

Molekulardynamiksimulation der Diffusion in dekadagonalen Quasikristallen mit optimierten Wechselwirkungspotentialen

Von der Fakultät Mathematik und Physik
der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Stephen Hocker
aus Stuttgart

Hauptberichter : Prof. Dr. Hans-Rainer Trebin
Mitberichter : Prof. Dr. Günter Wunner

Tag der mündlichen Prüfung : 08.10.2007

Institut für Theoretische und Angewandte Physik
Universität Stuttgart

2007

Inhaltsverzeichnis

Summary	5
1 Einleitung	9
2 Quasikristalle	11
2.1 Einleitung	11
2.2 Dekagonale Quasikristalle	12
2.2.1 d-AlCoCu	12
2.2.2 d-AlNiCo	13
2.3 Konstruktion quasiperiodischer Strukturen	14
2.3.1 Streifenprojektionsformalismus	14
2.3.2 Schnittprojektionsformalismus	15
2.4 Phasonen	16
2.5 Rationale Approximanten	16
2.6 Tilings	17
2.6.1 Penrose-Tiling	17
2.6.2 Hexagon-Boot-Stern-Tiling	18
3 Rechenverfahren	21
3.1 Ab-initio-Rechnungen	21
3.1.1 Born-Oppenheimer-Näherung	21
3.1.2 Dichtefunktionaltheorie	23
3.1.3 Basisfunktionen und Pseudopotentiale	24
3.2 Klassische Molekulardynamik	26
3.2.1 Algorithmen	27
3.2.2 Ensembles und Relaxationsmechanismen	28
4 Potentiale	31
4.1 Paarpotentiale	31
4.1.1 Effektive Paarpotentiale für dekagonale Quasikristalle	32
4.2 EAM-Potentiale	33
4.3 Force Matching	34

5	Strukturmodelle	37
5.1	d-AlNiCo (Ni-reich)	37
5.2	W-AlCoNi (Co-reich)	40
5.3	d-AlCoCu	40
5.4	Relaxation der Strukturmodelle mit Paarpotentialen	42
6	Grundlagen der Diffusion	45
6.1	Allgemeines	45
6.2	Diffusion in Festkörpern	46
6.2.1	Mechanismen in Kristallen	47
6.2.2	Phasoneninduzierte Diffusion in Quasikristallen	48
6.2.3	Besonderheiten der dekadonalen Strukturen	49
7	Konstruktion von EAM-Potentialen	53
7.1	Referenzkonfigurationen und Startpotential für AlCoCu	54
7.2	Ergebnisse der Potentialfits	55
7.2.1	AlCoCu	55
7.2.2	AlNiCo	57
7.3	Tests der Potentiale	58
8	Ergebnisse der Diffusionssimulation	65
8.1	Diffusionsprozesse	65
8.1.1	Diffusionsprozesse in der Ab-initio-Molekulardynamik	75
8.2	Diffusionsmechanismen	76
8.3	Energiebarrieren	78
8.4	Quantitative Auswertung der Diffusion	86
8.4.1	AlNiCo	86
8.4.2	W-AlCoNi	89
8.4.3	AlCoCu	90
8.5	Diskussion	93
9	Verbesserungen der EAM-Potentiale	95
9.1	Konstruktion von EAM-Potentialen für AlCu und AlCo	96
9.2	Paarpotentiale als Ausgangspunkt	98
10	Zusammenfassung	105
	Literaturverzeichnis	109
	Lebenslauf	115
	Danksagung	117

Summary

With the discovery of quasicrystals in 1982 [1], condensed matter physics was extended by a new kind of structure. Since then, the exploration of these ordered, but nonperiodic structures has led to significant new results. There was an increase of detailed structure models of several quasicrystals. For a long time, in numerical simulations only binary model systems were studied, but real quasicrystals are mostly ternary or even quaternary. Nowadays these structures can be explored in numerical simulations.

Molecular dynamics simulations of such realistic structures require, apart from an appropriate model of the structure, a well adjusted model of the atomic interactions. Especially for simulations at temperatures near the melting point, there is demand for realistic potentials. Since conventional potentials were usually constructed by adjustment to the ground state structure, these potentials tend to fail at high temperatures.

Simulations at high temperatures provide an important contribution to the understanding of quasicrystals. Diffusion processes are fundamental in the formation of high temperature phases and the motion of defects. In the case of aluminium the diffusion cannot be measured experimentally, due to the lack of suitable radiotracers. Therefore numerical simulation is the sole possibility to study the Al diffusion processes. Since aluminium is a basic component of many quasicrystals, the understanding of aluminum diffusion is of great importance.

The goal of this thesis is the exploration of diffusion in the decagonal AlNiCo and AlCo-Cu quasicrystals via molecular dynamics simulation. For this purpose, atomic interaction potentials for these structures are developed by adjusting them to ab initio data.

Outline

In chapter 2 the fundamentals of quasicrystals are explained. Chapter 3 contains the methods of calculation used. In the first part of this chapter, the basics of ab initio calculations are elucidated. The second part gives an overview of the classical molecular dynamics calculation methods. In chapter 4, the basics of atomic interaction potentials are described. Two types of potentials are explained in detail: pair potentials and EAM potentials. Moreover, the pair potentials used in this thesis are introduced. In the last section of this chapter, the force matching method for the construction of new potentials from ab initio data is explained. In chapter 5, the applied structure models are introduced. Chapter 6 contains the fundamentals of diffusion. Diffusion mechanisms in crystals are described and

structural particularities of quasicrystals regarding the diffusion processes are explained. In chapter 7 EAM potentials for AlCoCu are developed. A potential developed for AlNiCo is also introduced. The potentials are validated by comparison with ab initio calculations. Chapter 8 contains the results of diffusion simulations. The simulations are performed with both types of potentials, EAM and pair potentials. The fundamental diffusion processes and mechanisms are elucidated. Activation enthalpies and activation volumina are determined. Chapter 9 aims at a further improvement of the EAM potentials developed in chapter 7.

Potentials

The newly developed EAM potentials for molecular dynamics simulations at high temperatures in AlNiCo and AlCoCu quasicrystals turned out to be well adapted for modelling the basic properties of these decagonal quasicrystals. The comparison with ab initio calculations shows very good agreement in the atom density maps of both structures. Similarly some specific diffusion processes, which were found in the simulations with EAM potentials, were validated in ab initio calculations.

There is just one small deficiency in the Al dynamics with EAM potentials: The oscillation spectra contain more lower frequencies than the spectra of ab initio calculations. Aside from that, the determined melting temperatures are slightly higher than those measured in experiments. In the oscillation spectra of transition metal atoms, determined with EAM potentials, there is a significant maximum in the range of low frequencies. Higher frequencies are rare. This result could not be validated in ab initio calculations.

Furthermore, in the simulations with EAM potentials, jumps of certain transition metal atoms were observed. Since ab initio calculations yield no transition metal mobility at all, the observed jumps must be caused by the potential. It was found that the mobility of transition metals strongly depends on the pair potential part of the EAM potential. In particular, the TM-TM pair potential parts are decisive. Two properties are essential for constraining the TM mobility: There has to be a steep ascent at short distances, and pronounced oscillations must exist. However, potentials with these properties show a disadvantage: The agreement of the atom density maps is worse. The atomic spots are more strongly localized than in the results of ab initio calculation.

All potentials which were constructed in free optimization, without usage of restricted potential parts from other sources (e.g. Moriarty-Widom-pair-potential) yield pair potential parts which are not able to constrain the TM mobility. The force matching method fails for short TM-TM distances. This is caused by the fact that only realistic reference configurations are suitable for the fitting of the potentials. Since short TM-TM distances are rare in these structures, there is not enough data in this range. In decagonal quasicrystals at high temperatures these distances are rare, but they do exist. TM jumps caused by the potential cannot be eliminated. The reason is that in the potential optimization the mean square deviations of all atomic forces are minimized. This leads to the problem that large deviations for some forces, which contain a large contribution from short TM-TM

distances, become possible. Thus the force matching method tends to deliver deficient potentials if the suitable reference configurations do not contain all distances which can occur in the simulations with sufficient frequency. This is a problem which concerns especially potentials for simulations at high temperatures, because in these simulations very short distances can occur.

Diffusion

In the molecular dynamics simulation, long range Al diffusion was observed in both decagonal quasicrystal structures. Al diffusion processes, which were validated by ab initio calculations, were studied in detail. It was found that the diffusion in the decagonal plane proceeds via mechanisms which are specific to quasicrystals. Of great importance are sites which tend to emit atoms, whereas other sites can absorb atoms. Chain processes occur, where the initial and the final positions are at these sites. The important characteristic of these sites is that the Al positions are not localized, but there is a continuous Al density in these regions. In the periodic direction, channels of continuous Al density extend through the structure. The diffusion in this direction runs via such channels. The diffusion mechanism is a synchronous motion of atoms within a column. In each layer there are three atoms which are part of this column. With more than three layers there is usually a coupling with a jump process in the decagonal plane. An atom of the decagonal plane jumps into the diffusion channel, whereas another atom leaves the channel. In this case, only the atoms in-between diffuse along the channel.

There are clearly more Al atoms which contribute to the diffusion in the decagonal plane than in the periodic direction, in which the diffusion is limited to the channels. However, since the mobility of Al atoms in the diffusion channels is significantly higher, the diffusion coefficients in the periodic direction are larger than those in the decagonal plane. The small energy barriers in the diffusion channels were validated in ab initio calculations. The energy barriers determined are about 0.3 eV per 8\AA -period. For chain processes involving 3 atoms, in the decagonal plane, an energy barrier of 0.5-2.5 eV was determined.

Kapitel 1

Einleitung

Die etwa 25 Jahre zurückliegende Entdeckung der Quasikristalle erweiterte das Gebiet der Festkörperphysik um einen neuen Strukturtyp. In der Erforschung dieser geordneten, jedoch nicht periodischen Strukturen wurden seither bedeutende Erfolge erzielt. Von verschiedenen Quasikristalltypen konnten zunehmend detaillierte Strukturmodelle erstellt werden. Zunächst wurden in der numerischen Simulation einfache binäre Modellsysteme untersucht, inzwischen sind realistische ternäre Strukturen Gegenstand der numerischen Forschung.

Für die Molekulardynamiksimulation solcher Strukturen ist, neben einem geeigneten Strukturmodell, eine gute Modellierung der atomaren Wechselwirkungen erforderlich. Besonders für Simulationen nahe der Schmelztemperatur besteht Bedarf nach einem realistischen Wechselwirkungspotential. Da herkömmliche Potentiale üblicherweise an Parameter der Grundzustandsstruktur angepasst wurden, tendieren diese dazu, bei hohen Temperaturen zu versagen.

Die numerische Exploration in diesem Temperaturbereich kann einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Quasikristalle liefern. Diffusionsprozesse, die bedeutend für die Entstehung von quasikristallinen Hochtemperaturphasen sind, können im Fall von Aluminium nur in der Simulation erforscht werden, weil für das übliche Messverfahren kein geeignetes Radioisotop existiert. Da Aluminium ein wesentlicher Bestandteil vieler Quasikristalle ist, ist das Verständnis der Aluminiumdiffusion von großer Bedeutung.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Aluminiumdiffusion in den dekalagonalen Quasikristallen AlNiCo und AlCoCu mittels Molekulardynamiksimulation. Dazu werden zunächst, durch Anpassung an Ab-initio-Daten, Wechselwirkungspotentiale für die Strukturen entwickelt. Mit diesen Potentialen werden Simulationen bei hohen Temperaturen durchgeführt. Die dabei auftretende Diffusion wird ausgewertet und mit Daten aus Ab-initio-Rechnungen verglichen.

Im einzelnen ist die Arbeit folgendermaßen aufgebaut: In Kapitel 2 werden die Grundlagen zu Quasikristallen dargestellt. Das Kapitel 3 beinhaltet die verwendeten Rechenverfahren. Im ersten Teil des Kapitels werden die Grundlagen der Ab-initio-Rechnungen erläutert, der zweite Teil widmet sich den Methoden der klassischen Molekulardynamik. Das Kapi-

tel 4 enthält die Grundlagen zur Thematik der Wechselwirkungspotentiale. Es werden zwei Typen erläutert, die Paarpotentiale und die EAM-Potentiale, wobei im Fall der Paarpotentiale das in dieser Arbeit verwendete Potential vorgestellt wird. Im letzten Abschnitt des Kapitels wird erklärt, wie aus Ab-initio-Daten neue Potentiale konstruiert werden können. In Kapitel 5 werden die verwendeten Strukturmodelle eingeführt. Das Kapitel 6 widmet sich den Grundlagen der Diffusion. Es werden die Mechanismen in Kristallen erläutert und strukturelle Besonderheiten der Quasikristalle im Hinblick auf Diffusionsmechanismen beschrieben. In Kapitel 7 werden EAM-Potentiale für AlCoCu entwickelt und getestet, sowie ein für AlNiCo entwickeltes EAM-Potential vorgestellt. Das Kapitel 8 enthält die Ergebnisse der Diffusionssimulationen, die sowohl mit den neuen EAM-Potentialen, als auch mit Paarpotentialen, durchgeführt wurden. Es werden die wesentlichen Diffusionsprozesse und Diffusionsmechanismen dargestellt. In der quantitativen Auswertung werden Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsvolumina bestimmt. Das Kapitel 9 widmet sich der weiteren Verbesserung der in Kapitel 7 konstruierten EAM-Potentiale.

Kapitel 2

Quasikristalle

2.1 Einleitung

Im Jahre 1982, als Shechtman et al. eine aus der Schmelze gewonnene schnell abgeschreckte AlMn-Legierung mit Elektronenbeugung untersuchten [1], ergab sich ein Beugungsbild einer fünfzähligen Symmetrieachse mit scharfen, dichtliegenden Maxima. Dies stand im Widerspruch zu den bisher bekannten Klassen von Festkörpern, den Kristallen und den amorphen Festkörpern.

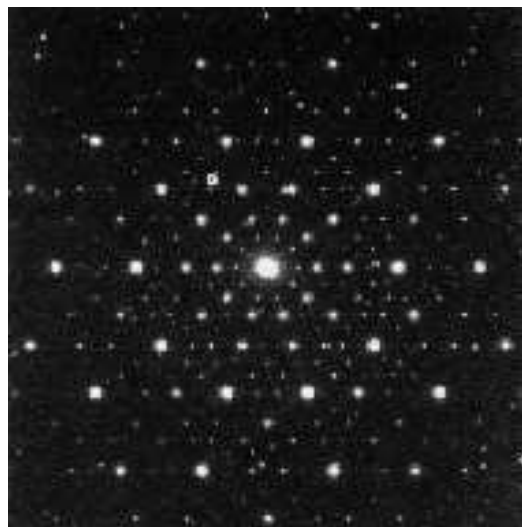


Abbildung 2.1: Elektronenbeugungsbild eines AlMn-Quasikristalls mit kristallographisch verbotener Symmetrie.

Kristalle zeichnen sich durch Translationssymmetrie aus, das bedeutet, dass sie allein durch periodisches Aneinandersetzen von Elementarzellen konstruiert werden können. Daraus folgt eine Einschränkung bezüglich der Zähligkeit möglicher Symmetrieachsen: Es können nur 1-, 2-, 3-, 4- oder 6-zählige Symmetrieachsen auftreten. Ein amorpher

Festkörper besitzt im Gegensatz zum Kristall keine Fernordnung, innerhalb weniger Atomabstände existiert jedoch eine Nahordnung. Das bedeutet, dass im Gegensatz zu größeren Radien in diesem Bereich nicht jeder Atomabstand auftritt. Im Beugungsbild zeigt sich die Fernordnung von Kristallen durch diskrete Peaks. Bei amorphen Festkörpern hingegen erhält man diffuse Beugungsbilder mit durch die Nahordnung verursachten konzentrischen Kreisen.

Dem von Shechtman aufgenommenen Beugungsbild mit scharfen Maxima muss somit eine geordnete Struktur zugrundeliegen. Aufgrund der für Kristalle verbotenen fünfzähligen Symmetrie sind jedoch translationssymmetrische Strukturen ausgeschlossen. Der erste Quasikristall war entdeckt.

Definiert ist dieser Begriff nach Steinhardt und Ostlund [2] wie folgt: Eine Struktur, deren Streuamplitude als diskrete Summe von Bragg-Reflexen darstellbar ist, heißt translationsgeordnet. Eine quasiperiodische Struktur ist eine translationsgeordnete d -dimensionale Struktur, deren reziprokes Gitter durch eine minimale Basis vom Rang $n > d$ aufgespannt wird. Ein Quasikristall ist eine quasiperiodische Struktur mit nichtkristallographischer Symmetrie.

Heute sind zahlreiche Quasikristalle bekannt, die meisten davon gehören einer der folgenden Kategorien an:

- **Ikosaedrische Quasikristalle:** Quasikristalle mit ikosaedrischer Symmetrie weisen in allen drei Raumrichtungen Quasiperiodizität auf. Der zuerst entdeckte AlMn-Quasikristall ist von diesem Typ. Ternäre Beispiele sind AlCuFe [3] und AlPdMn [4].
- **Dekagonale Quasikristalle:** Zu diesem Typ zählen die in dieser Arbeit untersuchten dekagonalen AlNiCo- und AlCoCu-Quasikristalle. Sie weisen in zwei Raumdimensionen Quasiperiodizität mit dekagonaler Symmetrie auf, in der dritten bestehen sie aus periodisch gestapelten Schichten. Die meisten Quasikristalle mit zweidimensionaler Quasiperiodizität sind dekagonale Phasen aus dem AlNiCo oder AlCoCu-System. Es existieren jedoch auch oktagonale und dodekagonale Phasen (z.B. VN₂Si, CrNiSi [5], NiCr [6]).

2.2 Dekagonale Quasikristalle

2.2.1 d-AlCoCu

Der erste dekagonale ternäre Quasikristall wurde im Jahre 1988 im AlCoCu-System entdeckt. [7]. Die stabile dekagonale Phase hat die Zusammensetzung Al₆₅Co₁₅Cu₂₀. Weitere Untersuchungen von AlCoCu ergaben, dass stabile Phasen im Bereich zwischen Al₆₉Co₂₁Cu₁₀ und Al₆₂Co₁₄Cu₂₄ existieren [8]. Bereits wenige Jahre nach der Entdeckung war es möglich, AlCoCu-Einkristalle von der Größe einiger Millimeter herzustellen.

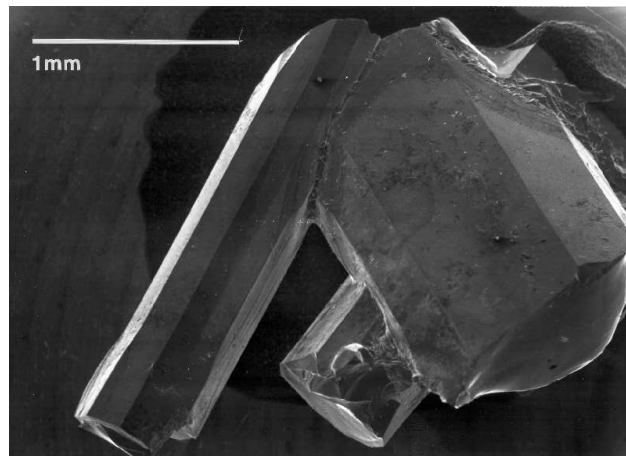


Abbildung 2.2: Dekagonales AlCoCu [9]

2.2.2 d-AlNiCo

Mit der Entdeckung von dekagonalem AlNiCo im Jahre 1989 wurden die dekagonalen Quasikristalle um ein System mit zahlreichen Phasen bereichert [10, 11, 12]. Da die Herstellung von Einkristallen im Größenbereich von einem Zentimeter möglich ist, eignet sich das System hervorragend zur experimentellen Strukturuntersuchung.

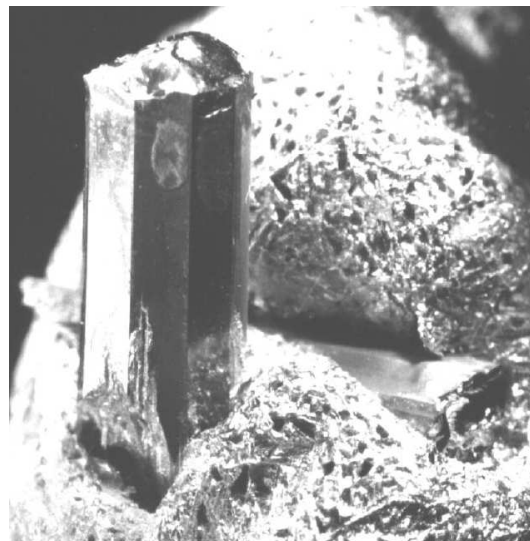


Abbildung 2.3: Dekagonales AlNiCo [13]

Die in dieser Arbeit verwendeten Strukturen sind Modelle der **Basic-Ni-rich-Phase** [14]. Diese bei Temperaturen im Bereich von 1120-1320 K stabile Phase enthält 16 bis

22% Nickel und etwa 71% Aluminium. In Beugungsexperimenten wurden scharfe Reflexe gefunden und kaum diffuse Streuung beobachtet. Somit handelt es sich hierbei um einen geordneten Quasikristall ohne strukturierte Unordnung. In der dekadonalen Ebene wurde eine charakteristische Länge von 2.45 \AA , senkrecht dazu eine Periode von 4 \AA ermittelt.

2.3 Konstruktion quasiperiodischer Strukturen

Eine quasiperiodische Struktur der Dimension d kann durch geeignete Projektion aus einem translationsperiodischen Hypergitter der Dimension $n > d$ konstruiert werden. Im Folgenden werden zwei Methoden hierzu vorgestellt.

2.3.1 Streifenprojektionsformalismus

Ausgangspunkt ist ein n -dimensionales periodisches Hypergitter. Ein d -dimensionaler Unterraum, der sogenannte Parallel- oder Tilingraum, wird darin als Schnitt mit irrationaler Steigung definiert. Das $(n-d)$ -dimensionale orthogonale Komplement des Parallelraums wird als Orthogonalraum bezeichnet. Projiziert man alle Punkte des Hypergitters auf den Parallelraum, so liegen diese Punkte aufgrund der irrationalen Steigung dicht. Projiziert man hingegen nur Punkte innerhalb eines Streifens, dessen Kanten parallel zum Parallelraum verlaufen, erhält man eine quasiperiodische Struktur. Die Projektion dieses Streifens in den Orthogonalraum heißt Akzeptanzbereich.

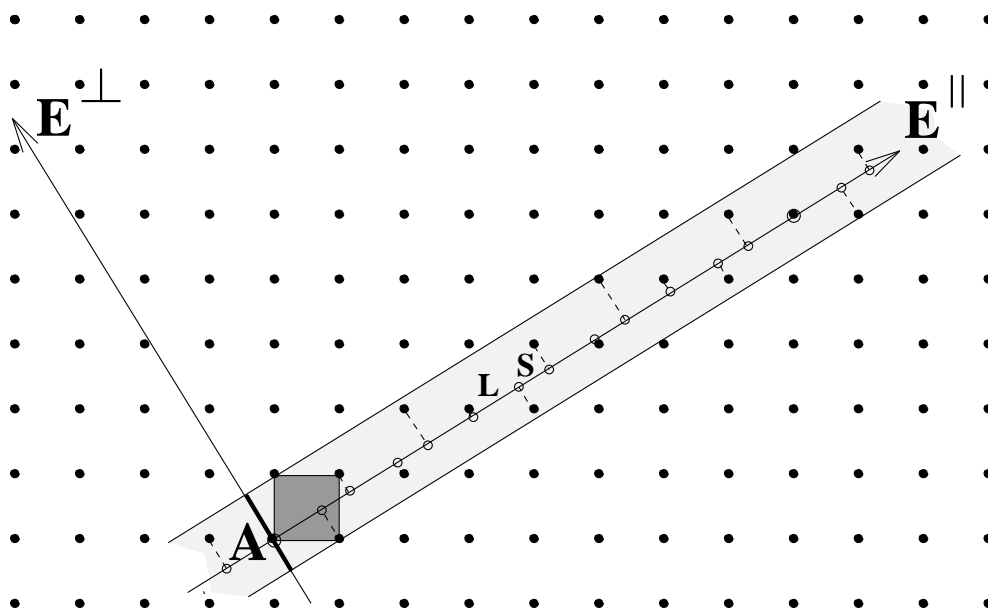


Abbildung 2.4: Streifenprojektionsformalismus mit 2-dimensionalem Hypergitter

Im Fall eines zweidimensionalen Hypergitters (Abb. 2.4) sind Parallel- und Orthogonalraum zueinander orthogonale Geraden. Die Projektion der Punkte innerhalb des Auswahlstreifens ergibt im Parallelraum eine nichtperiodische Abfolge von kurzen (S) und langen (L) Strecken. Beträgt die Steigung $\frac{1+\sqrt{5}}{2} = \tau$, so heißt diese Fibonacci-Folge. Hierbei entspricht das Verhältnis der Abstände dem Goldenen Schnitt.

Bei rationaler Steigung liefert die analoge Projektion eine periodische Struktur.

2.3.2 Schnittprojektionsformalismus

Auch hierbei ist der Ausgangspunkt ein n -dimensionales periodisches Hypergitter. An jeden Punkt dieses Hypergitters wird ein zum Parallelraum orthogonales $(d-n)$ -dimensionales Polytop angeheftet. Die quasiperiodische Struktur wird durch den Schnitt der Polytope mit dem Parallelraum erzeugt. Dieser Formalismus bietet den Vorteil, dass durch Verwendung atomsortenabhängiger Polytope eine quasiperiodische Struktur konstruiert werden kann, bei der die Dekoration mit verschiedenen Atomen bereits enthalten ist.

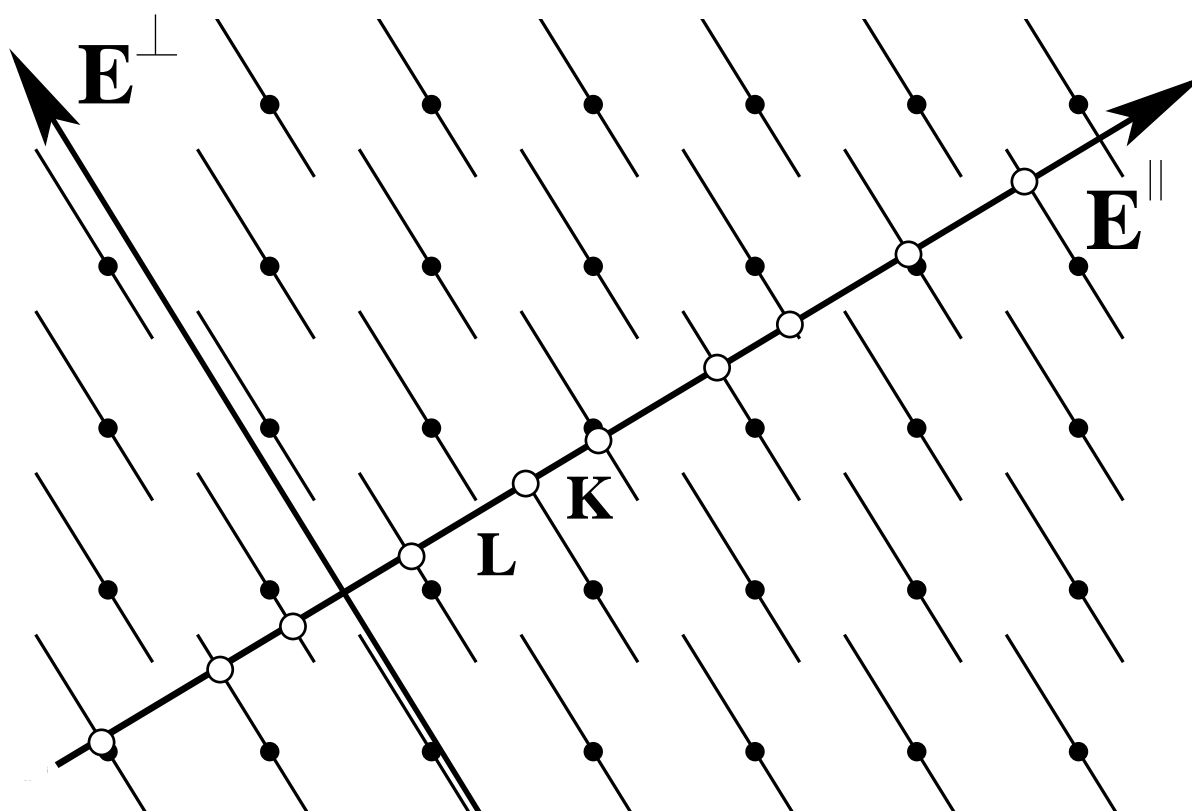


Abbildung 2.5: Schnittprojektionsformalismus mit 2-dimensionalem Hypergitter

2.4 Phasonen

Verzerrt man die quasiperiodische Struktur längs des Parallelraums, so entspricht das den aus Kristallen bekannten Phononen, bei denen sich zwar die Größe der Elementarzelle oder der Tiles lokal ändert, die räumliche Abfolge jedoch erhalten bleibt. Verzerrungen längs des Orthogonalraums führen auf zusätzliche Freiheitsgrade. Zur Veranschaulichung dieser Tatsache wird Abb. 2.5 betrachtet. Eine lokale Verzerrung in Richtung E^\perp bewirkt, dass einige Geradensegmente in Umgebung der Verzerrung den Parallelraum nicht mehr schneiden. Stattdessen erhält man Schnitte anderer Geradensegmente. Daraus resultieren Veränderungen in der Abfolge der Segmente L und K. Diese sprunghaften Änderungen der Anordnung von Tiles werden phasonische Flips genannt.

2.5 Rationale Approximanten

In der Simulation von Systemen endlicher Atomzahl werden üblicherweise rationale Approximanten verwendet. Hierbei wird der Quasikristall durch die periodische Anordnung einer großen Einheitszelle von quasikristalliner Struktur angenähert. Für die Simulation besteht damit der Vorteil, dass Ränder vermieden werden können.

Im Streifenprojektionsformalismus lassen sich rationale Approximanten konstruieren, indem der Auswahlstreifen gegenüber dem Parallelraum verkippt wird, so dass die Steigung des Auswahlstreifens rational ist. Damit liefert die Projektion eine periodische Abfolge der Segmente L und K.

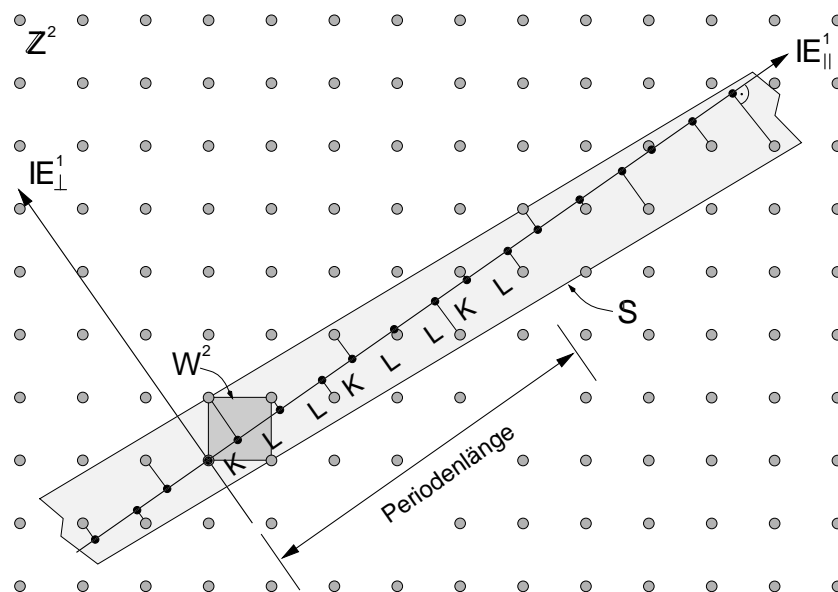


Abbildung 2.6: Erzeugung eines rationalen Approximanten durch Verkippen des Auswahlstreifens

2.6 Tilings

Bereits Kepler beschäftigte sich mit der Fragestellung, mit welchen Polytopen sich der Raum lückenlos und überlappungsfrei ausfüllen lässt. In seinem Werk *Harmonices Mundi Libri V* (Fünf Bücher über die Weltharmonik) werden periodische Ausfüllungen des zwei- und dreidimensionalen Raumes betrachtet, aus denen die Einschränkungen für die möglichen Symmetrien in Kristallen folgen. Aperiodische Parkettierungen wurden ab dem Ende des 19. Jahrhunderts genauer untersucht. Bei der Fragestellung, wieviele Tiles mindestens benötigt werden, um den euklidischen Raum in aperiodischer Anordnung lückenlos und überlappungsfrei auszufüllen, wurde für zwei Dimensionen von Penrose gezeigt, dass zwei Tiles genügen [15, 16].

2.6.1 Penrose-Tiling

Das Penrose-Rhomben-Tiling ist eine aperiodische Parkettierung der Ebene mit fünfzähliger Symmetrie.

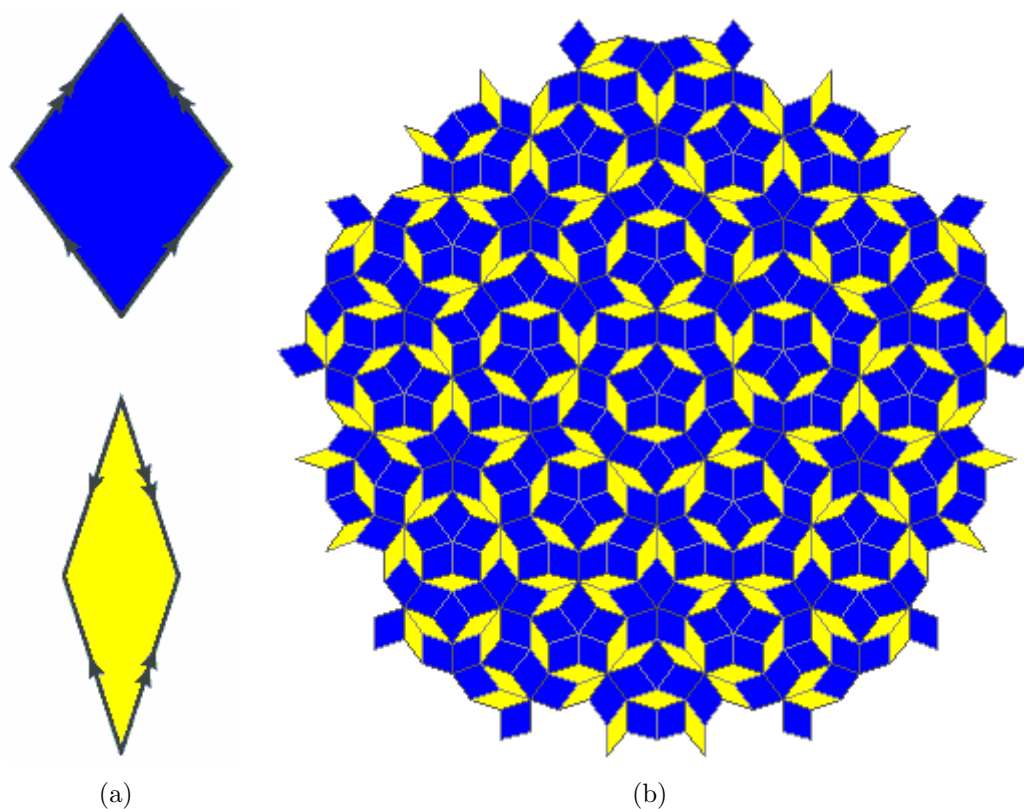


Abbildung 2.7: Penrose-Rhomben-Tiling

Es besteht aus zwei Sorten von Rhomben, einem mit einem spitzen Winkel von 36° und einem mit einem spitzen Winkel von 72° , die gemäß den Anpassregeln angeordnet sind.

Die in Figur 2.7(a) dargestellten Rhomben sind an den Kanten mit Pfeilen versehen. Die Anpassregeln fordern, dass alle Pfeile aneinander anliegender Tiles in Anzahl und Richtung übereinstimmen.

Wie aus Abbildung 2.7(b) hervorgeht, sind mindestens vier Vektoren notwendig, um alle Vertices des Tilings als ganzzahlige Linearkombination darstellen zu können. Daher benötigt man zur Erzeugung des Penrose-Tilings durch einen der zuvor erläuterten Projektionsformalismen ein mindestens vierdimensionales Hypergitter. Üblicherweise verwendet man das fünfdimensionale hyperkubische Gitter \mathbb{Z}^5 . Damit ergibt sich ein dreidimensionaler Orthogonalraum mit einem Akzeptanzbereich in der Form eines rhombischen Ikosaeders [17, 18, 19, 20].

2.6.2 Hexagon-Boot-Stern-Tiling

Das Hexagon-Boot-Stern-Tiling ist dem Penrose-Rhomben-Tiling äquivalent. Es geht daraus hervor, indem mit den in Abbildung 2.8(a) dargestellten Rhombenanordnungen die drei Tiles Hexagon, Boot und Stern gebildet werden.

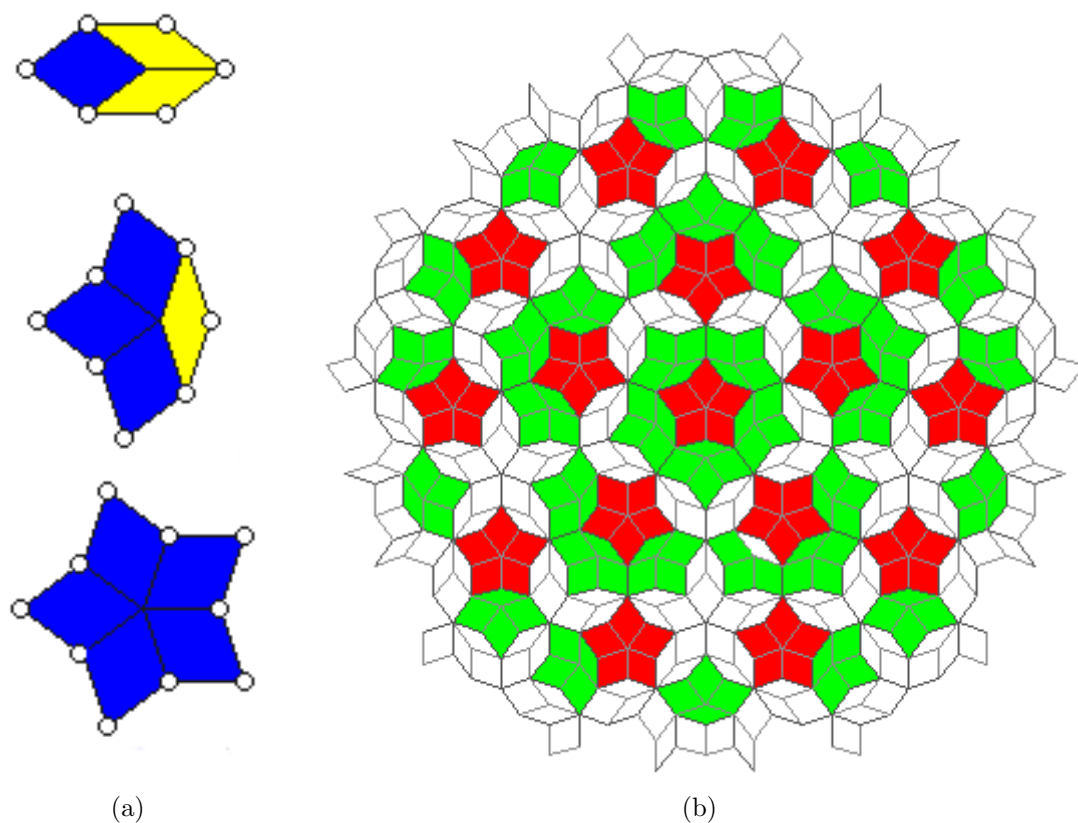


Abbildung 2.8: Hexagon-Boot-Stern-Tiling

Das Hexagon-Boot-Stern-Tiling ist die Grundlage der in dieser Arbeit verwendeten Strukturmodelle. Die durchgeführten Rechnungen mit diesen Strukturen basieren auf die im folgenden Kapitel erläuterten Rechenverfahren.

