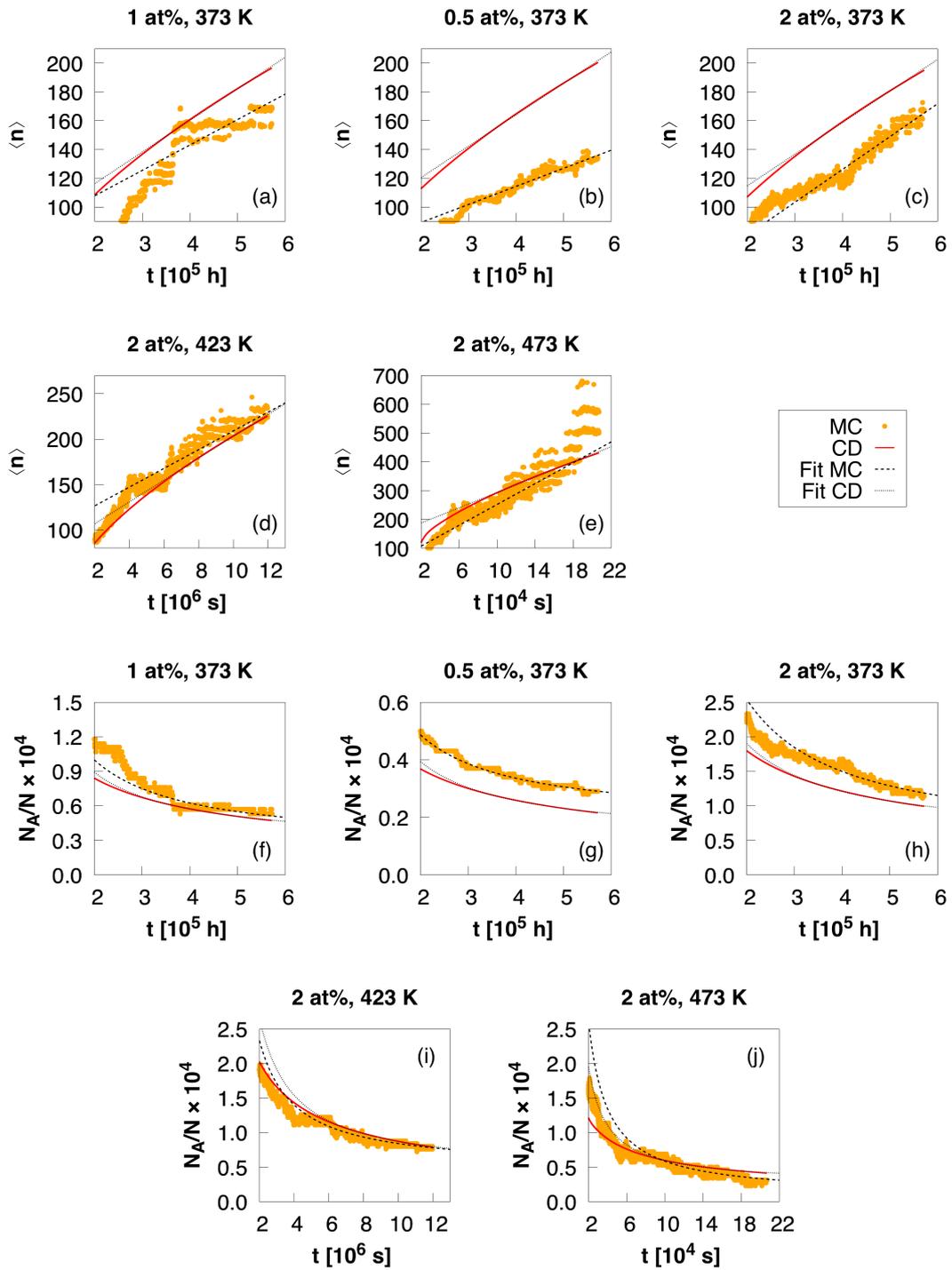
**Überprüfung der Zeitabhängigkeit.** Zur Überprüfung der Vorhersagen der LSW-Theorie wurde die Entwicklung der mittleren Ausscheidungsgröße  $\langle n \rangle$  und der Ausscheidungsdichte  $N_A/N$  der durchgeführten Simulationen während der Umlösung, nach Erreichen eines in etwa konstanten ausgeschiedenen Anteils  $x_A$ , mit dem jeweils erwarteten Zeitverhalten angefitet:

$$\langle n \rangle(t) = \langle \dot{n} \rangle \cdot t + n_0, \quad (165)$$

$$\frac{N_A}{N}(t) = \frac{\tau}{t} + \rho_0. \quad (166)$$

Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Auf eine Auswertung der CD-Simulation unter Anwendung der Ausschlussvolumina nach Lépinoux wird an dieser Stelle verzichtet, da diese während der Umlösung kaum vom Verlauf der klassischen CD abweicht. Die oben stehenden Funktionen wurden in den in Tabelle 5.2 angegebenen Zeitintervallen angefitet.

Die Datenpunkte am Ende der MC-Simulation mit 2 at% Cu-Anteil bei 473 K wurden, aufgrund der hohen Streuung im Verlauf von  $\langle n \rangle$ , welche durch die niedrige Anzahl an Ausscheidungen bedingt ist, nicht in den Fit mit aufgenommen. Wie die Verläufe in Abbildung 5.12 zeigen, folgt die zeitliche Entwicklung im späten Stadium der Entmischung dem von der LSW-Theorie vorhergesagten Verhalten.  $\langle n \rangle$  steigt, wie sich vor allem an den Graphen der CD-Simulationen erkennen lässt,



**Abb. 5.12:** Verläufe der mittleren Ausscheidungsgröße  $\langle n \rangle$  ((a)–(e)) und der Ausscheidungsichte  $N_A/N$  ((f)–(j)) der MC- und CD-Simulationen während der Ostwaldreifung sowie die der Fits nach Gleichung (165) und (166).

**Tab. 5.2:** Zeitintervalle für die Berechnung der Fits nach den Gleichungen (165) und (166).

	373 K		423 K		473 K	
	CD/MC	CD/MC	CD	MC	CD	MC
$t_{\text{Fit}}$	$> 3 \cdot 10^5 \text{ h}$	$> 6 \cdot 10^6 \text{ s}$	$> 8 \cdot 10^4 \text{ s}$	$[8 \cdot 10^4; 1,7 \cdot 10^5] \text{ s}$		

linear mit der Zeit an. Auch die Abnahme der Ausscheidungsichte lässt sich in den gefitteten Intervallen durch die  $t^{-1}$ -Abhängigkeit interpolieren.

Die Tabellen 5.3 und 5.4 zeigen die aus den Fits ermittelten Wachstumsraten  $\langle \dot{n} \rangle$  und Zeitkonstanten  $\tau$ . Beide Größen lassen beim Vergleich der Simulationsverfahren bezüglich Cu-Anteil und Temperatur keine Korrelation erkennen. Bemerkenswert ist allerdings, dass die  $\langle \dot{n} \rangle$  der CD-Simulationen bei 373 K vom Cu-Anteil unabhängig sind, während diese in der MC mit  $x_{\text{Cu}}$  steigen. Möglicher Grund hierfür ist die in der CD fehlende räumliche Korrelation der Ausscheidungen: Unter der Annahme, die Cu-Diffusion sei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Ostwaldreifung, sind, bei konstanter Temperatur und Diffusionsgeschwindigkeit, die Distanzen zwischen den Ausscheidungen ausschlaggebend für die Dauer des Prozesses. Aus zunehmendem  $x_{\text{Cu}}$  resultierende, erhöhte Ausscheidungsichten und damit verbundene kürzere Abstände beschleunigen die Umlösung. Während die MC diesen Zusammenhang methodisch abbildet, fehlt er in jenen der CD.

**Überprüfung des Skalierungsverhaltens.** Neben den Vorhersagen über die Zeitabhängigkeit des Verlaufs der Ostwaldreifung ist das oben genannte dynamische Skalierungsverhalten der Ausscheidungsgrößenverteilung eines der zentralen

**Tab. 5.3:** Lineare Wachstumsraten  $\langle \dot{n} \rangle$  der CD- und MC-Simulationen und deren Verhältnisse.

$x_{\text{Cu}}$ [at%]	373 K [ $10^{-8}/\text{s}$ ]			423 K [ $10^{-5}/\text{s}$ ]			473 K [ $10^{-3}/\text{s}$ ]		
	CD	MC	CD/MC	CD	MC	CD/MC	CD	MC	CD/MC
0,5	6,07	3,50	1,73						
1,0	6,10	4,91	1,24						
2,0	6,10	6,35	0,96	1,20	1,03	1,17	1,33	1,82	0,73