Kapitel 3

Rechenverfahren

Untersucht man Vielteilchensysteme, so besteht grundsätzlich das Problem, dass die relevanten physikalischen Gleichungen im allgemeinen nicht analytisch lösbar sind. Nur mit geeigneten Näherungen oder Simulationsverfahren gelingt es, Informationen über das Verhalten der Systeme zu gewinnen. Die Hauptschwierigkeit besteht in der Modellierung der Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Die genaueste Möglichkeit der Beschreibung, nämlich quantenmechanische Rechnung, führt zu Vielteilchenproblemen, die mit Ab-initio-Methoden behandelt werden können. Diese ermöglichen Rechnungen in Systemen von bis zu einigen hundert Atomen und Zeiträumen im Picosekundenbereich. Für kleine quasikristalline Approximanten lassen sich damit die Energie des Systems sowie die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Atomen in bestimmten lokalen Umgebungen berechnen. Genügend große Approximanten, in denen alle im Quasikristall existierenden lokalen Umgebungen auftreten, können mit Ab-initio-Methoden nicht behandelt werden, insbesondere nicht bei Untersuchung von Diffusion, bei der lange Zeiträume von Interesse sind. Hierfür wird daher klassische Molekulardynamik mit geeigneten Wechselwirkungspotentialen verwendet.

3.1 Ab-initio-Rechnungen

Das quantenmechanische Vielteilchenproblem wird beschrieben durch die Schrödingergleichung des gekoppelten Systems aus N Kernen und n Elektronen:

$$[T_N + T_e + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R})]\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Die Wellenfunktion ist hierin eine Funktion der Orts- und Spinkoordinaten aller Kerne und Elektronen.

3.1.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Eine nützliche Näherung, die dazu führt, dass Kern- und Elektronenanteil getrennt betrachtet werden können, ist die Born-Oppenheimer-Näherung. In dieser wird verwendet, dass die Kerne durch ihre deutlich größere Masse sehr viel träger sind als die Elektronen. Somit

werden die Elektronen durch die wirkenden Coulombkräfte erheblich stärker beschleunigt. In der adiabatischen Näherung wird daher davon ausgegangen, dass sich die Elektronen instantan an die Bewegung der Kerne anpassen und sich in ihrem Grundzustand befinden. Für die Wellenfunktion wird ein Produktansatz gewählt:

$$\Psi_{\text{gesamt}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R}) \quad (3.2)$$

Damit erhält man durch Anwendung des Hamiltonoperators zwei getrennte Bewegungsgleichungen für das elektronische System und das Kernsystem:

$$[T_e + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R})]\Psi_0 = \epsilon_0(\mathbf{R})\Psi_0 \quad (3.3)$$

$$[T_N + V_{NN}(\mathbf{R}) + \epsilon(\mathbf{R})]\Psi_N = E_N\Psi_N \quad (3.4)$$

Darin hängen die elektronischen Eigenwerte parametrisch von den Kernpositionen ab. Die Kern-Schrödingergleichung beschreibt die Kerne in einem durch die Kern-Kern-Wechselwirkung und der elektronischen Gesamtenergie gegebenen Potential. In einer weiteren Näherung werden nun die Quanteneffekte in der Bewegung der Kerne vernachlässigt. Die Kernschrödingergleichung wird somit ersetzt durch die klassischen Newtonschen Bewegungsgleichungen:

$$\frac{\partial \mathbf{P}_N(t)}{\partial t} = -\nabla_N E_0(\mathbf{R}) \quad (3.5)$$

$$\text{mit } E_0(\mathbf{R}) = \epsilon_0(\mathbf{R}) + V_{NN}(\mathbf{R}) \quad (3.6)$$

Die Kraft auf die Kerne $-\nabla_N E_0(\mathbf{R})$ enthält neben dem Term aus der Kern-Kern-Wechselwirkung den Gradienten der Energie des elektronischen Systems:

$$\nabla_N \epsilon_0(\mathbf{R}) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_N} \int \Psi_0^* H_e(\mathbf{R}) \Psi_0 dV \quad (3.7)$$

$$= \int \Psi_0^* \frac{\partial H_e(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_N} \Psi_0 dV + \int \frac{\partial \Psi_0^*}{\partial \mathbf{R}_N} H_e(\mathbf{R}) \Psi_0 dV + \int \Psi_0^* H_e(\mathbf{R}) \frac{\partial \Psi_0}{\partial \mathbf{R}_N} dV \quad (3.8)$$

Der Hamiltonoperator ist ein selbstadjungierter Operator, es gilt:

$$\int \Psi_0^* H_e(\mathbf{R}) \frac{\partial \Psi_0}{\partial \mathbf{R}_N} dV = \int \frac{\partial \Psi_0^*}{\partial \mathbf{R}_N} H_e(\mathbf{R}) \Psi_0 dV \quad (3.9)$$

$$H_e(\mathbf{R})\Psi_0 = \epsilon_0(\mathbf{R})\Psi_0 \quad \text{und} \quad H_e(\mathbf{R})\Psi_0^* = \epsilon_0(\mathbf{R})\Psi_0^* \quad (3.10)$$

Damit lässt sich 3.8 schreiben als:

$$\nabla_N \epsilon_0(\mathbf{R}) = \int \Psi_0^* \frac{\partial H_e(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_N} \Psi_0 dV + \epsilon_0(\mathbf{R}) \int \frac{\partial \Psi_0^*}{\partial \mathbf{R}_N} \Psi_0 dV + \epsilon_0(\mathbf{R}) \int \frac{\partial \Psi_0}{\partial \mathbf{R}_N} \Psi_0^* dV \quad (3.11)$$

$$= \int \Psi_0^* \frac{\partial H_e(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_N} \Psi_0 dV + \epsilon_0(\mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_N} \int \Psi_0^* \Psi_0 dV \quad (3.12)$$

$$= \int \Psi_0^* \frac{\partial H_e(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_N} \Psi_0 dV \quad (3.13)$$

Somit sind die Kräfte auf die Kerne durch den Erwartungswert des Gradienten des elektronischen Grundzustands-Hamiltonian bestimmt. Diese Aussage ist als Hellmann-Feynman-Theorem [21] bekannt.

3.1.2 Dichtefunktionaltheorie

Zur Behandlung des elektronischen Vielteilchenproblems ist die Dichtefunktionaltheorie ein vielversprechender Ansatz. Sie basiert auf dem Hohenberg-Kohn Theorem [22]. Dieses besagt, dass die Grundzustandsenergie eines Systems von N_e Elektronen ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ ist. Bei gegebenem externen Potential $V(\mathbf{r})$ gibt es für den Grundzustand des Systems nur eine Elektronendichteverteilung $n(\mathbf{r})$ zu bestimmen. Damit vereinfacht sich das Problem erheblich, denn statt der N_e Ortskoordinaten des Vielelektronensystems hat man mit der Elektronendichte eine Variable, die von nur einer Ortskoordinate abhängt und dennoch die vollständige Information über das System enthält. Mit dem Hohenberg-Kohn-Theorem lässt sich das Energiefunktional eines Systems schreiben als:

$$E[n] = T[N] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r \quad (3.14)$$

Darin bezeichnet E_H die von der Coulombabstoßung der Elektronen verursachte Hartree-Energie, E_{xc} eine sich durch quantenmechanische Austausch- und Korrelationseffekte ergebende Energie. Das Austausch-Korrelations-Funktional ist ebenso wie das Funktional der kinetischen Energie unbekannt; es muss durch geeignete Näherungen bestimmt werden. Im Rahmen des Kohn-Sham-Formalismus [23] kann das Funktional der kinetischen Energie berechnet werden. Der Ansatz für den Kohn-Sham-Formalismus besteht in der Einführung von nicht miteinander wechselwirkenden Einelektronen-Wellenfunktionen Φ_i , mit denen für die Elektronendichte gilt:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.15)$$

Für das Funktional der kinetischen Energie gilt damit:

$$T[N] = \int_{i=1}^{N_e} \Phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \Phi_i(\mathbf{r}) d^3r \quad (3.16)$$

Damit erhält man die Kohn-Sham-Gleichungen:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.17)$$

Das effektive Potential V_{eff} enthält das externe Potential $V(\mathbf{r})$, den Hartree-Term der elektrostatischen Wechselwirkung und das Austausch-Korrelations-Potential $V_{xc}(\mathbf{r})$.

$$V_{eff} = V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (3.18)$$

Da im effektiven Potential der Kohn-Sham-Gleichungen die Elektronendichte enthalten ist, die von den Lösungen der Gleichungen abhängt, müssen die Lösungen selbstkonsistent bestimmt werden. Es werden Wellenfunktionen $\Phi_i(\mathbf{r})$ angesetzt, mit denen das effektive Potential berechnet und die Gleichungen gelöst werden. Die Lösungen werden wiederum zur Bestimmung eines neuen effektiven Potentials verwendet, bis sich eine stabile Lösung ergibt.

Das Problem des Vielelektronensystems wurde im Kohn-Sham-Formalismus auf das im allgemeinen unbekannte Austausch-Korrelationspotential verlagert. Um mit dem Formalismus Berechnungen durchführen zu können, muss für dieses eine geeignete Näherung gefunden werden. In der lokalen Dichte-Näherung (LDA) [23] wird vernachlässigt, dass der Austausch-Korrelationsterm von der Elektronendichte an allen Orten abhängt, es wird nur die Abhängigkeit von der Elektronendichte am Ort \mathbf{r} betrachtet. Für ein homogenes Elektronengas lässt sich die Austausch-Korrelationsenergie exakt berechnen. Dies wird in der LDA für $V_{xc}(\mathbf{r})$ verwendet, indem zunächst $n(\mathbf{r})$ bestimmt wird und dann mit dem Austausch-Korrelationspotential eines homogenen Elektronengases gleicher Dichte gerechnet wird. Eine erweiterte Näherungsmethode für das Austausch-Korrelationspotential ist die Gradienten-Näherung [24]. In diese fließt neben der Abhängigkeit von der lokalen Elektronendichte auch die Abhängigkeit des Dichtegradienten $\nabla n(\mathbf{r})$ ein.

3.1.3 Basisfunktionen und Pseudopotentiale

Der Rechenaufwand für die Bestimmung von selbstkonsistenten Lösungen der Kohn-Sham-Gleichungen lässt sich durch geeignete Wahl der Basis sowie der Verwendung von Pseudopotentialen deutlich senken. Für periodische Festkörper gilt nach dem Blochtheorem, dass jede Wellenfunktion als Produkt einer Oszillation und einer gitterperiodischen Funktion darstellbar ist:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_i(\mathbf{r}) \quad (3.19)$$

Der gitterperiodische Anteil $u_i(\mathbf{r})$ kann hierbei in einer Basis ebener Wellen, deren Wellenvektoren reziproke Gittervektoren \mathbf{G} sind, entwickelt werden:

$$u_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (3.20)$$

Für die somit als Summe ebener Wellen darstellbare elektronischen Wellenfunktionen ergibt sich:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (3.21)$$

An jedem \mathbf{k} -Punkt muss eine endliche Anzahl von Wellenfunktionen berechnet werden. Da man davon ausgehen kann, dass sich die Eigenwerte an im \mathbf{k} -Raum nahe beieinanderliegenden Punkten kaum unterscheiden, nähert man die Wellenfunktionen für Bereiche des \mathbf{k} -Raums durch die eines einzelnen \mathbf{k} -Punkts. Wichtig ist hierbei die Bestimmung repräsentativer \mathbf{k} -Punkte. Ein beliebtes Verfahren ist jenes von Monkhorst und Pack [25], das für viele Systeme eine geringe, aber für die \mathbf{k} -Konvergenz genügende, Anzahl von \mathbf{k} -Punkten

liefert. Zur Entwicklung der Wellenfunktionen an den k-Punkten benutzt man in der Praxis eine beschränkte Basis. Nur Wellenvektoren bis zu einer genügend hohen Abschneideenergie werden verwendet. Die Höhe der Abschneideenergie ist dabei vom System abhängig und ohne weitere Approximationen meist zu groß für Ab-initio-Rechnungen in angemessener Rechenzeit. Sie lässt sich deutlich verringern, indem man durch die frozen-core-Näherung motivierte Pseudopotentiale benutzt.

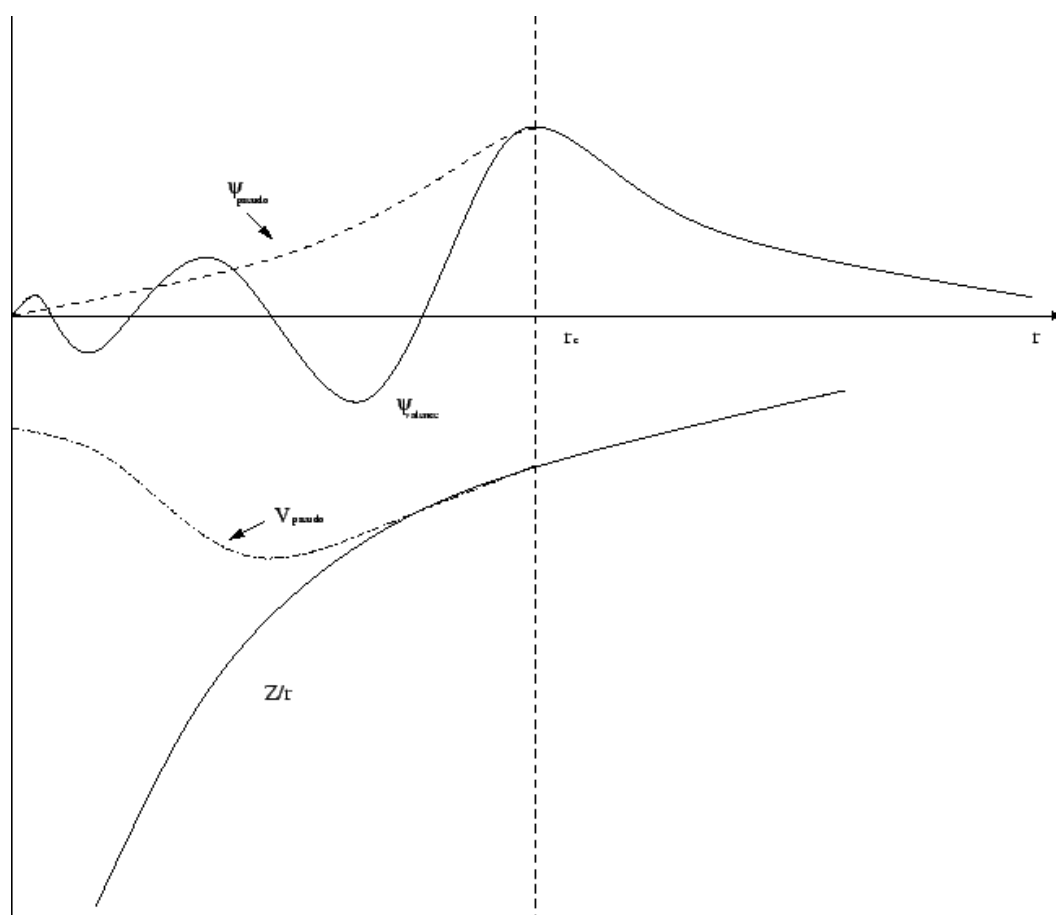


Abbildung 3.1: Pseudisierung von Potential und Wellenfunktion: Innerhalb von r_c wird das harte Kernpotential durch das weichere Pseudopotential ersetzt. Statt der mit dem Kernpotential stark oszillierenden Valenzwellenfunktion erhält man eine knotenfreie Pseudowellenfunktion

In der frozen-core-Näherung wird davon ausgegangen, dass die nahe des Kerns lokalisierten Rumpfzustände unabhängig von der chemischen Umgebung sind. Damit reduziert sich das Problem auf die Valenzelektronen in einem durch die Rumpfzustände abgeschirmten Kernpotential. Das Kernpotential und die Rumpfelektronen werden also durch ein Pseudopotential ersetzt. Dieses muss folgende Eigenschaften erfüllen: Außerhalb des Rumpfs vom Radius r_c müssen Kernpotential und Pseudopotential übereinstimmen. Innerhalb die-

ses Bereichs soll es so beschaffen sein, dass die Streueigenschaften des Potentials korrekt reproduziert werden und die Pseudowellenfunktionen knotenfrei sind (Fig. 3.1). Durch die Elimination der im Kernpotential stark oszillierenden Valenzwellenfunktionen zugunsten der knotenfreien Pseudowellenfunktionen reduziert sich die in der Basis benötigte Anzahl von Wellenvektoren. Für die Abschneideenergie genügt ein erheblich geringerer Wert als ohne Verwendung von Pseudopotentialen.

Zur Konstruktion der Pseudopotentiale werden zunächst in einer vollelektronischen Rechnung die Eigenwerte und Wellenfunktionen des freien Atoms im Grundzustand bestimmt. Das Pseudopotential wird parametrisiert (z.B. durch Kugelflächenfunktionen). Die Parameter werden angepasst, bis die geforderten Bedingungen für die Pseudowellenfunktion erfüllt sind. Es existieren verschiedene Pseudopotentialtypen, die sich wesentlich in der damit benötigten Abschneideenergie unterscheiden. Für normerhaltende Pseudopotentiale [26] gilt, dass die Ladungsverteilung auf Kern- und Außenbereich unverändert bleibt. Die integrierten Ladungsdichten im Kernbereich müssen somit vor und nach der Pseudisierung übereinstimmen. Normerhaltende Pseudopotentiale haben den Nachteil, relativ hohe Abschneideenergien zu erfordern, insbesondere für Übergangsmetalle. Eine Verbesserung diesbezüglich bieten ultraweiche Pseudopotentiale [27] bei denen die Normerhaltung aufgegeben wird. Ein anderer Ansatz für Potentiale, die mit nicht allzu hohen Abschneideenergien verwendet werden können, ist die Projector Augmented-Wave Methode [28] (PAW). Das Problem, dass die Wellenfunktionen in Kernumgebung stark oszillieren, was bei der Entwicklung in ebenen Wellen zu hohen Abschneideenergien führt, wird in dieser Methode durch eine Zerlegung der Wellenfunktionen in zwei Teile umgangen. Nur für den äußeren Bereich werden ebene Wellen angewendet, für Kugeln um die Atomkerne hingegen sphärische Partialwellen.

3.2 Klassische Molekulardynamik

Die klassische Molekulardynamik ist ein numerisches Verfahren, das die Teilchentrajektorien durch Polygonzüge annähert. Dabei werden die Hamilton'schen Gleichungen simultan für jedes Teilchen über diskrete Zeitschritte integriert. Notwendig hierfür ist ein Strukturmodell, in dem Startpositionen und Startgeschwindigkeiten aller Teilchen gegeben sind, und die Kenntnis der Wechselwirkung der Teilchen. Aus dem Potential lassen sich die Kräfte berechnen, aus diesen wiederum erhält man die neuen Positionen und Geschwindigkeiten nach einem Zeitschritt.

Während die quantenmechanische Ab-initio-Molekulardynamik bei Systemgrößen von einigen hundert Atomen auf Simulationszeiten im Picosekundenbereich beschränkt ist, können in der klassischen Molekulardynamik mit mehreren tausend Atomen Zeitintervalle im Nanosekundenbereich simuliert werden. Alle klassischen Molekulardynamiksimulationen dieser Arbeit wurden mit dem am ITAP entwickelten Molekulardynamiksimulationspaket IMD [29] durchgeführt. Dieses verwendet den Leapfrog-Algorithmus und ermöglicht sowohl Relaxationssimulationen mit verschiedenen Verfahren als auch Simulationen bei vorgegebenen Nebenbedingungen, z.B. konstanter Temperatur oder konstantem Druck.

3.2.1 Algorithmen

Für realistische Molekulardynamiksimulationen ist es erforderlich, dass der Algorithmus bestimmten Anforderungen genügt [30]. Ideal wäre ein Algorithmus, der zeitreversibel ist, die Erhaltungssätze für Energie und Impuls erfüllt und die Trajektorien trotz Verwendung von relativ großen Zeitschritten möglichst genau wiedergibt. Wesentlich für die meisten Anwendungen ist eine gute Langzeitstabilität, besonders bezüglich der Energieerhaltung. Mit dem Verlet-Algorithmus existiert ein zeitreversibler Algorithmus, der diese Bedingung erfüllt.

Verlet-Algorithmus

Der Verlet-Algorithmus verwendet die Addition der Taylorreihen für $r(t + \delta t)$ und $r(t - \delta t)$:

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \delta t \dot{r}_i(t) + \frac{1}{2}(\delta t)^2 \ddot{r}_i(t) + \dots \quad (3.22)$$

$$r_i(t - \delta t) = r_i(t) - \delta t \dot{r}_i(t) + \frac{1}{2}(\delta t)^2 \ddot{r}_i(t) - \dots \quad (3.23)$$

Durch die Addition verschwinden die ungeraden Potenzen von δt und es ergibt sich:

$$r_i(t + \delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \delta t) + (\delta t)^2 \ddot{r}_i(t) + \dots \quad (3.24)$$

$$\text{mit } \ddot{r} = \frac{F}{m} = -\frac{1}{m} \frac{\partial \Phi}{\partial r} \quad (3.25)$$

Die Geschwindigkeit tritt nicht explizit auf und wird daher aus der Differenz berechnet:

$$\dot{r}_i(t) = \frac{r_i(t + \delta t) - r_i(t - \delta t)}{2 \delta t} \quad (3.26)$$

Leapfrog-Algorithmus

Beim Verlet-Algorithmus existiert das Problem, dass durch das Auftreten eines Terms der Größenordnung δt^2 bei den üblicherweise verwendeten Zeitschritten eine sehr kleine Zahl addiert wird, wodurch die Genauigkeit beeinträchtigt werden kann. Der Leapfrog-Algorithmus ist eine Umformung des Verlet-Algorithmus, welche dies vermeidet, indem die Berechnung von r_i und \dot{r}_i um einen halben Zeitschritt versetzt vorgenommen wird:

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \delta t \dot{r}_i(t + \frac{\delta t}{2}) \quad (3.27)$$

$$\dot{r}_i(t + \frac{\delta t}{2}) = \dot{r}_i(t - \frac{\delta t}{2}) + \delta t \ddot{r}_i(t) \quad (3.28)$$

Die Geschwindigkeit zur Zeit t lässt sich falls nötig folgendermaßen berechnen:

$$\dot{r}_i(t) = \frac{\dot{r}_i(t + \frac{\delta t}{2}) - \dot{r}_i(t - \frac{\delta t}{2})}{2} \quad (3.29)$$

Velocity-Verlet-Algorithmus

Das Velocity-Verlet-Verfahren liefert r_i und \dot{r}_i zu gleichen Zeiten. Hierbei erfolgt die Berechnung der Geschwindigkeiten direkt aus den Kräften:

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \delta t \dot{r}_i(t) + \frac{1}{2}(\delta t)^2 \ddot{r}_i(t) \quad (3.30)$$

$$\dot{r}_i(t + \delta t) = \dot{r}_i(t) + \frac{\delta t}{2} [\ddot{r}_i(t) + \ddot{r}_i(t + \delta t)] \quad (3.31)$$

3.2.2 Ensembles und Relaxationsmechanismen

Nur im mikrokanonischen Ensemble (NVE) bleiben Teilchenzahl, Volumen und Energie des Systems während der Simulation erhalten. Es gibt keine äußeren Einflüsse, die Teilchentrajektorien resultieren ausschließlich aus den intern wirkenden Kräften. Für Simulationen unter bestimmten Nebenbedingungen, z.B. konstanter Temperatur (NVT) oder konstantem Druck (NpT), muss jeweils ein Regelungsparameter eingeführt werden. Simulationen, in denen die Gleichgewichtspositionen aufgefunden werden sollen, erfordern Verfahren, die eine Relaxation in die Potentialminima bewirken, dem System somit auf bestimmte Weise Energie entziehen (MIK, GLOK).

NVT

Im kanonischen Ensemble bleiben Teilchenzahl, Volumen und Temperatur konstant. Da dies einer Kopplung des Systems an ein Wärmebad entspricht, ist das Verhalten der Teilchen nicht mehr ausschließlich durch die intern wirkenden Kräfte festgelegt. Zur Berücksichtigung des Energieaustauschs mit dem Reservoir wird üblicherweise der im folgenden beschriebene Nosé-Hoover-Thermostat [31] verwendet. Die Kopplung der Teilchenimpulse mit dem Wärmebad wird in den Bewegungsgleichungen durch einen Parameter η bewerkstelligt [30].

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m_i} \quad (3.32)$$

$$\dot{p}_i = F_i - \eta p_i \quad (3.33)$$

$$\dot{\eta} = \frac{1}{\tau_T^2} \left(\frac{T_{ist}}{T_{soll}} - 1 \right) \quad \text{mit} \quad T_{ist} = \frac{1}{3Nk} \sum_i \frac{|p_i|^2}{m_i} \quad (3.34)$$

Durch diesen Parameter können die Teilchenimpulse der Solltemperatur T_{soll} angepasst werden. Die charakteristische Relaxationszeit des Thermostaten τ_T ist von großer Bedeutung für die Temperaturregelung. Für eine stabile Regelung muss sie geeignet gewählt werden [32, 30].

NpT

Statt des Volumens V kann der Druck konstant gehalten werden. Zur Regelung des Drucks um den Sollwert wird das Volumen reskaliert. Analog zur Temperaturregelung wird hierfür ein Parameter ξ eingeführt [33]. Der Druck p_{ist} wird aus den Teilchenimpulsen und den Wechselwirkungskräften F_{ij} zwischen jeweils zwei Atomen mit dem Abstandsvektor $r_{ij} = r_i - r_j$ berechnet.

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m_i} + \xi r_i \quad (3.35)$$

$$\dot{p}_i = F_i - (\xi + \eta)p_i \quad (3.36)$$

$$\dot{\xi} = \frac{1}{NkT_{soll}\tau_p^2} V(p_{ist} - p_{soll}) \quad \text{mit} \quad p_{ist} = \frac{1}{3V} \left(\sum_i \frac{|p_i|^2}{m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} r_{ij} \cdot F_{ij} \right) \quad (3.37)$$

$$\dot{h} = \xi h \quad (3.38)$$

Hierbei ist h die Boxmatrix. Die Reskalierung der Boxvektoren kann wahlweise isotrop oder für jede der drei Raumrichtungen separat durchgeführt werden. Für eine stabile Druckregelung muss die Druckänderungen betreffende charakteristische Relaxationszeit τ_p geeignet gewählt werden [32, 30].

MIK

Im Mikrokonvergenzverfahren wird die Geschwindigkeit eines Teilchens auf null gesetzt, wenn das Skalarprodukt aus Geschwindigkeit und wirkender Kraft negativ ist, das Teilchen sich also aus dem Potentialminimum herausbewegt.

GLOK

Beim globalen Konvergenzverfahren werden alle Teilchengeschwindigkeiten auf null gesetzt, wenn das globale Skalarprodukt von Geschwindigkeit und Kraft negativ ist.

Alle in diesem Kapitel vorgestellten Rechenmethoden der klassischen Molekulardynamik erfordern ein Modell der physikalischen Wechselwirkungen. Diese Thematik wird im folgenden Kapitel behandelt.

Kapitel 4

Potentiale

Die Qualität einer klassischen Molekulardynamiksimulation hängt entscheidend von dem verwendeten Wechselwirkungspotential ab. Besonders für komplexe Strukturen wie Quasikristalle ist ein realistisches Potential sehr wichtig. Die Auswahl oder Konstruktion der Potentiale beginnt mit der Entscheidung für einen Potentialtyp. Dabei wird angestrebt, einerseits wichtige Systemeigenschaften zu berücksichtigen, andererseits eine möglichst einfache Potentialform zu verwenden, mit der der Rechenaufwand nicht zu hoch ist. Auch bei festgelegtem Potentialtyp gibt es viele Möglichkeiten, unter denen jeweils die am besten zu den Anforderungen passende gewählt werden muss. Grundsätzlich gilt: Es gibt kein universell einsetzbares bestes Potential. Potentiale, die speziell zur Untersuchung bestimmter Eigenschaften in gegebenen Strukturen entwickelt wurden, scheitern bei Betrachtung anderer Aspekte oder Änderungen von Struktur, Stöchiometrie oder Temperatur. Weniger spezialisierte Potentiale hingegen sind zwar in einem breiteren Bereich einsetzbar, liefern aber für einzelne Details weniger realistische Ergebnisse.

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Potentialtypen erläutert und Paarpotentiale für dekadonale Quasikristalle vorgestellt. Mit der Force-Matching-Methode wird eine Möglichkeit beschrieben, Potentiale zu konstruieren.

4.1 Paarpotentiale

Im Allgemeinen lässt sich die potentielle Energie eines Systems als Summe von Mehrteilchenwechselwirkungen ausdrücken:

$$U = \sum_i U_i(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \frac{1}{6} \sum_{i \neq j \neq k} U_{ijk}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (4.1)$$

Der erste Term enthält externe Potentiale und hängt nur von den Koordinaten der einzelnen Atome ab. Die folgenden Terme sind Mehrkörperterme, welche die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen enthalten.

Für viele Systeme, insbesondere für dichtgepackte Strukturen, genügt die Berücksichtigung des Paarpotentialterms:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi_{ij}(r_{ij}) \quad (4.2)$$

Die Wechselwirkung hängt dabei nur vom Abstand $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ der beiden betrachteten Teilchen ab.

Für Metalle sind Paarpotentiale nur bedingt geeignet, da sie einige Systemeigenschaften nicht korrekt reproduzieren können. So beträgt zum Beispiel das Verhältnis $E_c/k_b T_s$ von Kohäsionsenergie zur Schmelztemperatur bei Metallen etwa 30, mit Paarpotentialen hingegen erhält man Werte um 10. Das Verhältnis E_v/E_c der Leerstellenbildungsenergie zur Kohäsionsenergie beträgt 1 in Paarpotential-Systemen. Der reale Wert für Metalle liegt jedoch zwischen 1/3 und 1/4 [34].

4.1.1 Effektive Paarpotentiale für dekadonale Quasikristalle

Für die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen existieren auf dem Ansatz der *generalized pseudopotential theory* [35, 36, 37, 38] basierende effektive Paarpotentiale. Ein Problem bei Cobalt oder Nickel enthaltenden Systemen liegt in den teilweise besetzten d-Orbitalen jener Übergangsmetallatome. Aus diesen ergeben sich Bänder, bei denen die besetzten Zustände in der Umgebung der Atome stark lokalisiert sind. Die ausschließliche Verwendung des unkorrigierten Paarpotentialterms führt zu unrealistisch starken Anziehungen zwischen Übergangsmetallatomen bei kurzen Abständen von etwa 2 Å. Nach Al-Lehyani et al [39] lässt sich dieser Effekt durch Addition eines Korrekturterms kompensieren. In dieser Arbeit wurden auf diese Weise korrigierte Paarpotentiale benutzt.

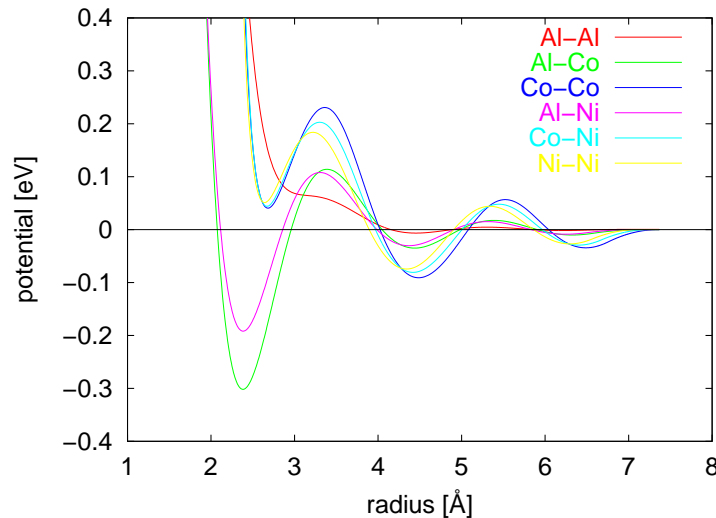


Abbildung 4.1: Effektive Paarpotentiale für d-AlNiCo

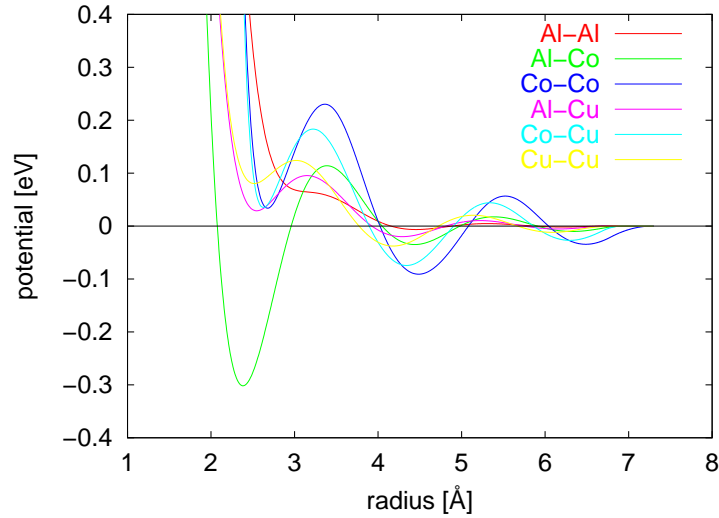


Abbildung 4.2: Effektive Paarpotentiale für d-AlCoCu

Die Potentiale enthalten ausgeprägte Friedel-Oszillationen. Aufgrund der Korrekturen liegt das erste Minimum bei den Übergangsmetallpotentialen im positiven Gebiet. Das Al-Al-Potential besitzt in diesem Bereich einen Wendepunkt anstelle eines Minimums. Die Potentiale für Al-Co und Al-Ni weisen ein tief negatives erstes Minimum auf, jenes für Al-Cu hingegen liegt im positiven Bereich.

4.2 EAM-Potentiale

In der Embedded-Atom-Methode [40, 41] wird der Einfluss der Umgebung jedes Atoms berücksichtigt, indem zum Paarpotentialterm ein Einbettungsterm addiert wird. Die Idee dabei ist, sich jedes Atom i eingebettet in eine Dichte n_i vorzustellen, zu der jedes umgebende Atom den Beitrag $\rho_j(r_{ij})$ liefert:

$$n_i = \sum_{i \neq j} \rho_j(r_{ij}) \quad (4.3)$$

Die potentielle Energie beträgt damit:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i U_i(n_i) \quad (4.4)$$

Naheliegender ist die Identifikation des Paarpotentialterms mit der Kern-Kern-Wechselwirkung, des Einbettungsterms mit der Kohäsionsenergie und der Dichte n_i mit der Elektronendichte. Diese anschauliche Vorstellung ist jedoch nicht haltbar, da EAM-Potentiale bestimmte Eichfreiheitsgrade besitzen.

Für eine Atomsorte bleibt das Potential unter folgender Transformation mit einer beliebigen reellen Zahl λ unverändert:

$$\Phi(r) \rightarrow \Phi(r) + 2\lambda\rho(r) \quad U(n) \rightarrow U(n) - \lambda n \quad (4.5)$$

Die Transformation ermöglicht es, einen in n linearen Beitrag von der einen zur anderen Funktion zu verschieben. Im Spezialfall einer linearen Einbettungsfunktion folgt somit, dass das Potential als reines Paarpotential ausgedrückt werden kann. Die Existenz dieser Eichfreiheit bedeutet, dass jede der Funktionen Φ und U für sich alleine, ohne Betrachtung der anderen, keine physikalische Bedeutung haben kann.

Eine weitere Invarianz ist jene unter folgender Transformation:

$$\rho(r) \rightarrow \kappa\rho(r) \quad U(n) \rightarrow U\left(\frac{n}{\kappa}\right) \quad (4.6)$$

Dies bedeutet, dass die Dichte n beliebig skaliert werden kann.

Bei Systemen mit mehreren Atomsorten muss das Verhältnis der Transferfunktionen $\rho(r)$ konstant bleiben, somit ergibt die Transformation (4.6) auch in diesem Fall nur einen Eichfreiheitsgrad. Die Invarianz unter der Transformation (4.5) hingegen liefert so viele Eichfreiheitsgrade wie im System enthaltene Atomsorten.

Bezüglich der mit Paarpotentialen auftretenden Probleme bei der Simulationen von metallischen Systemen sind EAM-Potentiale eine deutliche Verbesserung. Zwar enthalten EAM-Potentiale ebenfalls keine winkelabhängigen Mehrkörperterme, doch bereits durch die nichtlineare Abhängigkeit der Energie von der Umgebung ist für viele Strukturen eine realistischere Beschreibung gegeben. Simulationen mit EAM-Potentialen benötigen im Vergleich zu Rechnungen mit Paarpotentialen bei gleicher Reichweite etwa die doppelte Rechenzeit.

4.3 Force Matching

Ein gutes effektives Potential zeichnet sich dadurch aus, dass es Systemeigenschaften (z.B. Schmelztemperatur, elastische Konstanten) korrekt reproduziert. Ein häufig angewandtes Verfahren zur Bestimmung von effektiven Potentialen besteht daher in der Parametrisierung des Potentials und der Anpassung an solche experimentell bestimmten Größen. Das Verfahren hat allerdings den Nachteil, dass recht willkürliche Annahmen über die Form der Potentialfunktionen gemacht werden müssen. Häufig erhält man ein Potential, das nur unter bestimmten Bedingungen (z.B. $T=0$) tauglich ist und in anderen Fällen versagt. Daher besteht Bedarf an Möglichkeiten, Potentiale gezielt für verschiedene Bedingungen entwickeln zu können und dabei jeweils genügend Daten zu haben, an die das Potential angepasst werden kann.

Eine Lösung dafür ist die von Ercolessi und Adams entwickelte Force-Matching-Methode [42]. In dieser wird das Potential so angepasst, dass es die mit Ab-initio-Rechnungen bestimmten Kräfte von Referenzkonfigurationen optimal reproduziert. Die Methode bietet den Vorteil einer großen Auswahl von Referenzdaten. Die Berechnung der Kräfte mit Ab-initio-Methoden ist in Systemen von einigen hundert Atomen genügend schnell möglich,

so dass viele Referenzkonfigurationen (in dieser Arbeit wurden meist etwa 40 benutzt) verwendet werden können. Dadurch lässt sich das Potential durch geeignete Auswahl gezielt an die Bedürfnisse der Molekulardynamiksimulation anpassen. Nur wenn alle in der Simulation auftretenden wichtigen Situationen in den Referenzkonfigurationen enthalten sind, kann man ein effektives Potential erhalten, mit dem die Systemeigenschaften in der Simulation gut repräsentiert werden. Somit müssen alle bedeutenden lokalen Umgebungen enthalten sein. Zudem sind Konfigurationen auszuwählen, die charakteristisch für die zu untersuchenden Eigenschaften sind. Dies sind z.B. Hochtemperaturkonfigurationen für Diffusionssimulationen oder komprimierte und gescherte Konfigurationen für Simulationen, in denen die elastischen Eigenschaften von Interesse sind.

Zur Bestimmung des Potentials setzt man eine Zielfunktion $Z(\alpha)$ als Summe von quadratischen Abweichungen an. Sie ist abhängig von einem Parametersatz α , durch den die Potentialfunktionen dargestellt werden können. Dies können Parameter einer analytisch gegebenen Funktion oder Stützstellen einer Interpolation sein. Durch Minimierung der Zielfunktion wird der bestmögliche Parametersatz α bestimmt. Im allgemeinen ist es günstiger, bei der Optimierung nicht ausschließlich die Kräfte zu berücksichtigen, sondern zusätzlich weitere Informationen, z.B. die Kohäsionsenergien oder Spannungen der Konfigurationen in die Minimierung miteinzubeziehen. Die Zielfunktion lässt sich somit als Summe aus einem Kräfte-term und einem Term, der die weiteren Bedingungen enthält, schreiben:

$$Z(\alpha) = Z_F(\alpha) + Z_C(\alpha) \quad (4.7)$$

mit

$$Z_F(\alpha) = \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{j=1}^3 (F_{ki,j}(\alpha) - F_{ki,j}^0)^2 \quad (4.8)$$

$$Z_C(\alpha) = \sum_{r=1}^{N_C} w_r (A_r(\alpha) - A_r^0)^2 \quad (4.9)$$

Hierin läuft der Index k über die M Referenzkonfigurationen, der Index i über die N_k Atome einer Konfiguration, der Index j über die drei Kraftkomponenten und der Index r über die zusätzlichen Bedingungen. $F_{ki,j}(\alpha)$ bezeichnet die j -te Komponente der Kraft auf Atom i aus Konfiguration k , die sich aus dem Potential ergibt. $F_{ki,j}^0$ ist die entsprechende Referenzkraftkomponente aus der Ab-initio-Rechnung. Analoge Bezeichnungen gelten für Gleichung (4.9). Mit dem darin enthaltenen Parameter w_r lassen sich die einzelnen Nebenbedingungen unterschiedlich gewichten.

Zur Minimierung einer Summe von Quadraten, wie gegeben durch Gleichung (4.7), existieren verschiedene Algorithmen [43, 44]. Ein schnell konvergierendes Verfahren, in dem der Algorithmus der konjugierten Gradienten [43] angewandt wird, ist jenes nach Powell [45]. Allerdings findet man mit diesem Verfahren grundsätzlich nur ein lokales Minimum, das nicht in jedem Fall mit dem globalen Minimum identisch ist. Liegt der Startwert weit entfernt vom globalen Minimum, empfiehlt sich somit ein Algorithmus, der lokale Minima zugunsten des globalen Minimums verlassen kann. Ein Minimierungsverfahren, das dieses Kriterium erfüllt ist *Simulated Annealing* [46]. Dieses Verfahren hat allerdings

den Nachteil, dass es, im Vergleich zum schnellen Powell-Algorithmus, wesentlich mehr Rechenzeit benötigt.

Kapitel 5

Strukturmodelle

5.1 d-AlNiCo (Ni-reich)

Von den dekalagonalen AlNiCo-Strukturen eignet sich die Basic-Ni-rich-Phase [14] besonders gut zur Untersuchung mit numerischen Methoden, da die hohe Ordnung es zulässt, detaillierte Strukturmodelle zu erstellen. Die ersten Modelle wurden aus Beugungsexperimenten gewonnen. Es wurde ersichtlich, dass sich die Struktur als Dekoration des Penrose-Tilings beschreiben lässt. Da sich jedoch die Formfaktoren von Cobalt und Nickel ähnlich sind, ist es nicht möglich, die Übergangsmetalle zu unterscheiden. Für ein ternäres Modell muss somit ein anderer, theoretischer Ansatz verwendet werden. Eine Möglichkeit wird von Mihalkovic et al in [47] beschrieben. Bei dieser Methode wird die Struktur niedrigster Energie bestimmt. Dazu wird der Metropolis-Monte-Carlo-Algorithmus auf eine Doppelschicht zweier sich im Abstand von 4.08 \AA befindenden Penrose-Rhomben-Tilings angewandt, deren Vertices mit Atomen dekoriert sind. Als Modell für die atomaren Wechselwirkungen wurden die in Abschnitt 4.1.1 vorgestellten Paarpotentiale verwendet. Die Monte-Carlo-Simulationen ergaben als Struktur niedrigster Energie eine Dekoration des Hexagon-Boot-Stern-Tilings, bestehend aus zwei Teilschichten.

Für die Struktur mit der Stöchiometrie $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{21}\text{Co}_9$ (Abb. 5.1) gelten folgende Dekorationsregeln:

- Jedes Hexagon enthält zwei Nickelatome, die in der quasiperiodischen Ebene symmetrisch im Abstand von 1.53 \AA angeordnet sind. Jedes der beiden Atome befindet sich in periodischer Richtung in einer der beiden Teilschichten; der Abstand in dieser Koordinate beträgt somit 4.08 \AA .
- Jedes Boot enthält an der Vertexposition des entsprechenden Penrose-Rhomben-Tilings ein Cobaltatom. Symmetrisch dazu sitzen in den beiden dicken Rhomben zwei Aluminiumatome, deren Abstand zum Cobaltatom 1.53 \AA beträgt. Die Aluminiumatome sind in einer der beiden Teilschichten, das Cobaltatom in der anderen.
- Jeder Stern enthält im Zentrum ein Cobaltatom. Zwei Aluminiumatome befinden sich symmetrisch dazu, im Abstand von 1.53 \AA vom Cobaltatom, in zwei nicht be-

nachbarten dicken Rhomben. Analog zum Boot sind die Aluminiumatome in einer anderen Teilschicht als das Cobaltatom.

- An jedem Vertex des Hexagon-Boot-Stern-Tilings sitzt ein Aluminiumatom. Die Atome an benachbarten Vertices sind in unterschiedlichen Teilschichten. Das zentrale Cobaltatom in Sternen und Booten befindet sich in einer anderen Teilschicht als die Aluminiumatome an den Spitzen des jeweiligen Sternes oder Bootes.

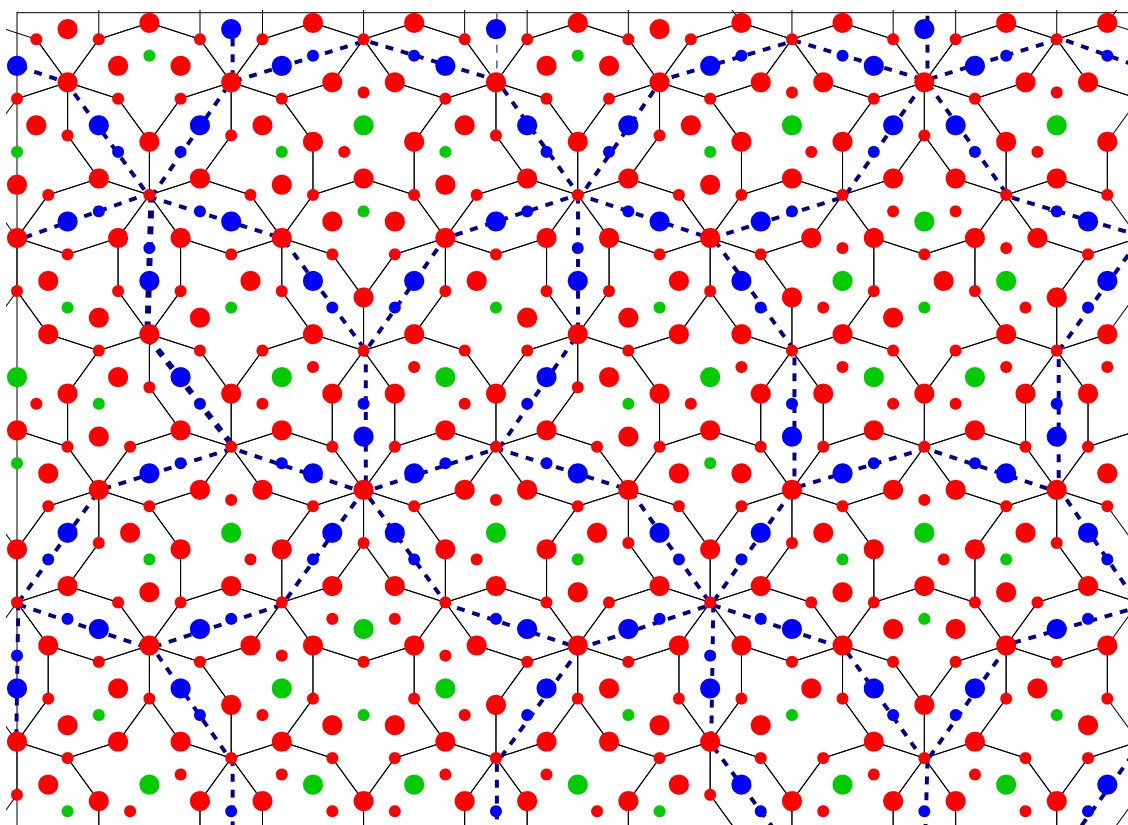


Abbildung 5.1: Strukturmodell von AlNiCo: Dekoriertes Hexagon-Boot-Stern-Tiling mit Supertiling. Al: rot, Ni: blau, Co: grün. Die Größe der Punkte zeigt die Zugehörigkeit zu einer Teilschicht an.

Wie in Kapitel 8 gezeigt wird, ist zur Beschreibung von Diffusionsprozessen in dekadonalen Strukturen oft das Supertiling am besten geeignet. Dieses geht aus dem Tiling durch Verbindung aller Längsachsen der Hexagone hervor.

Die Dekorationsregeln ergeben ein charakteristisches Strukturmotiv, das als dekagonaler Cluster bezeichnet wird. Ein dekagonaler Cluster enthält ein Aluminiumatom im Zentrum, um das zehn Atome an den Ecken eines Dekagons angeordnet sind.

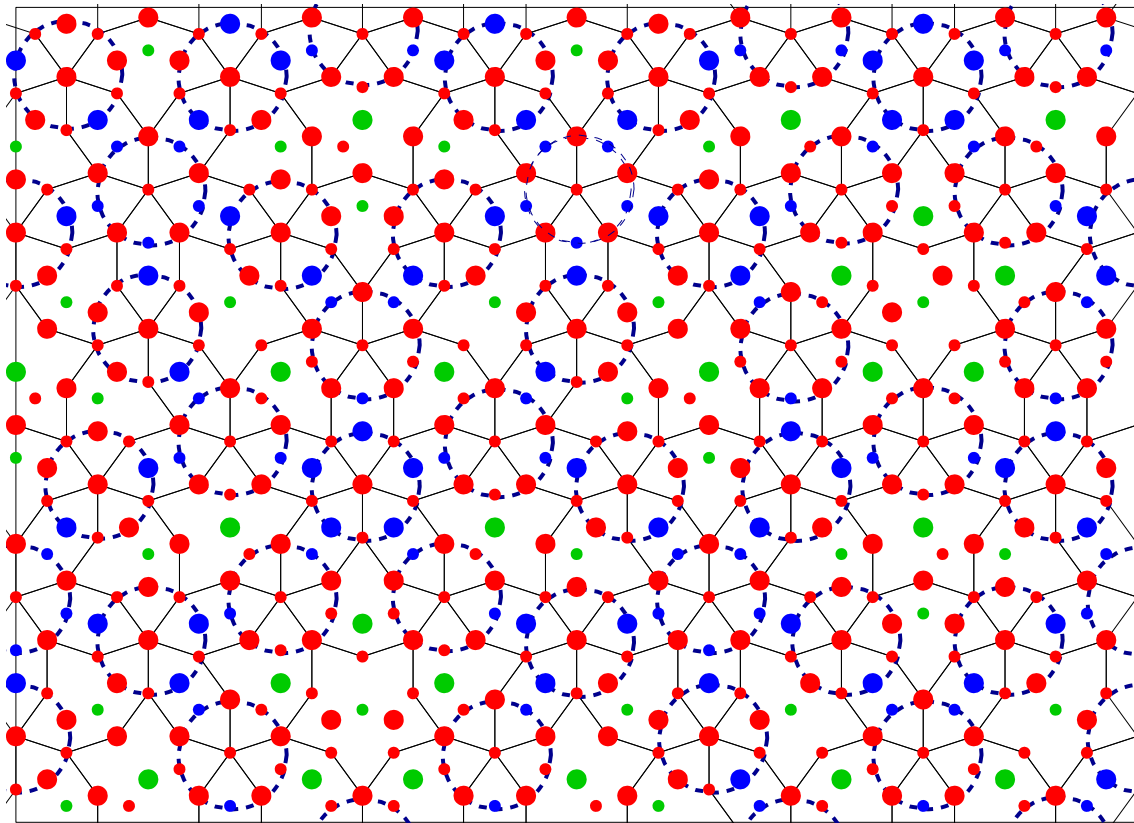


Abbildung 5.2: Strukturmodell von AlNiCo: Dekoriertes Hexagon-Boot-Stern-Tiling mit dekagonalen Clustern. Al: rot, Ni: blau, Co: grün. Die Größe der Punkte zeigt die Zugehörigkeit zu einer Teilschicht an.

Es existieren drei Typen von Clustern, die sich in der Art der beteiligten zehn Atome unterscheiden:

- Fünf Nickelatome, fünf Aluminiumatome
- Drei Nickelatome, sieben Aluminiumatome
- Zwei Nickelatome, acht Aluminiumatome

Für die Anordnung entlang des Dekagons gilt: Ein Nickelatom ist stets eine gerade Anzahl von Positionen von einem anderen Nickelatom entfernt. Da entlang des Dekagons benachbarte Atome immer in unterschiedlichen Teilschichten sitzen, befinden sich alle Nickelatome eines Clusters in derselben Teilschicht. Die Nickelatome aller benachbarten Cluster sitzen in der anderen Teilschicht. Dies folgt aus der Tatsache, dass die Nachbarschaft durch die Hexagone besteht, in denen sich jeweils zwei Nickelatome in unterschiedlichen Teilschichten befinden. Wie aus Abbildung 5.3 ersichtlich ist, ist jedes Nickelatom Teil eines dekagonalen Clusters. Auch für die Mehrheit der Aluminiumatome trifft dies zu, nur jene in den Zentren der Supertiles gehören, wie alle Cobaltatome, keinem Cluster an.

Die Dichte der Struktur liegt mit 4.27 g/cm^3 bei einer Stöchiometrie von $\text{Al}_{70}\text{Co}_9\text{Ni}_{21}$ etwas höher als experimentell gemessene Werte (3.94 g/cm^3 , $\text{Al}_{72}\text{Co}_8\text{Ni}_{20}$ [48]).

Der Begriff AlNiCo , ohne weitere Beschreibung, wurde in dieser Arbeit als Synonym für diese Struktur verwendet.

5.2 W-AlCoNi (Co-reich)

Die cobaltreichen Phasen, von denen sich die meisten als Dekoration eines Random-Tilings beschreiben lassen, sind im Vergleich zur nickelreichen Phase komplexer. Ein Beispiel ist W-AlCoNi , ein Approximant der Stöchiometrie $\text{Al}_{72}\text{Co}_{21}\text{Ni}_7$ [49, 50].

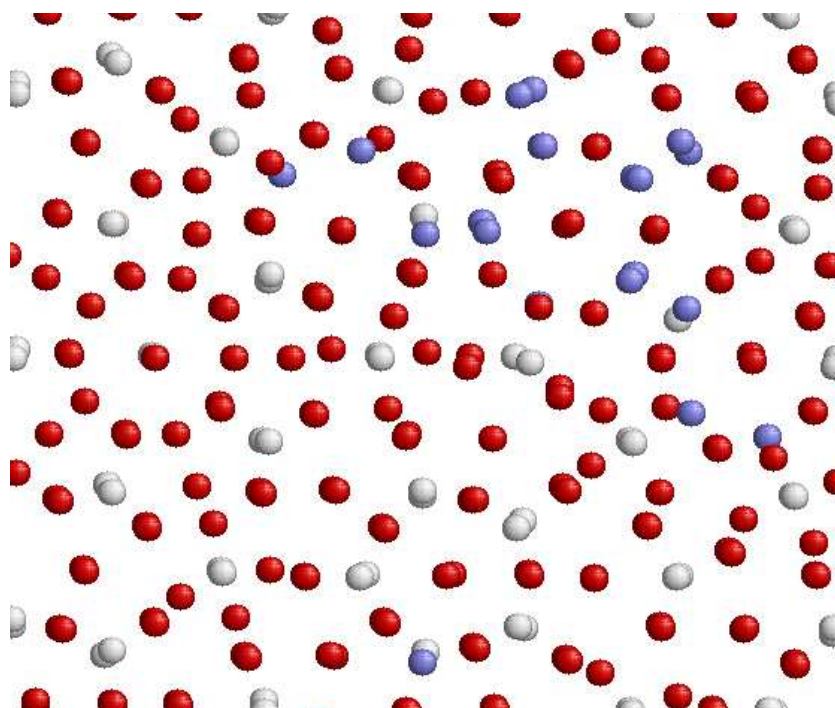


Abbildung 5.3: Strukturmodell von W-AlCoNi . Die dargestellte Zelle enthält 267 Atome.

Die Struktur besitzt eine Periode von 8 \AA . In der dekadagonalen Ebene lässt sich die Atomanordnung in einem Random-Hexagon-Boot-Stern-Tiling darstellen.

5.3 d-AlCoCu

Das in dieser Arbeit verwendete Strukturmodell für dekadagonales AlCoCu der Stöchiometrie $\text{Al}_{70}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{10}$ ist dem für *Ni-reich* AlNiCo sehr ähnlich. Die Struktur lässt sich ebenfalls als Dekoration des Hexagon-Boot-Stern-Tilings beschreiben. Das Modell, das ebenfalls auf Monte Carlo Simulationen basiert [51], unterscheidet sich in einem wesentlichen Punkt

von dekagonalem AlNiCo: In den Hexagonen befinden sich statt zweier Nickelatome ein Cobalt- und ein Kupferatom. Durch Ab-initio-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass diese Konfigurationen energetisch günstiger sind als zum AlNiCo analoge Strukturen mit zwei identischen Atomen im Hexagon [52].

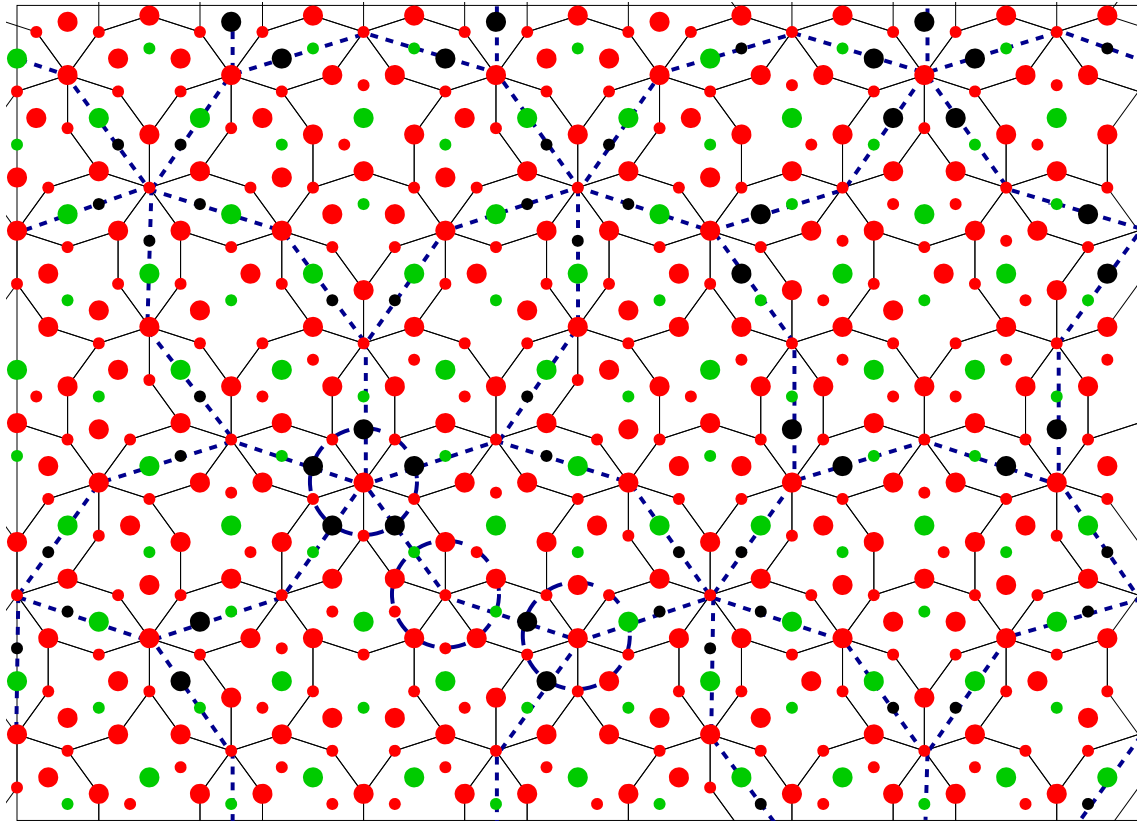


Abbildung 5.4: Strukturmodell von AlCoCu: Dekoriertes Hexagon-Boot-Stern-Tiling mit Supertiling und drei unterschiedlichen dekagonalen Clustern.

Die Dekoration der Hexagone hat zur Folge, dass jede Atomsorte in den dekagonalen Clustern enthalten ist. Die drei existierenden Clustertypen enthalten folgende Atomsorten:

- Fünf Kupferatome, fünf Aluminiumatome
- Zwei Kupferatome, ein Cobaltatom, sieben Aluminiumatome
- Zwei Cobaltatome, acht Aluminiumatome

5.4 Relaxation der Strukturmodelle mit Paarpotentials

Mit den in Abschnitt 4.1.1 vorgestellten Paarpotentials [39] wurden die Strukturen von Ni-reichem AlNiCo und AlCoCu relaxiert. Beide Strukturen erwiesen sich in der Simulation als stabil. Nur einige Aluminiumatome finden bei der Relaxation eine energetisch günstigere Position. Dies sind Aluminiumatome in den Supertiles, die einem Cobaltatom nahe sind. Grundsätzlich wird dabei an diesen Positionen die 4\AA -Periodizität zugunsten einer 8\AA -Periodizität zerstört (Abb. 5.5).

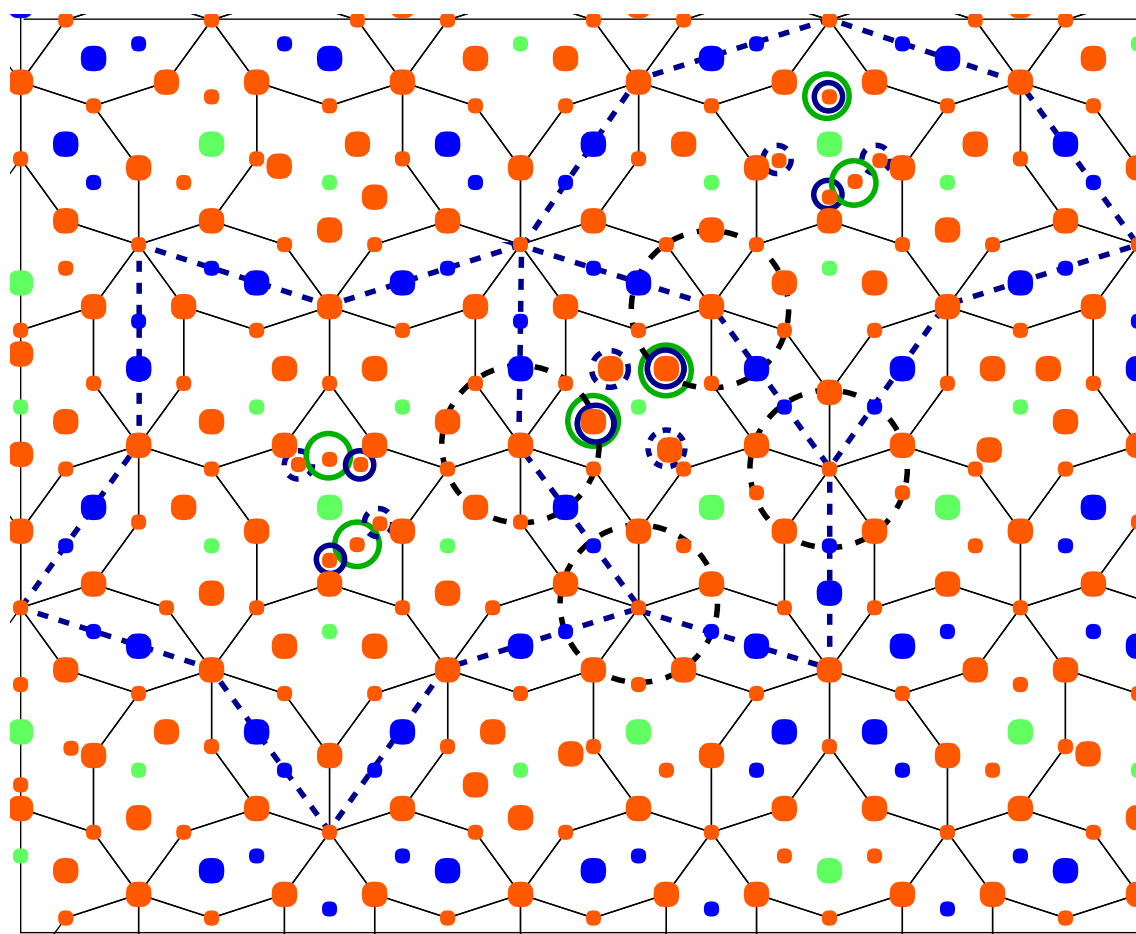


Abbildung 5.5: Startpositionen (grüne Kreise) und Gleichgewichtspositionen (blaue Kreise) in AlNiCo. Nach der Relaxation sind in einer 4\AA -Schicht die mit gestrichelten blauen Kreisen markierten Positionen besetzt, in der darauffolgenden 4\AA -Schicht sind die mit durchgezogenen blauen Kreisen markierten Positionen besetzt.

Im Supertile-Stern gibt es in jeder 4\AA -Schicht in einem Pentagon um das zentrale Cobaltatom fünf äquivalente Positionen, von denen jeweils zwei nicht benachbarte besetzt

werden. In der darauffolgenden Schicht sind zwei andere, ebenfalls nicht benachbarte Positionen besetzt. Das Supertile-Boot enthält um das Cobaltatom im Rumpf vier Positionen, von denen in einer Schicht jene beiden in der Bootachse besetzt werden, in der darauffolgenden Schicht die beiden anderen. Im Supertile-Hexagon springt pro 8\AA -Schicht eines der acht Aluminiumatome in Umgebung der Cobaltatome zu den zwei Aluminiumatomen im Zentrum des Hexagons. Die relaxierte Struktur enthält somit im Zentrum jedes Hexagons drei Atome pro 8\AA -Periode. Von welcher Seite des Hexagons das Atom, das in die Mitte springt, stammt, hängt von den dekadagonalen Clustern ab, die Teil des Hexagons sind. Immer wenn eine Seite aus mehr Clustern mit zwei Übergangsmetallatomen besteht als die andere, entfernt sich das Atom von dort.

Im AlCoCu finden dieselben Relaxationsprozesse statt wie im AlNiCo.

Kapitel 6

Grundlagen der Diffusion

6.1 Allgemeines

Unter Diffusion versteht man weitreichende atomare Bewegungen, die nicht durch äußere Kräfte getrieben werden, sondern rein statistischer Natur sind.

Systeme, in denen Konzentrationsunterschiede existieren, sind bestrebt, diese durch Diffusion auszugleichen. Es gilt das 1. Ficksche Gesetz:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -\mathbf{D} \nabla C(\mathbf{r}, t) \quad (6.1)$$

Hierin wird der Diffusionskoeffizient \mathbf{D} über den, durch den Konzentrationsgradienten ∇C verursachten Teilchenstrom j definiert. Im Allgemeinen ist \mathbf{D} ein symmetrischer Tensor mit sechs voneinander unabhängigen Komponenten. In isotropen System vereinfacht sich \mathbf{D} zu einem Skalar. Bei Erhaltung der Teilchenzahl gilt die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial C(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (6.2)$$

Durch Einsetzen dieser Beziehung in das 1. Ficksche Gesetz erhält man das 2. Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial C(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla(\mathbf{D} \nabla C(\mathbf{r}, t)) \quad (6.3)$$

Im Fall der Diffusion in einer Raumrichtung und einem ortsunabhängigen Diffusionskoeffizienten erhält man:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (6.4)$$

Zur Herleitung eines Zusammenhangs zwischen der zurückgelegten Strecke ξ nach einer Zeit τ und dem Diffusionskoeffizienten wird im folgenden ein *random walk* Prozess in einer Dimension betrachtet. In diesem ist die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung in eine

Richtung identisch mit der Wahrscheinlichkeit für den Sprung in die entgegengesetzte Richtung. Es sei $p(\xi, \tau)$ die Wahrscheinlichkeit für das Zurücklegen der Strecke ξ in der Zeit τ . Damit ergibt sich für die Konzentration zur Zeit $t + \tau$:

$$C(x, t + \tau) = \sum_{\xi} C(x + \xi, t) p(\xi, \tau) \quad (6.5)$$

Durch Entwicklung um t und x erhält man:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \tau + \dots = \sum_{\xi} \left[\frac{\partial C}{\partial x} \xi + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \xi^2 + \dots \right] p(\xi, \tau) \quad (6.6)$$

$$= \left[\sum_{\xi} p(\xi, \tau) \xi \right] \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{2} \left[\sum_{\xi} p(\xi, \tau) \xi^2 \right] \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \dots \quad (6.7)$$

Da die Wahrscheinlichkeiten für Sprünge in die beiden Richtungen identisch sind, entfallen in Gl. (6.7) alle ungeraden Terme. Bei Vernachlässigung höherer Ordnungen ergibt sich somit:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \tau = \frac{1}{2} \left[\sum_{\xi} p(\xi, \tau) \xi^2 \right] \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6.8)$$

$$= \frac{1}{2} \langle \xi^2 \rangle \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6.9)$$

Der Vergleich mit Gl. (6.4) führt auf den gesuchten Zusammenhang zwischen D und ξ , der als *Einstein-Relation* bekannt ist:

$$D = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\langle \xi^2 \rangle}{2\tau} \quad (6.10)$$

6.2 Diffusion in Festkörpern

Jedes Atom im Festkörper nimmt die jeweils energetisch günstigste Position ein, es sitzt in einem Potentialminimum. Für Diffusionsprozesse, bei denen ein Atom seinen Platz wechselt, ist es somit notwendig, eine Energiebarriere zwischen alter und neuer Position zu überwinden. Bei ausreichend hoher Temperatur besitzen Atome genügend kinetische Energie zur Aktivierung der Diffusion. Es ergibt sich ein temperaturabhängiger Diffusionskoeffizient:

$$D = D_0 e^{(-\Delta H/kT)} \quad (6.11)$$

Da üblicherweise der Druck konstant gehalten wird, ist die Aktivierungsenthalpie ΔH die in den Boltzmann-Faktor eingehende relevante Größe. Der präexponentielle Faktor D_0 enthält von der Struktur des Gitters abhängige Faktoren, welche die Diffusion beeinflussen.

Die Messung der Diffusion in Festkörpern erfolgt üblicherweise mit der Radiotracer-Methode. Hierbei werden radioaktive Isotope auf die Probenoberfläche aufgebracht. Die Probe wird dann hohen Temperaturen ausgesetzt, wodurch die Tracer-Atome in die Probe diffundieren. Durch anschließende Aufteilung der Probe in Schichten und Messung der Radioaktivität der einzelnen Schichten wird das Diffusionsprofil bestimmt. Die Methode bietet den Vorteil, dass sowohl Selbst- als auch Fremddiffusion untersucht werden kann. Allerdings erfordert sie, dass geeignete radioaktive Isotope der Diffusoren existieren, was nicht für jedes Element gegeben ist.

6.2.1 Mechanismen in Kristallen

Prinzipiell existieren drei Typen von Diffusionsmechanismen in Kristallen: Direkte kollektive Mechanismen (z.B. Ringmechanismus), Diffusion mittels Zwischengitterplätzen und leerstelleninduzierte Diffusion (Abb. 6.1).

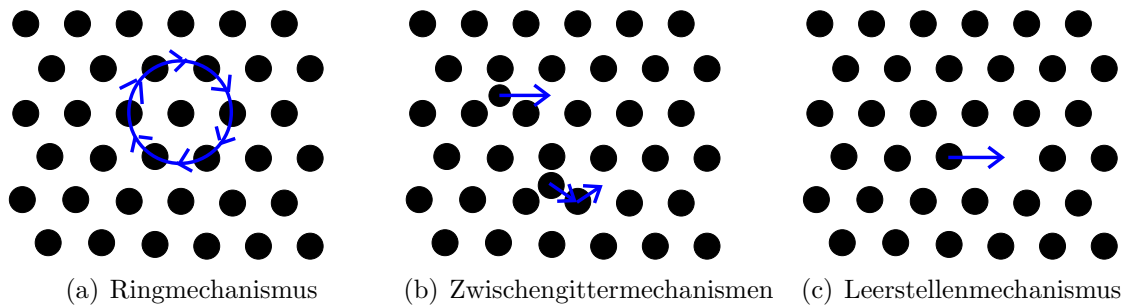


Abbildung 6.1: Diffusionsmechanismen in Kristallen

In perfekten Kristallen ohne jegliche Defekte und Oberflächen ist die direkte Diffusion von Gitterplatz zu Gitterplatz der einzig mögliche Mechanismus. Hierbei bewegen sich immer mehrere Atome auf einer geschlossenen Kurve, z.B. wie in Abb. 6.1(a) entlang eines Rings. Da für diesen Prozess mehrere Gitterbindungen gebrochen werden müssen, ist die Aktivierungsenthalpie im allgemeinen so hoch, dass diese Diffusionsprozesse sehr selten sind, in dichtgepackten Strukturen sogar überhaupt nicht vorkommen.

Der Zwischengittermechanismus hingegen tritt in etlichen Kristallen auf. Er erfordert, dass Atome auf Zwischengitterplätzen eingebaut sind. Sind dies im Vergleich zu den Gitteratomen kleine Fremdatome, kommt es zur Diffusion, indem diese von einem Zwischengitterplatz zu einem anderen springen. Die Aktivierungsenthalpien für diesen Mechanismus sind üblicherweise kleiner als für andere Diffusionsmechanismen. Bei Fremdatomen, deren Größe im Bereich der Gitteratome liegt, verläuft die Diffusion meist nicht ausschließlich auf dem Zwischengitter: Ein Fremdatom springt auf einen Gitterplatz, während das sich zuvor dort befindende Atom einen Zwischengitterplatz einnimmt.

Der in den meisten Kristallen dominierende Diffusionsmechanismus ist die Leerstellendiffusion. Bei $T > 0$ bilden sich im Kristall Leerstellen. Die Diffusion erfolgt, indem ein

benachbartes Atom in die Leerstelle springt und diese somit in die entgegengesetzte Richtung wandert. Die Aktivierungsenthalpie für diesen Prozess setzt sich zusammen aus der Leerstellenbildungs- und der Leerstellenwanderungsenthalpie.

6.2.2 Phasoneninduzierte Diffusion in Quasikristallen

Ein ausschließlich in Quasikristallen möglicher Diffusionsmechanismus wird von Kalugin und Katz beschrieben [53]. Der Materietransport beruht in diesem Mechanismus auf phasonischen Flips. Am Modell des oktagonalen Tilings wird gezeigt, wie eine Abfolge von phasonischen Flips zum direkten Platzwechsel von Atomen führt, wobei die Struktur zu Beginn und am Ende der Flipfolge identisch ist (Abb. 6.2).

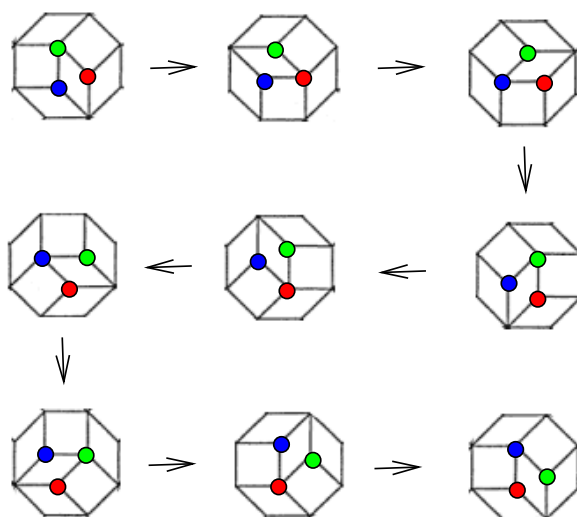


Abbildung 6.2: Modell der phasoneninduzierten Diffusion: Durch die dargestellte Flipfolge vertauschen die drei farblich markierten Atome ihre Positionen.

Weit reichender Materietransport ist durch derartige Prozesse möglich, wenn Flips geeignet gekoppelt sind, so dass Atome ihre lokalen Umgebungen verlassen können. Dies erfordert eine Mindestzahl von Verletzungen der Anpassregeln. Die Aktivierungsenergie für die phasoneninduzierte Diffusion setzt sich daher aus zwei Anteilen zusammen: Der Energie, die zur Verletzung der Anpassregeln aufgebracht werden muss und der Energie für den Sprungprozess. Da die Sprungdistanzen im Vergleich zur Leerstellendiffusion deutlich geringer sind, ist zu erwarten, dass die Aktivierungsenergie für diese Prozesse unter jener der Migration von Leerstellen liegt. Auch der Anteil zur Verletzung der Anpassregeln ist gering [53], somit wird vorhergesagt, dass die Aktivierungsenergie insgesamt unter der für Leerstellendiffusion liegt. Mit den hochkorrelierten Flipfolgen der phasoneninduzierten Diffusion handelt es sich jedoch um einen recht komplexen Prozess, daher sind kleine präexponentielle Faktoren wahrscheinlich.

Bei einem Quasikristall, der bei niedrigen Temperaturen durch ein reguläres Tiling beschrieben werden kann, bei hohen Temperaturen hingegen Random-Tiling-Struktur aufweist, führt die phasoneninduzierte Diffusion zu Besonderheiten im Arrhenius-Gesetz (Gl. 6.11). Durch die gesättigt hohe Verletzungsdichte der Anpassregeln im Random-Tiling ist die Aktivierungsenergie in diesem Temperaturbereich geringer.

Der Vorschlag des phasoneninduzierten Diffusionsmechanismus führte zu weitergehenden Arbeiten, in denen dieser in verschiedenen Systemen erforscht wurde. Während zunächst einfache zweidimensionale Tiling-Modelle Gegenstand der Untersuchung waren [54, 55], konnten mit zunehmend besseren Strukturmodellen und Potentialen auch Molekulardynamiksimulationen an realistischeren Quasikristallen durchgeführt werden. Es wurden in Modellen dodekagonaler, ikosaedrischer und dekagonaler Strukturen atomare Sprünge gefunden, von denen einige als phasonische Flips identifiziert werden konnten [56, 57, 58]. Allerdings war es mangels geeigneter Potentiale nicht möglich, ternäre Strukturen zu untersuchen. Im Fall von dekagonalem AlCoCu [58] kamen Potentiale zur Anwendung, die zwischen Kupfer und Cobalt nicht unterscheiden. Die in diesem System auftretenden phasonischen Flips wurden bei Temperaturen von etwa $0.04 \cdot T_{Schmelz}$ beobachtet. Da die Potentiale die Struktur nur bei derart niedrigen Temperaturen stabil halten, konnte nicht ermittelt werden, ob die gefundenen quasikristallspezifischen Prozesse bei höheren Temperaturen einen wesentlichen Beitrag zu weit reichender Diffusion liefern.

Ob die phasoneninduzierte Diffusion experimentell beobachtet werden kann, hängt davon ab, ob sie in einem Temperaturbereich über alle anderen Diffusionsmechanismen dominiert. Aufgrund der kleinen Aktivierungsenergie wurde dies am ehesten für niedrige Temperaturen vorausgesagt [53]. Ein experimentelles Ergebnis, das mit phasoneninduzierter Diffusion erklärt wird, ist die Diffusion von Gold und Palladium in ikosaedrischem Al-Pd-Mn [59, 60, 61]. Dabei wurde beobachtet, dass die Diffusivität bei niedrigen Temperaturen höher liegt als erwartet. Die Steigung des Arrhenius-Plots in diesem Bereich ist gering, was einer kleinen Aktivierungsenthalpie entspricht.

6.2.3 Besonderheiten der dekagonalen Strukturen

Da die im vorherigen Kapitel vorgestellten Strukturmodelle auf einer Dekoration des Hexagon-Boot-Stern-Tilings basieren, lässt sich anhand der möglichen Flips dieses Tilings ermitteln, welche Atombewegungen zur phasoneninduzierten Diffusion erforderlich sind. Die elementaren Flips des Penrose-Rhomben-Tilings finden in den in Abb. 6.3 dargestellten zwei Typen von Hexagonen statt [62].