**Tab. 5.4:** Zeitkonstanten  $\tau$  der CD- und MC-Simulationen und deren Verhältnisse.

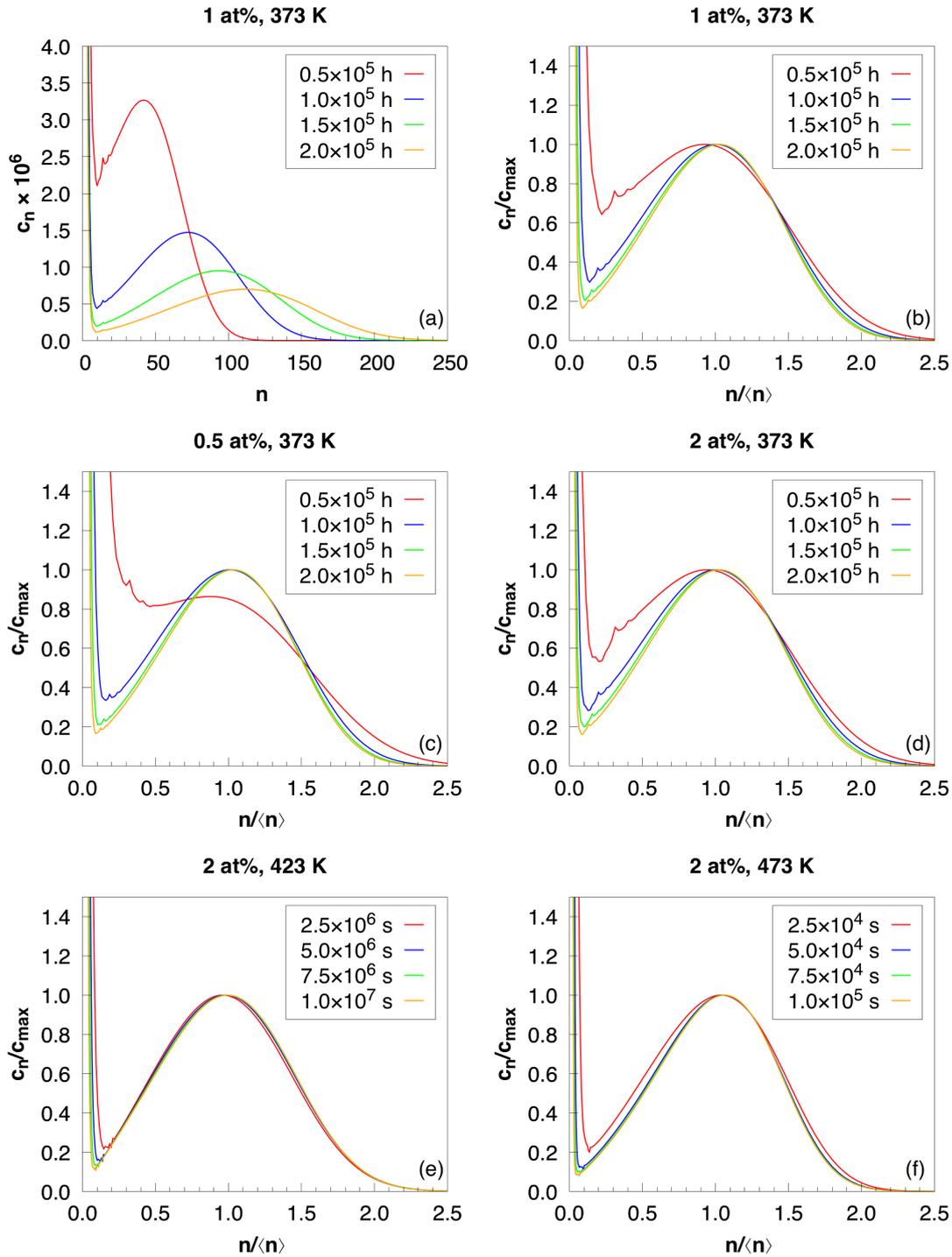
$x_{\text{Cu}}$ [at%]	373 K [ $10^4$ s]			423 K [s]			473 K [s]		
	CD	MC	CD/MC	CD	MC	CD/MC	CD	MC	CD/MC
0,5	2,0	2,2	0,91						
1,0	4,6	5,4	0,85						
2,0	10,0	15,0	0,66	447	373	1,20	3,4	5,0	0,68

Ergebnisse der LSW-Theorie. Um dessen Anwendbarkeit auf die Bildung von GPZ in Al–Cu zu überprüfen, wurden die mittels CD simulierten Clustergrößenverteilungen gemäß den Gleichungen (163) und (164) in Abbildung 5.13(b)–(f) aufgetragen. Die Größenverteilungen der MC-Simulationen eignen sich aufgrund ihrer starken Streuung hier nicht. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 5.13(a) die nicht skalierten Verteilungen aus (b).

Wie die Abbildungen 5.13(b)–(f) zeigen, fallen die skalierten Größenverteilungen während der Ostwaldreifung zusammen. Vor allem die Verteilungen der Simulationen bei 423 und 473 K zeigen einen nahezu identischen Verlauf. Außerdem liegen die überkritischen Maxima der  $c_{n>n^*}$  in etwa bei  $n = \langle n \rangle$ , was die hohe Symmetrie der Verteilungen zeigt. Das in der LSW-Theorie hergeleitete dynamische Skalierungsgesetz ist also auch auf die Umlösung der GPZ in Al–Cu anwendbar.

Im Allgemeinen entspricht das Umlösungsverhalten der dargestellten Simulationen also den qualitativen Vorhersagen der LSW-Theorie in den eingangs genannten Punkten. Obwohl die Theorie ursprünglich für den simplen Fall kugelförmiger, isotrop wachsender und schrumpfender Ausscheidungen formuliert wurde, sind die aus ihr hervorgehenden Aussagen auch auf die Ostwaldreifung der hoch anisotropen und – wie in Kapitel 4.3 gezeigt wurde – komplex wachsenden plattenförmigen GPZ in Al–Cu übertragbar.

Bei der in diesem Abschnitt durchgeführten Analyse der Umlösungskinetik wurde auf einen Abgleich mit experimentellen Daten verzichtet. Grund hierfür ist die Abhängigkeit der ermittelten Größen  $\langle \dot{n} \rangle$  und  $\tau$  vom in beiden Simulationsverfahren integrierten Zeitschritt zur Verknüpfung von Entmischungsgeschehen und physikalischer Zeit. Dieser beruht auf in der Realität für gewöhnlich nicht zutreffenden Annahmen. Die Auseinandersetzung mit der sich daraus ergebenden



**Abb. 5.13:** Clustergrößenverteilungen der CD-Simulationen zu mehreren Zeitpunkten während der Ostwaldreifung. (a) Einfache Auftragung mit charakteristischer Wanderung und Verbreiterung des Peaks. (b)–(f) Normierte Auftragung nach Gleichung (163) und (164).

Problematik bezüglich der Vergleichbarkeit der Simulationen mit experimentellen Untersuchungen ist Gegenstand des folgenden Abschnitts.

## 5.7 Problem der Zeitskalierung

Wie sich in den vorangehenden Abschnitten zeigte, erstrecken sich die Gesamtdauern der simulierten Entmischungsreaktionen, trotz der für Al-Cu-Systeme üblichen Alterungstemperaturen im Bereich von 100 bis 200 °C, über mehrere Monate bis Jahrzehnte. Diese Beobachtung steht in deutlichem Widerspruch zu den in Experimenten ermittelten Keimbildungs- und Wachstumsraten von GPZ, deren Bildung innerhalb von Minuten bis Stunden bereits bei Raumtemperatur, also bei noch wesentlich geringerer thermischer Aktivierung, beobachtet wird [98–100].

Der Grund für diese immense Diskrepanz findet sich in der Zeitskalierung der hier zum Einsatz kommenden Simulationsmethoden, welche, in beiden Fällen, an den Diffusionskoeffizienten des Cu in Al gekoppelt ist: Für die MC-Simulationen berechnet sich der Zeitschritt  $\Delta t$  eines MC-Schritts über das Einstein'sche Verschiebungsquadrat gemäß Gleichung (49). In den CD-Simulationen geht der Diffusionskoeffizient über die Wachstumsrate  $\beta$  in Gleichung (83) und die Schrumpfrate  $\alpha_n$  in Gleichung (88) ein und skaliert damit die zeitliche Änderung der Konzentrationen  $c_n$  über die Mastergleichungen (69) und (70).

Für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten wurden die von Peterson und Rothman experimentell ermittelten Werte für  $D_0$  und  $Q$  verwendet [25]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) = 6,47 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \exp\left(-\frac{1,3995 \text{ eV}}{k_B T}\right). \quad (167)$$

Diese wurden über Tracerdiffusion von  $^{64}\text{Cu}$  in ausgeheilten Al-Einkristallen bei Temperaturen zwischen 433 und 652 °C bestimmt. Sie repräsentieren daher die Diffusion gelöster Cu-Atome in sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindendem Al. Wird  $D$  nun für niedrigere Temperaturen extrapoliert, ergeben sich die in Tabelle 5.5 angegebenen mittleren Zeitspannen  $t_0$  zwischen zwei Diffusionsereignissen, also Sprüngen in Positionen nächster Nachbarn. Dabei stehen die Dauern für das Auftreten eines Platzwechsels, allen voran die für 20 °C berechnete von etwa acht Jahren, in deutlichem Widerspruch zum vielfach experimentell bestätigten Phänomen der oben erwähnten Raumtemperaturalterung sowie Studien zur künstlichen Alterung bei erhöhten Temperaturen [98–102].

**Tab. 5.5:** Mittlere Verweildauern  $t_0$  gelöster Cu-Atome in Al nach Peterson und Rothman [25] bei verschiedenen Temperaturen, berechnet mit Gleichung (48).

	20 °C	100 °C	200 °C
$t_0$	8,04 a	29,02 min	0,175 s

Erklärt wird die damit verbundene, um Größenordnungen beschleunigte Diffusion über die Rolle von Überschussleerstellen, die während des Lösungs- oder Homogenisierungsglühens zur Erzeugung eines Mischkristalls ins Material gelangen und durch das schnelle Abschrecken vor der natürlichen oder künstlichen Alterung zunächst erhalten bleiben. Der Transport der Cu-Atome über Leerstellen nimmt so drastisch zu. Es herrschen andere Bedingungen als jene, unter welchen die Messungen von Peterson und Rothman stattfanden.

Die Raumtemperaturalterung erstreckt sich zudem über einen Zeitraum von mehreren Tagen, was auf eine im Vergleich zu reinem Al verlängerte Lebensdauer der Überschussleerstellen schließen lässt [103]. Als Grund für deren erhöhte Anzahl führen Okamoto et al. [103] ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration freier Leerstellen und der von Leerstellenclustern und Versetzungsringen an, die erstere nur temporär absorbieren. Zusätzlich schlagen die Autoren die Freisetzung von Leerstellen aufgrund der mit dem Wachstum der GPZ verbundenen lokalen Kompression des Atomgitters als weiteren Katalysator der Raumtemperaturalterung vor. Somoza et al. [104] hingegen sehen den aus der Bindung zwischen Leerstellen und gelösten Cu-Atomen resultierenden Diffusionsmechanismus als Ursache für den Erhalt von Überschussleerstellen: Von den Autoren bereits direkt nach dem Abschrecken nachgewiesene Cu–Leerstellenpaare diffundieren durch das Material, bis das Cu-Atom auf eine Ausscheidung trifft und dort gebunden wird. Fängt sich die dabei freigesetzte Leerstelle im Anschluss erneut ein Cu-Atom ein, wiederholt sich der Vorgang, bevor die Leerstelle eine permanente Senke erreicht.

Wie die genannten Studien zeigen, wird der Transport von Cu-Atomen durch das Al-Wirtsgitter durch Nichtgleichgewichtsdefekte stark beeinflusst und letztendlich beschleunigt. Der Einfluss auf den effektiv resultierenden Cu-Diffusionskoeffizienten ist experimentell schwer quantifizierbar und abhängig von Lösungsglühtemperaturen, Abschreckraten und dem Grad der mechanischen Verformung. Der breite Parameterraum und die hinsichtlich einer Modellierung ebenfalls schwer quantifizierbaren Effekte, die zur Verlängerung der Lebensdauer von Überschuss-

leerstellen beitragen, gestalten eine physikalisch sinnvolle Korrektur der in den Simulationen verwendeten Zeitschritte schwierig und überschreiten den Rahmen dieser Arbeit.

Was schließlich benötigt würde, ist ein präziser, zeitabhängiger Cu-Diffusionskoeffizient, welcher sich aus einer ebenfalls zeitabhängigen (Überschuss-)Leerstellenkonzentration berechnen ließe. Diese muss in Abhängigkeit von den eben genannten Parametern sowie der Alterungstemperatur bekannt sein und den Einfluss temporärer Leerstellensenken und -quellen abbilden. Um dies zu erreichen, ist der Einsatz einer Reihe von Modellierungsverfahren und experimenteller Analytik, wie beispielsweise in [105], nötig, welche die Wechselwirkung der relevanten Defekte mit Leerstellen charakterisieren und quantifizieren. Eine Bearbeitung der aus einem solchen Vorhaben resultierenden Fragestellungen bildet eine mögliche Grundlage für weitere Forschungen und soll an dieser Stelle zukünftigen Arbeiten überlassen werden.

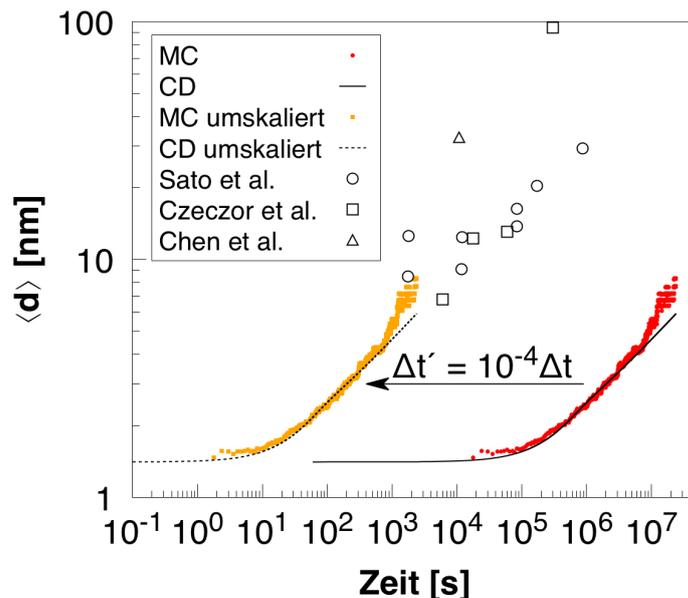
Um dennoch einen zumindest qualitativen Vergleich zwischen dem in dieser Arbeit entwickelten Multiskalenmodell und experimentellen Daten zur GPZ-Bildung zu ziehen und eine grobe Abschätzung der eben diskutierten Beschleunigung der Cu-Diffusion zu erhalten, wurden Simulationen mit der in der Literatur häufig verwendeten Cu-Konzentration von 1,7 at% ( $\approx 4$  gew%) bei 423 K durchgeführt. Die Ergebnisse der Simulationen sowie die in der Literatur berichteter transmissionselektronenmikroskopischer Messungen [99, 101, 102] sind anhand des Verlaufs der mittleren Ausscheidungsdurchmesser  $\langle d \rangle$  in Abbildung 5.14 dargestellt. Die experimentellen Werte entsprechen, mit Ausnahme des Datenpunkts von Chen et al. [102], der bei einer im Vergleich leicht erhöhten Temperatur von 433 K ermittelt wurde, den gewählten Simulationsparametern. Aus den simulierten Daten berechnet sich  $\langle d \rangle$  aus  $\langle n \rangle$ , analog zur Wachstumsrate  $\beta$  in Kapitel 2.4.1.3, unter Annahme zylindrischer, also kreisförmiger, monoatomarer GP(I)-Zonen mit der Höhe einer halben Gitterkonstante:

$$\langle n \rangle \Omega = \pi \left( \frac{\langle d \rangle}{2} \right)^2 \frac{a}{2}, \quad (168)$$

$$\implies \langle d \rangle = \sqrt{\frac{8 \langle n \rangle \Omega}{\pi a}}. \quad (169)$$

$\Omega$  bezeichnet das Atomvolumen,  $a$  die Gitterkonstante des Al-Wirtsgitters.

Wie die Graphen in Abbildung 5.14 zeigen, verläuft die Entmischung während der Simulationen um Größenordnungen langsamer, als aus den experimentellen



**Abb. 5.14:** Vergleich des Verlaufs des mittleren Ausscheidungsdurchmessers der CD- und MC-Simulationen mit 1,7 at% Cu bei 423 K, mit und ohne umskalierter Zeitschrittweite  $\Delta t'$ , mit experimentellen Daten aus transmissionselektronenmikroskopischen Messungen von Sato et al. [99], Czechor et al. [101] und Chen et al. [102].

Untersuchungen bekannt. So geben Experiment und Simulation zwar den aus der LSW-Theorie erwarteten Zusammenhang von  $\langle d \rangle \propto \sqrt{t}$  wieder (siehe vorangehenden Abschnitt), während sich die GPZ bei ersterem aber bereits umlösen, haben sich in der Simulation noch kaum stabile Cluster gebildet. Wird der Simulationszeitschritt  $\Delta t$  im dargestellten Fall um den Faktor  $10^{-4}$  reduziert, münden die Simulationen allerdings in etwa in den experimentell ermittelten Verläufen.

Zur Abschätzung der Sinnhaftigkeit dieser Umskalierung sei angenommen, alle während des Lösungsglühens erzeugten Leerstellen würden beim Abschrecken vor der künstlichen Alterung erhalten bleiben. Mit der Leerstellenbildungsenthalpie  $H_f = 0,7$  eV und -entropie  $S_f = 1,18 k_B$  [106] sowie einer angenommenen Lösungsglühetemperatur von  $T_1 = 773$  K und der Alterungstemperatur von  $T_0 = 423$  K gilt

$$\frac{\Delta t}{\Delta t'} = \frac{D'}{D} = \frac{c_V(T_1)}{c_V(T_0)} = \frac{\exp\left(-\frac{H_f - T_1 S_f}{k_B T_1}\right)}{\exp\left(-\frac{H_f - T_0 S_f}{k_B T_0}\right)} \approx 6 \cdot 10^3, \quad (170)$$

wobei  $D$  den Diffusionskoeffizienten und  $c_V$  die Leerstellenkonzentration bezeich-

net. Durch den Erhalt aller Überschussleerstellen ließe sich die eben angenommene Beschleunigung wohl nicht ganz, aber wenigstens deren Größenordnung erreichen. Zwar ist die Annahme, sämtliche Überschussleerstellen mit einzuschrecken, unrealistisch, zieht man allerdings weitere, die Cu-Diffusion beschleunigende Mechanismen wie die von Somoza et al. [104] vorgeschlagene Bildung hoch mobiler Cu–Leerstellenpaare in Betracht, scheint die Zeitschrittverkürzung zu  $\Delta t' = 10^{-4} \Delta t$  durchaus möglich.

Wie der vorliegende Abschnitt gezeigt hat, gibt die Verknüpfung von Simulationszeitschritt und Gleichgewichtsdiffusionskoeffizient die Diffusion von Cu-Atomen in lösungsgeglühtem Al nicht korrekt wieder. Den Grund bildet allem voran die Existenz eingeschreckter Überschussleerstellen und deren Stabilisierung. Eine für den Gebrauch in MC und CD sinnvolle Zeitschrittmodellierung benötigt demnach einerseits die Kenntnis des zeitlichen Verlaufs der Leerstellenkonzentration  $c_V(t)$  während der Entmischung und, unter Umständen, die Integration weiterer, die Cu-Diffusion beschleunigender Phänomene. Die grundsätzliche Eignung des in dieser Arbeit entwickelten Multiskalenmodells zur Simulation der GPZ-Bildung in Al–Cu wird dadurch nicht eingeschränkt, da die vorgeschlagenen Korrekturen lediglich eine dynamische Umskalierung der Zeitabhängigkeit des Entmischungsgeschehens darstellen.

## 5.8 Zusammenfassung des Kapitels

Gegenstand dieses Kapitels sind die Ergebnisse der mittels kinetischer Gitter-Monte-Carlo und des clusterdynamischen Modells simulierten Entmischungsverläufe übersättigter, binärer Al–Cu-Legierungen. Die betreffenden Simulationen wurden isotherm, von einem übersättigten Mischkristall ausgehend, mit verschiedenen Cu-Anteilen und Alterungstemperaturen durchgeführt. Seitens der Clusterdynamik kam im Wesentlichen der klassische, auf dem Frenkel’schen Cluster-gasmodell beruhende Formalismus zum Einsatz. Die in Kapitel 2.4.2.1 eingeführte Erweiterung hinsichtlich der Berücksichtigung des von den Clustern eingenommenen Volumens und deren Beitrag zur Clustergasentropie, nach Joël Lépinoux, wurde einmalig verwendet.