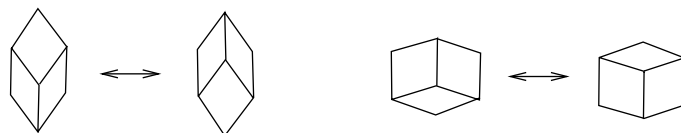
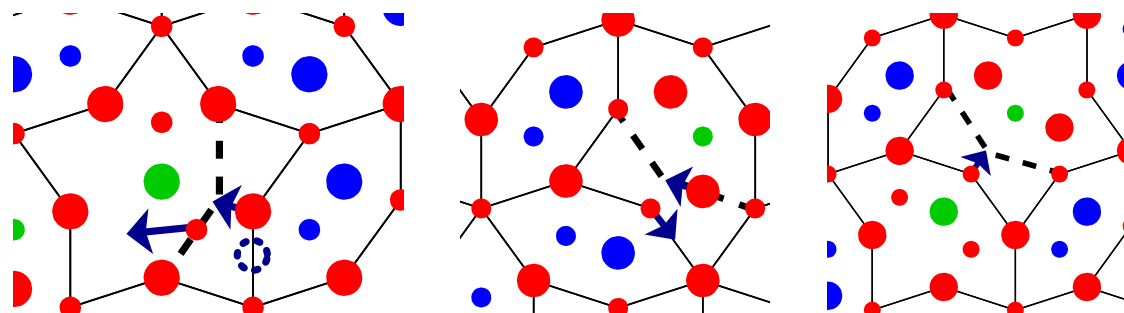


Abbildung 6.3: Elementare Flips im Penrose-Rhomben-Tiling

Während der Flip im spitzwinkligen Hexagon das HBS-Tiling unverändert lässt, führt der Flip im stumpfwinkligen Hexagon zu drei Arten von Flips im HBS-Tiling:

- Hexagon, Stern \longleftrightarrow Boot, Boot
- Hexagon, Boot \longleftrightarrow Boot, Hexagon
- Stern, Boot \longleftrightarrow Boot, Stern

Wie in Abb. 6.4 dargestellt, ergibt nur der letzte der drei Flips eine Struktur, für die die Dekorationsregeln nach wie vor erfüllt sind. Die beiden anderen Flips liefern Tiles, in deren Innerem andere Atomsorten sitzen als die Dekorationsregeln vorgeben. Beim ersten Flip kommt hinzu, dass auch die Anzahl der im Inneren der Tiles enthaltenen Atome nicht konstant bleibt.



(a) Hexagon und Stern werden zu zwei Booten. Dazu müssen sich zwei Atome bewegen. Eine Position im Inneren eines Bootes, im Bild durch einen gestrichelten Kreis markiert, bleibt leer.

(b) Hexagon und Boot werden zu Boot und Hexagon, indem sich zwei Atome bewegen.

(c) Stern und Boot werden zu Boot und Stern, indem sich ein Atom bewegt.

Abbildung 6.4: Flips im HBS-Tiling. Die gestrichelte Linie gehört zur geflippten Konfiguration. Die Pfeile zeigen Atombewegungen zur Erzeugung dieser Struktur.

Da die Dekorationsregeln erhalten wurden, indem Simulationen zur Bestimmung der Struktur niedrigster Energie durchgeführt wurden [47], muss davon ausgegangen werden, dass die ersten beiden Flips energetisch ungünstige lokale Umgebungen erzeugen. Zudem sind Sprünge von zwei Atomen notwendig, was die Aktivierungsenergie, im Vergleich zum letzten Flip mit nur einem Atom, erhöht. Somit ist fraglich, ob diese Flips in der Molekulardynamiksimulation auftreten und gegebenenfalls an weit reichendem Materietransport mitwirken.

Jedoch enthalten die dekadagonalen Strukturen andere quasikristallspezifische Besonderheiten, welche bezüglich möglicher Diffusionsprozesse interessant sind.

Dazu gehört die Existenz von partiellen Leerstellen, die nicht thermisch aktiviert, sondern durch die Struktur gegeben sind. Zwar sind analog zu den Kristallen durch die Dekorationsvorschrift des Tilings Gitterplätze vorgegeben, jedoch können diese nicht alle gleichzeitig von Atomen eingenommen werden.

Ein Beispiel hierfür sind die Zentren der Supertile-Sterne. In der relaxierten Konfiguration existieren in Umgebung des zentralen Cobaltatoms fünf strukturell äquivalente Positionen, die in Abb. 6.5(a) dunkelblau markiert sind. Von diesen Positionen sind vier besetzt, allerdings nicht in jeder 4\AA -Schicht. In einer 4\AA -Schicht enthalten die mit gestrichelten Kreisen markierten Positionen Atome, in der darauffolgenden 4\AA -Schicht sitzen die Atome an den in der Figur mit durchgezogenen Kreisen markierten Plätzen. Benachbarte Positionen sind nie in derselben 4\AA -Schicht belegt. Somit muss die fünfte Position, in der Figur durch ein Fragezeichen markiert, in der 8\AA -periodischen Struktur immer leer sein. Da sich die Position aber gegenüber den anderen vier Positionen nicht auszeichnet, ist eine Bewegung der Leerstelle entlang der fünf Positionen vorstellbar.

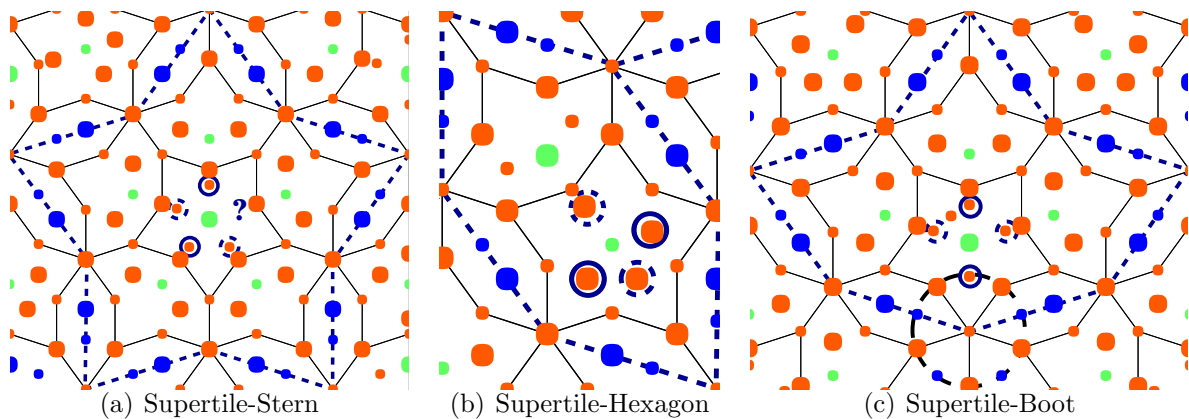


Abbildung 6.5: Gleichgewichtspositionen in AlNiCo-Supertiles. Markierte Positionen sind nur in jeder zweiten 4\AA -Schicht besetzt.

In Supertile-Hexagonen existiert der Fall, dass in der Gleichgewichtskonfiguration trotz identischer lokaler Umgebung eine asymmetrische Besetzung vorliegt. In einem Supertile-Hexagon befinden sich im Zentrum immer drei Atome pro 8\AA -Periode. In der einen Hälfte des Hexagons (Abb. 6.5(b) oben) sitzen in jeder 4\AA -Schicht zwei symmetrisch zum Cobaltatom angeordnete Atome. Die andere Hälfte des Hexagons enthält ein Atom weniger, nur in einer 4\AA -Schicht findet man die in Abb. 6.5(b) mit durchgezogenen blauen Kreisen markierten zwei Atome, während in der anderen 4\AA -Schicht die durch den gestrichelten Kreis markierte Position mit einem Atom besetzt ist. Auch hier ist eine Wanderung der freien Position von einer Seite des Hexagons zur anderen vorstellbar. Dieser Prozess enthält den in Abb. 6.4(c) dargestellten Flip, da sich von den drei Atomen im Hexagonzentrum eines auf jener Seite des Hexagons aufhält, in der sich die freie Position befindet.

Im Supertile-Boot besteht die Besonderheit, dass durch die Relaxation im dekadagonalen

Cluster am Kiel des Bootes eine Position unbesetzt bleibt. Während alle anderen dekadagonalen Cluster zwei Atome pro 8\AA -Schicht besitzen, befindet sich an diesen Positionen nur eines pro Periode (Abb.6.5(c)).

Eine weitere wichtige Besonderheit der dekadagonalen Strukturen im Hinblick auf die Diffusion ist die Existenz von Bereichen, innerhalb derer die Atome im Zeitmittel nicht lokalisiert sind [63]. Die Existenz dieser Bereiche zeigt sich in der Simulation, genaueres dazu wird in den folgenden Kapiteln erläutert.

Kapitel 7

Konstruktion von EAM-Potentialen

EAM-Potentiale für AlNiCo und AlCoCu wurden nach der Force-Matching-Methode entwickelt. Die dazu benötigten Ab-initio-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket VASP [64, 65] ausgeführt. Dabei wurde beim Austausch-Korrelationsfunktional die Gradientennäherung verwendet. Als Pseudopotentiale wurden PAW-Potentiale eingesetzt [66]. Zur Anpassung des Potentials an die Ab-initio-Daten wurde das am ITAP entwickelte Programmpaket *potfit* benutzt. Darin werden die Potentiale als Splineinterpolation zwischen einer variablen Anzahl von Stützstellen dargestellt. Jeder Stützstellenwert ist ein Parameter der im Optimierungsprozess zu minimierenden Zielfunktion. Die Stützstellen kann man wahlweise einzeln angeben oder man gibt einen Abszissenbereich sowie die Ordinaten vor, die in jenem Bereich äquidistanten Punkten zugeordnet werden. Die Steigungen am Anfang und Ende des Bereichs werden ebenfalls vorgegeben, wahlweise können diese bei der Optimierung festgehalten oder miteinbezogen werden. Durch den Abszissenbereich sind die Definitionsbereiche der Potentialfunktionen gegeben. Für die Paaranteile und Transferfunktionen gilt hierbei die Bedingung, dass der kürzeste in den Referenzkonfigurationen auftretende Abstand darin enthalten sein muss. Der Definitionsbereich für die Embeddingfunktion ist aufgrund der freien Skalierbarkeit von ρ wählbar. Für die bei EAM-Potentialen auftretenden Eichfreiheitsgrade sind in *potfit* folgende Eichungen festgelegt worden: 1. Die Dichten n liegen zwischen minus eins und eins. 2. Die Steigungen der Embeddingfunktionen U sind für den Mittelwert von n null. Während des Optimierungsprozesses wird gelegentlich überprüft, ob das aktuelle Potential den Eichungen genügt. Trifft dies nicht zu, so wird dies durch Reskalierung des Potentials behoben.

Die Potentiale für AlNiCo entstanden im Rahmen der Entwicklung von *potfit*, während die Konstruktion der AlCoCu-Potentiale Teil dieser Arbeit ist und daher ausführlicher erläutert wird. Die erhaltenen Potentiale wurden jeweils in der Molekulardynamiksimulation auf Tauglichkeit getestet. Bei einem vernünftigen Potential findet man dabei Stabilität der Struktur bis hin zur Schmelztemperatur, die in der Nähe des experimentell gemessenen Wertes liegen sollte. Des weiteren sollten die ortsabhängigen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Atome jenen aus der Ab-initio-Molekulardynamiksimulation derselben Konfiguration gleichen.

7.1 Referenzkonfigurationen und Startpotential für Al-CoCu

Da für alle Referenzkonfigurationen mit Ab-initio-Methoden Kräfte, Energien und Spannungen bestimmt werden müssen, beschränkt sich die maximale Größe der Konfigurationen auf rund 200 Atome. Dies ist ausreichend, um jedes Supertile, das eine wichtige lokale Umgebung in der Struktur darstellt, in den Referenzkonfiguration verwenden zu können. Da die Konfigurationen periodisch sein müssen, besteht das kleinstmögliche einen Stern enthaltende System aus zwei Hexagonen und dem Stern.

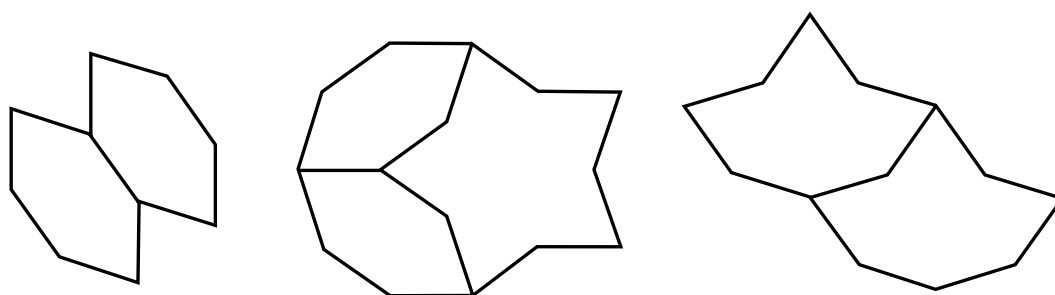
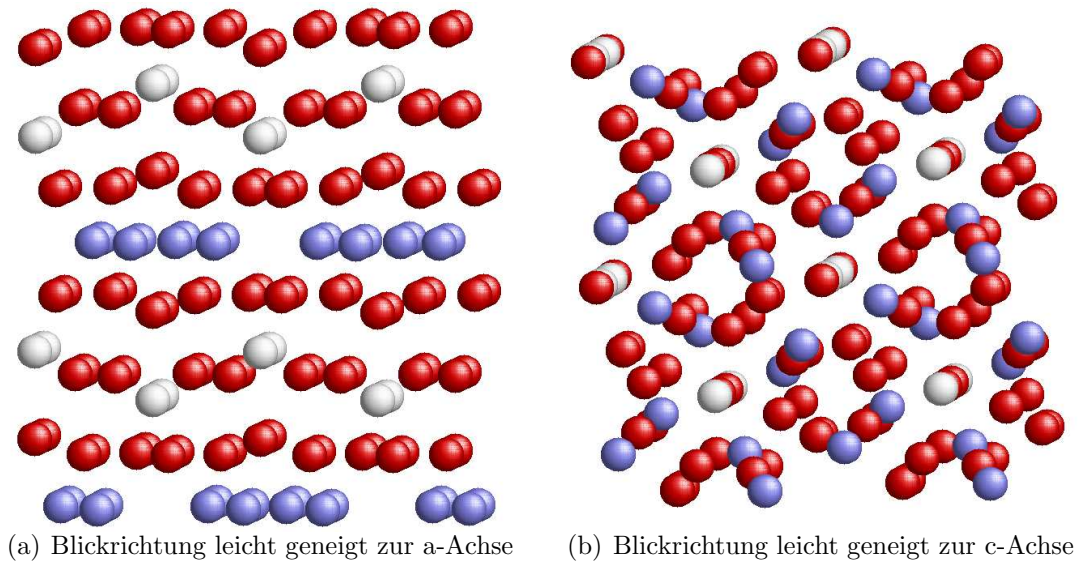


Abbildung 7.1: Supertiles in Referenzkonfigurationen.

Es wurden die in Abb. 7.1 dargestellten Konfigurationen verwendet. Da möglichst von allen Atomsortenkombinationen jeder Abstand enthalten sein sollte, in der zuvor erläuterten AlCoCu-Dekoration (Abb. 5.4) jedoch manche Abstände nicht auftreten, wurden auch Referenzkonfigurationen mit vertauschten Atompositionen eingesetzt. Dabei wurden alle Kupfer- und Cobaltatome durch das jeweils andere Übergangsmetallatom ersetzt. Zudem wurde auch die Dekoration der AlNiCo-Struktur verwendet, in der sich zwei identische ÜM-Atome in jedem kleinen Hexagon befinden.

Trotz der zusätzlichen Konfigurationen mit Vertauschungen existieren relativ wenige kurze Abstände zwischen ÜM-Atomen. Zur Behebung dieses Problems gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder man benutzt auch energetisch ungünstige, wenig realistische Konfigurationen, in denen sich ÜM-Atome auf Aluminiumpositionen befinden oder man verwendet kristalline Strukturen, in denen kurzen Abstände zwischen ÜM-Atomen auftreten. Eine AlCoCu-Struktur, die das erfüllt und zudem einen ähnlichen Aluminiumanteil besitzt wie der Quasikristall, ist das in Abb. 7.2 dargestellte Al_7CoCu_2 [67]. Hierbei handelt es sich um eine komplexe metallische Phase, deren tetragonale Einheitszelle 40 Atome enthält. Als Referenzkonfigurationen wurden neben der Originalstruktur auch jene nach Vertauschung von Kupfer- und Cobalt verwendet, sowie Strukturen, in denen, um bestimmte Abstände zu erhalten, gezielt einige ÜM-Atome vertauscht wurden.

Abbildung 7.2: Die Struktur von Al_7CoCu_2

Da ein Potential für Simulationen bei hohen Temperaturen konstruiert werden soll, wurden etwa zu einem Drittel relaxierte Konfigurationen verwendet, zu zwei Dritteln Hochtemperaturkonfigurationen. Diese wurden zuvor unter Verwendung der Moriarty-Widom-Pairpotentiale aus Abschnitt 4.1.1 erstellt. Die Temperaturen lagen hierbei im Bereich von 50-99 % der Schmelztemperatur. Etwa 15 % der verwendeten Konfigurationen waren komprimiert oder gedehnt, das Volumen lag bei diesen im Bereich von 0.96 bis 1.1 des Originalvolumens. Die Gesamtzahl der Referenzkonfigurationen betrug etwa 40.

Es wurden 15 Stützstellen für die Paaranteile, 11 für die Transferfunktionen und 6 für die Embeddingfunktionen verwendet. Die Startwerte waren bei den Paaranteilen null, bei den Transferfunktionen linear abfallend und bei den Embeddingfunktionen linear aufsteigend.

7.2 Ergebnisse der Potentialfits

7.2.1 AlCoCu

Mit den im vorigen Abschnitt erläuterten Voraussetzungen wurde das Fitten der Potentiale gestartet. Insgesamt wurden etwa 150 EAM-Potentiale konstruiert.

Dabei wurden folgende Möglichkeiten genutzt:

- Verwenden von Teilen des Ergebnispotentials einer vorherigen Optimierung als Startpotential
- Simulated Annealing vor der Powell-Minimierung

- Weglassen, Hinzufügen oder vermehrtes Einsetzen eines bestimmten Typs von Referenzkonfigurationen (z.B. Kristall oder Hochtemperatur)
- Festhalten von Steigungen an den Rändern des Potentialdefinitionsbereichs
- Variation der Gewichtungen von Energien und Spannungen

Das Programm beendet den Optimierungsprozess, wenn aufeinanderfolgende Schritte keine weitere Verbesserung mehr ergeben. Aus den Abweichungen zwischen den Ab-initio-Ergebnissen und der durch das Potential berechneten Werte für Kräfte, Energien und Spannungen jeder Referenzkonfiguration wird ein durchschnittlicher Fehler berechnet, der ein Maß für die Qualität des Fits darstellt. Üblich sind Werte in den Größenordnungen $10^{-2} - 10^{-1}$. Potentiale mit Werten deutlich größer als 1 erwiesen sich in der Molekulardynamiksimulation meist als unbrauchbar, da sie die Struktur nicht stabil halten. Sie erzeugen innerhalb weniger Simulationschritte eine amorphe Struktur, Löcher oder mehrere Atome an nahezu identischer Position. Solche Phänomene treten allerdings auch mit manchen Potentialen guter Fitqualität auf. Diese ist somit nicht identisch mit der Qualität des Potentials.

Von den rund 150 Potentialen erwiesen sich etwa 50 genügend tauglich, um die Struktur stabil zu halten. Es zeigte sich, dass zur Konstruktion eines solchen Potentials sowohl Referenzkonfigurationen als auch das Startpotential geeignet sein müssen. Unrealistische Referenzkonfigurationen, bei denen sich $\ddot{U}M$ -Atome auf Aluminiumpositionen befinden, erhöhen stark die Wahrscheinlichkeit, ein unbrauchbares Potential zu erzeugen. Andererseits steigt diese Wahrscheinlichkeit ebenfalls, wenn die Vielfalt der Referenzkonfigurationen zu sehr eingeschränkt wird. Für ein vernünftiges Potential erwiesen sich die kristallinen ebenso wie die komprimierten und gedehnten Konfigurationen als notwendig. Der Simulated-Annealing-Algorithmus ergab im Vergleich zu Potentialen, die allein mit dem Powell-Algorithmus bestimmt wurden, keine Verbesserung. Als nützlich erwies sich das rekursive Verfahren, in dem mindestens Teile eines voroptimierten Potentials als Startpotential verwendet wurden. Häufig wurden die Werte einzelner Stützstellen verändert, besonders in Fällen, bei denen diese unrealistische Werte hatten, z.B. ein tief negativer Wert im Paaranteil bei kurzen Abständen. Indem die Steigung am Rand festgehalten wurde, konnte in diesen Fällen häufig verhindert werden, dass die Stützstelle derart ungünstig konvergiert. Im Allgemeinen jedoch erzielte man bessere Ergebnisse, wenn die Steigungen in die Optimierung einbezogen wurden. Die Gewichtungen von Energien und Spannungen wurden so gewählt, dass ihr Einfluss auf die Zielfunktion in derselben Größenordnung liegt wie der Anteil der Kräfte. Größere Abweichungen davon erhöhen die Wahrscheinlichkeit, ein schlechtes Potential zu erzeugen.

Ein gutes Potential ist in Abb. 7.3 dargestellt. Es wurde fünfmal mit dem Powell-Algorithmus optimiert. Nach jedem Optimierungsprozess wurden einzelne Stützstellen im Ergebnispotential manuell geändert und dieses Potential dann als Startpotential für die nächste Minimierung verwendet. Die Steigungen an den Rändern wurden nicht festgehalten. Bei den Referenzkonfigurationen wurden alle Typen, außer jene mit $\ddot{U}M$ -Atomen auf Aluminiumpositionen, verwendet.

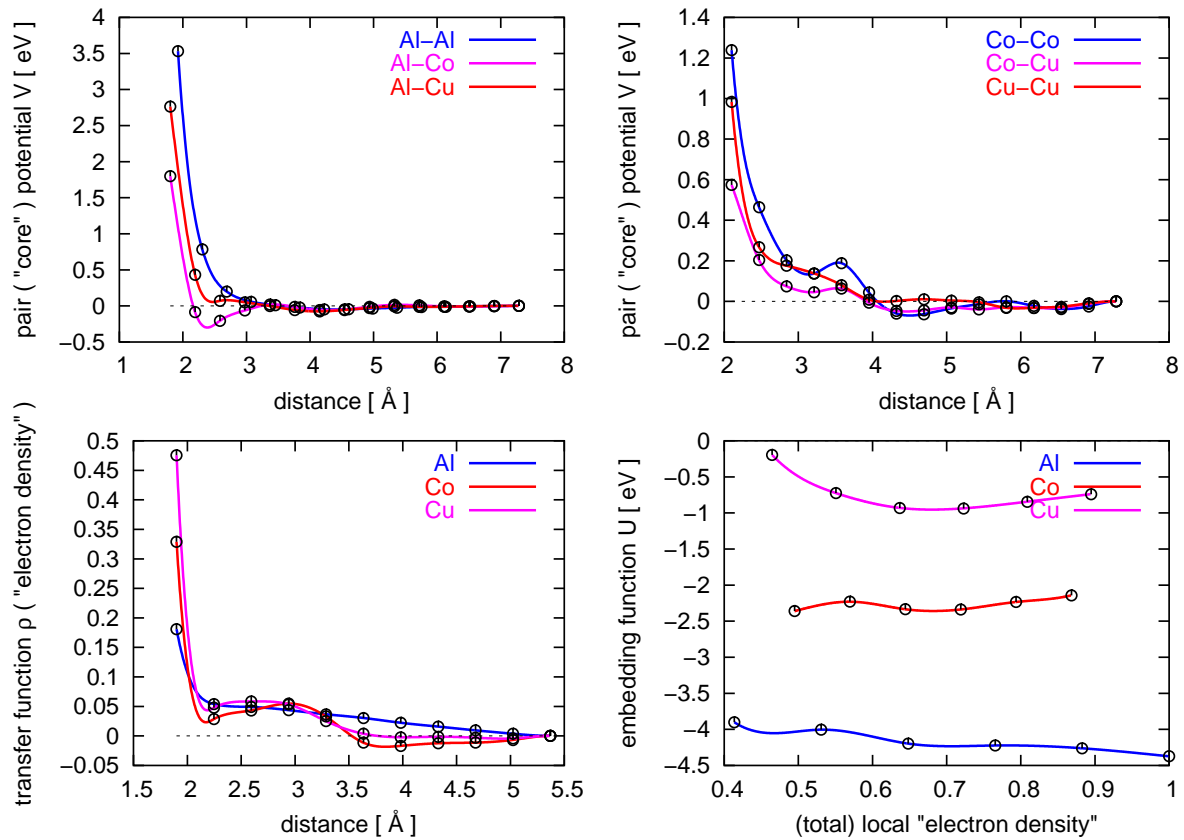


Abbildung 7.3: Ein aus dem Optimierungsprozess erhaltenes EAM-Potential für AlCoCu. Die schwarzen Kreise sind die Stützstellen.

Das Potential zeigt charakteristische Eigenschaften, die bei allen der erhaltenen brauchbaren Potentiale vorhanden sind:

- Oszillationen in den Paaranteilen, bei Al-Al und Cu-Cu ein Wendepunkt und zwei Minima, sonst drei Minima
- Ziemlich flache Embeddingfunktionen

7.2.2 AlNiCo

Das EAM-Potential für AlNiCo wurde mit demselben Startpotential wie jenes für AlCoCu und mit Hexagonen und Booten als Referenzkonfigurationen konstruiert. Die Paaranteile des in Abb. 7.4 dargestellten Potentials verlaufen für Co-Co und Co-Ni in AlNiCo im Bereich der kurzen Abstände deutlich steiler als jene für Co-Co und Cu-Cu in AlCoCu.

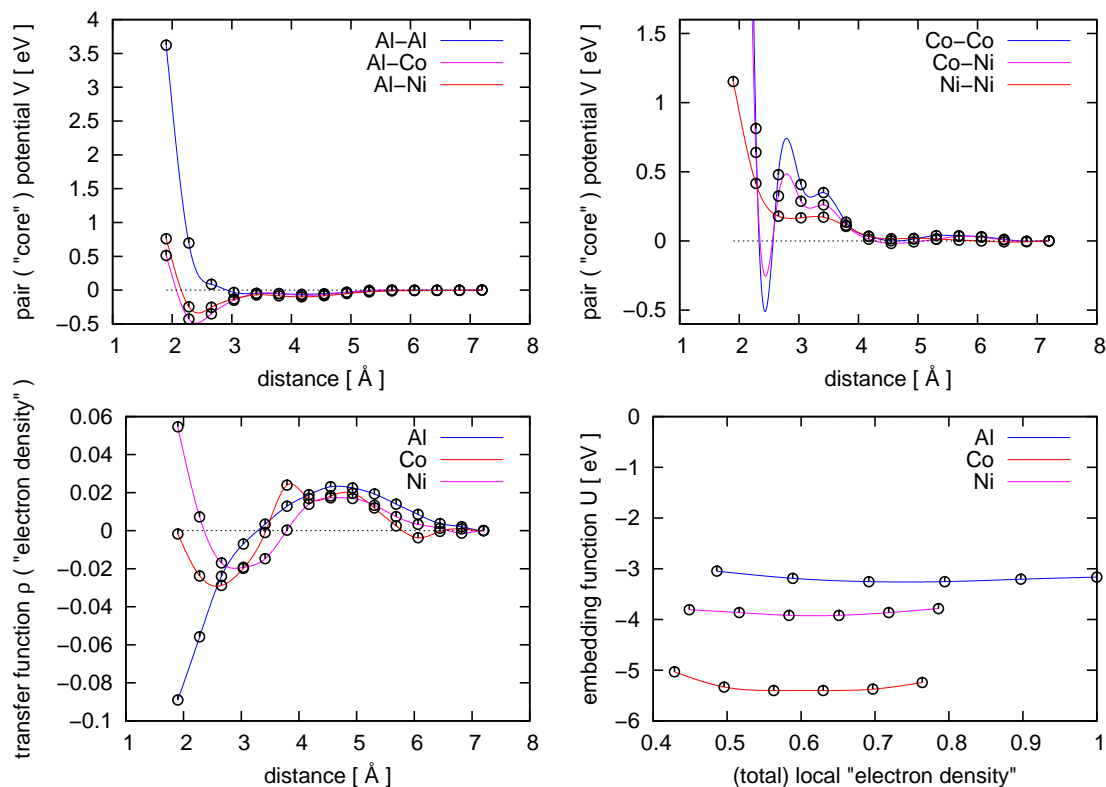


Abbildung 7.4: EAM-Potential für AlNiCo.

7.3 Tests der Potentiale

Als erster Test wurden mit den EAM-Potentialen die Schmelztemperaturen der Strukturen bestimmt, indem das System bei konstantem Druck langsam erhitzt wurde. Beim Erreichen des Schmelzpunkts beobachtet man einen Sprung im Volumen. Für AlNiCo ergab sich mit rund 1600K eine etwas zu hohe Schmelztemperatur (experimentell bestimmter Wert liegt bei 1200 K [11]). Die in der Simulation ermittelte Schmelztemperatur für AlCoCu liegt bei 1500K¹.

Zur Überprüfung, wie gut die Potentiale die Atompositionen während der Hochtemperatursimulation wiedergeben können, wurden mit kleinen Approximanten sowohl Ab-initio als auch klassische Molekulardynamikrechnungen durchgeführt. Dabei wurde der Approximant in kleine Würfel unterteilt, für die in jedem Zeitschritt ermittelt wurde, ob und welche Art Atome sich darin befanden. Aus diesen Daten wurden Bilder erzeugt, welche die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome darstellen. Die Abb. 7.5 bis 7.7 zeigen diese für jeweils ein Supertile-Hexagon und ein Supertile-Boot in beiden Strukturen.

¹Die mit Paarpotentialen bestimmten Schmelztemperaturen betragen 1274K für AlNiCo und 1152K für AlCoCu

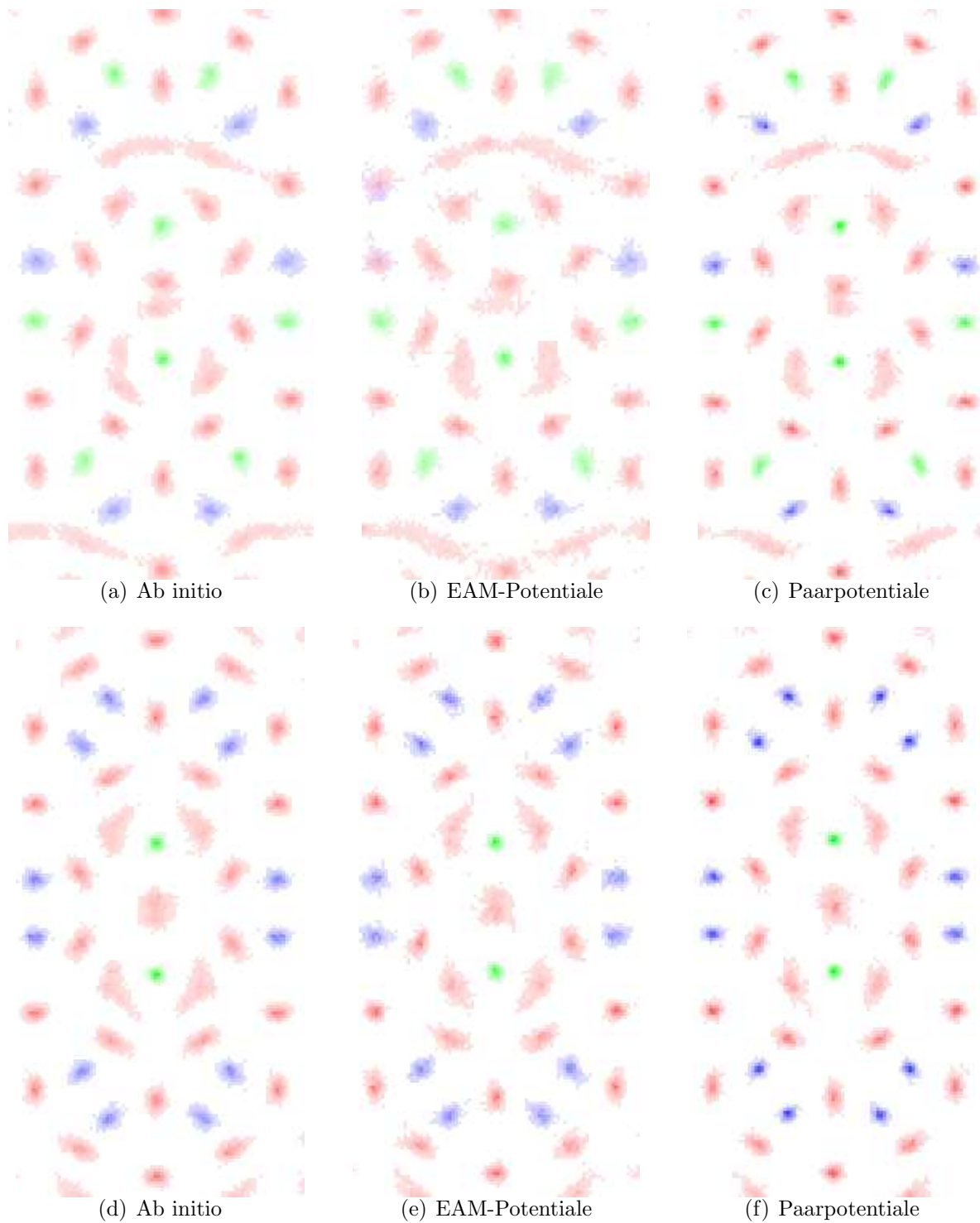


Abbildung 7.5: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Atome im Supertile-Hexagon, dekadegonale Ebene. Oben: AlCoCu (Simulationszeit 6 ps), Unten: AlNiCo (Simulationszeit 5 ps). Al: rot, Co: grün, Ni/Cu: blau.

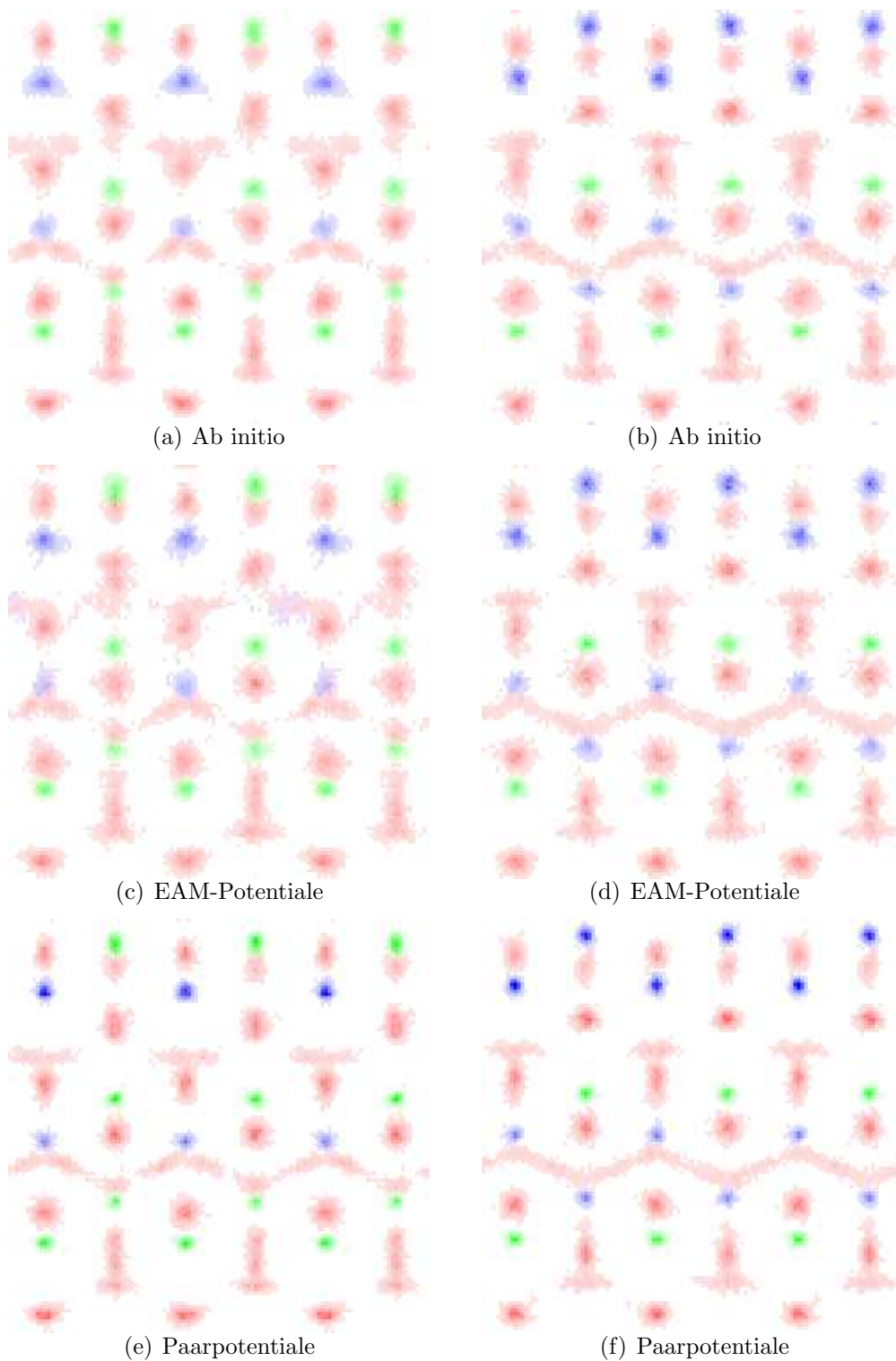


Abbildung 7.6: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Atome im Supertile-Hexagon, senkrecht zur dekadonalen Ebene. Links: AlCoCu (Simulationszeit 6 ps), Rechts: AlNiCo (Simulationszeit 5 ps). Al: rot, Co: grün, Ni/Cu: blau.

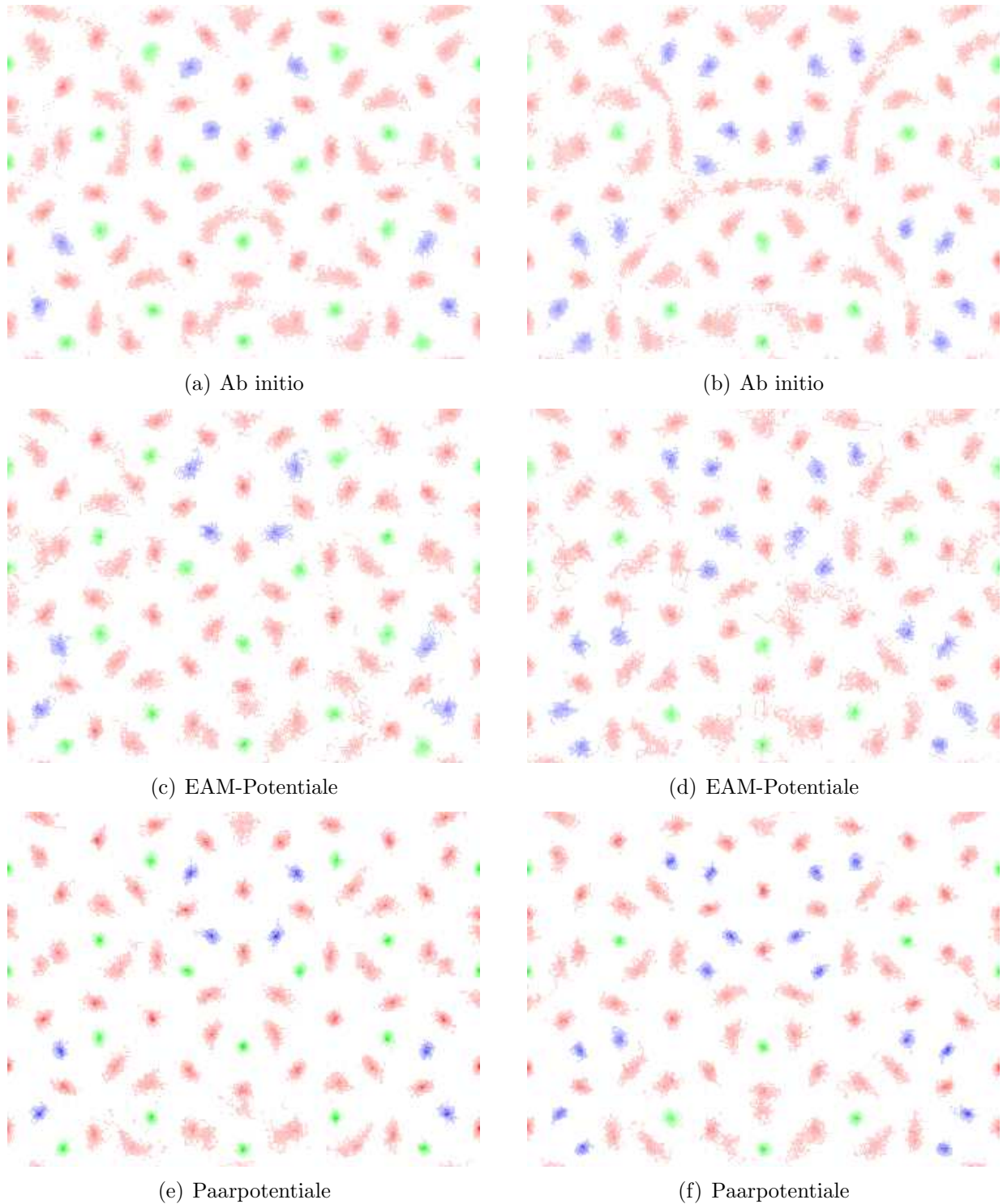


Abbildung 7.7: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Atome im Supertile-Boot, dekadonale Ebene. Links: AlCoCu (Simulationszeit 4.1 ps), Rechts: AlNiCo (Simulationszeit 3.2 ps). Al: rot, Co: grün, Ni/Cu: blau.