Die Verfahren, Clusterdynamik wie Monte-Carlo, zeigen im Allgemeinen gut übereinstimmende Simulationsverläufe. Als Ursachen für auftretende Abweichungen wurden Differenzen bezüglich der Simulationszeitberechnung in beiden Me-

thoden sowie die Bildung von GP(II)-Zonen in der Monte-Carlo, die im clusterdynamischen Modell nicht berücksichtigt wird, identifiziert. Die Implementierung des auf die Geometrie der GP(I)-Zonen angepassten Formalismus nach Lépinoux zeigt lediglich geringe Verbesserungen bezüglich der Vergleichbarkeit der Simulationsverfahren. Aufgrund des im vorliegenden Fall schwach ausgeprägten Effekts und des hohen Rechenaufwands zur Ermittlung der benötigten Ausschlussvolumina  $V_{k,n}$  wurde auf eine weiterführende Anwendung von Lépinoux' Formalismus verzichtet.

Die simulierten Entmischungsverläufe wurden hinsichtlich der Anwendbarkeit der JMAK-Gleichung zur Beschreibung des GPZ-Wachstums und der LSW-Theorie zur Charakterisierung des Umlösungsverhaltens analysiert. Die Wachstumsphase lässt sich lediglich zu Beginn des Ausscheidungsprozesses durch die JMAK-Gleichung beschreiben und liefert nicht eindeutig interpretierbare Avrami-Exponenten. Im Gegensatz dazu lassen sich die Aussagen der LSW-Theorie über den Ablauf der Ostwaldreifung bestätigen. So offenbaren die Simulationen den von der Theorie vorhergesagten linearen Verlauf der mittleren Ausscheidungsgröße, die zur Simulationszeit umgekehrte Proportionalität der Ausscheidungsdichte sowie das dynamische Skalierungsverhalten der Clustergrößenverteilungen.

Am Ende des Kapitels fügt sich die Beschreibung und Diskussion des beiden Simulationsverfahren gemeinen Problems der Zeitskalierung an. Bedingt durch die Existenz von im Anschluss an die Lösungsglühlung eingeschreckten Überschussleerstellen und deren komplexer Wechselwirkung mit Gitterdefekten kommt es zur beschleunigten Alterung unter experimentellen Bedingungen, die vom über den Gleichgewichtsdiffusionskoeffizienten berechneten Simulationszeitschritt nicht abgebildet wird. Zur Abschätzung dieser Diskrepanz wurden Simulationsverläufe an Ergebnisse in der Literatur berichteter, experimenteller Studien angepasst. Die resultierende Zeitschrittänderung liegt in einem durch Überschussleerstellen erklärbaren Rahmen.



---

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Aluminiumlegierungen stellen aktuell eine der wichtigsten Werkstoffklassen bei der Konstruktion von Leichtbauteilen dar. Eine zentrale Rolle spielen dabei die aushärtbaren Knetlegierungen, deren letztendliche mechanische Festigkeit mit der Bildung sekundärer Ausscheidungsphasen mit Ausdehnungen von wenigen bis einigen hundert Nanometern zusammenhängt. Für die gezielte Einstellung der mechanischen Eigenschaften ist die genaue Kenntnis und das Verständnis der zugrundeliegenden Entmischungsvorgänge, die zur Bildung der Ausscheidungen führen, nötig. Langfristig wünschenswert ist außerdem der Austausch der mit der Optimierung von Materialeigenschaften verbundenen, empirischen Revision des zur Verfügung stehenden Parameterraums durch effiziente, vorhersagefähige Simulationsmodelle.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, mit der Entwicklung des Multiskalenmodells einen Beitrag zum sich mit diesem Themenfeld befassenden Forschungszweig zu leisten. Für die Anwendung des Modells wurde die Entstehung von Guinier-Preston-Zonen in binären Al-Cu-Legierungen gewählt. Letztere dienen als Modellsystem der im Automobil- und Flugzeugbau weit verbreiteten 2xxx-Legierungs-klasse.

Ausgangspunkt zur phänomenologischen Beschreibung des Prozesses war der clusterdynamische Formalismus – im Kontext des Multiskalenmodells als dritte Modellstufe bezeichnet –, der die zeitliche Entwicklung von Ausscheidungsgrößenverteilungen in Form eines Anfangswertproblems formuliert (Kapitel 2.4). Neben einer validen Clusterdefinition, für welche auf die Unterscheidung zwischen GP(I)- und GP(II)-Zonen verzichtet wurde, liegt der Schlüssel zur erfolgreichen Darstellung der GPZ-Bildung in der Modellierung physikalisch sinnvoller Schrumpfs- und Wachstumsraten  $\alpha_n$  und  $\beta_n$ , mit welchen sich schließlich die zeitliche Änderung einer Clustergrößenverteilungen errechnet. Bei der Herleitung von  $\beta_n$  wurde,

zur Erklärung des monoatomar-plattenförmigen Wachstums, angenommen, die Anlagerung von Cu-Atomen beschränke sich auf die Ränder der GPZ (Kapitel 2.4.1.3). Resultat war ein von der Clustergröße unabhängiger Ausdruck  $\beta \propto c_1$ . Die Schrumpfrate  $\alpha_n$  errechnet sich, über das detaillierte Gleichgewicht aus Schrumpfung und Wachstum, aus  $\beta$  und den clustergrößenabhängigen freien Energien  $F_n$ . Außerdem wurde das Modell durch die Erweiterung der Clustergasentropie nach Joël Lépinoux ergänzt und die dazu nötige Modellierung der Ausschlussvolumina  $V_{k,n}$  auf die plattenförmige Geometrie der GPZ angepasst (Kapitel 2.4.2.2).

Die Überprüfung des angenommenen Wachstumsmechanismus und die Berechnung der  $F_n$  und  $V_{k,n}$  fand in der zweiten Modellstufe, im Zuge atomistischer Monte-Carlo-Simulationen und statischer Energieberechnungen atomarer Gitterkonfigurationen statt (Kapitel 4). So wurden die  $F_n$  in drei Schritten – Berechnung der Zustandssumme, Monte-Carlo-Simulationen im Rahmen der Methode der überlappenden Verteilungen, Extrapolation mit der Kapillaritätsnäherung – ermittelt (Kapitel 4.1). Die zur Berechnung der  $V_{k,n}$  benötigten  $V_{1,n}$  wurden ebenfalls mittels Monte-Carlo-Sampling, ähnlich der Methode der überlappenden Verteilungen, bestimmt (Kapitel 4.2). Die Berechnungen und Monte-Carlo-Simulationen zum Wachstum von GP(I)-Zonen bestätigen grundsätzlich den angenommenen Anlagerungsprozess über die Ränder der Platten (Kapitel 4.3).

Die Berechnung der Konfigurationsenergien des fcc-basierten Al–Cu-Systems fand unter Verwendung des über den Cluster-Expansion-Formalismus konstruierten Energieoperators  $E(\sigma)$  statt. In der ersten Modellstufe wurden hierzu, anhand des iterativ über ein maschinelles Lernverfahren erstellten Trainingssatzes aus Energien von Al–Cu-Überstrukturen, drei Cluster Expansions gefittet (Kapitel 3.3.2). Die als Eingangsgrößen fungierenden Energien der Trainingsstrukturen wurden aus dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen ermittelt. Die drei resultierenden  $E(\sigma)$  – ohne, mit sowie mit gedämpfter Implementierung der a priori berechneten Kohärenzdehnungsenergien (Kapitel 3.3.1) – wurden hinsichtlich der aus isothermen Monte-Carlo-Simulationen resultierenden Ausscheidungsmorphologien untersucht (Kapitel 3.4). Die den Ansprüchen bezüglich der erwarteten Ausscheidungsmorphologie und des Temperatur–Konzentrationsphasendiagramms genügende Cluster Expansion, in der Arbeit mit  $CE_1$  bezeichnet, kam bei der Ermittlung der oben genannten Eingangsgrößen des Multiskalenmodells zum Einsatz. Die Wahl der zur Durchführung der Dichtefunktionaltheorie-

nungen nötigen technischen Parameter wurde anhand der Gitterparameter und der elastischen Konstanten der Reinmetalle Al und Cu validiert (Kapitel 3.2).

Das über die drei Modellstufen entwickelte clusterdynamische Modell wurde schließlich zur Simulation isothermer Entmischungsreaktionen in übersättigten Al–Cu-Mischkristallen, bei verschiedenen Alterungstemperaturen und Cu-Konzentrationen, angewandt (Kapitel 5). Die Validierung der Ergebnisse fand über Vergleiche mit den Verläufen kinetischer Monte-Carlo-Simulationen statt. Beide Verfahren liefern im Allgemeinen gut übereinstimmende Verläufe. Ungeachtet dessen auftretende Abweichungen wurden diskutiert und konnten im Wesentlichen auf unterschiedliche Simulationszeitschritte und die Entstehung von GP(II)-Zonen in den Monte-Carlo-Simulationen zurückgeführt werden, die im Multiskalenmodell ignoriert wurde.

Das beim Vergleich der Simulationen mit experimentellen Studien zur GPZ-Bildung auftretende Problem der Zeitschrittmodellierung wurde erörtert (Kapitel 5.7). So ermöglicht eine grobe Umskalierung des Zeitschritts die plausible Verknüpfung der Simulationen mit den Ergebnissen experimenteller Studien. Eine physikalisch begründete Korrektur der Zeitschrittmodellierung ist aber, aufgrund des Komplexitätsgrads und der Notwendigkeit einer tiefergehenden Untersuchung der zugrundeliegenden Phänomene, vorerst nicht möglich.

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Multiskalenmodell ist in der Lage, den Verlauf der GPZ-Bildung in Al–Cu mit einigen modellbedingten Einschränkungen wiederzugeben. Die in dieser Arbeit berichteten Ergebnisse demonstrieren damit auch die Fähigkeit des zunächst rein phänomenologischen clusterdynamischen Ansatzes, selbst Prozesse wie die Bildung der monolagigen GPZ darzustellen, welche, schon aufgrund der nur ein Atom starken Schichtdicke, allein auf Mechanismen atomaren Ursprungs zurückzuführen sind. Zusammen mit dem geringen Rechenaufwand, der im vorliegenden Fall die Durchführung von Simulationen innerhalb weniger Minuten auf einem Laptop ermöglicht, ist die Clusterdynamik ein aussichtsreicher Kandidat für die Entwicklung vorhersagefähiger Modelle zur Berechnung der Ausscheidungskinetik beliebiger Legierungssysteme. Voraussetzung dafür ist die korrekte Abbildung der Wachstumskinetik und Thermodynamik des Clustergases in den Wachstums- und Schrumpfungsraten. Im Fall der GPZ waren hierzu die Ermittlung der freien Energien und die Aufklärung des Wachstumsmechanismus mittels atomistischer Methoden nötig.

Prinzipiell lassen sich mit dieser Herangehensweise auch Ausscheidungsprozesse

in komplexeren Legierungssystemen modellieren. Die Erweiterung der Clusterdynamik auf mehrkomponentige Systeme, durch welche eine entsprechende Clustergrößenverteilung eine durch die Anzahl der Komponenten festgelegte Dimensionalität erhält, findet sich etwa in [58]. Ein Ansatz zur Modellierung der Bildung mehrerer, konkurrierender Ausscheidungsphasen soll ergänzend an dieser Stelle vorgeschlagen werden.

So ließe sich die in dieser Arbeit getroffene Pauschalisierung von GP(I)- und GP(II)-Zonen folgendermaßen vermeiden: Anstelle nur einer werden die Clustergrößenverteilungen beider Ausscheidungsphasen  $c_n^{\text{GP(I)}}$  und  $c_n^{\text{GP(II)}}$  zeitlich entwickelt. Diese sind einerseits über die Monomerkonzentration verknüpft. Andererseits wird eine zusätzliche Kopplung benötigt, um Phasenübergänge zwischen beiden Ausscheidungstypen zu ermöglichen. Für die gesuchten Übergangsraten  $\gamma_n$ , welche die zeitlich normierten Wahrscheinlichkeiten für die Umwandlung einer  $n$ -atomigen GP(I)- in eine GP(II)-Zone und umgekehrt darstellen, soll das detaillierte Gleichgewicht erfüllt sein:

$$\gamma_n^{\text{GP(I)} \rightarrow \text{GP(II)}} c_n^{\text{GP(I)}} = \gamma_n^{\text{GP(II)} \rightarrow \text{GP(I)}} c_n^{\text{GP(II)}} . \quad (171)$$

Geeignete anwendbare Ausdrücke für die Übergangsraten lassen sich hiervon ausgehend suchen. Die Mastergleichungen zur Berechnung der zeitlichen Änderung der Konzentrationen der Größenklassen beider Ausscheidungsphasen werden durch die Übergangsterme ergänzt und lauten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_n^{\text{GP(I)}}}{\partial t} &= \beta_{n-1}^{\text{GP(I)}} c_{n-1}^{\text{GP(I)}} + \alpha_{n+1}^{\text{GP(I)}} c_{n+1}^{\text{GP(I)}} - (\alpha_n^{\text{GP(I)}} + \beta_n^{\text{GP(I)}}) c_n^{\text{GP(I)}} \\ &\quad - \gamma_n^{\text{GP(I)} \rightarrow \text{GP(II)}} c_n^{\text{GP(I)}} + \gamma_n^{\text{GP(II)} \rightarrow \text{GP(I)}} c_n^{\text{GP(II)}} , \end{aligned} \quad (172)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_n^{\text{GP(II)}}}{\partial t} &= \beta_{n-1}^{\text{GP(II)}} c_{n-1}^{\text{GP(II)}} + \alpha_{n+1}^{\text{GP(II)}} c_{n+1}^{\text{GP(II)}} - (\alpha_n^{\text{GP(II)}} + \beta_n^{\text{GP(II)}}) c_n^{\text{GP(II)}} \\ &\quad - \gamma_n^{\text{GP(II)} \rightarrow \text{GP(I)}} c_n^{\text{GP(II)}} + \gamma_n^{\text{GP(I)} \rightarrow \text{GP(II)}} c_n^{\text{GP(I)}} , \end{aligned} \quad (173)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} &= -2(\beta_1^{\text{GP(I)}} + \beta_1^{\text{GP(II)}}) c_1 + \alpha_2^{\text{GP(I)}} c_2^{\text{GP(I)}} + \alpha_2^{\text{GP(II)}} c_2^{\text{GP(II)}} \\ &\quad + \sum_{n=2}^{N_{\max}} (\alpha_n^{\text{GP(I)}} - \beta_n^{\text{GP(I)}}) c_n^{\text{GP(I)}} + \sum_{n=2}^{N_{\max}} (\alpha_n^{\text{GP(II)}} - \beta_n^{\text{GP(II)}}) c_n^{\text{GP(II)}} . \end{aligned} \quad (174)$$

Nach diesem Prinzip lassen sich nicht nur zwei, sondern eine grundsätzlich beliebige Anzahl von in Konkurrenz zueinander stehenden Ausscheidungsphasen verknüpfen. Entsprechend kann das Multiskalenmodell so auch auf die vor allem in technischen Legierungen wichtige  $\theta'$ -Phase erweitert werden. Da deren tetragonale

Einheitszelle allerdings keine Kohärenz zum Al-Wirtsgitter erlaubt, muss seitens der atomistischen Simulationen eine Alternative zur Cluster Expansion, die auf Atomkonfigurationen auf nur einem zugrundeliegenden Kristallgitter beschränkt ist, implementiert werden. Eine denkbare Möglichkeit ist die Konstruktion einer Cluster Expansion auf der Überstruktur beider Phasen, welche die teilkohärente tetragonale  $\theta'$ -Struktur und das fcc-Wirtsgitter überlagert. Die resultierende Einheitszelle ist allerdings mit 478 Gitterpunkten sehr groß, was eine sehr hohe Anzahl nötiger Wechselwirkungsparameter zur Konstruktion der Cluster Expansion zur Folge hat. Daneben lassen sich geeignete off-lattice-Methoden verwenden, wie beispielsweise die in [107] und [108] formulierten Verfahren, die Monte-Carlo-Simulationen mit Molekulardynamik oder -statik zur Strukturrelaxation kombinieren. Voraussetzung für deren erfolgreiche Anwendung ist allerdings die Verfügbarkeit hinreichend präziser interatomarer Potentiale als Grundlage für die Energieberechnung.

In Ergänzung mit der in [58] formulierten Erweiterung auf mehrkomponentige Legierungselemente besteht schließlich die Möglichkeit, die Clusterdynamik auf beliebig komplexe Systeme anzupassen. Die Umsetzung erfordert die Modellierung der Wachstumsprozesse jeder Ausscheidungsphase durch die Anlagerung eines jeden Legierungselements sowie die Ermittlung der freien Clusterenergien aller Phasen in Abhängigkeit von der Clustergröße und von der chemischen Zusammensetzung. Auch wenn die damit einhergehenden Arbeiten mit hohem Aufwand verbunden sein mögen, besteht so doch ein universeller Ansatz, die eine Vielzahl von Materialeigenschaften bestimmenden Ausscheidungsstrukturen des Spektrums entmischender Legierungssysteme mithilfe vorhersagefähiger Modelle zu erschließen.



# Anhang A: Bildungsenergien der Trainingsstrukturen

Die folgende Tabelle (Fortsetzung auf der nächsten Seite) zeigt die mittels DFT berechneten Bildungsenergien  $\Delta E$  aller 46 für die CE-Fits verwendeten, fcc-basierten, relaxierten Al-Cu-Überstrukturen. Angegeben sind die mit ABINIT und mit CE<sub>1</sub> berechneten Werte aus Abbildung 3.6. Die Nummerierung gibt die in ATAT verwendete Bezeichnung der Trainingsstrukturen wieder. Nicht nummerierte Strukturen wurden eigens konstruiert und aus [109] übernommen. Die Bezeichnungen geben die Besetzung der Kristallebenen und die Gitterrichtung an, entlang welcher die Schichtfolgen orientiert sind.

**Tab. A.1:** Mit ABINIT berechnete und von CE<sub>1</sub> gefittete Bildungsenergien  $\Delta E$  der verwendeten Überstrukturen.

ATAT/Eigene	$x_{\text{Cu}}$ [at%]	$\Delta E_{\text{ABINIT}}$ [meV]	$\Delta E_{\text{CE}_1}$ [meV]
0	0	0	1,698
Al <sub>1</sub> Cu <sub>15</sub> -100	6,25	-18,30	-21,87
422	12,5	-12,79	-8,97
607	12,5	-39,14	-44,95
Al <sub>2</sub> Cu <sub>14</sub> -100	12,5	-23,53	-22,44
145	14,3	-52,76	-51,62
Al <sub>5</sub> Cu <sub>1</sub> -100	16,6	-58,05	-60,50
45	20	-34,74	-39,93
51	20	-77,70	-72,94
2199	20	-74,34	-74,25
995	22,2	-77,39	-82,69
10	25	-61,63	-60,39
18	25	-42,43	-43,10

ATAT/Eigene	$x_{\text{Cu}}$ [at%]	$\Delta E_{\text{ABINIT}}$ [meV]	$\Delta E_{\text{CE}_1}$ [meV]
24	25	-97,75	-94,88
27	25	-27,23	-27,81
Al <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> -100	25	-56,43	-46,57
146	28,6	-99,29	-98,43
6	33,3	-74,40	-73,13
8	33,3	-97,60	-103,15
98	33,3	-78,9	-80,04
546	37,5	-111,19	-104,19
31	40	-43,50	-50,97
42	40	-98,72	-97,18
47	40	-105,10	-101,24
53	40	-87,7	-78,16
9070	41,6	-122,48	-127,98
1040	44,4	-120,59	-125,36
11	50	-56,45	-52,07
19	50	-137,35	-138,16
25	50	-78,33	-86,73
101	50	-132,77	-134,61
1130	55,6	-158,44	-157,17
8953	58,3	-171,59	-171,66
33	60	-45,40	-50,09
389	62,5	-188,4	-188,98
770	66,7	-206,23	-197,01
1069	66,7	-197,86	-190,36
Al <sub>1</sub> Cu <sub>3</sub> -111	75	-48,68	-45,46
20	75	-193,08	-191,44
28	75	-188,05	-182,45
468	75	-191,55	-199,84
44	80	-159,24	-161,49
104	83,3	-128,52	-133,29
144	85,7	-112,87	-113,40
420	87,5	-89,20	-97,69
1	100	0	6,07