Die Wahrscheinlichkeitsbilder weisen alle eine Besonderheit auf, die bei kristallinen Strukturen (z.B. Al_7CoCu_2 oder Al_3Ni) nicht auftritt, nämlich die Existenz von ausgeschmierten Bereichen. Diese werden durch Aluminiumatome verursacht, die nicht auf ihre Position der relaxierten Konfiguration lokalisiert sind, sondern sich innerhalb eines bestimmten Bereichs aufhalten. Sowohl in der dekadagonalen Ebene als auch in periodischer Richtung existieren solche Gebiete. Während jene in der dekadagonalen Ebene begrenzt sind, gibt es in der periodischen Richtung durch die gesamte Struktur verlaufende kontinuierliche Bereiche. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 7.6 dargestellt: Die drei Aluminiumatome im Zentrum des Supertile-Hexagons erzeugen im Wahrscheinlichkeitsbild eine kontinuierliche Zick-Zack-Struktur.

Im Vergleich von Ab-initio, EAM-Potentialen und Paarpotentialen zeigen sich im Wahrscheinlichkeitsbild bei allen Methoden dieselben Charakteristika; Position und Form der ausgeschmierten Bereiche stimmen gut überein. Auffällig ist, dass die Paarpotentiale die Atome wesentlich stärker auf ihre Position lokalisieren. Die Übergangsmetallatome erscheinen in den Paarpotential-Bildern als deutlich schärfere Flecken und die ausgeschmierten Aluminiumbereiche sind weniger ausgeprägt. Das EAM-Potential hingegen erreicht diesbezüglich eine sehr gute Annäherung an das Ab-initio-Bild.

In anderer Hinsicht jedoch sind die Paarpotentiale den EAM-Potentialen überlegen: Ab-initio-Simulationen über Zeitintervalle bis zu 10 ps mit Konfigurationen der drei Supertiles ergaben stets, dass alle Übergangsmetallatome auf ihrer Position bleiben. Auch mit Paarpotentialen wurde nie Beweglichkeit von ÜM-Atomen beobachtet. Die EAM-Potentiale hingegen bewirken Sprünge von ÜM-Atomen auf benachbarte Positionen. Ein Beispiel ist in Abb. 7.5(b) zu sehen, dort sprang während der Simulation das Kupferatom am linken Rand auf die Aluminiumposition darüber, wodurch in dem zeitgemittelten Bild an beiden Positionen die blaue Färbung erkennbar ist. Das Defizit dieser, durch die Ab-initio-Rechnungen widerlegten Sprünge tritt beim Kupfer am häufigsten auf; beim Nickel ist die Häufigkeit geringer. Cobaltatome hingegen bleiben sowohl im AlCoCu als auch im AlNiCo stets auf ihrem Platz. Dies ist im AlNiCo durch die Positionen bedingt, nicht durch die Atomsorte. Vertauscht man in der Struktur die Übergangsmetalle, so sind die Cobaltatome mobil, während die Nickelatome ihre Position beibehalten. Beim Tausch in AlCoCu führt die hohe Beweglichkeit der dadurch vermehrten Kupferatome zur Instabilität der Struktur.

Als weiterer Test der Potentiale im Vergleich mit Ab-initio-Ergebnissen wurde mittels Fouriertransformation von allen in der Simulation um ihre Gleichgewichtslage schwingenden Atomen das Frequenzspektrum berechnet (Abb. 7.8). Das Ergebnis zeigt eine Besonderheit der EAM-Potentiale, die vermutlich im Zusammenhang mit den ÜM-Sprungprozessen steht: In den EAM-ÜM-Spektren dominieren niedrige Frequenzen, hohe Frequenzen sind kaum vorhanden. Die Ab-initio-Spektren hingegen verlaufen bis zu fast doppelt so hohen Frequenzen und besitzen kein Maximum im niederfrequenten Bereich. Die Spektren der Paarpotentiale liegen zwischen diesen beiden Extremen. Sie besitzen wie die Ab-initio-Spektren kein Maximum im Bereich niedriger Frequenzen, enthalten aber deutlich weniger hochfrequente Anteile. Im Vergleich zu den Spektren der EAM-Potentiale treten mehr hohe Frequenzen auf. Bei den Al-Spektren, die alle im niederfrequenten Bereich ein Maximum besitzen, ist nur im hochfrequenten Anteil ein Unterschied zu erkennen: In den Ab-initio-

Spektren sind auch bei Al mehr hohe Frequenzen enthalten als in den Spektren der EAM- und Paarpotentiale, zwischen denen untereinander keine signifikanten Unterschiede bestehen.

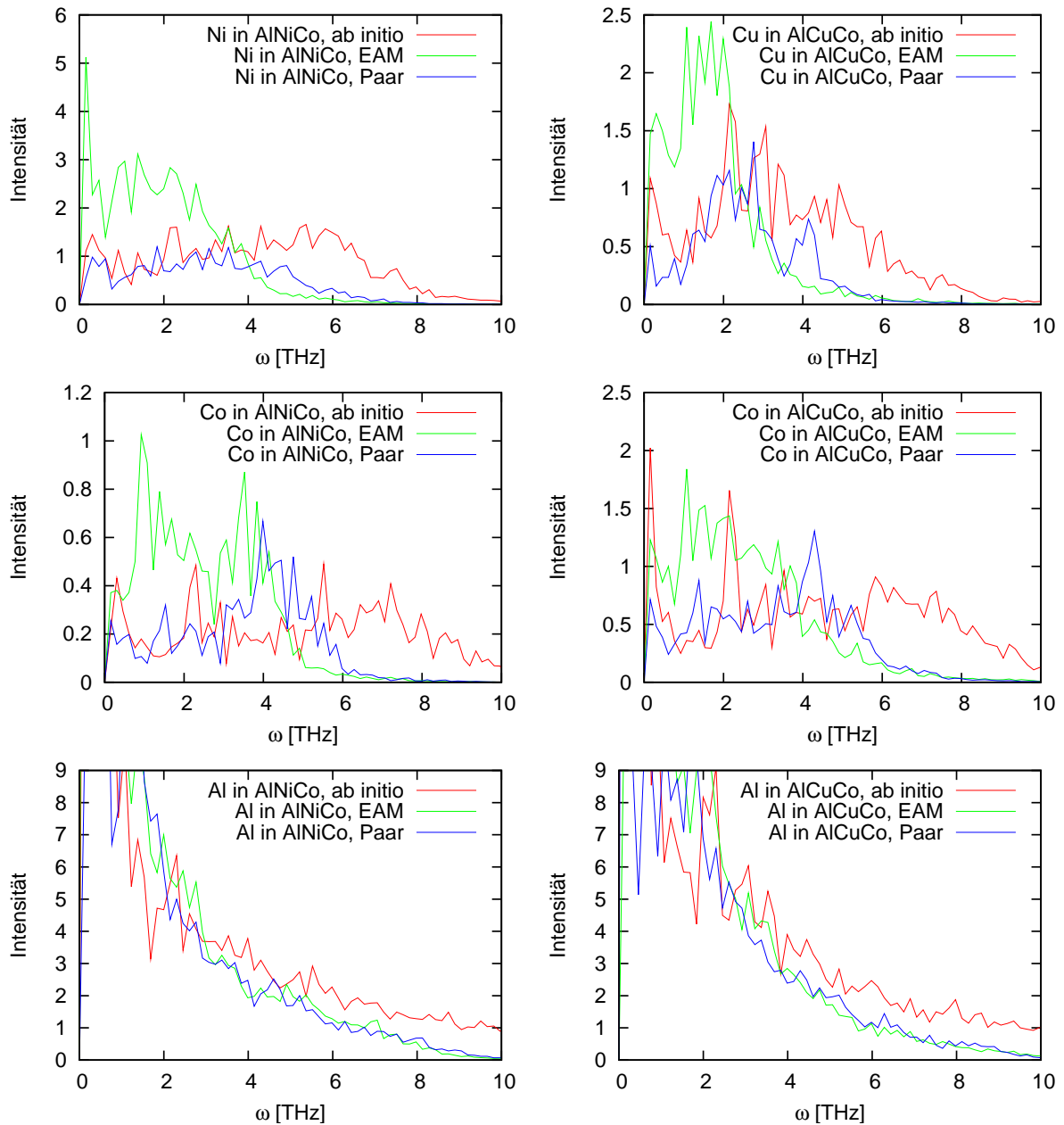


Abbildung 7.8: Schwingungsspektren der einzelnen Atomsorten in Rechnungen mit verschiedenen Potentialen. Die EAM-Übergangsmetall-Spektren enthalten im Vergleich zur Ab-initio-Rechnung deutlich mehr niedrige und weniger hohe Frequenzen.

Genau dieselben Unterschiede in den $\ddot{U}M$ -Spektren existieren, wie in Abb. 7.9 dargestellt, auch beim kristallinen Al_7CoCu_2 .

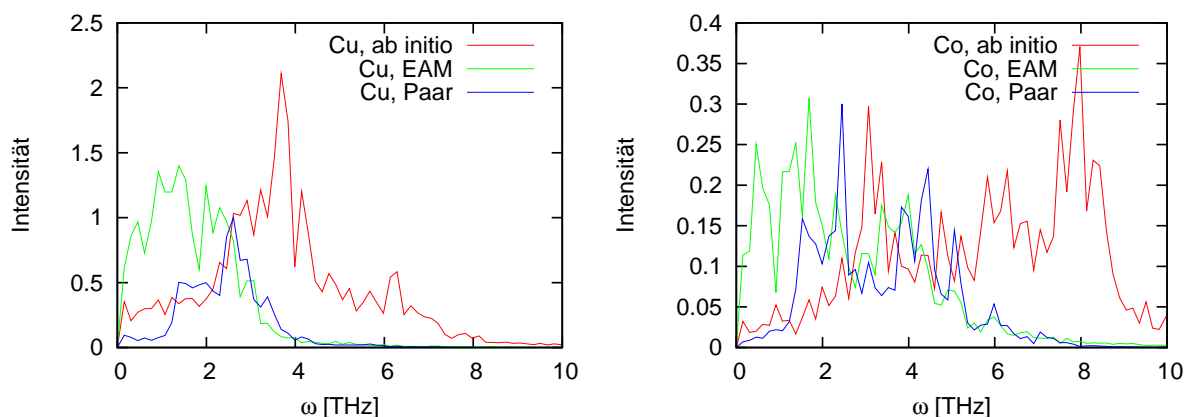


Abbildung 7.9: Schwingungsspektren von Cu und Co in Al_7CoCu_2

Die erheblichen Abweichungen in den Spektren und die Sprünge von $\ddot{U}M$ -Atomen erfordern Verbesserungen am Potential. Dies wurde im $AlCoCu$ -System versucht, indem Referenzkonfigurationen erstellt wurden, in denen Kupferatome Positionen im Verlauf des Sprungs besetzen. Wenn diese Prozesse in den Referenzkonfigurationen repräsentiert sind, besteht die Möglichkeit, das Potential so anpassen zu können, dass es diese in der Ab-initio-Simulation energetisch ungünstigen Prozesse unterbindet. Um auch möglichst realistische, energetisch günstige Konfigurationen in den Fitprozess einzubeziehen, wurden Referenzkonfigurationen aus Ab-initio-Simulationen hinzugefügt. Doch trotz allen Experimentierens mit diesen Erweiterungen, sowie allen bereits zuvor erläuterten Möglichkeiten im Fitprozess, gelang es nicht, die Beweglichkeit der Kupferatome deutlich zu senken. Die Spektren aus Simulationen mit EAM-Potentialen weisen immer die beschriebenen Eigenschaften auf.

Genau wie bei der Frage, ob ein Potential gut genug ist, die Struktur stabil zu halten, erwies sich, dass die Qualität des Fits nicht mit der des Potentials identisch ist. Tendenziell erhält man mit einer ausgewogenen Auswahl an Referenzkonfigurationen eher ein Potential, mit dem die Beweglichkeit der Kupferatome geringer ist, als wenn bestimmte Typen von Konfigurationen überwiegen. Jedoch hängt die Qualität des Potentials auch deutlich vom Verlauf des Fitprozesses ab. Hierbei erwiesen sich manuelle Änderungen einzelner Stützstellen mit anschließender weiterer Optimierung als erheblicher Faktor, der im Hinblick auf die Beweglichkeit der Kupferatome zur Verbesserung oder Verschlechterung des Potentials führen kann.

Kapitel 8

Ergebnisse der Diffusionssimulation

Die gute Übereinstimmung in den Bildern der Aufenthaltswahrscheinlichkeit zeigt, dass die neu entwickelten EAM-Potentiale, trotz ihres Defizits bei den Übergangsmetallen, die Dynamik des Aluminiums recht gut wiedergeben. Daher wurde die Aluminiumdiffusion detailliert untersucht.

Es zeigte sich, dass es in AlNiCo und AlCoCu dieselben Diffusionsprozesse sind, welche die beobachtete weit reichende Diffusion verursachen. Im Folgenden werden die Diffusionsprozesse und Mechanismen an AlNiCo erläutert, im AlCoCu verhält es sich ebenso, sofern nicht explizit Unterschiede erwähnt werden. Bei der Diffusion in W-AlCoNi zeigten sich Ähnlichkeiten zu den Beobachtungen in den anderen Systemen, aufgrund der komplexen Struktur wurden die Diffusionsprozesse jedoch nicht im Detail untersucht, sondern es wird die Diffusion ausschließlich quantitativ ausgewertet.

8.1 Diffusionsprozesse

In den Molekulardynamiksimulationen bei konstanter Temperatur zeigten sich ab einer Temperatur von etwa $0.6 \cdot T_{schmelz}$ charakteristische Diffusionsprozesse, die bereits bei Simulationszeiten von wenigen Picosekunden beobachtet werden können. Es treten alle Prozesse auf, die bereits in den Simulationen mit den Moriarty-Widom-Paarpotentialen gefunden wurden [63]. Zusätzliche Diffusionsprozesse in der dekadagonalen Ebene verstärken die Diffusivität in dieser Ebene.

In den Abb. 8.2 und 8.6 sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Atome für einen Approximanten mit 1220 Atomen dargestellt. Sowohl in der dekadagonalen Ebene als auch in der periodischen Richtung existieren die Bereiche, in denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Aluminium ausgeschmiert ist. In Supertile-Hexagonen gibt es pro Doppelschicht fünf nicht lokalisierte Aluminiumatome, von denen sich jeweils zwei bis drei in den beiden ausgeschmierten Bereichen in Umgebung der Cobaltatome befinden. Die ausgeschmierten Bereiche finden sich auch in den beiden anderen Supertiles, grundsätzlich in der Umgebung der Cobaltatome. Die Berechnung des analogen Wahrscheinlichkeitsbildes für eine Struktur, bei der die Nickel- und Cobaltatome vertauscht wurden, ergab ein ähnliches Bild für

die Aluminiumaufenthaltswahrscheinlichkeit. Somit werden die ausgeschmierten Bereiche nicht von einer Atomsorte verursacht, sondern von der Struktur.

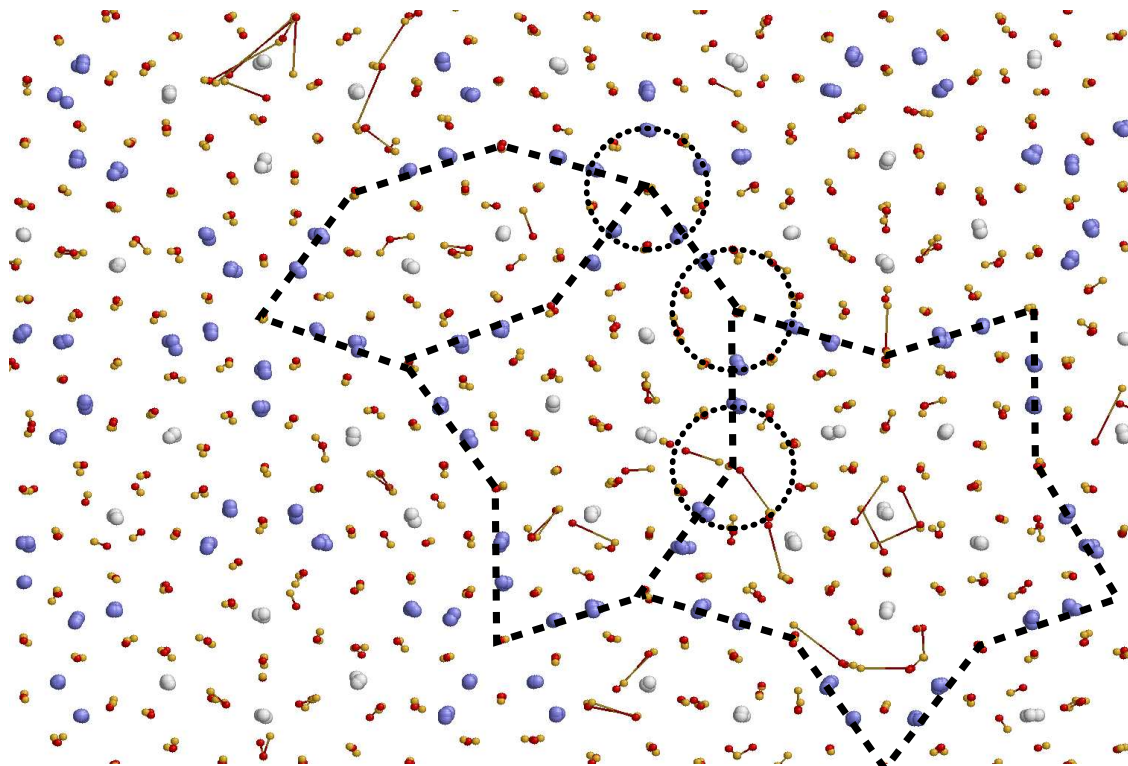


Abbildung 8.1: Übersicht Diffusionsprozesse in AlNiCo mit den Moriarty-Widom-Paarpotentialen: Nur Zweier-Cluster und Zentren von Supertiles sind beteiligt. Dargestellt sind die miteinander verbundenen Start- und Endpositionen der Atome nach einer Simulationszeit von 10 ps. Al-Startposition: rot, Al-Endposition: gelb, Ni: blau, Co: grau.

In Simulationen mit den Paarpotentialen tragen von den Clustern in der quasikristallinen Ebene nur jene mit zwei Nickelatomen zur Diffusion bei. In Clustern mit mehr Nickelatomen sind alle Aluminiumpositionen stabil. Insbesondere die Cluster mit fünf Nickelatomen weisen besondere Stabilität auf, die sich im Wahrscheinlichkeitsbild in sehr scharf lokalisierten Positionen zeigt.

Weitere Diffusionsprozesse in der dekadagonalen Ebene gibt es nur in den Zentren der Supertiles, in den im Wahrscheinlichkeitsbild ausgeschmierten Bereichen. In Supertile-Sternen existieren fünf Aluminiumpositionen von denen jeweils vier besetzt sind. Zwischen diesen Positionen sind Sprünge häufig (Abb. 8.12 c)). Analoges geschieht im Supertile-Boot: Es gibt 4 besetzte Aluminiumpositionen, unter denen Sprünge stattfinden. Im Supertile-Hexagon finden Sprünge von den Aluminiumatomen im ausgeschmierten Bereich ins Zentrum und umgekehrt statt, wobei die Anzahl der Atome im Zentrum stets erhalten bleibt: Drei Atome pro 8\AA -Periode.

Im Zentrum von dekadagonalen Clustern mit zwei Nickelatomen können sich in einer Periode ebenfalls drei Atome befinden, üblich sind zwei Atome. Ein häufiger Diffusionsprozess unter Beteiligung von drei Atomen verläuft folgendermaßen (Abb. 8.12 a)): Ein Atom aus einem Zentrum, in dem sich zu Beginn drei Atome befinden, nimmt den Platz eines äußeren Clusteratoms ein. Dieses wiederum springt auf die Position eines äußeren Clusteratoms in einem benachbarten Cluster, der im Zentrum zwei Atome pro Periode enthält. Das zu Beginn an diesem Platz sitzende Atom diffundiert in das Zentrum des Clusters.

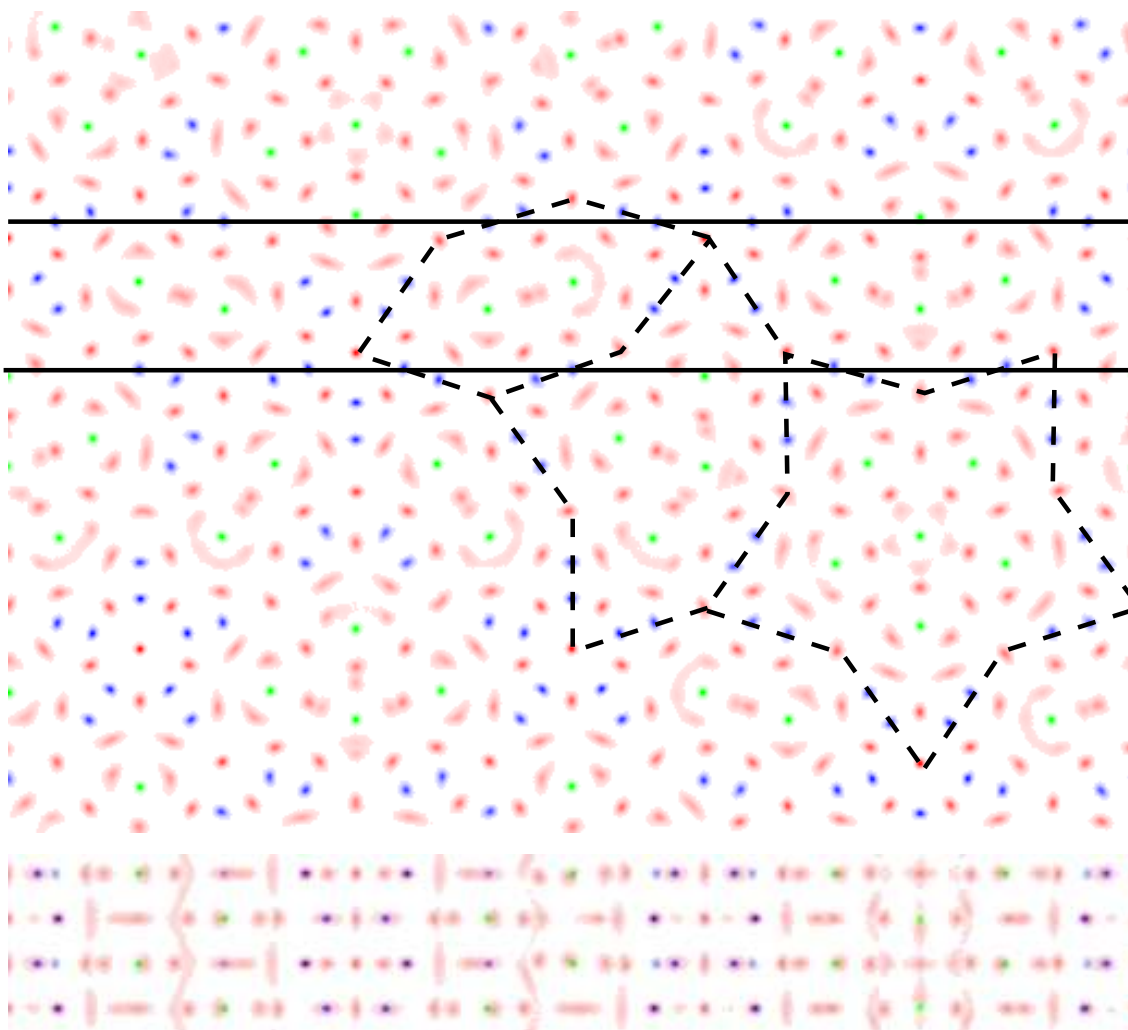


Abbildung 8.2: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in AlNiCo mit den Moriarty-Widom-Paarpotentialen, Simulationszeit 0.1 ns. Im unteren Teil der Figur ist der im oberen Teil markierte Streifen in xz-Richtung gedreht zu sehen. Al: rot, Ni: blau, Co: grün.

In periodischer Richtung existieren die in den Aufenthaltswahrscheinlichkeitsbildern (Abb. 8.2 und 8.6) sichtbaren Kanäle mit kontinuierlicher Aluminiumdichte. Über diese Kanäle läuft die Diffusion in dieser Richtung ab. Es sind ausschließlich Zentren von Super-

tiles, insbesondere von Supertile-Hexagonen, sowie Zentren von dekadagonalen Clustern, in denen sich drei Aluminiumatome pro Periode befinden. Ein Diffusionsprozess besteht darin, dass sich alle drei Atome synchron entlang des Gebiets kontinuierlicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit bewegen. Bei Konfigurationen mit weniger als drei Schichten in periodischer Richtung bewegen sich alle Atome im Kanal synchron. Die Endkonfiguration des Diffusionsprozesses ist mit der Startkonfiguration identisch, wobei jedes Atom den Platz des zu Beginn in periodischer Richtung benachbarten Atoms einnimmt. Die Diffusion über diese Kanäle ist schnell, ein Beispiel ist in den Abb. 8.3 und 8.4 zu sehen. Darin diffundieren alle drei Atome während der Simulationszeit von 10 ps eine ganze Periode. Durch die synchrone Bewegung der Atome bleibt der Abstand zwischen den drei Atomen ungefähr konstant. Diffusionsprozesse dieser Art verlaufen immer synchron, wie aus Figur 8.4 ersichtlich ist. Die drei Atome befinden sich jeweils im Abstand von einer Drittelperiode.

In Systemen mit mehr periodisch angeordneten Schichten diffundieren jeweils mehrere Atome im Kanal, wobei zugleich Prozesse in der dekadagonalen Ebene stattfinden. Häufig ist, dass ein Atom in das Zentrum eines Hexagons oder eines Zweier-Clusters springt, das sich dort befindende Atom die in z-Richtung benachbarte Position annimmt, ebenso die in periodischer Richtung folgenden Atome, bis zu einem, welches das Zentrum des Hexagons oder des Zweier-Clusters verlässt. Die Diffusionsprozesse in den Zentren benachbarter Hexagone oder Zweier-Cluster verlaufen unabhängig voneinander.

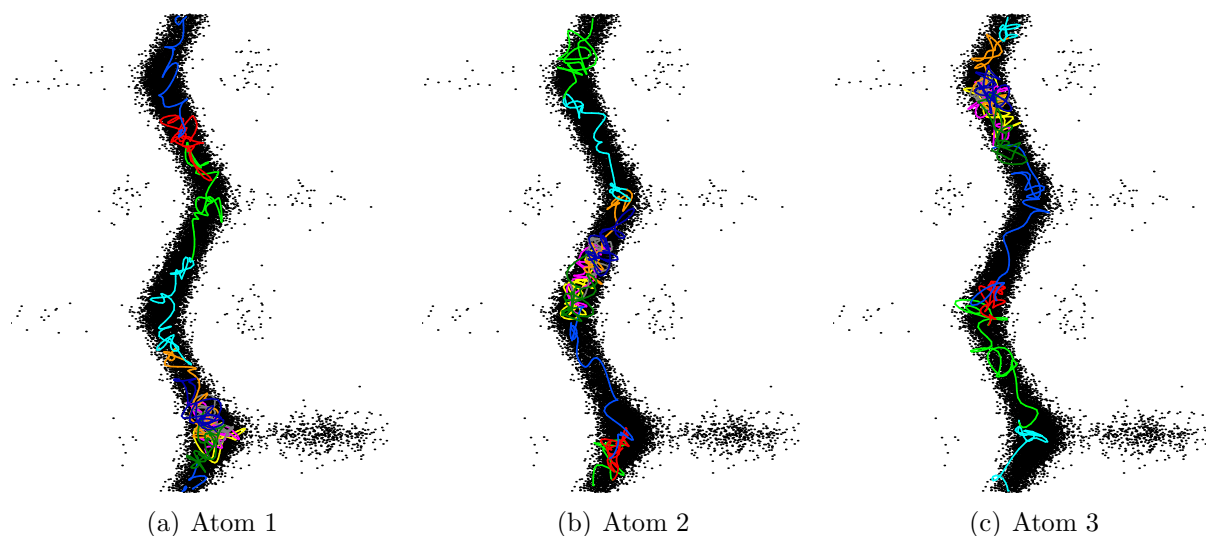
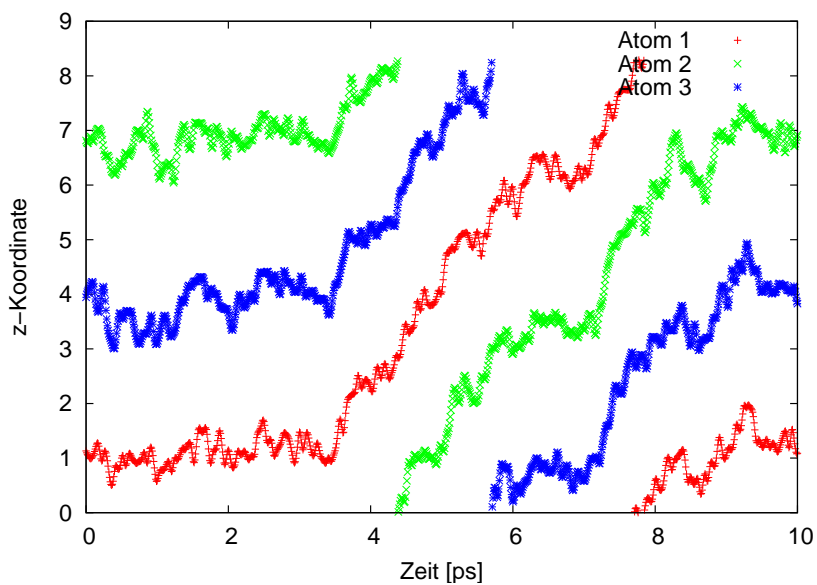
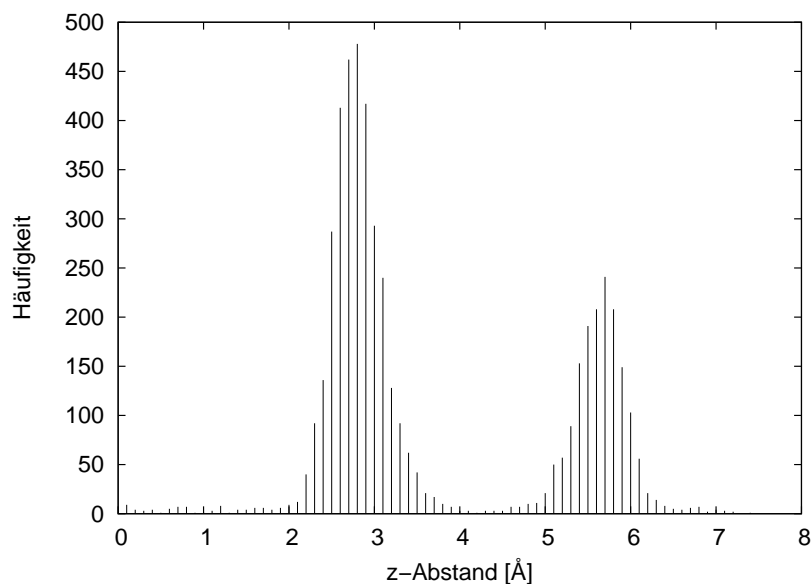


Abbildung 8.3: Diffusion von drei Atomen im Zentrum eines Supertile-Hexagons. Das Hexagon ist parallel zur y -Achse angeordnet, dargestellt ist die yz -Ebene durch das Zentrum des Hexagons. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist durch die schwarze Punktierung markiert. Jede der drei Figuren zeigt den Diffusionspfad eines der drei Atome. Eine Farbe entspricht einem Zeitintervall von 1 ps, Startfarbe ist gelb, Endfarbe dunkelblau. Die Atome legen während der Simulationszeit von 10 ps eine Periode zurück. Die Bewegung der drei Atome erfolgt synchron.



(a) Synchroner Verlauf der z-Koordinaten des Diffusionsprozesses aus Abbildung 8.3. Der z-Abstand der drei Atome zueinander bleibt während der Diffusion über eine Periode konstant.



(b) Abstand von einem der drei Atome zu den beiden anderen. Es wurden die Endpositionen der drei Atome aus 5000 Simulationen über jeweils 2 ps ausgewertet.

Abbildung 8.4: Diffusion von drei Atomen im Zentrum eines Supertile-Hexagons.

Wie sich bereits bei den Potentialtests zeigte, sind die Atompositionen im Aufenthaltswahrscheinlichkeitsbild (Abb. 8.6) mit EAM-Potentialen deutlich weniger stark lokalisiert. Der wesentliche Unterschied bezüglich der Diffusionsprozesse besteht darin, dass

mit EAM-Potentialen alle dekadagonalen Cluster zur Diffusion beitragen, nicht nur jene mit zwei Nickelatomen. Cluster mit drei Nickelatomen verhalten sich analog zu den Zweier-Clustern: Äußere Aluminiumatome können sowohl zu benachbarten Clustern, als auch in das Zentrum des Clusters springen. Das Zentrum des Clusters, das üblicherweise zwei Atome pro Periode enthält, kann drei Atome aufnehmen. Die Cluster mit fünf Nickelatomen, die sich mit Paarpotentialen als besonders stabil zeigten, tragen durch die Instabilität der Nickelpositionen zur Aluminiumdiffusion bei. Springt ein Nickelatom zu einem benachbarten Cluster, so wird die freigewordene Position von einem Aluminiumatom aus der Nachbarschaft aufgefüllt. Derartige Prozesse sind im AlCoCu noch häufiger, da darin die Kupferatome eine höhere Beweglichkeit aufweisen.

In der periodischen Richtung beobachtet man mit EAM-Potentialen dieselben Diffusionsprozesse wie mit den Moriarty-Widom-Paarpotentialen.

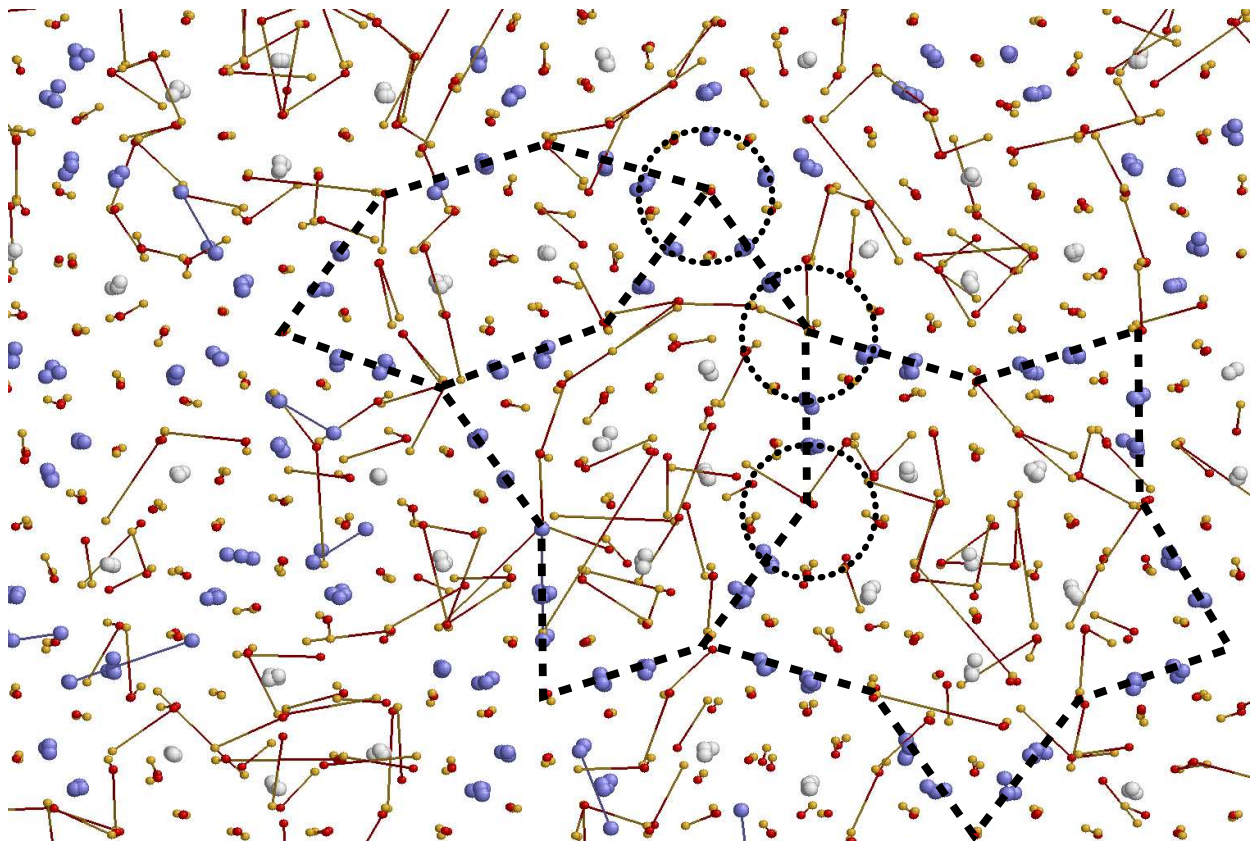


Abbildung 8.5: Übersicht Diffusionsprozesse in AlNiCo mit EAM-Potentialen: Alle dekadagonalen Cluster tragen zur Diffusion bei. Dargestellt sind die miteinander verbundenen Start- und Endpositionen der Atome nach einer Simulationszeit von 10 ps. Al-Startposition: rot, Al-Endposition: gelb, Ni: blau, Co: grau.

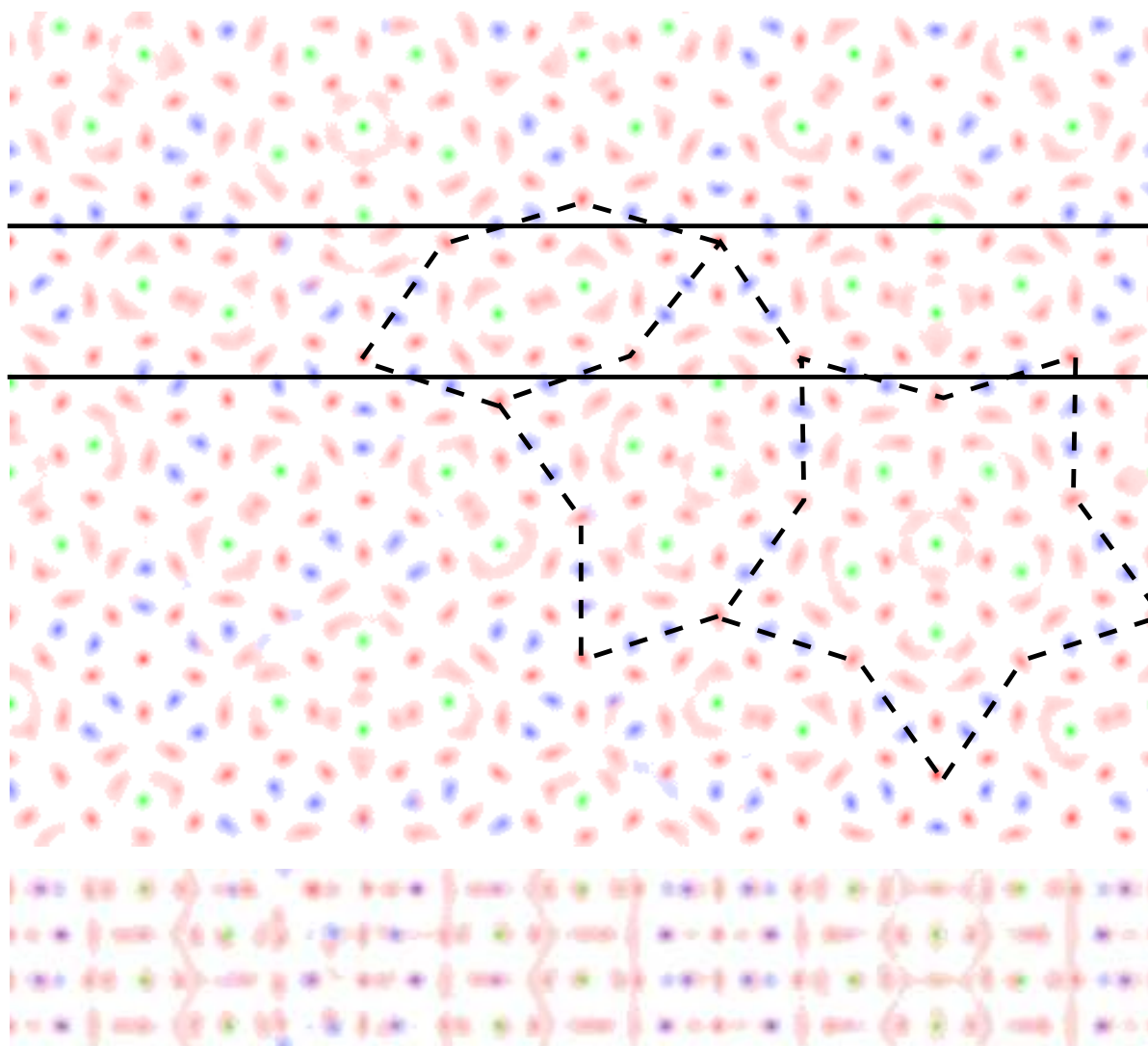


Abbildung 8.6: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in AlNiCo mit EAM-Potentialen, Simulationszeit 0.1 ns. Im unteren Teil der Figur ist der im oberen Teil markierte Streifen in xz -Richtung gedreht zu sehen. Al: rot, Ni: blau, Co: grün.