# Anhang B: Chemisches Potential und Keimbildungsbarriere

In Gleichung (157) in Kapitel 5.4 wurde folgende Relation zwischen der freien Energie von Monomeren  $F_1$  und der Differenz der chemischen Potentiale  $\Delta\mu$  der beiden Elemente A und B einer binären Legierung verwendet:

$$\Delta\mu = \mu_B - \mu_A = F_1 + k_B T \ln(c_1) . \quad (\text{B.1})$$

Beide Größen unterscheiden sich dabei wie folgt:  $F_1$  bezeichnet die freie Energie isolierter, in reiner Matrix eingebetteter Fremdatome. Sie gibt die Änderung der freien Energie eines ausschließlich aus Matrixatomen bestehenden Systems beim Austausch eines Atoms mit einem Fremdatom an. Mit der chemischen Potentialdifferenz  $\Delta\mu$  ist hingegen die Änderung der freien Energie beim Austauschen eines Matrixatoms mit einem Fremdatom in einer Legierung mit Fremdatomkonzentration  $c_1$  gemeint. In einem solchen System ändert sich dadurch die Anzahl möglicher Konfigurationen und es ergibt sich der im Vergleich mit  $F_1$  zusätzliche Entropiebeitrag in Gleichung (B.1). Diesen erhält man durch den Abgleich der Ausdrücke für die Gleichgewichtskonzentration  $n$ -atomiger Cluster aus der klassischen Keimbildungstheorie [26]

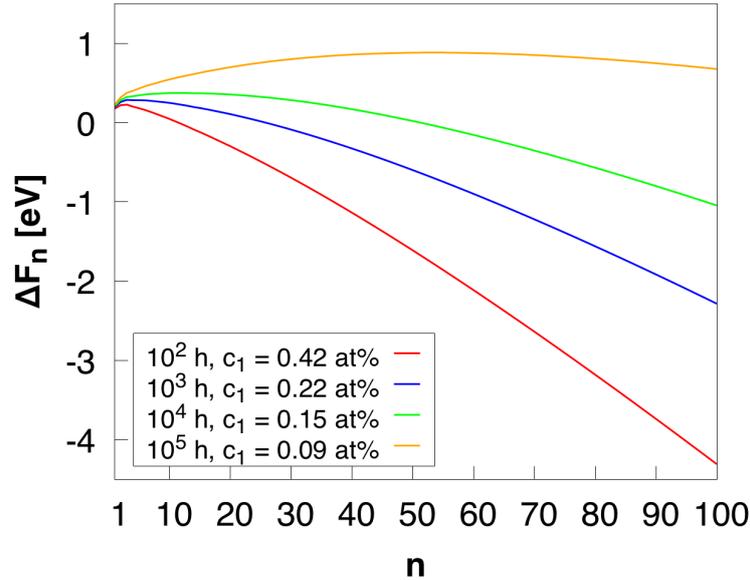
$$c_n = \exp\left(-\frac{\Delta F_n}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{F_n - n\Delta\mu}{k_B T}\right) \quad (\text{B.2})$$

und aus Frenkels Clustergasmodell [61]

$$c_n = c_1^n \exp\left(-\frac{F_n - nF_1}{k_B T}\right) . \quad (\text{B.3})$$

Die Überführung des zweiten in den ersten Ausdruck liefert:

$$\begin{aligned} c_n &= c_1^n \exp\left(-\frac{F_n - nF_1}{k_B T}\right) = \exp\left(n \ln(c_1) - \frac{F_n - nF_1}{k_B T}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{F_n - n[F_1 + k_B T \ln(c_1)]}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{F_n - n\Delta\mu}{k_B T}\right) . \end{aligned}$$



**Abb. B.1:** Entwicklung der freien Clusterbildungsenergien  $\Delta F_n$  während der CD-Simulation mit 1 at% Cu-Anteil bei 373 K aus Kapitel 5.1, zu den in Abbildung 5.1(a) und (b) dargestellten Zeitpunkten. Die  $F_n$  stammen aus Kapitel 4.1 beziehungsweise Abbildung 4.3.

Mit Gleichung (B.1) lässt sich die freie Clusterbildungsenergie

$$\Delta F_n = F_n - n[F_1 + k_B T \ln(c_1)]$$

der GPZ in Abhängigkeit von der Konzentration gelöster Cu-Atome  $c_1$  berechnen. Abbildung B.1 zeigt dies anhand der Daten aus der CD-Simulation mit 1 at% Cu-Anteil bei 373 K aus Kapitel 5.1. Da die Cu-Monomerkonzentration aufgrund der anfänglichen Übersättigung im Verlauf der Simulation abnimmt, verschiebt sich die Lage des Maximums: Die Keimbildungsbarriere  $\Delta F^*$  wie auch die kritische Keimgröße  $n^*$  nehmen zu. Grund dafür ist, dass sich durch abnehmendes  $c_1$  schlicht die Wahrscheinlichkeit verringert, durch ungerichtete Diffusion der Cu-Atome Cluster einer festgelegten Größe zu erzeugen.

Der Vergleich mit Abbildung 4.3 zeigt, dass die Positionen der Minima der Größenverteilungen  $c_n$  die kritische Keimgröße  $n^*$  nur bedingt wiedergeben.<sup>†</sup> Die Ursache liegt hier in der dynamischen Entwicklung der  $c_n$  in Verbindung mit  $n^*$ .

<sup>†</sup>Vergleiche Seite 113.

Die Keimbildungsbarriere ist zu Beginn der Simulation mit noch vergleichsweise geringem Aufwand zu überwinden, wodurch es zur Nukleation und zum anschließendem Wachstum von Clustern kommt, deren Keimbildung zu späteren Zeitpunkten nicht mehr stattfindet. Die Minima der  $c_n$  spiegeln daher nicht den zum gegebenen Zeitpunkt gültigen Wert von  $n^*$ , sondern seine gesamt durchlaufende Entwicklung wieder.

Wie in Abbildung B.1 zu sehen ist, zeigen die  $\Delta F_1$  einen positiven Offset. Grund hierfür ist die inkohärente Definition von  $F_n$  und  $\Delta\mu$  (Einbettung in reine oder in fremdatomhaltige Matrix), wodurch der Entropiebeitrag des Mischkristalls erhalten bleibt:

$$\Delta F_1 = F_1 - F_1 - k_B T \ln(c_1) = -k_B T \ln(c_1) > 0 . \quad (\text{B.4})$$

Genau genommen müsste bei der Berechnung der freien Clusterbildungsenergie anstelle der  $F_n$  die freie Energie von Clustern in der Umgebung eines Mischkristalls mit entsprechend reduzierter Monomerkonzentration verwendet werden. Diese Präzisierung wird in der vorliegenden Arbeit aber nicht benötigt.



---

# Literaturverzeichnis

- [1] Duparc, O. H.: *Alfred Wilm and the beginnings of Duralumin*. Zeitschrift für Metallkunde, 96(4):398–404, 2005.
- [2] Wassermann, G.: *Entwicklung und Ergebnisse der Forschungen über Aushärtungsvorgänge*. Archiv für das Eisenhüttenwesen, 9(5):241–245, 1935.
- [3] Merica, P. D., R. G. Waltenberg und J. R. Freeman: *Constitution and metallography of aluminum and its light alloys with copper and with magnesium*. Nummer 337. US Government Printing Office, 1919.
- [4] Merica, P. D. und R. G. Waltenberg: *Heat treatment of Duralumin*, Band 347. US Government Printing Office, 1919.
- [5] Guinier, A.: *Structure of Age-Hardened Aluminium–Copper Alloys*. Nature, 142:569–570, 1938.
- [6] Preston, G. D.: *Structure of Age-Hardened Aluminium–Copper Alloys*. Nature, 142:570, 1938.
- [7] Orowan, E.: *Zur Kristallplastizität. II. Die dynamische Auffassung der Kristallplastizität*. Zeitschrift für Physik, 89(9–10):614–633, 1934.
- [8] Polanyi, M.: *Über eine Art Gitterstörung, die einen Kristall plastisch machen könnte*. Zeitschrift für Physik, 89(9–10):660–664, 1934.
- [9] Taylor, G. I.: *The mechanism of plastic deformation of crystals. Part I. – Theoretical*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 145(855):362–387, 1934.
- [10] Orowan, E.: *Symposium on internal stresses in metals and alloys*. Institute of Metals, London, 451, 1948.

- [11] Hornbogen, E.: *Hundred years of precipitation hardening*. Journal of Light Metals, 1(2):127–132, 2001.
- [12] Zhu, L., N. Li und P. R. N. Childs: *Light-weighting in aerospace component and system design*. Propulsion and Power Research, 7(2):103–119, 2018.
- [13] Murray, J. L.: *The aluminium–copper system*. International Metals Reviews, 30(1):211–234, 1985.
- [14] Haasen, P.: *Physikalische Metallkunde*. Springer Verlag.
- [15] Shen, Z., Q. Ding, C. Liu, J. Wang, H. Tian, J. Li und Z. Zhang: *Atomic-scale mechanism of the  $\theta'' \rightarrow \theta'$  phase transformation in Al–Cu alloys*. Journal of Materials Science & Technology, 33(10):1159–1164, 2017.
- [16] Wolverton, C.: *First-principles prediction of equilibrium precipitate shapes in Al–Cu alloys*. Philosophical Magazine Letters, 79(9):683–690, 1999.
- [17] Liu, H., N. Wilson, Q. Yang und J. F. Nie: *A first-principles study of the formation of  $\theta''$  phase in Al–Cu alloys*. Philosophical Magazine Letters, 97(5):197–205, 2017.
- [18] Ostermann, F.: *Anwendungstechnologie Aluminium*. Springer Verlag.
- [19] Hu, S. Y., M. I. Baskes, M. Stan und L. Q. Chen: *Atomistic calculations of interfacial energies, nucleus shape and size of  $\theta'$  precipitates in Al–Cu alloys*. Acta Materialia, 54(18):4699–4707, 2006.
- [20] Vaithyanathan, V., C. Wolverton und L. Q. Chen: *Multiscale modeling of  $\theta'$  precipitation in Al–Cu binary alloys*. Acta Materialia, 52(10):2973–2987, 2004.
- [21] Kim, K., A. Roy, M. P. Gururajan, C. Wolverton und P. W. Voorhees: *First-principles/Phase-field modeling of  $\theta'$  precipitation in Al–Cu alloys*. Acta Materialia, 140:344–354, 2017.
- [22] Bourgeois, L., C. Dwyer, M. Weyland, J. F. Nie und B. C. Muddle: *Structure and energetics of the coherent interface between the  $\theta'$  precipitate phase and aluminium in Al–Cu*. Acta Materialia, 59(18):7043–7050, 2011.