Während die Diffusionsprozesse in z -Richtung nur durch die im Wahrscheinlichkeitsbild ausgeschmierten Kanäle verlaufen, existieren in der dekadonalen Ebene viele Positionen, deren Atome zur Diffusion beitragen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom nach einer bestimmten Zeit seine Position verlassen hat, ist in der xy -Ebene geringer, als bei den Positionen, durch die die Diffusion in z -Richtung erfolgt. Es gibt somit in der periodischen Richtung weniger mobile Atome, diese besitzen jedoch eine deutlich grössere Wahrscheinlichkeit, ihre Positionen während der Simulation zu verlassen.

Die Wahrscheinlichkeit, ein Atom nach einer bestimmten Simulationszeit noch an seiner Startposition vorzufinden, hängt von der lokalen Umgebung ab. In den Abb. 8.7 und 8.8

sind diese Wahrscheinlichkeiten dargestellt.

Mit Paarpotentialen ist in der dekadagonalen Ebene deutlich erkennbar, dass nur Aluminiumatome in bestimmten Umgebungen eine besondere Mobilität zeigen. Dies sind die Atome in den Supertile-Zentren, in der Umgebung der Cobaltatome, sowie Atome in Zweier-Nickel-Clustern. In letzteren sind die Atome, deren Positionen sich innerhalb des im Wahrscheinlichkeitsbild ausgeschmierten Bereichs eines Supertile-Hexagons oder auf einem Pentagon im Randgebiet der Supertile-Sterne befinden, besonders mobil. Die Atome in diesen Umgebungen sind auch mit EAM-Potentialen besonders mobil, es gibt jedoch noch deutlich mehr mobile Aluminiumatome. Diese befinden sich in den Zweier- und Dreier-Clustern. Während die Dreier-Cluster mit Paarpotentialen überwiegend stabil sind, findet man mit EAM-Potentialen mobile Aluminiumatome, sowohl im Zentrum, als auch im äußeren Ring des Clusters.

In periodischer Richtung sind in den unteren Teilbildern der Abb. 8.7 und 8.8 die Diffusionskanäle erkennbar. Sie befinden sich in allen Zentren der Supertiles, wobei die Mobilität in den Hexagon- und Boot-Zentren besonders stark ist. Weitere mobile Positionen befinden sich im Zentrum von dekadagonalen Clustern. Mit Paarpotentialen sind nur Atome im Zentrum von Zweier-Clustern mobil, mit EAM-Potentialen auch einige in Zentren von Dreier-Clustern. Da Diffusion in periodischer Richtung in Clusterzentren nur dann auftritt, wenn sich dort drei Atome pro 8\AA -Periode befinden, ist die Mobilität in dieser Richtung mit jener in der dekadagonalen Ebene gekoppelt. Cluster, bei denen die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung in das Zentrum des Clusters hoch ist, weisen dadurch eine erhöhte Mobilität der Atome im Zentrum des Clusters auf. Daher sind es mit Paarpotentialen vor allem die viele mobile Atome enthaltenden Zweier-Cluster auf dem Pentagon im Randgebiet der Supertile-Sterne, deren zentrale Atome besonders mobil sind. Da mit EAM-Potentialen mehr mobile Atome in der dekadagonalen Ebene existieren, ergeben sich mehr Cluster, deren Zentren zur Diffusion in periodischer Richtung beitragen können.

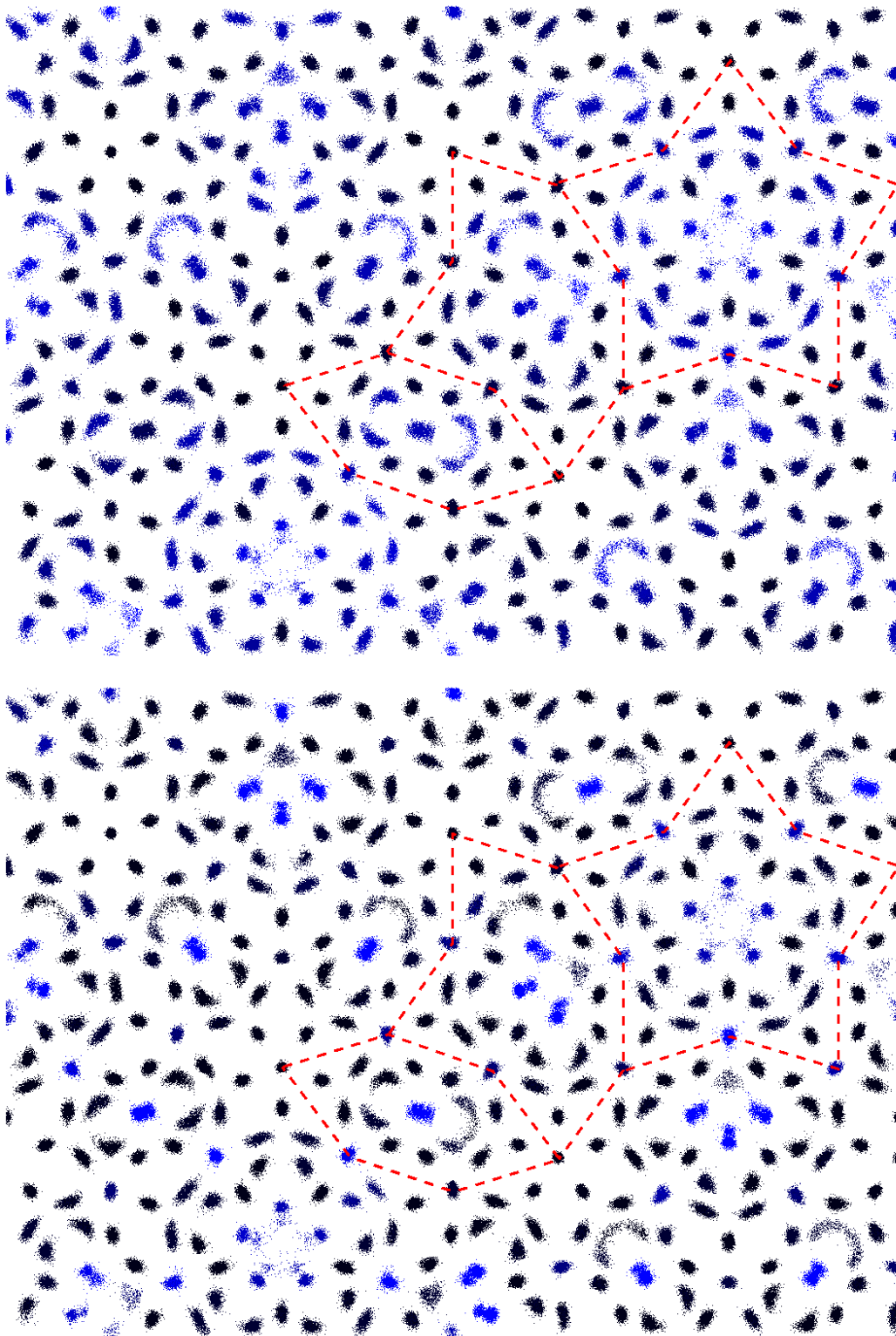


Abbildung 8.7: Stabilität von Al-Atompositionen mit Paarpotentialen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom seine Position verlässt, ist im Bild farblich dargestellt. Je dunkler die Farbe, desto stabiler ist die Position. Oben: xy-Ebene, unten: z-Richtung.

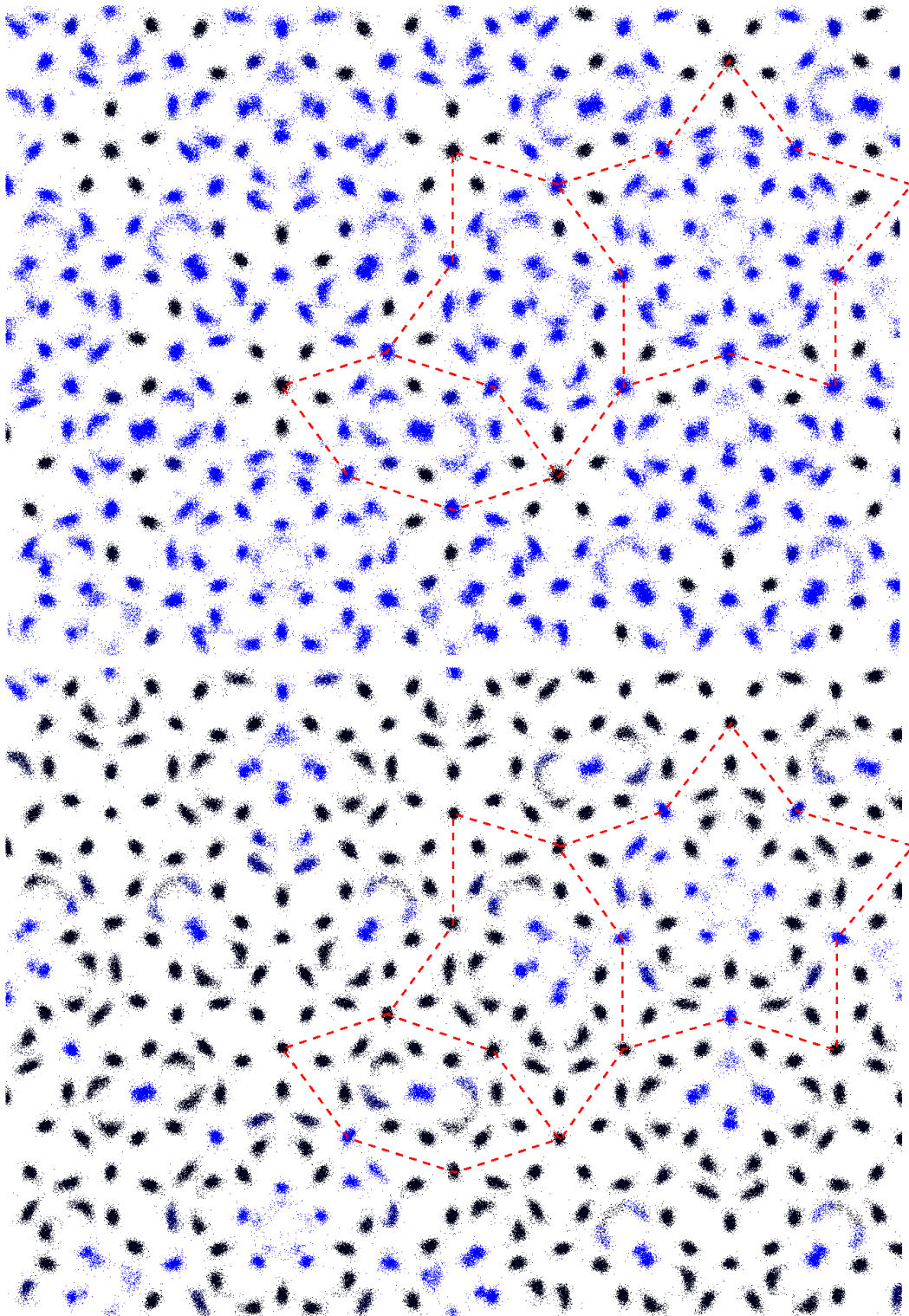


Abbildung 8.8: Stabilität von Al-Atompositionen mit EAM-Potentialen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom seine Position verlässt, ist im Bild farblich dargestellt. Je dunkler die Farbe, desto stabiler ist die Position. Oben: xy-Ebene, unten: z-Richtung.

8.1.1 Diffusionsprozesse in der Ab-initio-Molekulardynamik

Das Ab-initio-Programmpaket VASP ermöglicht MD-Rechnungen, in denen mit bis zu etwa 200 Atomen Zeitintervalle im Picosekundenbereich simuliert werden können. Dies ist ausreichend zum Nachweis der Diffusionsprozesse, die mit EAM- und Paarpotentialen in diesen Zeitintervallen auftreten.

Die Beschränkung in der Atomzahl bewirkt, dass in den bei der Ab-initio-Simulation verwendeten Approximanten nur wenige lokale Umgebungen vorhanden sind. So enthält der Approximant aus zwei Supertile-Booten (Abb. 8.9) nur Zweier- und Vierer-Ni-Cluster, während der Approximant aus Hexagonen nur Dreier-Ni-Cluster enthält. Diese sich vom Quasikristall unterscheidende Häufigkeit von Clustertypen kann dazu führen, dass einige im Quasikristall auftretenden Diffusionsprozesse in der Ab-initio-Rechnung nicht beobachtet werden können. Die wesentlichen Diffusionsprozesse wurden jedoch in der Ab-initio-Simulation bestätigt.

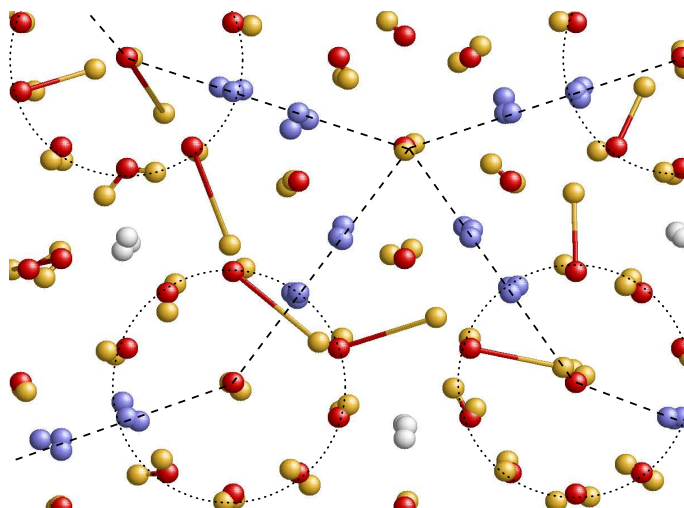


Abbildung 8.9: Diffusion in der Ab-initio-Simulation: In dem aus zwei Supertile-Booten bestehenden Approximanten finden innerhalb von 3 ps zwei Kettenprozesse statt, deren Beginn jeweils im Außenbereich eines Zweier-Ni-Clusters liegt. Die Endpositionen liegen im Zentrum eines Zweier-Ni-Clusters, wo sich daraufhin drei Atome pro 8\AA -Periode befinden. Al-Startposition: rot, Al-Endposition: gelb, Ni: blau, Co: grau.

Folgende Prozesse konnten beobachtet werden:

- Sprünge vom Außenbereich der Zweier-Ni-Cluster ins Zentrum, dabei häufig Kettenprozesse (Abb. 8.9)
- Diffusion von drei Atomen in periodischer Richtung (in den Zentren von Hexagon, Zweier-Ni-Cluster und Boot)
- Bewegung der strukturellen Leerstelle in den Supertiles

8.2 Diffusionsmechanismen

Die in den quasikristallinen Strukturen beobachteten Diffusionsprozesse unterscheiden sich in den Mechanismen deutlich von jenen in Kristallen. Der in Kristallen äußerst seltene direkte Mechanismus, bei dem mehrere Atome synchron ihre Position verändern, ist in den Quasikristallen der alleinige Mechanismus, durch den die Diffusion in periodischer Richtung abläuft.

Auch in der dekadagonalen Ebene sind die auftretenden Mechanismen quasikristallspezifisch. Hierbei sind die in Kapitel 6 dargestellten Besonderheiten in der Struktur die Ursache für die auftretenden Diffusionsprozesse. Von den drei möglichen phasonischen Flips (Abb. 6.4) wurde der einfachste (Abb. 6.4(c)) als Teil eines umfassenderen Diffusionsprozesses beobachtet, nämlich der Bewegung der strukturellen Leerstelle im Supertile-Hexagon. Auch die in den Supertile-Sternen existierende strukturelle Leerstelle wechselt, wie in 6.2.3 erläutert, ihre Position. Die Leerstelle im Cluster am Supertile-Boot erwies sich als weniger beweglich, diese Position ist meistens mit nur einem Atom pro 8\AA -Periode besetzt. Die beiden phasonischen Flips, die eine Bewegung von zwei Atomen erfordern und energetisch ungünstige lokale Umgebungen erzeugen (Abb. 6.4(a) und 6.4(b)) wurden nicht beobachtet.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zu Kristallen besteht darin, dass bei ausreichender thermischer Aktivierung Umbesetzungen stattfinden, bei denen Atome ihre Position zugunsten bestimmter anderer Positionen im Quasikristall verlassen. Dass in der dekadagonalen Ebene weit reichender Materietransport stattfinden kann, beruht auf dieser Tatsache. Die Diffusionsprozesse laufen hierbei folgendermaßen ab: Es springt mindestens ein Atom von einer Position zu einer anderen, wobei Start- und Endpositionen charakteristische Umgebungen aufweisen, welche die Abgabe oder Aufnahme eines zusätzlichen Atoms begünstigen. Im allgemeinen findet ein Kettenprozess statt. Es bewegen sich mehrere Atome zu einer benachbarten Position, wobei der Beginn und das Ende der Kette durch die oben erwähnten Positionen gegeben ist. Die Orte dieser Positionen wurden ermittelt, indem in 900 Konfigurationen aus Simulationen bei genügend hoher Temperatur jedes Atom der nächstgelegenen Gleichgewichtsposition zugeordnet wurde. Es wurde für jede Referenzposition gezählt, wie häufig ihr keines oder mehrere Atome zugeordnet wurden (Abb. 8.10).

Dabei ergab sich, dass Doppelbesetzungen überwiegend in zwei Umgebungen existieren:

- Im Zentrum von dekadagonalen Zweier-Ni-Clustern (mit EAM-Potentialen auch in den Dreier-Ni-Clustern, allerdings weniger häufig)
- In den ausgeschmierten Bereichen der Supertile-Hexagone

In den Clustern sind in der Gleichgewichtskonfiguration zwei Atome pro 8\AA -Periode enthalten. Der häufige Diffusionsprozess, dass ein drittes Atom in das Clusterzentrum springt, führt dazu, dass eine der beiden Positionen als doppelt besetzt gezählt wird. Bei hohen Temperaturen findet man dort sogar dreifache Besetzung. Diese kommt zustande, indem sich zusätzlich eines der äußeren Atome des Clusters dem Zentrum nähert.

Im Supertile-Hexagon existiert in der Gleichgewichtskonfiguration gemäß Abb. 6.5(b) eine Asymmetrie in der Besetzung, eine der beiden Hexagonseiten enthält ein Atom weniger. Diese Umgebung tendiert dazu, durch die Aufnahme eines weiteren Atoms zur symmetrischen Besetzung überzugehen, wodurch die Position des zuvor auf der Längsachse des Hexagons angeordneten Atoms als doppelt besetzt gezählt wird.

Die Positionen, welche häufig unbesetzt sind, sind in folgenden Umgebungen enthalten:

- Im äußeren Bereich von dekadonalen Zweier-Ni-Clustern, jeweils in den ausgeschmiedeten Bereichen der Supertiles
- Im Bereich der strukturellen Leerstelle in Supertile-Sternen

Die Positionen in den Zweier-Ni-Clustern liegen grundsätzlich in der Nachbarschaft eines Co-Atoms und sind in der Referenzkonfiguration mit jeweils zwei Atomen pro 8Å-Schicht besetzt.

Im Supertile-Hexagon sind auf der Seite des Hexagons, die in der Referenzkonfiguration mit mehr Atomen besetzt ist, zwei solche Positionen vorhanden. Diese, zu zwei verschiedenen Clustern gehörenden Positionen, tendieren in allen Hexagonen zur Abgabe eines Atoms. In den Supertile-Booten existieren, abhängig von der Umgebung, bis zu drei solcher Positionspaare, in den Supertile-Sternen sind es genau fünf. Die Abgabe von Atomen erfolgt in diesen Tiles nicht aus jedem der Paare, sondern aus einem bis zwei, abhängig von der Umgebung. Befindet sich z.B., wie in Abb. 8.10, in der Nähe jene Seite eines Supertile-Hexagons, welche zur Automaufnahme neigt, so ist die Wahrscheinlichkeit der Atomabgabe aus dem Supertile-Stern erhöht.

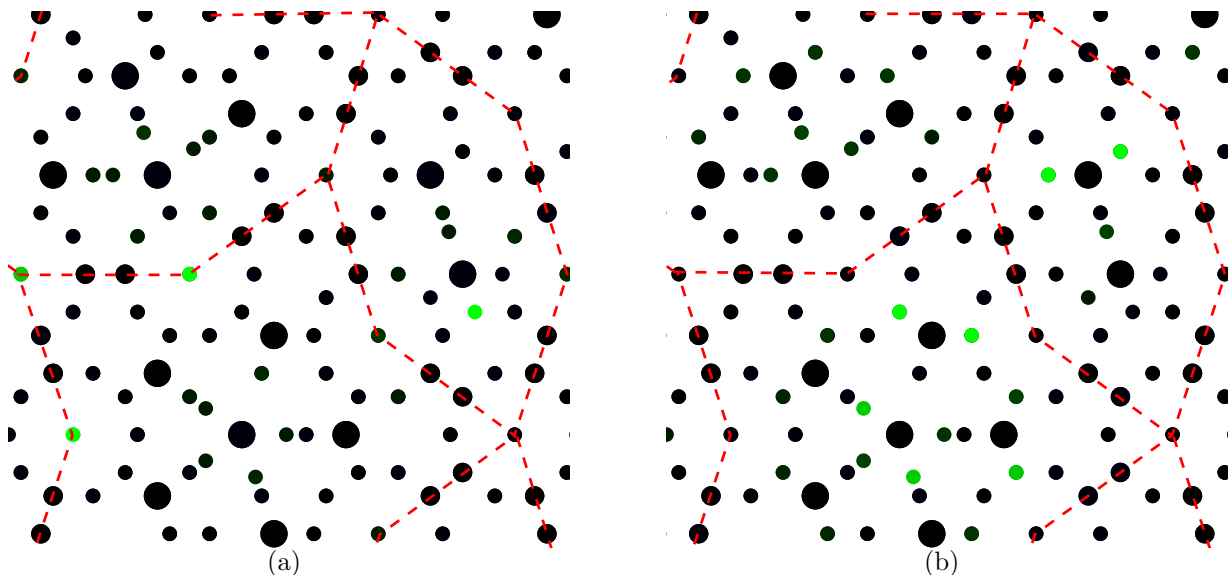


Abbildung 8.10: Besetzung von Atompositionen mit EAM-Potentialen. Je heller die Farbe einer Position, desto häufiger ist diese doppelt besetzt (a) oder leer (b). Al: klein, Ni: mittelgroß, Co: groß.

Die Temperaturabhängigkeit der Umbesetzungen (Abb. 8.11) zeigt, dass bereits ab 200 K solche Veränderungen in der Besetzung auftreten, im Bereich nahe der Schmelztemperatur sind mit EAM-Potentialen rund 3.5% aller Atompositionen unbesetzt. Mit Paarpotentialen liegen die Werte bei etwa der Hälfte von jenen der EAM-Potentiale.

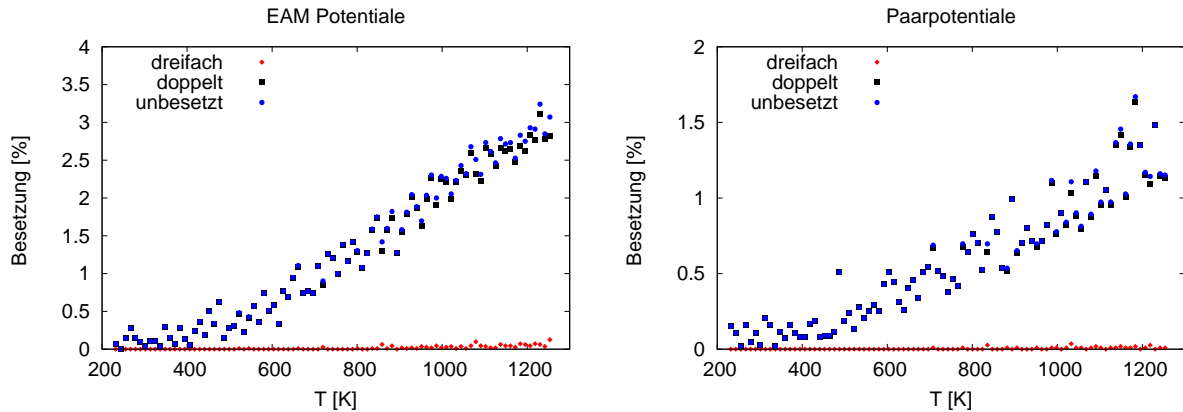


Abbildung 8.11: Besetzung von Atompositionen. Jede Atomposition aus der Simulation wurde der nächstgelegenen Gleichgewichtsposition zugeordnet. Für jede Gleichgewichtsposition wurde gezählt, wieviele Atome ihr zugeordnet wurden.

In den Diffusionsmechanismen bestehen keine Unterschiede zwischen den Simulationen mit EAM-Potentialen und jenen mit Paarpotentialen. Das zu Abb. 8.10 analoge Bild mit Paarpotentialen unterscheidet sich lediglich darin, dass in den Zentren der Dreier-Ni-Cluster (Spitze des Supertile-Sterns am linken Bildrand von Abb. 8.10) keine Mehrfachbesetzungen auftreten.

8.3 Energiebarrieren

Die Molekulardynamik ermöglicht es, die bei einzelnen Diffusionsprozessen überwundenen Energiebarrieren direkt zu bestimmen. Dies wurde für die zuvor besprochenen Prozesse an Approximanten verschiedener Größe durchgeführt. Bei der hierfür verwendeten Methode ist es notwendig, den Diffusionsweg der am Diffusionsprozess beteiligten Atome zu kennen. Nimmt man einen falschen Diffusionsweg an, so liefert die Methode zu hohe Energiebarrieren.

Für Diffusionsprozesse bei denen sich die Atome in guter Näherung auf einer geraden Strecke zwischen Start- und Endposition bewegen, wurde zur Berechnung der Energiebarriere folgende Methode angewandt: Start- und Endkonfiguration wurden relaxiert. Für jedes am Diffusionsprozess beteiligte Atom wurden auf gerader Linie zwischen relaxierter Start- und Endposition neun äquidistante Positionen berechnet. Die relaxierte Startkonfiguration ohne die diffundierenden Atome wurde jeweils mit den berechneten Positionen kombiniert. Die dadurch erhaltenen Konfigurationen wurden relaxiert, wobei jeweils die am

Diffusionsprozess beteiligten Atome festgehalten wurden. Zusätzlich hat es sich als notwendig erwiesen, mindestens ein Übergangsmetallatom ebenfalls festzuhalten. Versäumt man dies, so bewirkt die Relaxation, dass sich alle Atome des Systems deutlich verschieben, wodurch eine der Startkonfiguration gleichende Struktur entsteht. Von den potentiellen Energien der Konfigurationen nach der Relaxation wurde jeweils die Energie der Startkonfiguration subtrahiert.

Die Abb. 8.12 und 8.13 zeigen Diffusionsprozesse in der dekadagonalen Ebene. Der verwendete Approximant, der 267 Atome enthält, besteht aus einem Supertile-Stern und drei Supertile-Hexagonen in der dekadagonalen Ebene und zwei Doppelschichten in der periodischen Richtung. Jeder einzelne der Diffusionsprozesse wurde in einer separaten Simulation über eine Picosekunde bei einer konstanten Temperatur von 1200K beobachtet.

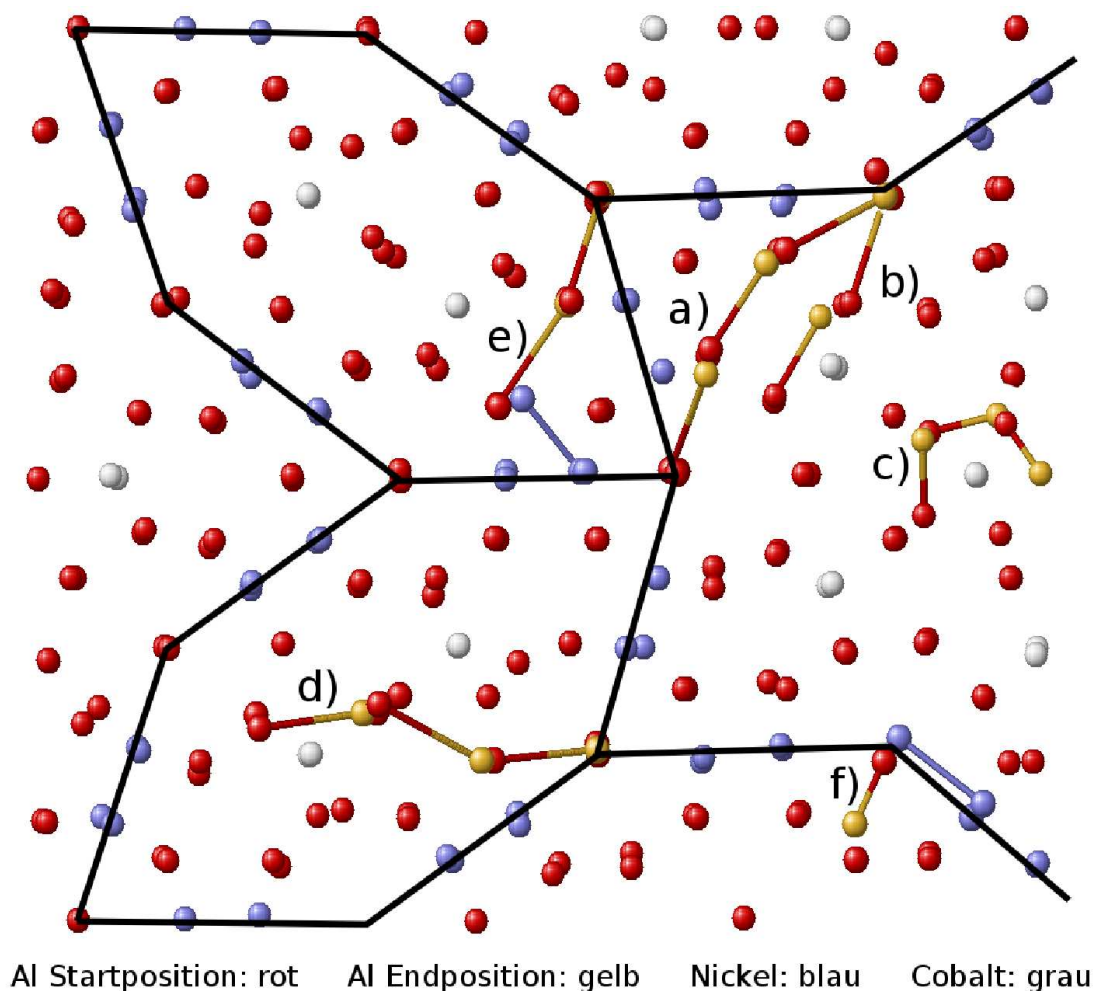
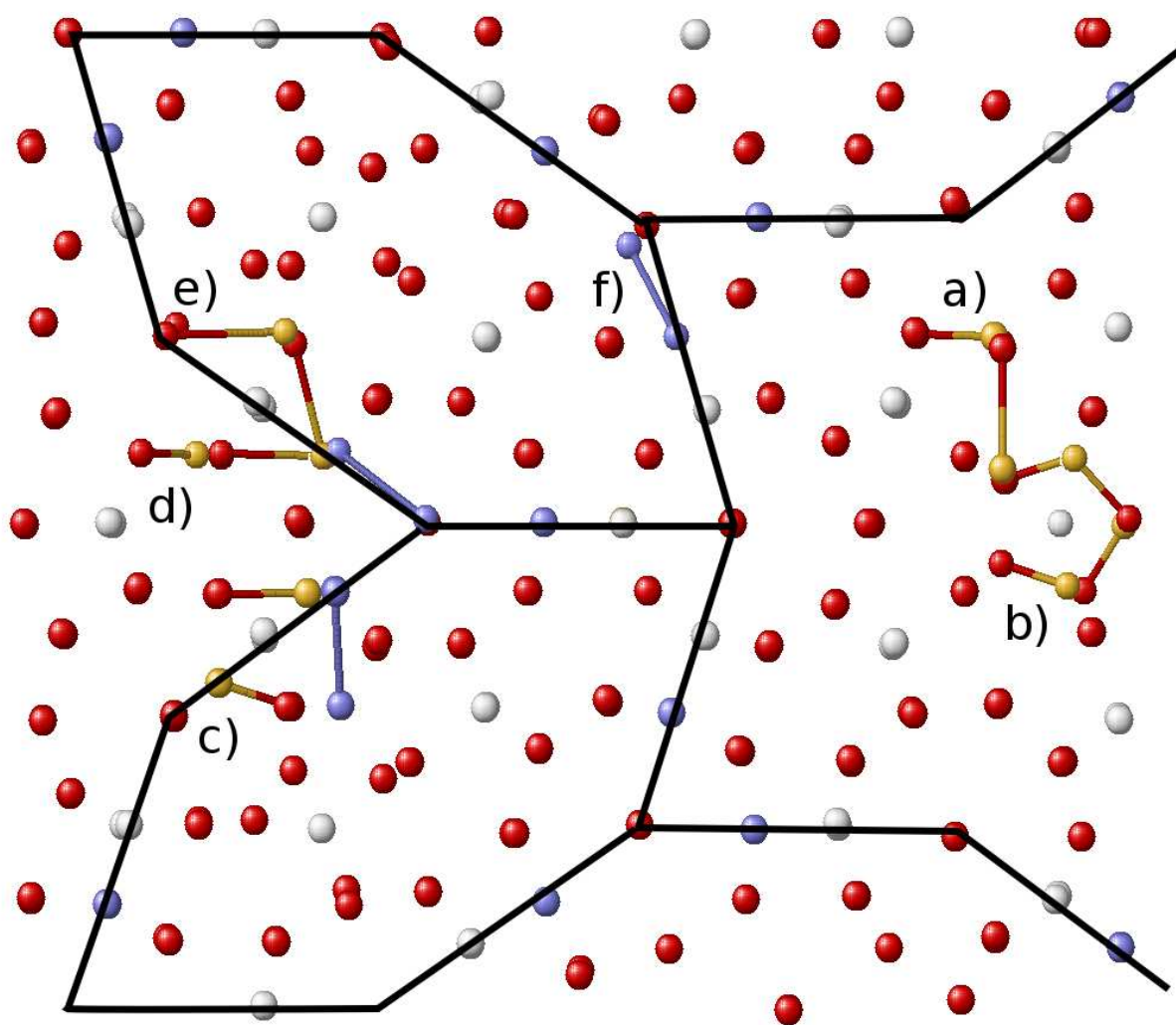


Abbildung 8.12: Diffusionsprozesse in AlNiCo: a), c), d) Sprung von drei Al-Atomen, b) Sprung von zwei Al-Atomen, e) Sprung von zwei Al-Atomen und einem Ni-Atom, f) Sprung von einem Al-Atom und einem Ni-Atom.

Die geringe Atomzahl erlaubt die Berechnung der Energie mit Ab-initio-Methoden. Dies wurde mit VASP durchgeführt und die damit erhaltenen Energiebarrieren mit jenen aus der Molekulardynamiksimulation mit EAM-Potentialen verglichen (Abb. 8.14, 8.15). Es ergab sich ein ähnlicher Verlauf der Energie während des Sprungs. Die Abweichungen betragen bei AlNiCo im Mittel 15%, bei AlCoCu 20%. Bei den meisten Sprüngen lieferte die Ab-initio-Rechnung etwas höhere Energiebarrieren.



Al Startposition: rot Al Endposition: gelb Nickel: blau Cobalt: grau

Abbildung 8.13: Diffusionsprozesse in AlCoCu: a), b) Sprung von drei Al-Atomen, c), d), e) Sprung von zwei Al-Atomen und einem Cu-Atom, f) Sprung von einem Cu-Atom.

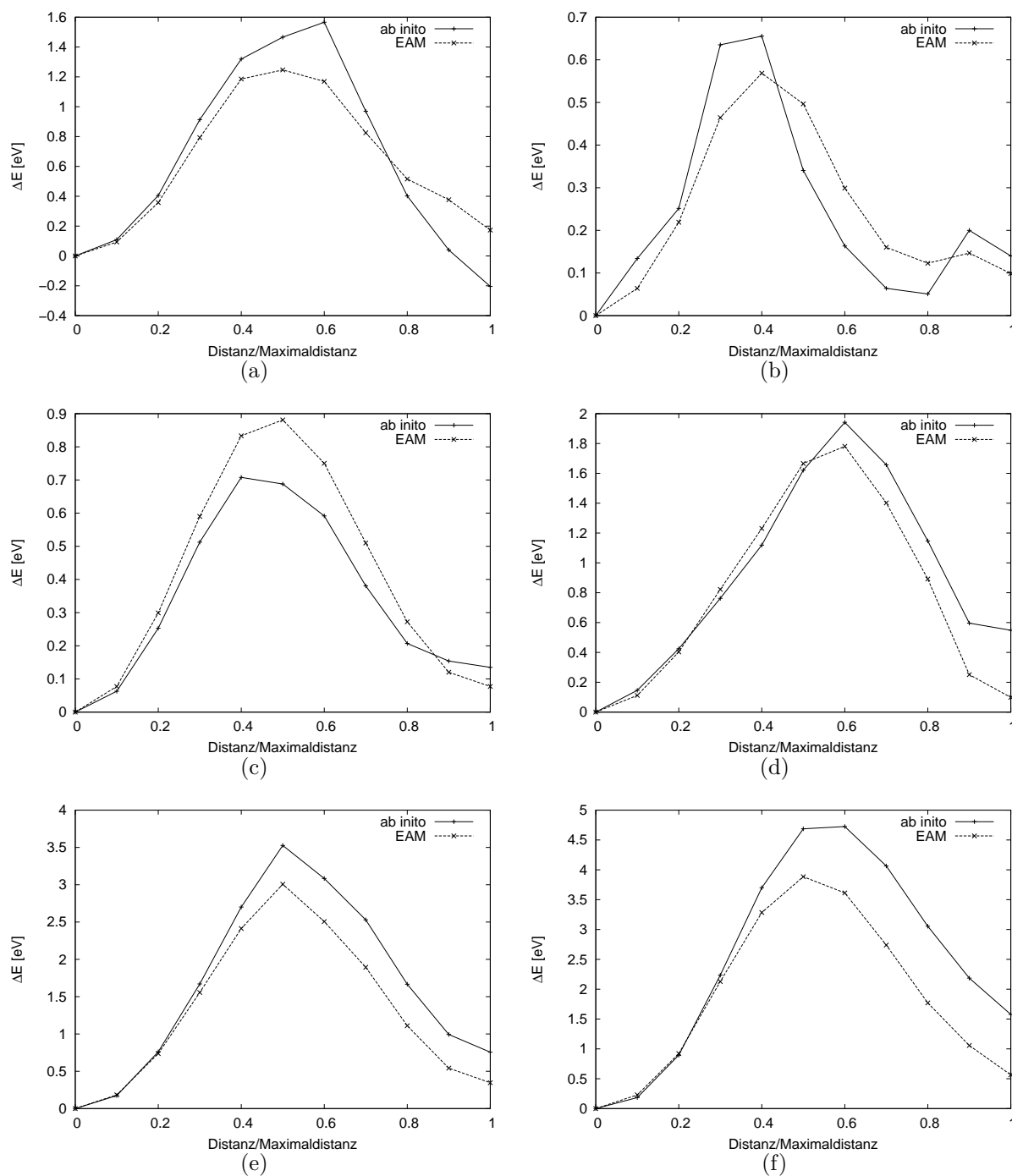


Abbildung 8.14: Energiebarrieren für die in 8.12 dargestellten Diffusionsprozesse in AlNiCo

Für Prozesse in AlNiCo an denen nur Aluminiumatome beteiligt sind, liegen die Energiebarrieren im Bereich von 0.5 bis 2 eV, für Prozesse mit Aluminium- und Nickelatomen im Bereich von 3 bis 5 eV. In AlCoCu liegen die Al-Prozesse im Bereich von 1 bis 2.5 eV,

jene unter Beteiligung von Cu-Atomen im Bereich 1 bis 6 eV. Es wurden einige Prozesse in größeren Approximanten untersucht. Die dabei bestimmten Energiebarrieren gleichen jenen in dem kleinen Approximanten mit 267 Atomen.