- [23] Bourgeois, L., N. V. Medhekar, A. E. Smith, M. Weyland, J. F. Nie und C. Dwyer: *Efficient Atomic-Scale Kinetics through a Complex Heterophase Interface*. Physical Review Letters, 111(4):046102, 2013.
- [24] Kim, K., B. C. Zhou und C. Wolverton: *Interfacial stability of  $\theta'$ /Al in Al-Cu alloys*. Scripta Materialia, 159:99–103, 2019.
- [25] Peterson, N. L. und S. J. Rothman: *Impurity Diffusion in Aluminum*. Physical Review B, 1(8):3264–3273, 1970.
- [26] Clouet, E., A. Barbu, L. Laé und G. Martin: *Precipitation kinetics of  $Al_3Zr$  and  $Al_3Sc$  in aluminum alloys modeled with cluster dynamics*. Acta Materialia, 54(8):2313–2325, 2005.
- [27] Löchte, L., A. Gitt, G. Gottstein und I. Hurtado: *Simulation of the evolution of GP zones in Al-Cu alloys: an extended Cahn-Hilliard approach*. Acta Materialia, 48(11):2969–2984, 2000.
- [28] Wang, J., C. Wolverton, S. Müller, Z. K. Liu und L. Q. Chen: *First-principles growth kinetics and morphological evolution of Cu nanoscale particles in Al*. Acta Materialia, 53(9):2759–2764, 2005.
- [29] Gorbatov, O. I., Y. N. Gornostyrev und P. A. Korzhavyi: *Many-body mechanism of Guinier-Preston zones stabilization in Al-Cu alloys*. Scripta Materialia, 138:130–133, 2017.
- [30] Hohenberg, P. und W. Kohn: *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [31] Kohn, W. und L. J. Sham: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [32] Kohn, W.: *Nobel Lecture: Electronic structure of matter – wave functions and density functionals*. Reviews of Modern Physics, 71(5):1253–1266, 1999.
- [33] Müller, S., W. Wolf und R. Podloucky: *Ab-Initio Methods and Applications*. In: Pfeiler, W. (Herausgeber): *Alloy Physics*, Kapitel 11, Seiten 589–652. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [34] Capelle, K.: *A bird's-eye view of density-functional theory*. Brazilian Journal of Physics, 36(4A):1318–1343, 2006.

- [35] Arrigoni, M. und G. K. H. Madsen: *Comparing the performance of LDA and GGA functionals in predicting the lattice thermal conductivity of III-V semiconductor materials in the zincblende structure: The cases of ALAs and BAs*. Computational Materials Science, 156:354–360, 2019.
- [36] Laks, D. B., L. G. Ferreira, S. Froyen und A. Zunger: *Efficient cluster expansion for substitutional systems*. Physical Review B, 46(19):12587–12605, 1992.
- [37] Lu, Z. W., D. B. Laks, S. H. Wei und A. Zunger: *First-principles simulated-annealing study of phase transitions and short-range order in transition-metal and semiconductor alloys*. Physical Review B, 50(10):6642–6661, 1994.
- [38] Zunger, A., L. G. Wang, G. L. W. Hart und M. Sanati: *Obtaining Ising-like expansions for binary alloys from first principles*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 10(6):685–706, 2002.
- [39] Ising, E.: *Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 31(1):253–258, 1925.
- [40] Connolly, J. W. D. und A. R. Williams: *Density-functional theory applied to phase transformations in transition-metal alloys*. Physical Review B, 27(8):5169–5172, 1983.
- [41] van de Walle, A., M. D. Asta und G. Ceder: *The Alloy Theoretic Automated Toolkit: A User Guide*. Calphad, 26:539–553, 2002.
- [42] van de Walle, A. und G. Ceder: *Automating First-Principles Phase Diagram Calculations*. Journal of Phase Equilibria, 23:348–359, 2002.
- [43] Ferreira, L. G., S. H. Wei und A. Zunger: *Stability, electronic structure, and phase diagrams of novel inter-semiconductor compounds*. The International Journal of Supercomputing Applications, 5(1):34–56, 1991.
- [44] Hart, G. L. W. und R. W. Forcade: *Algorithm for generating derivative structures*. Physical Review B, 77(22):224115, 2008.
- [45] Ozoliņš, V., C. Wolverton und A. Zunger: *Cu–Au, Ag–Au, Cu–Ag, and Ni–Au intermetallics: First-principles study of temperature–composition phase diagrams and structures*. Physical Review B, 57(11):6427–6443, 1998.

- [46] Metropolis, N. und S. Ulam: *The Monte Carlo Method*. Journal of the American Statistical Association, 44(247):335–341, 1949.
- [47] Haider, F., R. Kozubski und T. A. Abinandanan: *Simulation Techniques*. In: Pfeiler, W. (Herausgeber): *Alloy Physics*, Kapitel 12, Seiten 653–706. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [48] Haider, F.: *Modelle zur Stabilität metallischer Phasen unter starker äußerer Störung*, 1994.
- [49] Clouet, E., M. Nastar und C. Sigli: *Nucleation of  $Al_3Zr$  and  $Al_3Sc$  in aluminum alloys: From kinetic Monte Carlo simulations to classical theory*. Physical Review B, 69(6):064109, 2004.
- [50] Kawasaki, K.: *Diffusion constants near the critical point for time-dependent Ising models. I*. Physical Review, 145(1):224–230, 1966.
- [51] Müller, S., L. W. Wang und A. Zunger: *First-principles kinetic theory of precipitate evolution in Al–Zn alloys*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 10(2):131–145, 2002.
- [52] Einstein, A.: *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. Annalen der Physik, 322(8):549–560, 1905.
- [53] von Smoluchowski, M.: *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen*. Annalen der Physik, 326(14):756–780, 1906.
- [54] Bennett, C. H.: *Efficient estimation of free energy differences from Monte Carlo data*. Journal of Computational Physics, 22(2):245–268, 1976.
- [55] Jacucci, G., A. Perini und G. Martin: *Monte Carlo computation of cluster free energies in the Ising model: a test for the validity of the capillarity approximation*. Journal of Physics A: Mathematical and General, 16(2):369–383, 1983.
- [56] Perini, A., G. Jacucci und G. Martin: *Cluster free energy in the simple-cubic Ising model*. Physical Review B, 29(5):2689–2697, 1984.

- [57] Perini, A., G. Jacucci und G. Martin: *Interfacial contribution to cluster free energy*. Surface Science, 144(1):53–66, 1984.
- [58] Clouet, E.: *Modeling of Nucleation Processes*. arXiv preprint arXiv:1001.4131, 2010.
- [59] Fisher, M. E.: *The theory of condensation and the critical point*. Physics Physique Fizika, 3(5):255–283, 1967.
- [60] Becker, R. und W. Döring: *Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen*. Annalen der Physik, 416(8):719–752, 1935.
- [61] Lepinoux, J.: *Contribution of matrix frustration to the free energy of cluster distributions in binary alloys*. Philosophical Magazine, 86(32):5053–5082, 2006.
- [62] Lepinoux, J.: *Modelling precipitation in binary alloys by cluster dynamics*. Acta Materialia, 57(4):1086–1094, 2009.
- [63] Lepinoux, J.: *Comparing kinetic Monte Carlo simulations with cluster dynamics: What can we learn about precipitation? Application to AlZr alloys*. Philosophical Magazine, 90(23):3261–3280, 2010.
- [64] Jourdan, T., F. Soisson, E. Clouet und A. Barbu: *Influence of cluster mobility on Cu precipitation in  $\alpha$ -Fe: A cluster dynamics modeling*. Acta Materialia, 58(9):3400–3405, 2010.
- [65] Lae, L., P. Guyot und C. Sigli: *Cluster dynamics in AlZr and AlSc alloys*. In: *Materials Forum*, Band 28, Seiten 281–286, 2004.
- [66] Waite, T. R.: *General theory of bimolecular reaction rates in solids and liquids*. The Journal of Chemical Physics, 28(1):103–106, 1958.
- [67] Frenkel, Y. I.: *Kinetic Theory of Liquids*. 1955.
- [68] Lepinoux, J. und C. Sigli: *On the effect of concentrated solid solutions on properties of clusters in a model binary alloy*. Philosophical Magazine, 96(10):955–971, 2016.