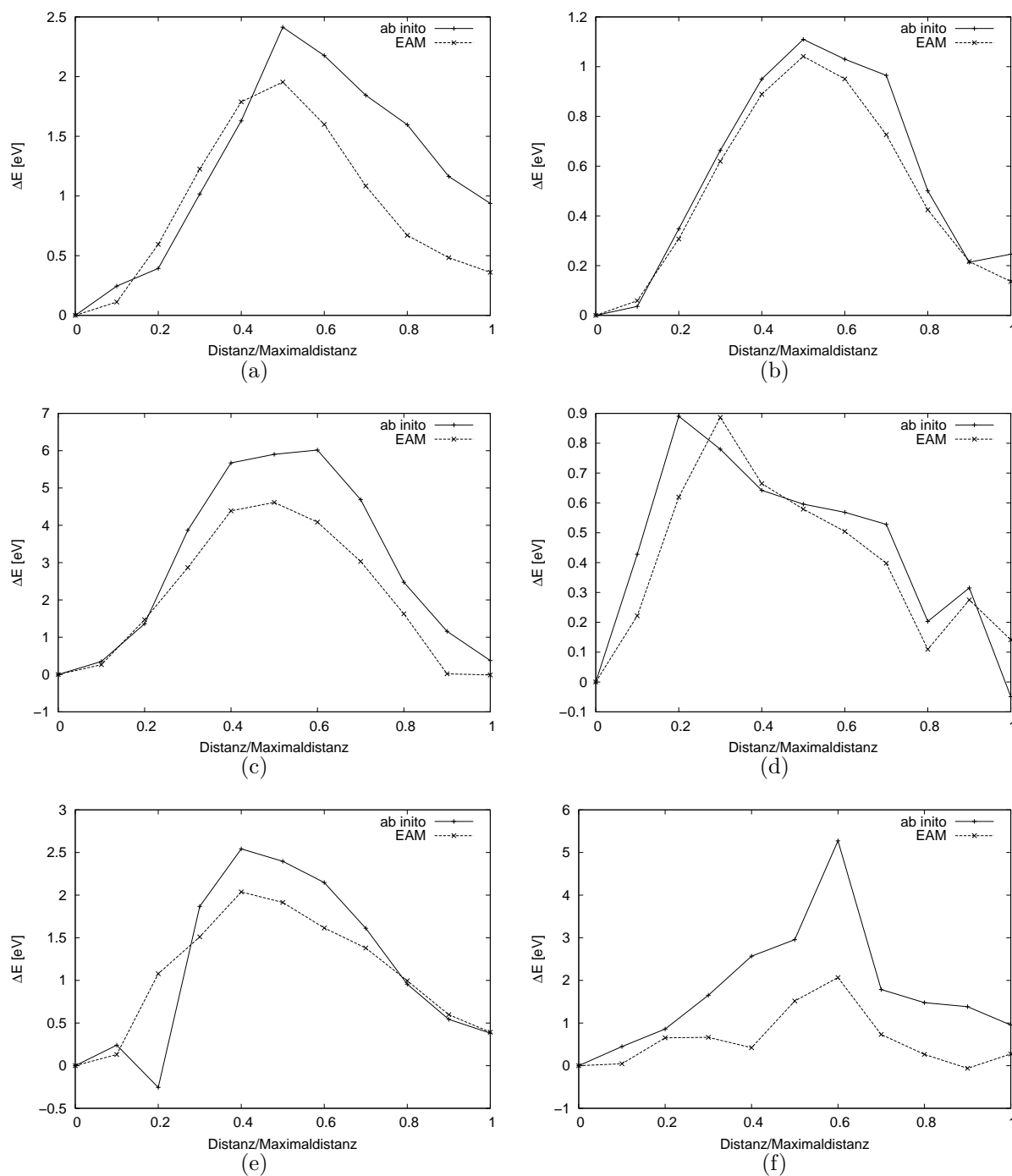


Abbildung 8.15: Energiebarrieren für die in 8.13 dargestellten Diffusionsprozesse in AlCoCu

Zur Bestimmung von Energiebarrieren der Diffusionsprozesse in periodischer Richtung wurde folgendes Verfahren angewandt: Für eine Periode wurden für jedes der diffundierenden Atome 50 äquidistante z -Koordinaten berechnet. Diese wurden mit der Startkonfiguration kombiniert, wobei die x - und y -Koordinaten für die diffundierenden Atome aus der Startkonfiguration übernommen wurden. Um Konfigurationen zu erhalten, bei denen die diffundierenden Atome Positionen auf dem Diffusionsweg einnehmen, wurde eine Relaxation durchgeführt, bei der die z -Koordinaten dieser Atome festgehalten wurden.

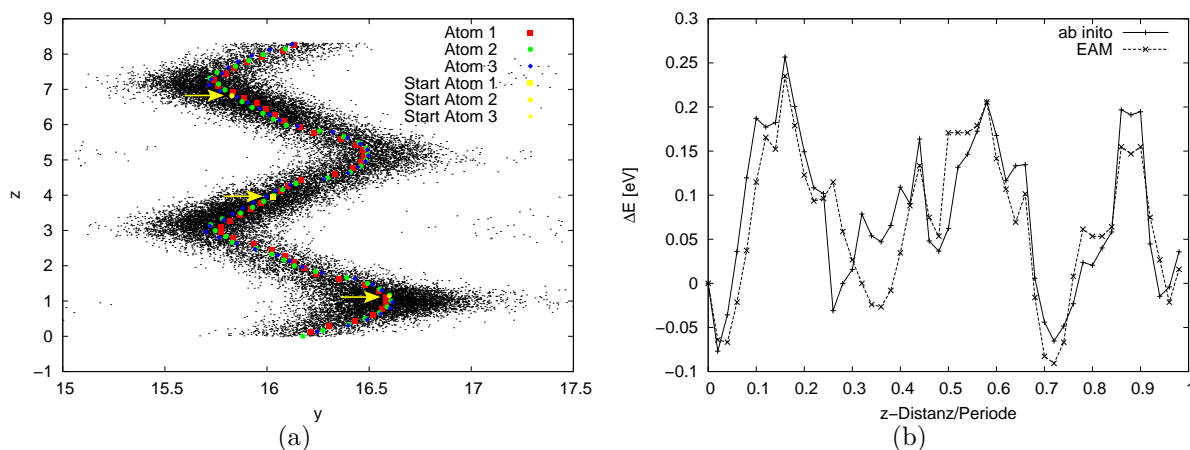


Abbildung 8.16: Diffusion von drei Atomen im Zentrum eines AlNiCo-Hexagons. Jeder Schritt in (b) entspricht einer der Positionen aus (a), beginnend mit der Startposition (Pfeil), dann absteigend in der z -Koordinate.

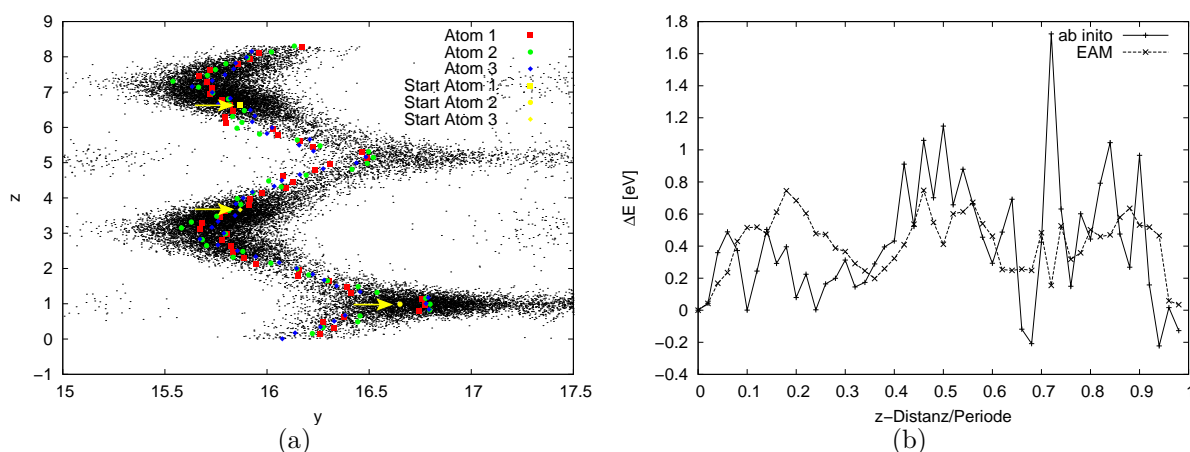


Abbildung 8.17: Diffusion von drei Atomen im Zentrum eines AlCoCu-Hexagons. Jeder Schritt in (b) entspricht einer der Positionen aus (a), beginnend mit der Startposition (Pfeil), dann absteigend in der z -Koordinate.

Die Abb. 8.20 und 8.17 zeigen die Positionen der drei diffundierenden Atome im Zentrum von jeweils einem Hexagon in AlNiCo und AlCoCu sowie die Energien der zugehörigen Konfigurationen. Das Hexagon ist parallel zur y-Achse angeordnet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Atoms ist in den Abb. durch die Dichte der schwarzen Punkte dargestellt.

In AlNiCo führte die Relaxation zu kontinuierlich längs der Bereiche mit hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit verlaufenden Atompositionen. Im Verlauf der Energie sind drei Hauptminima deutlich erkennbar. Die Ab-initio-Berechnung der Energie ergab für fast alle Konfigurationen Werte nahe an jenen aus der Rechnung mit EAM-Potentialen. Die Energiebarriere liegt mit etwa 0.2 eV deutlich unter den Energiebarrieren der Prozesse in der dekadagonalen Ebene. Die Relaxation in AlCoCu lieferte teilweise Atompositionen außerhalb der Bereiche mit hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Dies hat zur Folge, dass die aus diesen Konfigurationen bestimmte Energiebarriere höher ist als in einem realistischen Diffusionsprozess. Es wurden hierbei Werte im Bereich von 1 eV erhalten. Zudem ist die Übereinstimmung mit der Ab-initio-Rechnung schlechter als in AlNiCo. Etliche Ab-initio-Werte liegen deutlich über jenen aus der Rechnung mit EAM-Potentialen.

Das Problem, dass die Relaxation bei festgehaltenen z-Koordinaten gelegentlich zu unrealistischen Konfigurationen führt, tritt auch im Diffusionsprozess im Zentrum von Zweier-Übergangsmetall-Clustern auf. Wie in Abb. 8.18 gezeigt, ergibt sich bei drei Atomen in einer Periode ein kontinuierlicher Bereich der Aufenthaltswahrscheinlichkeit, während bei zwei Atomen die Positionen lokalisiert sind. Die Bestimmung der Energiebarriere für drei in periodischer Richtung diffundierende Atome wurde in AlNiCo und AlCoCu durchgeführt. In AlCoCu wurde zudem eine Energiebarriere für die Diffusion von zwei Atomen bestimmt.

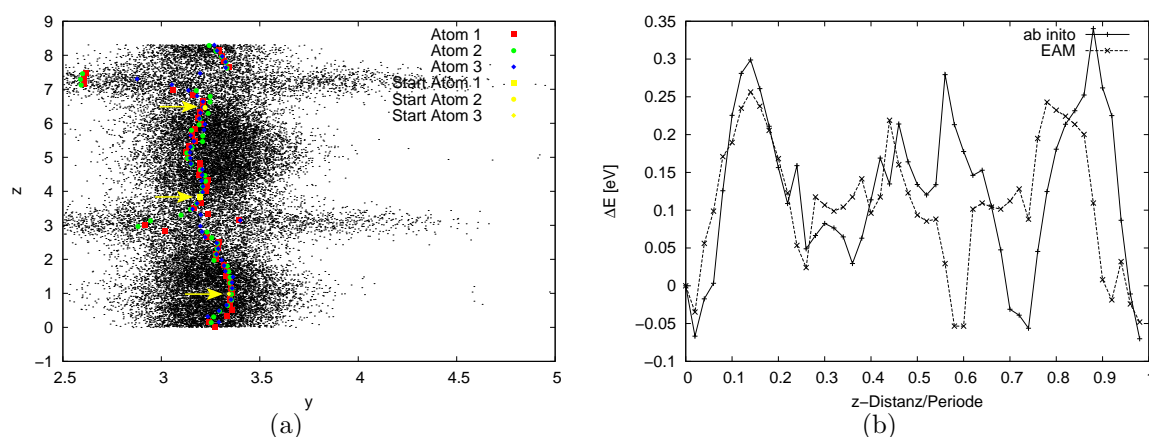


Abbildung 8.18: Diffusion von drei Atomen im Zentrum eines Zweier-Ni-Clusters in AlNiCo. Jeder Schritt in (b) entspricht einer der Positionen aus (a), beginnend mit der Startposition (Pfeil), dann absteigend in der z-Koordinate.

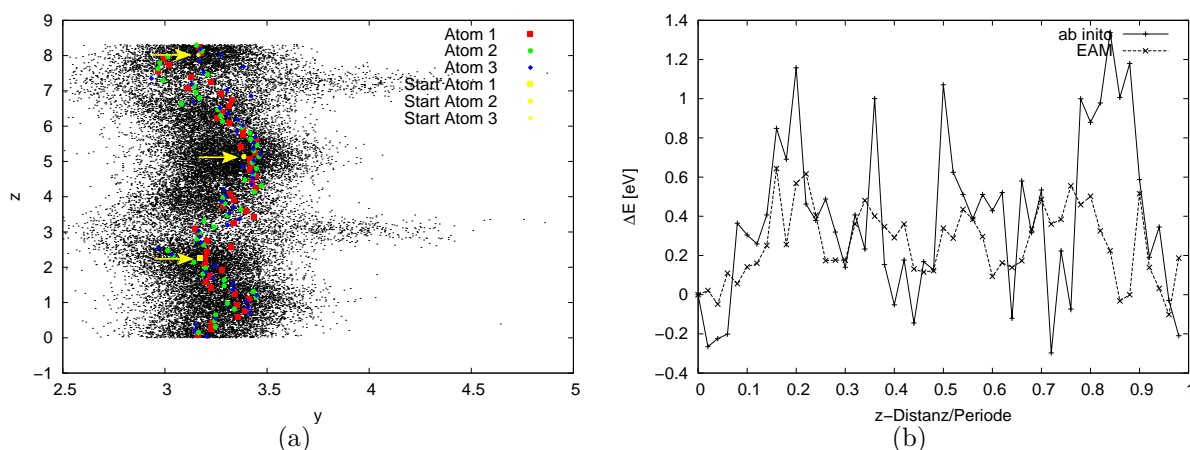


Abbildung 8.19: Diffusion von drei Atomen im Zentrum eines Zweier-Co-Clusters in AlCoCu. Jeder Schritt in (b) entspricht einer der Positionen aus (a), beginnend mit der Startposition (Pfeil), dann absteigend in der z-Koordinate.

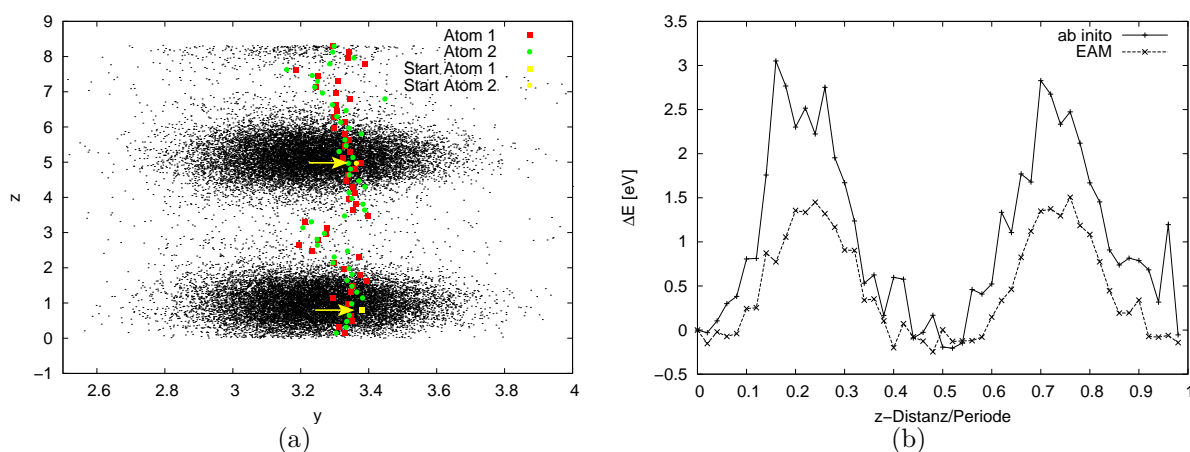


Abbildung 8.20: Diffusion von zwei Atomen im Zentrum eines Zweier-Co-Clusters in AlCoCu. Jeder Schritt in (b) entspricht einer der Positionen aus (a), beginnend mit der Startposition (Pfeil), dann absteigend in der z-Koordinate.

Im AlNiCo sind drei Hauptminima erkennbar. Bis zum zweiten Minimum stimmt die mit den EAM-Potentialen bestimmte Energie mit der aus den Ab-initio-Rechnungen gut überein. Wie beim Diffusionsprozess im Hexagon, nehmen die diffundierenden Atome in den zu diesem Bereich gehörigen Konfigurationen kontinuierlich verlaufende Positionen in Bereichen hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Die Energiebarriere beträgt ebenfalls etwa 0.3 eV. Bei der Diffusion von drei Atomen im Zweier-Co-Cluster (AlCoCu) führt die Relaxation zu nicht kontinuierlich verlaufenden Atompositionen, zum Teil außerhalb der

Bereiche hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Es sind keine Hauptminima erkennbar und die Energiebarriere ist, wie bereits beim Diffusionsprozess im Hexagon erläutert, höher als für realistische Diffusionswege zu erwarten wäre. Dennoch beträgt die mit dieser Methode bestimmte Barriere nur 0.8 eV. Die Übereinstimmung zwischen Ab-initio- und EAM-Rechnung ist deutlich schlechter als in AlNiCo, noch deutlicher als im Hexagon zeigt sich die Tendenz, dass die Ab-initio-Werte über jenen aus der Rechnung mit EAM-Potentialen liegen.

Die Energiebarriere für den Prozess mit zwei Atomen liegt deutlich höher. Im Energieverlauf sind zwei deutliche Minima erkennbar. Im Bereich der Minima stimmen Ab-initio-Rechnung und die Rechnung mit EAM-Potentialen gut überein. Die Maxima der Ab-initio-Energien liegen bei 3 eV, mit EAM-Potentialen ergeben sich Maxima von 1.5 eV. Wie aus Abb. 8.19 hervorgeht, müssen während des Diffusionsprozesses Bereiche mit geringer Aufenthaltswahrscheinlichkeit durchquert werden, welche den Maxima im Energiediagramm entsprechen. Mit den Energieunterschieden für die Prozesse mit zwei und drei Atomen ist nachvollziehbar, dass die Diffusion nur in Clustern mit drei Atomen pro 8Å-Periode beobachtet wurde.

8.4 Quantitative Auswertung der Diffusion

Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten wurden Simulationen in diskreten Temperaturschritten ab 1200K durchgeführt. Im Verlauf der Simulationen wurden in jedem Zeitschritt die mittleren quadratischen Abweichungen (MSQDs) für alle Atomsorten notiert. Aus den Steigungen der MSQDs erhält man gemäß Gl. 6.10 die Diffusionskoeffizienten. Im Arrhenius-Plot wurden diese über der inversen Temperatur aufgetragen und daraus Aktivierungsenthalpie und präexponentieller Faktor bestimmt. Die Aktivierungsvolumina wurden analog bestimmt, indem die Diffusionskoeffizienten aus Simulationen mit verschiedenen Drücken über dem Druck aufgetragen wurden.

Für jede der drei untersuchten Strukturen wurde eine Konfiguration von rund 3200 Atomen verwendet, die Systemgröße in periodischer Richtung betrug jeweils drei 8Å-Perioden. Tests mit Konfigurationen aus weniger Schichten ergaben zu hohe MSQDs in dieser Richtung, da die periodischen Randbedingungen in diesen Fällen direkte Platzwechsel von wenigen Atomen zulassen.

8.4.1 AlNiCo

Die in den Abb. 8.21 dargestellten MSQDs zeigen weit reichende Diffusion von Aluminium mit einer Temperatur- und Druckabhängigkeit gemäß dem Arrhenius-Gesetz (Gl. 6.11). Aus der durch die EAM-Potentiale bedingten Beweglichkeit der Ni-Atome resultiert Nickel-diffusion. Die Diffusionskoeffizienten hierfür liegen mehr als eine Größenordnung unter denen des Aluminiums.

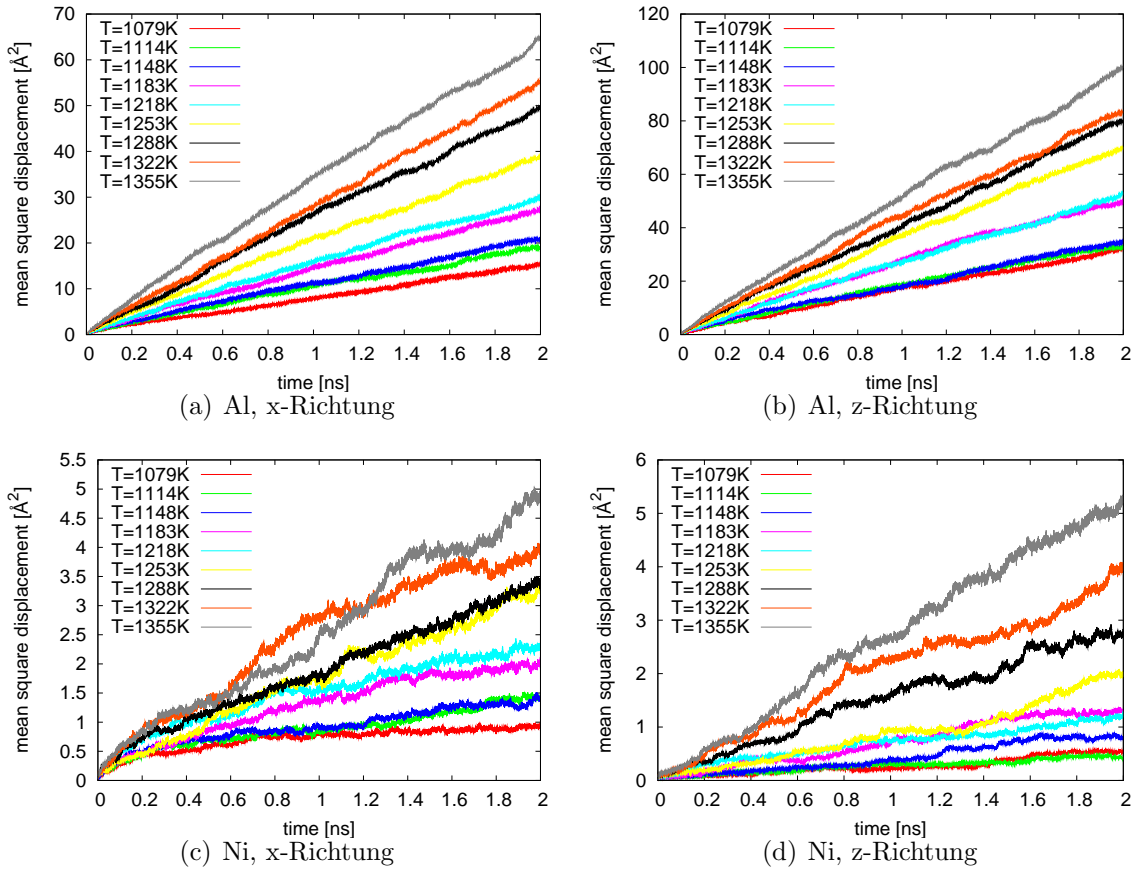


Abbildung 8.21: Mittlere quadratische Weglängen von Al und Ni in AlNiCo mit EAM-Potentialen

Im Vergleich zu den Simulationen mit Paarpotentialen [63] ergeben sich für Aluminium in der dekadonalen Ebene aufgrund der zusätzlichen Diffusionsprozesse über Dreier-Ni-Cluster um den Faktor 1.5 höhere Diffusionskoeffizienten (Abb. 8.28). Die Aktivierungsenthalpie liegt mit 0.7 eV unter jener mit Paarpotentialen (0.89 eV). Die sich mit den beiden Potentialtypen gleichenden Diffusionsprozesse in periodischer Richtung führen zu Diffusionskoeffizienten im selben Bereich. Die Aktivierungsenthalpie mit EAM-Potentialen liegt mit 0.58 eV geringfügig unter dem mit Paarpotentialen bestimmten Wert (0.64 eV).

Auch für die Aktivierungsvolumina liefern Simulationen mit EAM-Potentialen niedrigere Werte als jene mit Paarpotentialen. Während der Wert in z-Richtung mit Paarpotentialen deutlich über jenem in x-Richtung liegt, sind die Aktivierungsvolumina mit EAM-Potentialen isotrop.

Aus den Rechnungen mit EAM-Potentialen konnten auch für Ni Aktivierungsenthalpien bestimmt werden. Alle Aktivierungsenthalpien, präexponentiellen Faktoren und Aktivierungsvolumina sind in Tab. 8.4.3 zusammengefasst.

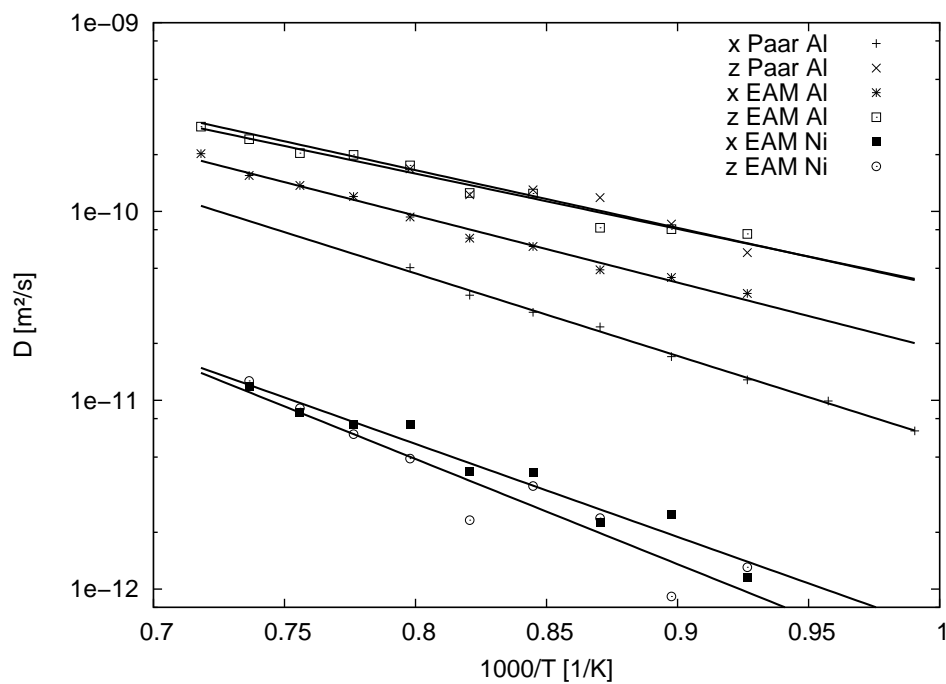


Abbildung 8.22: Arrhenius-Plot für AlNiCo

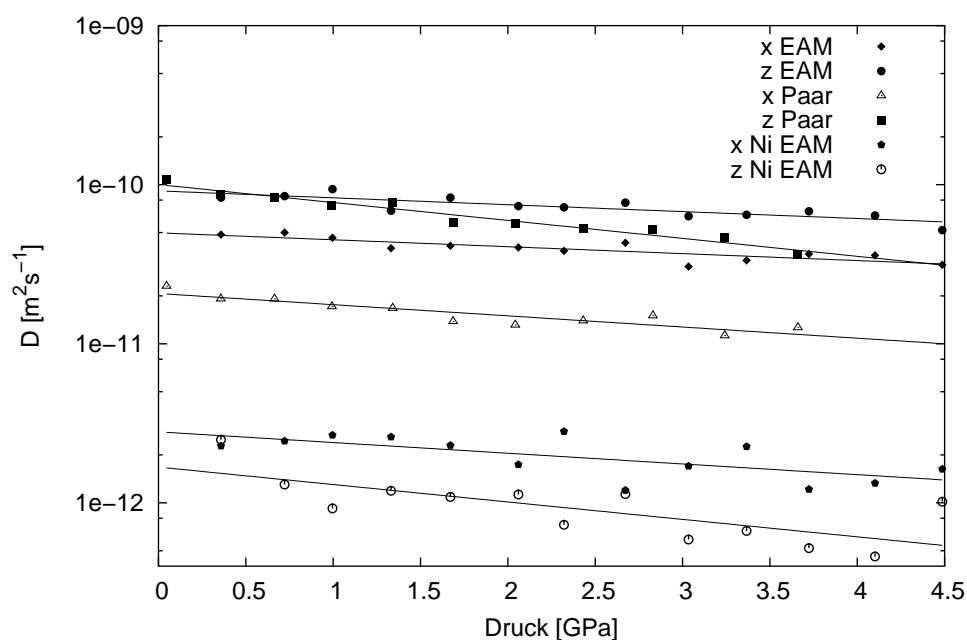


Abbildung 8.23: Druckabhängigkeit der Diffusion in AlNiCo

	Al, x	Al, z	Ni, x	Ni, z
ΔH_{EAM} [eV]	0.70	0.58	0.98	1.11
$D_{0,EAM}$ [m^2/s]	6.5×10^{-8}	3.5×10^{-8}	5.1×10^{-8}	1.4×10^{-7}
ΔV_{EAM} [Ω]	0.11	0.11	0.17	0.27
ΔH_{pair} [eV]	0.89	0.64	-	-
$D_{0,pair}$ [m^2/s]	1.8×10^{-7}	6.3×10^{-8}	-	-
ΔV_{pair} [Ω]	0.17	0.28	-	-

Tabelle 8.1: Aktivierungsenthalpien, präexponentielle Faktoren und Aktivierungsvolumina für AlNiCo

8.4.2 W-AlCoNi

Die Struktur von W-AlCoNi erwies sich in Simulationen bei konstantem Druck mit den Moriarty-Widom-Paarpotentialen als instabil. Mit den EAM-Potentialen hingegen ist die Struktur stabil. Die Diffusion verläuft über ähnliche Prozesse wie in den anderen Strukturen. Im Wahrscheinlichkeitsbild (Abb. 8.24) existieren auch hier ausgeschmierte Positionen, sowohl in der dekadagonalen Ebene als auch in periodischer Richtung. Durchgehende Diffusionskanäle kontinuierlicher Al-Aufenthaltswahrscheinlichkeit sind jedoch nicht vorhanden.

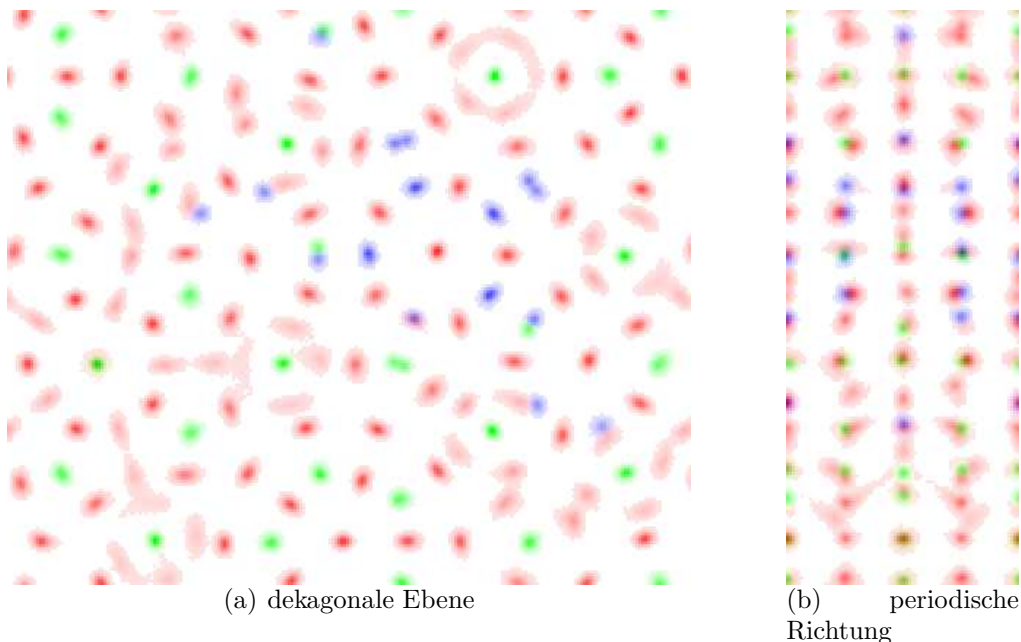


Abbildung 8.24: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in W-AlCoNi, Simulationszeit 0.1 ns. Al: rot, Ni: blau, Co: grün.

Die Diffusionskoeffizienten in periodischer Richtung liegen auch in dieser Struktur höher als jene in der dekadagonalen Ebene. Im Vergleich zu AlNiCo ergeben sich im Co-reichen W-AlCoNi um nahezu eine Größenordnung niedrigere Diffusionskoeffizienten. Die Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsvolumina liegen über jenen von AlNiCo (Tab. 8.2). Die Aktivierungsenthalpien sind im W-AlCoNi isotrop.

	AlNiCo, x	AlNiCo, z	W-AlCoNi, x	W-AlCoNi, z
ΔH_{EAM} [eV]	0.70	0.58	0.85	0.85
$D_{0,EAM}$ [m^2/s]	6.5×10^{-8}	3.5×10^{-8}	4.3×10^{-8}	1.0×10^{-7}
ΔV_{EAM} [Ω]	0.11	0.11	0.13	0.18

Tabelle 8.2: Aktivierungsenthalpien, präexponentielle Faktoren und Aktivierungsvolumina im Vergleich von W-AlCoNi und AlNiCo

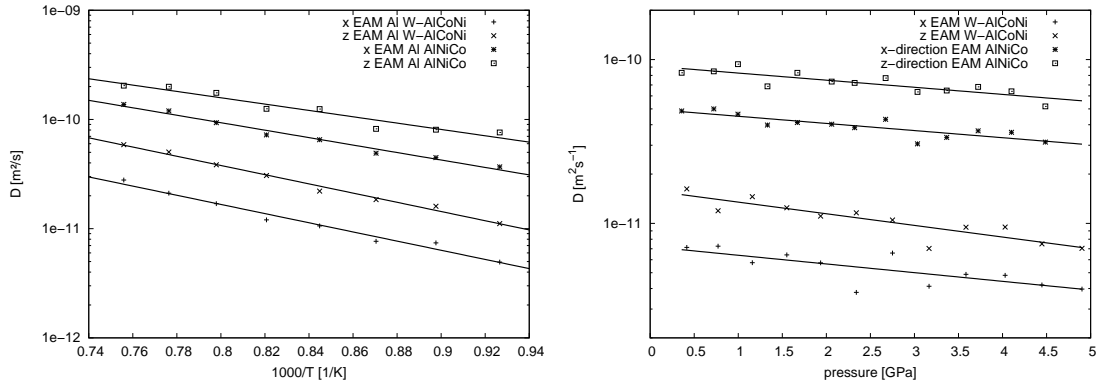


Abbildung 8.25: Temperatur- und Druckabhängigkeit der Diffusion in W-AlCoNi und AlNiCo.

8.4.3 AlCoCu

Die mittleren quadratischen Weglängen der Aluminiumdiffusion in AlCoCu verlaufen in derselben Größenordnung wie in AlNiCo. Ein deutlicher Unterschied besteht jedoch in der Mobilität der Cu-Atome. Wie in Abb. 8.26 erkennbar ist, liegen die MSQDs für Aluminium nur um einen Faktor von etwa 1.5 über jenen von Kupfer. Der Vergleich mit Nickel in AlNiCo (Abb. 8.21) ergibt, dass die MQDSs von Kupfer etwa das 20-fache der Werte von Nickel betragen. Die Aktivierungsenthalpien für Aluminium liegen geringfügig über jenen in AlNiCo. Jene für Kupfer liegen mit 1.00 und 1.43 eV über den Werten für Nickel (0.98 und 1.11 eV). Auch die Aktivierungsvolumina sind in AlCoCu höher.

Im Vergleich zwischen EAM und Paarpotentialen in AlCoCu bestehen genau dieselben Unterschiede, die auch im AlNiCo gefunden wurden: Sowohl Diffusionskoeffizienten als auch Aktivierungsenthalpien liegen für die periodische Richtung im selben Bereich, während in

der dekadagonalen Ebene mit EAM-Potentialen höhere Diffusionskoeffizienten und niedrigere Aktivierungsenthalpien auftreten. Die Aktivierungsvolumina liegen mit EAM-Potentialen niedriger und sind isotrop.