- [69] Gonze, X., F. Jollet, F. Abreu Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Applencourt, C. Audouze, J. M. Beuken, J. Bieder, A. Bokhanchuk, E. Bousquet, F. Bruneval, D. Caliste, M. Côté, F. Dahm, F. Da Pieve, M. Delaveau, M. Di Gennaro, B. Dorado, C. Espejo, G. Geneste, L. Genovese, A. Gerossier, M. Giantomassi, Y. Gillet, D. R. Hamann, L. He, G. Jomard, J. Laflamme Janssen, S. Le Roux, A. Levitt, A. Lherbier, F. Liu, I. Lukačević, A. Martin, C. Martins, M. J. T. Oliveira, S. Poncé, Y. Pouillon, T. Rangel, G. M. Rignanese, A. H. Romero, B. Rousseau, O. Rubel, A. A. Shukri, M. Stankovski, M. Torrent, M. J. Van Setten, B. Van Troeye, M. J. Verstraete, D. Waroquiers, J. Wiktor, B. Xu, A. Zhou und J.W. Zwanziger: *Recent developments in the ABINIT software package*. Computer Physics Communications, 205:106–131, 2016.
- [70] Torrent, M., F. Jollet, G. Zérah und X. Gonze: *Implementation of the projector augmented wave method in the ABINIT code: Application to the study of iron under pressure*. Computational Materials Science, 42:337–351, 2008.
- [71] Perdew, J. P., K. Burke und M. Ernzerhof: *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters, 77(18):3865–3868, 1996.
- [72] Blöchl, P. E.: *Projector augmented-wave method*. Physical Review B, 50(24):17953–17979, 1994.
- [73] Jollet, F., M. Torrent und N. Holzwarth: *Generation of Projector Augmented-Wave atomic data: A 71 element validated table in the XML format*. Computer Physics Communications, 185(4):1246–1254, 2014.
- [74] Jollet, F., M. Torrent und N. Holzwarth: *Testing of JTH2 PAW table for ABINIT*. <https://www.abinit.org/sites/default/files/PAW2/OLD-VERSIONS/JTABLE-0.2/Files/JTH-testing-0.2.pdf>, 2014.
- [75] Monkhorst, H. J. und J. D. Pack: *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 13(12):5188–5192, 1976.
- [76] Pack, J. D. und H. J. Monkhorst: *Special points for Brillouin-zone integrations- a reply*. Physical Review B, 16(4):1748–1749, 1977.
- [77] Verstraete, M. und X. Gonze: *Smearing scheme for finite-temperature electronic-structure calculations*. Physical Review B, 65(3):035111, 2001.

- [78] Woodward, C. L.: *X-ray determination of lattice parameters and thermal expansion coefficients of aluminum, silver and molybdenum at cryogenic temperatures*, 1969.
- [79] Strausmanis, M. E. und L. S. Yu: *Lattice parameters, densities, expansion coefficients and perfection of structure of Cu and of Cu-In  $\alpha$  phase*. Acta Crystallographica, 25(6):676–682, 1969.
- [80] Eberhard, B.: *Computer Simulations for Thorium doped Tungston Crystals*, 2008.
- [81] Murnaghan, F. D.: *The compressibility of media under extreme pressures*. Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America, 30(9):244–247, 1944.
- [82] Vallin, J., M. Mongy, K. Salama und O. Beckman: *Elastic Constants of Aluminum*. Journal of Applied Physics, 35(6):1825–1826, 1964.
- [83] Sutton, P. M.: *The Variation of the Elastic Constants of Crystalline Aluminum with Temperature between 63°K and 773°K*. Physical Review, 91(4):816–821, 1953.
- [84] Goens, E.: *Elastizitätskonstanten des Aluminiemeinkristalls*. Annalen der Physik, 409(3):233–242, 1933.
- [85] Chang, Y. A. und L. Himmel: *Temperature Dependence of the Elastic Constants of Cu, Ag, and Au above Room Temperature*. Journal of Applied Physics, 37(9):3567–3572, 1966.
- [86] Schmunk, R. E. und C. S. Smith: *Elastic constants of copper-nickel alloys*. Acta Metallurgica, 8(6):396–401, 1960.
- [87] Lazarus, D.: *The Variation of the Adiabatic Elastic Constants of KCl, NaCl, CuZn, Cu, and Al with Pressure to 10,000 Bars*. Physical Review, 76(4):545–553, 1949.
- [88] Stegmüller, T. und F. Haider: *Multi-scale Cluster Dynamics modelling of Guinier–Preston zone formation in binary Al–Cu alloys*. Acta Materialia, 177:240–249, 2019.

- [89] Wolverton, C., V. Ozoliņš und A. Zunger: *Short-range-order types in binary alloys: a reflection of coherent phase stability*. Journal of Physics: Condensed Matter, 12(12):2749–2768, 2000.
- [90] Li, J.: *AtomEye: an efficient atomistic configuration viewer*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 11(2):173–177, 2003.
- [91] Wolverton, C.: *First-principles theory of 250 000-atom coherent alloy microstructure*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 8(3):323–333, 2000.
- [92] Hoshen, J. und R. Kopelman: *Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm*. Physical Review B, 14(8):3438–3445, 1976.
- [93] Fanfoni, M. und M. Tomellini: *The Johnson-Mehl-Avrami-Kohnogorov model: A brief review*. Il Nuovo Cimento D, 20:1171–1182, 1998.
- [94] Weinberg, M. C., D. P. Birnie und V. A. Shneidman: *Crystallization kinetics and the JMAK equation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 219:89–99, 1997.
- [95] Wagner, C.: *Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung)*. Zeitschrift für Elektrochemie, 65:581–591, 1961.
- [96] Lifshitz, I. M. und V. V. Slyozov: *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 19(1–2):35–50, 1961.
- [97] Baldan, A.: *Review Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys Part I: Ostwald ripening theories*. Journal of Materials Science, 37:2171–2202, 2002.
- [98] Silcock, J. M.: *The effect of quenching on the formation of gp zones and  $\theta'$  in Al-Cu-alloys*. Philosophical Magazine, 4(46):1187–1194, 1959.
- [99] Sato, T. und T. Takahashi: *High resolution electron microscopy on the layered structures of GP zones in an Al-1.7at%Cu alloy*. Scripta Metallurgica, 22(7):941–946, 1988.

- [100] Klobes, B., O. Balarisi, M. Liu, T. E. M. Staab und K. Maier: *The effect of microalloying additions of Au on the natural ageing of Al-Cu*. Acta Materialia, 58(19):6379–6384, 2010.
- [101] Czechor, S., L. Löchte, G. Gottstein, P. Staron und R. Kampmann: *Growth Kinetics of Guinier-Preston-Zones in Al-4 wt% Cu Studied by Small-Angle Neutron Scattering and Transmission Electron Microscopy*. physica status solidi (a), 182(2):631–639, 2000.
- [102] Chen, Y., Z. Zhang, Z. Chen, A. Tsalanidis, M. Weyland, S. Findlay, L. J. Allen, J. Li, N. V. Medhekar und L. Bourgeois: *The enhanced theta-prime ( $\theta'$ ) precipitation in an Al-Cu alloy with trace Au additions*. Acta Materialia, 125:340–350, 2017.
- [103] Okamoto, J. und H. Kimura: *Excess vacancies and the mechanism of the slow reaction in aluminum-4 % copper alloy*. Materials Science and Engineering, 4(1):39–48, 1969.
- [104] Somoza, A., P. Petkov, K. G. Lynn und A. Dupasquier: *Stability of vacancies during solute clustering in Al-Cu-based alloys*. Physical Review B, 65:094107, 2002.
- [105] Fazeli, F., C. W. Sinclair und T. Bastow: *The role of excess vacancies on precipitation kinetics in an Al-Mg-Sc alloy*. Metallurgical and Materials Transactions A, 39(10):2297–2305, 2008.
- [106] Mantina, M., Y. Wang, R. Arroyave, L. Q. Chen, Z. K. Liu und C. Wolverton: *First-Principles Calculation of Self-Diffusion Coefficients*. Physical Review Letters, 100(21):215901, 2008.
- [107] Anders, R. und F. Haider: *Calculation of phase diagrams and simulation of segregation using Monte Carlo with lattice relaxation*. Journal of Nuclear Materials, 406(1):68–72, 2010.
- [108] Sadigh, B., P. Erhart, A. Stukowski, A. Caro, E. Martinez und L. Zepeda-Ruiz: *Scalable parallel Monte Carlo algorithm for atomistic simulations of precipitation in alloys*. Physical Review B, 85(18):184203, 2012.

- 
- [109] Müller, S., L. W. Wang, A. Zunger und C. Wolverton: *Coherent phase stability in Al-Zn and Al-Cu fcc alloys: The role of the instability of fcc Zn*. Physical Review B, 60(24):16448–16462, 1999.



# Danksagung

An dieser Stelle gilt mein Dank allen, die mich über die letzten Jahre begleitet und unterstützt haben. Die in meiner Zeit als Doktorand gewonnenen Kenntnisse und Erfahrungen, die geschlossenen Freundschaften und die Möglichkeit zur Arbeit in diesem einzigartigen Umfeld, bestimmt von großer Kollegialität und gestalterischer Freiheit, haben mich geprägt, motiviert und mein Interesse an meiner Arbeit immer weiter gesteigert. Ausdrücklich bedanke ich mich bei folgenden Personen:

**Prof. Dr. Ferdinand Haider**, meinem Doktorvater, danke ich allen voran für die Möglichkeit zur Promotion in seiner Arbeitsgruppe und die große wissenschaftliche Freiheit, die ich auf dem Weg dahin jederzeit hatte. Vielen Dank für die tolle Betreuung, den stets verfügbaren Rat und die Diskussionsbereitschaft wie auch für die Ermöglichung der vielen, über die Jahre gesammelten Forschungs- und Tagungsreisen, die mich fachlich wie persönlich weitergebracht haben.

**Prof. Dr. Liviu Chioncel** und **Prof. Dr. Jörg Neugebauer** danke ich für die freundliche Bereitschaft, die Zweit- und Drittbegutachtung dieser Arbeit zu übernehmen.

Besonderer Dank gilt meinem Kollegen **Maximilian Gnedel** für die Übersetzung essentieller Codeabschnitte von *Python* nach *C* – das hat viel Zeit gespart!

Großer Dank geht auch an meine aktuellen wie ehemaligen Mitdoktoranden der Arbeitsgruppe Metallphysik – **Judith Seibert**, **Michael Kreißle**, **Johannes Luderschmid**, **Roland Marstatt**, **Dr. Daniel Ott** und **Sebastian Pentz** – für eine Atmosphäre und ein Umfeld, welche ich immer sehr genossen habe.

Vielen Dank auch allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern sowie Studierenden des Lehrstuhls für Experimentalphysik I, die über die Jahre nicht nur die Wissenschaft, sondern auch das Leben am Lehrstuhl in vollem Gang gehalten haben.

Zuletzt geht mein herzlicher Dank an alle, die stets an den Erfolg meiner Arbeit geglaubt, mich aber auch in allerlei sonstigen Belangen motiviert und angetrieben haben, sodass nicht zuletzt auch die Dinge jenseits der Wissenschaft einen zwar nicht immer linearen, aber trotz allem wunderbaren Weg genommen haben.