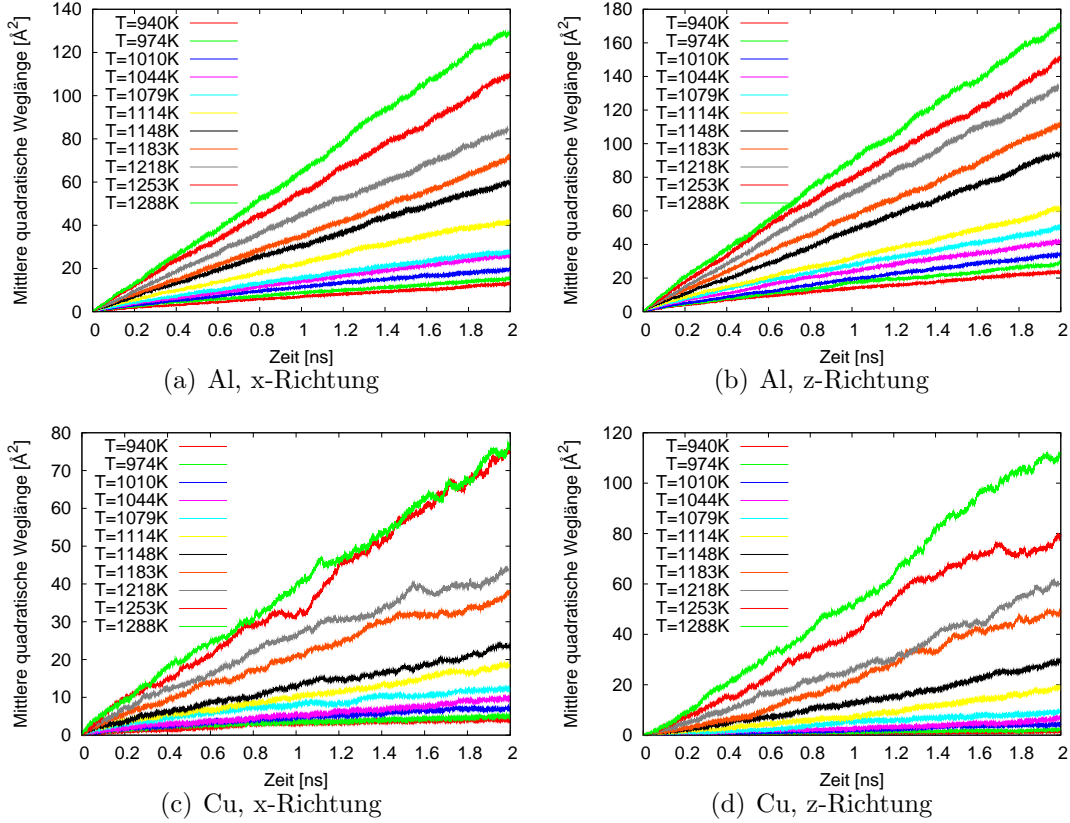


Abbildung 8.26: Mittlere quadratische Weglängen von Al und Cu in AlCoCu mit EAM-Potentialen

	Al, x	Al, z	Cu, x	Cu, z
ΔH_{EAM} [eV]	0.75	0.65	1.00	1.43
$D_{0,EAM}$ [m^2/s]	2.7×10^{-7}	1.6×10^{-7}	1.6×10^{-6}	1.3×10^{-4}
ΔV_{EAM} [Ω]	0.20	0.21	0.31	0.43
ΔH_{pair} [eV]	0.96	0.65	-	-
$D_{0,pair}$ [m^2/s]	9.4×10^{-7}	1.5×10^{-7}	-	-
ΔV_{pair} [Ω]	0.45	0.33	-	-

Tabelle 8.3: Aktivierungsenthalpien, präexponentielle Faktoren und Aktivierungsvolumina für AlCoCu

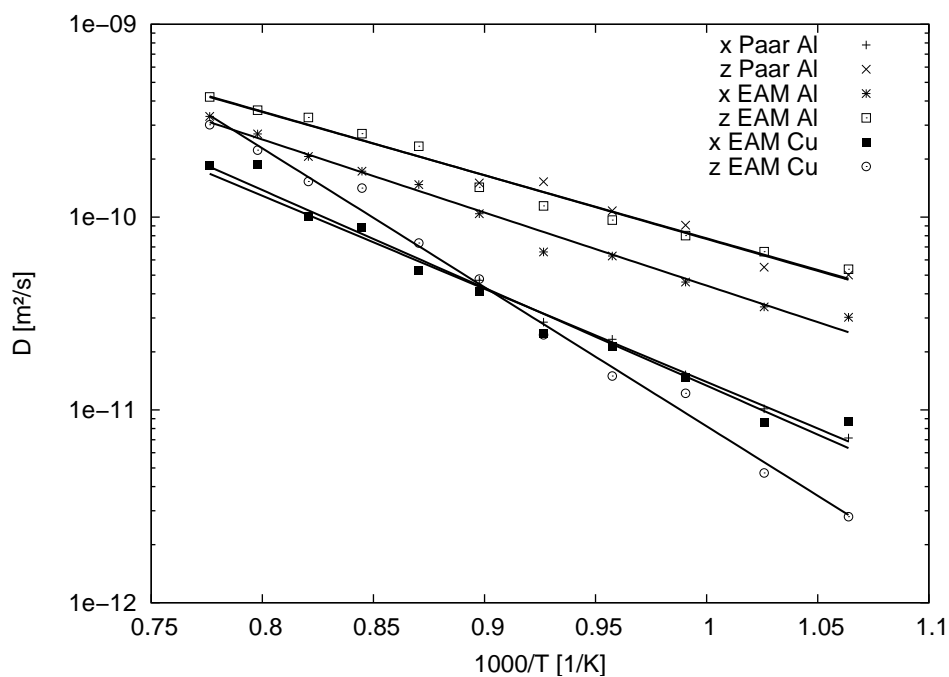


Abbildung 8.27: Arrhenius-Plot für AlCoCu

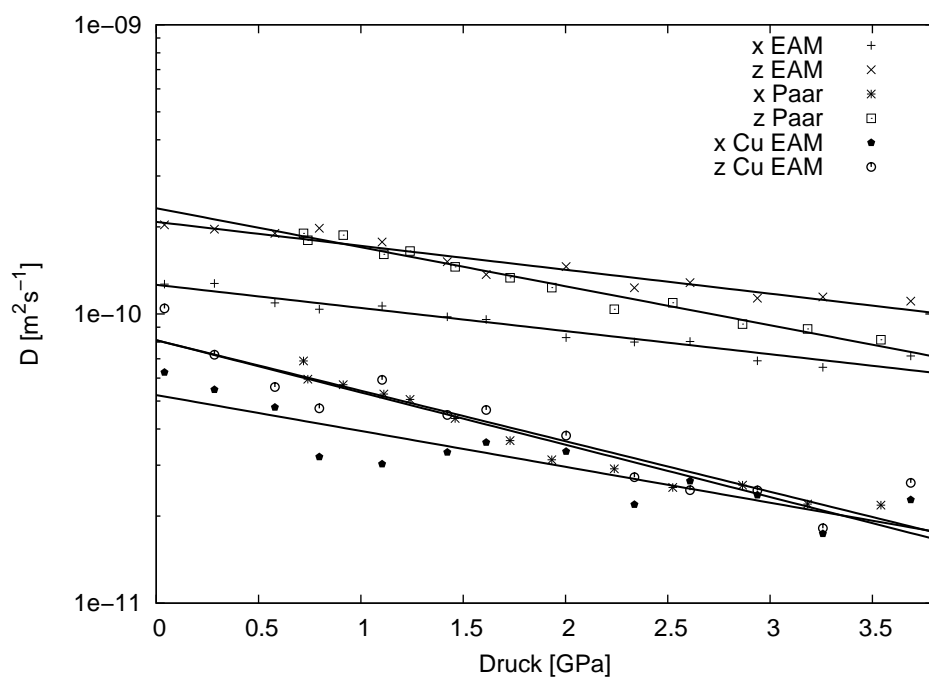


Abbildung 8.28: Druckabhängigkeit der Diffusion in AlCoCu

8.5 Diskussion

Die direkte Überprüfung der in den Quasikristallen gefundenen Diffusionsprozesse mittels Ab-initio-Rechnung ist zwar nicht möglich, doch die Übereinstimmungen in den Aufenthaltswahrscheinlichkeitsbildern (Abb. 7.5-7.7), sowie die Beobachtung einzelner Al-Diffusionsprozesse in der Ab-initio-Molekulardynamiksimulation weisen darauf hin, dass die Diffusion so abläuft, wie es in der klassischen Molekulardynamiksimulation beobachtet wurde.

Die Existenz der im Wahrscheinlichkeitsbild ausgeschmierten Bereiche konnte in der Ab-initio-Rechnung bestätigt werden. Dass diese Gebiete wichtig für die Diffusion sind, zeigte sich deutlich, sowohl in den Diffusionsprozessen, als auch im quantitativen Vergleich von AlNiCo und W-AlCoNi. In W-AlCoNi, worin weniger dieser Bereiche existieren, wurden deutliche geringere Diffusionskoeffizienten ermittelt.

Mit den klassischen Simulationen konnte detailliert ermittelt werden, wie sich bestimmte lokale Umgebungen im Quasikristall bezüglich Atombewegungen verhalten. Es steht fest, dass Umgebungen existieren, aus denen ein Atom abgegeben werden kann, während in anderen die Aufnahme eines zusätzlichen Atoms möglich ist. Diese Gebiete sind wesentlich für die Diffusion in der dekadagonalen Ebene, da sie die Start- und Endpositionen von Kettenprozessen bilden.

Bei der Bestimmung von Energiebarrieren einzelner Prozesse zeigte sich, dass der Energieverlauf von den EAM-Potentialen gut wiedergegeben wird. Dadurch ist es möglich, mit den EAM-Potentialen auch in Konfigurationen mit vielen Atomen Energiebarrieren für beliebige Prozesse zu ermitteln, wodurch Vergleiche verschiedenster Prozesse in komplexen Umgebungen möglich sind.

Es wurde festgestellt, dass die Diffusionsprozesse in periodischer Richtung eine geringere Energiebarriere besitzen, als jene in der dekadagonalen Ebene. Dies zeigt sich auch in den aus dem Arrhenius-Plot bestimmten Aktivierungsenthalpien. Die Aktivierungsenthalpie für Al-Diffusion in der dekadagonalen Ebene liegt im Bereich der Energiebarrieren der zugrundeliegenden Prozesse. Die für die periodische Richtung bestimmten Energiebarrieren liegen niedriger als die zugehörigen Aktivierungsenthalpien, da die Bestimmung mit Konfigurationen aus nur einer 8\AA -Periode durchgeführt wurden. Durch die periodischen Randbedingungen ist damit ein Platzwechsel von drei Atomen möglich, während in Systemen mit mehreren Schichten entsprechend mehr Atome zur benachbarten z -Position wechseln oder eine Kopplung mit einem Prozess in der dekadagonalen Ebene besteht, wodurch sich die für den Prozess benötigte Energie erhöht.

Für die Aluminiumdiffusion in Quasikristallen existieren keine experimentellen Ergebnisse, da es keine Aluminiumisotope gibt, die sich als Radiotracer eignen. Verglichen mit der Diffusion in fcc Aluminium sind die erhaltenen Aktivierungsenthalpien gering, sie liegen im Bereich von dessen Migrationsanteil. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass in der Molekulardynamiksimulation meist nur der Migrationsanteil sichtbar wird [68], da während der Dauer der Simulation die Konzentration der Diffusions-Vehikel nicht ins Gleichgewicht kommt. Im fcc-Al wurde mittels magnetischer Resonanz Leerstellendiffusion mit einer Aktivierungsenthalpie von 1.26 eV gemessen [69]. Dabei betrug der Anteil der Migrationsenthalpie 0.61 eV.

Die Diffusionskoeffizienten liegen im Vergleich zu den experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten anderer Diffusoren [70, 61] deutlich höher. Dennoch sind die ermittelten Werte als realistisch anzusehen, da die Ab-initio-Rechnung zeigt, dass die diffusionsfördernden Bereiche kontinuierlicher Al-Aufenthaltswahrscheinlichkeit tatsächlich existieren und zur Diffusion beitragen. Auch die Energiebarrieren liegen in der Ab-initio-Rechnung nur geringfügig über jenen aus der Simulation mit EAM-Potentialen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Diffusionskoeffizienten in Wirklichkeit nur wenig unter den Werten aus der Simulation liegen.

Die Diffusion der Übergangsmetallatome wurde in AlNiCo experimentell untersucht [70]. In der Struktur $\text{Al}_{70.2}\text{Ni}_{10.5}\text{Co}_{16.9}$ ergaben sich Aktivierungsenthalpien von 2.62 (xy-Ebene) und 2.49 (z-Richtung) eV. In diesem Bereich liegen einige der bestimmten Energiebarrieren, die Aktivierungsenthalpien aus dem Arrhenius-Diagramm liegen jedoch deutlich darunter. Da in der Ab-initio-Rechnung keine $\ddot{\text{U}}\text{M}$ -Diffusion zu beobachten ist, muss die Ursache der beobachteten $\ddot{\text{U}}\text{M}$ -Diffusionsprozesse das diesbezüglich ungenügende EAM-Potential sein.

Abgesehen davon liefert der Vergleich zwischen EAM-Potential und Paarpotential keine grundlegenden Unterschiede. Die Diffusion verläuft über dieselben Mechanismen und alle mit Paarpotentialen beobachteten Diffusionsprozesse treten auch mit EAM-Potentialen auf. Der einzige Unterschied in der Aluminiumdiffusion besteht darin, dass Dreier-Ni-Cluster ebenfalls zur Diffusion beitragen und dadurch deutlich mehr mobile Atome existieren als mit Paarpotentialen. Als vorteilhaft erweisen sich die EAM-Potentiale im Aufenthaltswahrscheinlichkeitsbild. Dabei liegen sie näher am Ab-initio-Ergebnis (Abb. 7.5-7.7).

Kapitel 9

Verbesserungen der EAM-Potentiale

Bei der Konstruktion der EAM-Potentiale zeigte sich, dass das Defizit der, entgegen den Ab-initio-Ergebnissen, mobilen ÜM-Atome durch die konventionellen Variationsmöglichkeiten im Fitprozess nicht behoben werden kann.

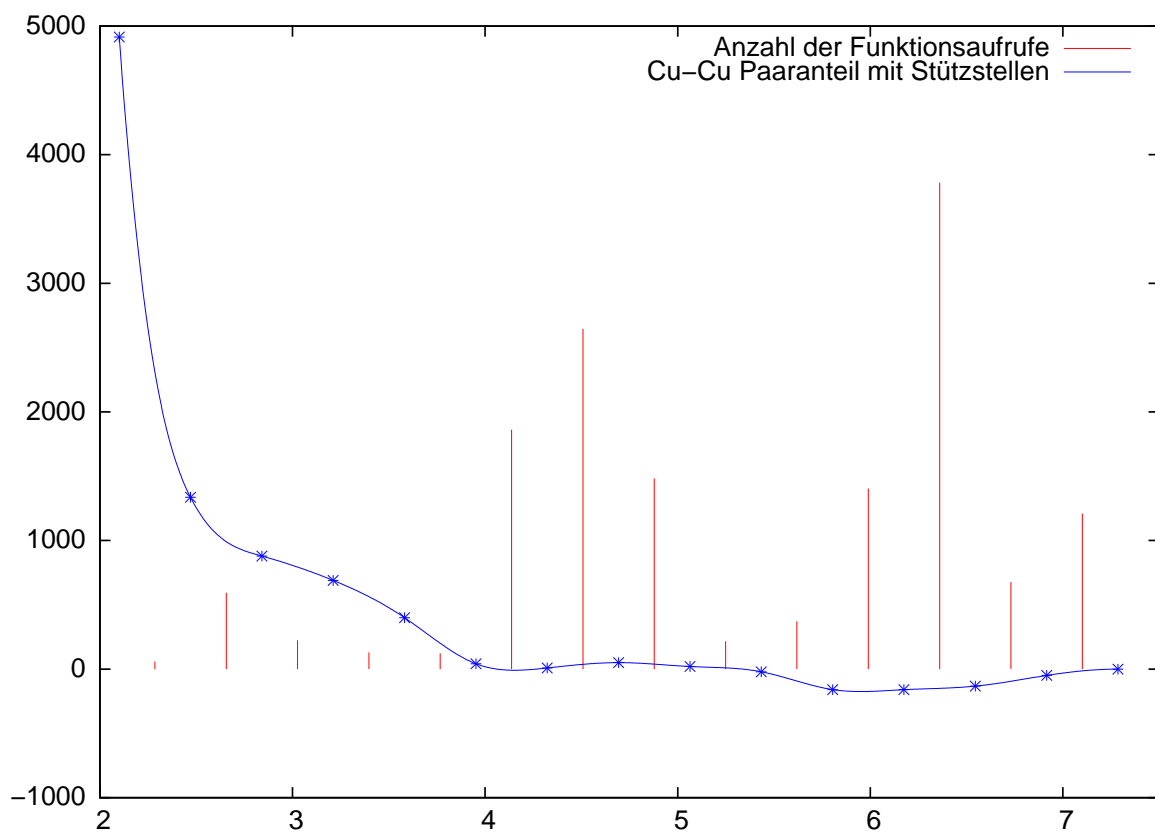


Abbildung 9.1: Histogramm der Funktionsaufrufe zur Kraftberechnung. Das zugehörige Potential mit Stützstellen ist skaliert dargestellt.

Die Tendenz zu unbrauchbaren Potentialen bei verstärktem Einsatz von unrealistischen Referenzkonfigurationen fordert, dass überwiegend Konfigurationen verwendet werden, in denen sehr kurze Abstände selten sind. Besonders bei den Übergangsmetallen besteht das Problem, dass bestimmte Abstände in den geeigneten Konfigurationen kaum vorkommen. Durch die Bedingung, dass die erste Stützstelle beim Paaranteil nicht niedriger liegen darf als der kleinste in einer Referenzkonfiguration vorkommende Abstand, hat man für das erste Intervall grundsätzlich relativ wenige Daten. Für die Übergangsmetalle trifft dies auch auf weitere Bereiche zu. Dies ist in Abb. 9.1 am Beispiel des Cu-Cu-Paaranteils dargestellt. Im Histogramm ist aufgetragen, wie oft bei der Kraftberechnung auf jedes Intervall zwischen zwei Stützstellen zugegriffen wurde. Deutlich zu sehen ist, dass es bei kurzen Abständen, sowie im Bereich zwischen 5 und 6 relativ wenig Zugriffe gab. Damit diese Bereiche an mehr Daten angepasst werden können, müsste man die Anzahl dieser Abstände in den Referenzkonfigurationen deutlich erhöhen. Da das jedoch nur mit vielen unrealistischen Konfigurationen möglich wäre, diese jedoch zu unbrauchbaren Potentialen führen, ist dieses Problem nicht auf einfache Weise lösbar.

9.1 Konstruktion von EAM-Potentialen für AlCu und AlCo

Eine Möglichkeit, die Anzahl der Übergangsmetallabstände zu erhöhen, ohne ungeeignete Konfigurationen mit Übergangsmetallen auf Aluminiumpositionen zu verwenden, besteht darin, sich zunächst auf ein binäres System zu beschränken. Mit dem Weglassen einer Übergangsmetallsorte teilen sich die ÜM-ÜM-Abstände nicht mehr in drei verschiedene Sorten auf, somit hat sich die Menge der Daten für den ÜM-Potentialfit verdreifacht. Besitzt man gute Potentiale für AlCu und AlCo, so lassen sich diese als Startpotential für die Anpassung am ternären System verwenden.

Für beide Systeme wurde die Potentialoptimierung wie am ternären System beschrieben durchgeführt. Es wurden jeweils etwa 15 Potentiale konstruiert. Dabei zeigte sich im AlCu das bereits im AlCoCu auftretende Problem in verschärfter Form: Häufig ist das Ergebnispotential trotz guter Fitqualität nicht fähig, die Struktur stabil zu halten. Nur wenn Referenzkonfigurationen, Startpotential und Optimierungsparameter geeignet zusammenpassen, lässt sich ein brauchbares Potential erhalten. Dieses besitzt allerdings dennoch das Defizit der hohen Beweglichkeit von Kupferatomen. Im AlCo tritt das Stabilitätsproblem nicht auf, nahezu alle optimierten Potentiale zerstören die Struktur nicht. Doch auch das AlCo-Potential verursacht Mobilität der Cobaltatome. Diese liegt in derselben Größenordnung wie die von Nickel in AlNiCo. Zwar wurde somit durch die Versuche an den binären Strukturen im Hinblick auf ein realistischeres AlCoCu-Potential keine Verbesserung erzielt, jedoch zeigt der Vergleich, welche Besonderheiten Kupfer in der Potentialoptimierung aufweist.

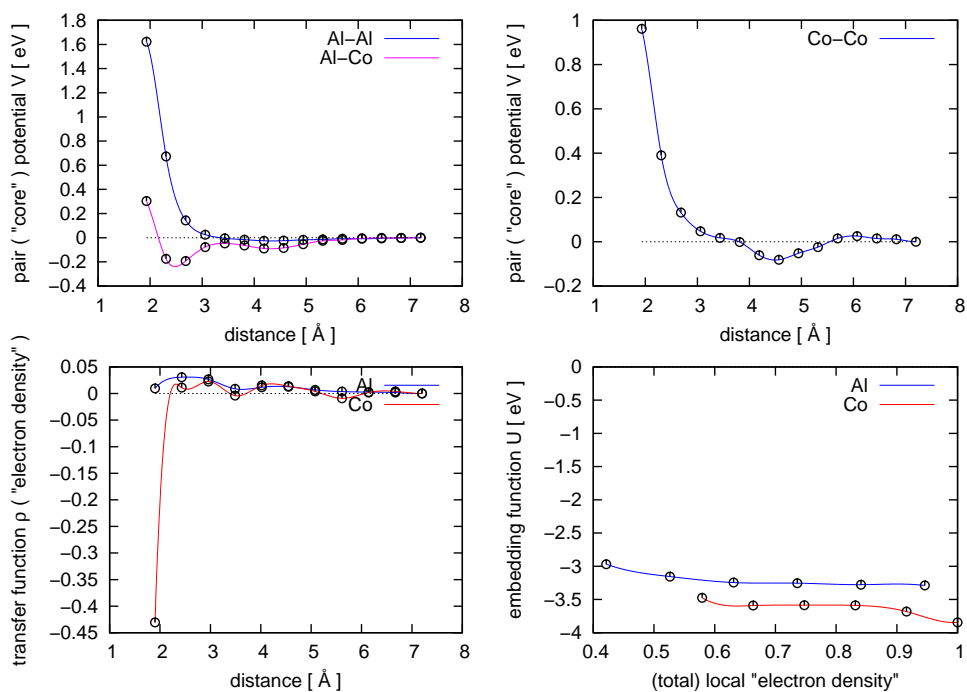


Abbildung 9.2: Potential für AlCo

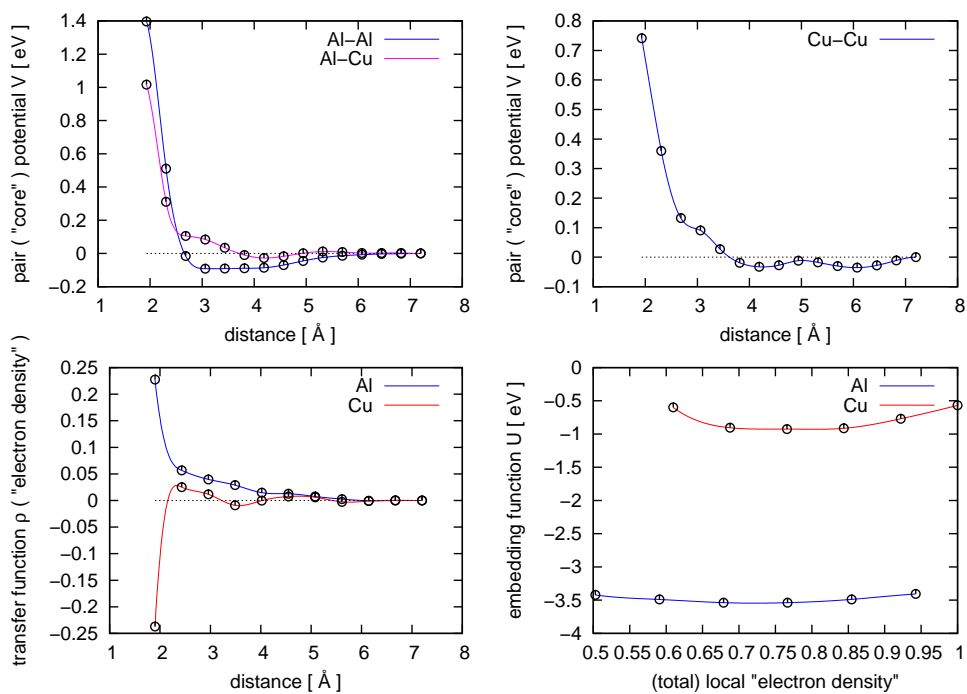


Abbildung 9.3: Potential für AlCu

In den Figuren 9.2 und 9.3 sind Potentiale für AlCo und AlCu dargestellt, die auf identische Weise konstruiert wurden. Es wurden jeweils das bereits beim ternären System verwendete Startpotential, sowie die entsprechenden Referenzkonfigurationen benutzt und eine Powell-Optimierung durchgeführt. Während sich für AlCo ein brauchbares Potential ergab, führt das AlCu-Potential innerhalb weniger Simulationsschritte zur Zerstörung der Struktur. Im Verlauf der Potentiale existieren Unterschiede im Paaranteil. Das AlCo-Potential besitzt ein ausgeprägtes erstes Minimum, das AlCu-Potential hingegen verläuft in diesem Bereich relativ eben. Allgemein erhält man in den Paaranteilen für Al-Cu und Cu-Cu immer weniger ausgeprägte Minima als in den analogen Potentialen mit Cobalt, bei in beiden Fällen ebenen Embeddingfunktionen. Genau diese Besonderheit von Kupfer ist auch in den Moriarty-Widom-Paarpotentialen zu erkennen. Dort sind die ersten Minima von Al-Co und Al-Ni erheblich tiefer als das von Al-Cu (Abb. 4.1,4.2).

9.2 Paarpotentiale als Ausgangspunkt

In den Potentialtests hatte sich gezeigt, dass die Moriarty-Widom-Paarpotentiale das Defizit der mobilen Übergangsmetallatome nicht aufweisen. Daher bietet es sich an, diese Potentiale als Startpotentiale für den Paaranteil zu nehmen und die Optimierung so durchzuführen, dass diese Eigenschaft der Paarpotentiale erhalten bleibt. Mit den bisher in *potfit* enthaltenen Optionen ist dies jedoch nicht möglich, denn nur die Steigungen an den Rändern können festhalten werden. Die Optimierung ergibt auch mit diesem Startpotential ein Ergebnispotential, das dieselben Eigenschaften zeigt, wie die zuvor konstruierten Potentiale. Daher wurde *potfit* so modifiziert, dass es die Möglichkeit bietet, Werte an bestimmten Stützstellen festzuhalten. Mit der Änderung lassen sich einzelne Teilpotentiale oder Bereiche erhalten, der Rest wird optimiert. Dies ist besonders im Bereich der kurzen Abstände nützlich, weil dort gemäß Abb. 8.4 wenig Daten für die Optimierung vorhanden sind und dadurch weitere Optimierungsversuche eines brauchbaren Potentials häufig zu Verschlechterungen führen.

Es wurden etwa 30 Potentiale konstruiert, bei denen jeweils Stützstellen der Paaranteile festgehalten wurden. Als Startpotential wurde dabei für die Paaranteile das Moriarty-Widom-Potential verwendet, für die Transfer- und Embeddingfunktionen die Start- oder Ergebniswerte der bisherigen Potentialfits. Der von *potfit* berechnete mittlere Fehler verschlechterte sich durch die festen Stützstellen um bis zu einer Größenordnung. Mit den erhaltenen Potentialen wurden jeweils Simulationen bei konstanter Temperatur durchgeführt, in denen die Übergangsmetallbeweglichkeit überprüft wurde. Zudem wurden die Schwingungsspektren berechnet und Bilder der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten erstellt. Die Ergebnisse zeigen, dass es mit diesem Verfahren möglich ist, EAM-Potentiale zu konstruieren, mit denen keine Sprünge vom ÜM-Atomen auftreten. Dazu ist es notwendig, genügend viele Stützstellen der Paaranteile festzuhalten. Abb. 9.4 zeigt ein EAM-Potential, bei dem alle Paaranteile festgehalten und nur Transfer- und Embeddingfunktionen optimiert wurden. Mit diesem Potential bleiben die Kupferatome an ihrer Position.

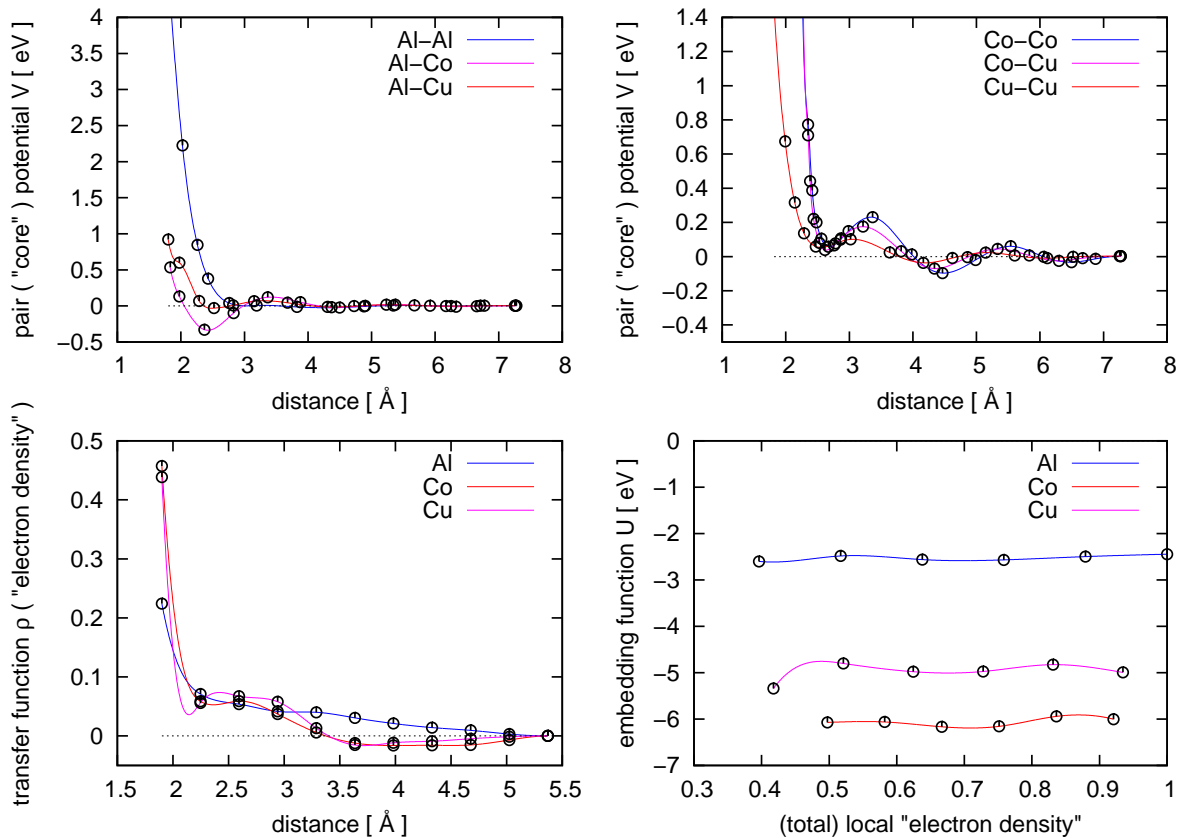


Abbildung 9.4: EAM Potential für AlCoCu mit Paaranteilen aus Abb. 4.2

Dasselbe Verhalten zeigte das Potential, bei dem von den $\ddot{U}M$ - $\ddot{U}M$ -Paaranteilen alle Stützstellen festgehalten wurden, von den anderen Paaranteilen nur jeweils die ersten sechs. Potentiale, die $\ddot{U}M$ -Sprünge bewirken, erhält man immer dann, wenn nicht jeder Paaranteil im Bereich kleiner Abstände festgehalten wird. Von den $\ddot{U}M$ - $\ddot{U}M$ -Paaranteilen ist es notwendig, mehr als die ersten sechs Stützstellen, also über das erste Maximum hinaus, festzuhalten, um Potentiale zu erhalten, die keine $\ddot{U}M$ -Sprünge zulassen. Doch bereits mit sechs Stützstellen erzielt man diesbezüglich eine deutliche Verbesserung gegenüber den frei optimierten Potentialen. Zum Vergleich sind in Abb. 9.2 die mittleren quadratischen Weglängen von Kupfer dargestellt. Das Potential Nr. 1 ist das frei optimierte Potential von Abb. 7.3, das Potential Nr. 33 ist jenes mit festgehaltenen Paaranteilen (Abb. 9.4) und das Potential Nr. 38 ist aus der Optimierung hervorgegangen, in der bei allen Paaranteilen die ersten 6 Stützstellen festgehalten wurden. Deutlich ist erkennbar, dass Potential 33 auch über lange Zeiten keine Mobilität von Kupferatomen zulässt. Die mittlere quadratische Weglänge verläuft im Picosekundenbereich auch mit Potential 38 relativ eben, zu langen Zeiten hin zeigt sich aber, dass durchaus Mobilität von Kupferatomen vorhanden ist. Diese ist jedoch deutlich geringer als beim frei optimierten Potential.

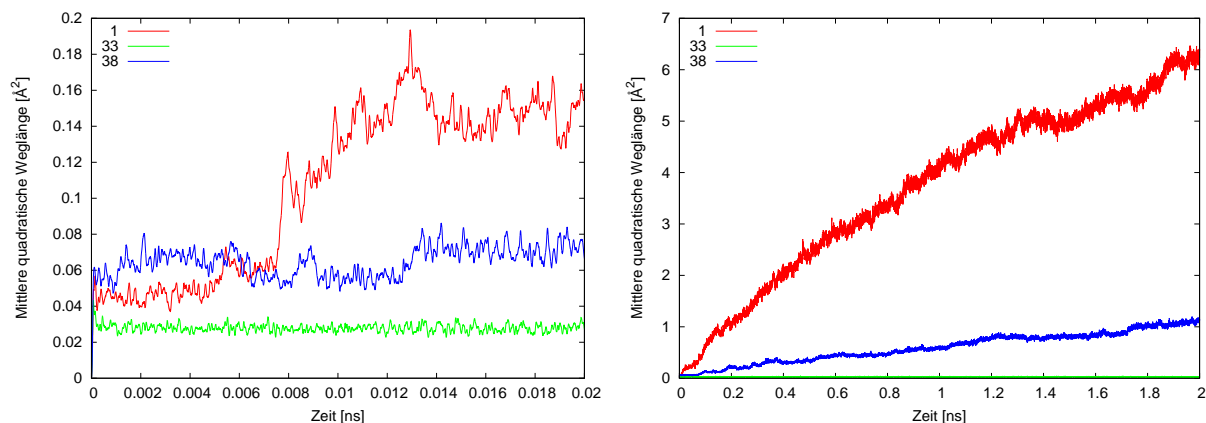


Abbildung 9.5: Mittlere quadratische Weglängen von Kupfer in der dekadagonalen Ebene mit verschiedenen Potentialen

Unterschiede zwischen den Potentialen sind auch im Schwingungsspektrum der Atome zu sehen (Abb. 9.6). Das Spektrum von EAM-Potential 33, welches keine \ddot{U} M-Sprünge zulässt, gleicht jenem des Paarpotentials. Im Spektrum von EAM-Potential 38 hingegen findet sich wieder das Maximum bei niedrigen Frequenzen, das bei allen EAM-Potentialen vorhanden ist, mit denen \ddot{U} M-Mobilität auftritt.

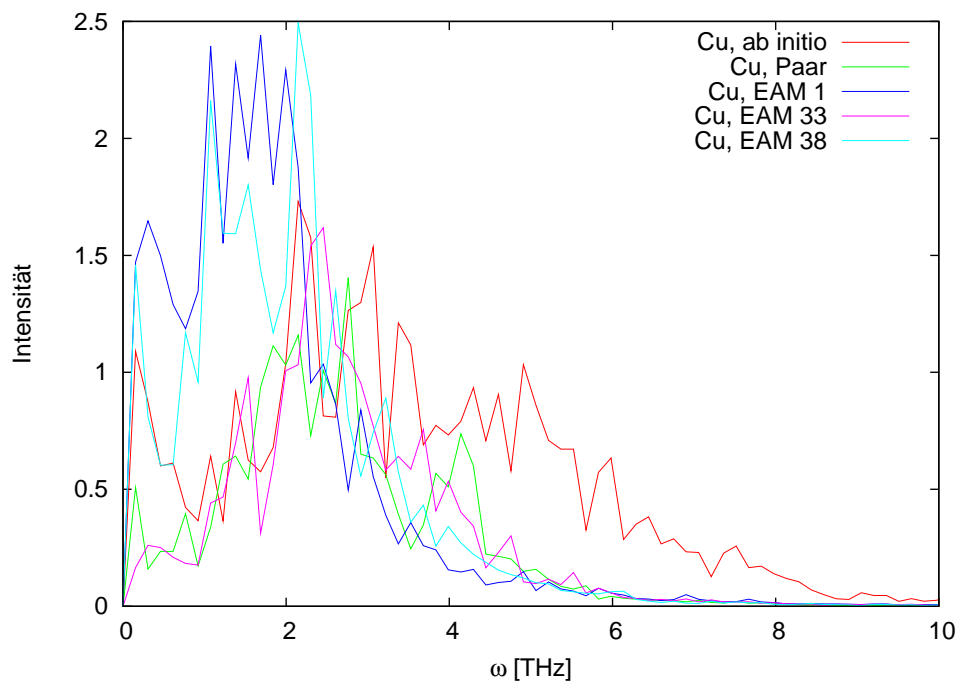


Abbildung 9.6: Spektrum von Kupfer mit verschiedenen Potentialen

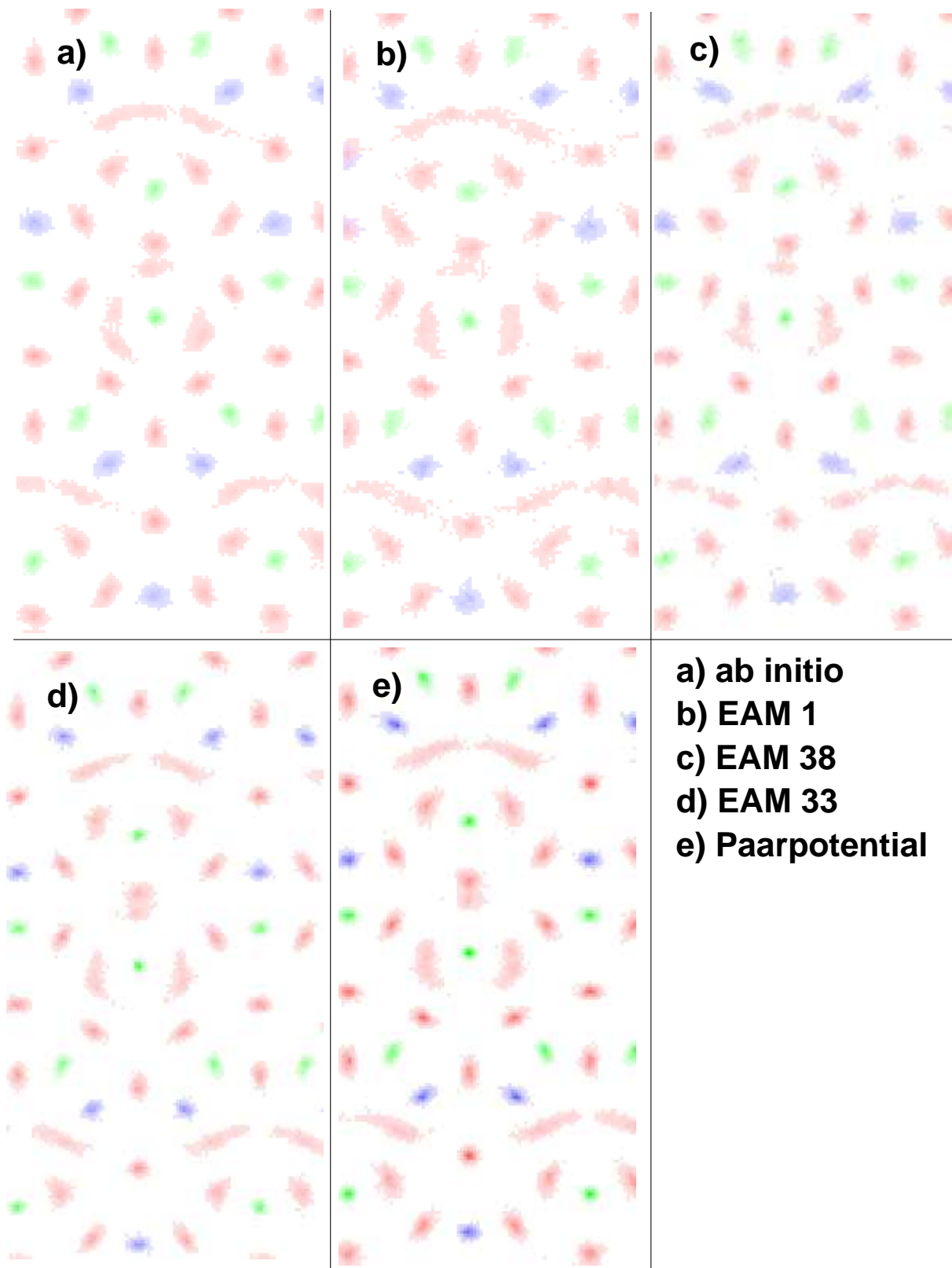


Abbildung 9.7: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Atome im Supertile-Hexagon mit verschiedenen Potentialen. Al: rot, Co: grün, Cu: blau.

Allerdings ist dieselbe Tendenz auch in den Aufenthaltswahrscheinlichkeitsbildern erkennbar, für die sich in Kapitel 7 zeigte, dass die EAM-Potentiale mit $\ddot{U}M$ -Mobilität in Bezug auf die Schärfe der Atompositionsstellen eine bessere Annäherung an das Ab-initio-Bild ergeben als das Paarpotential. Aus Abb. 9.7 geht deutlich hervor, dass auch das EAM-Potential 33 die Atome stärker auf ihre Position lokalisiert. Beim EAM-Potential 38 ist dieser Effekt nur noch in sehr abgeschwächter Form vorhanden, das Wahrscheinlichkeitsbild gleicht eher dem von EAM-Potential 1.

Es ist somit leider nicht möglich, durch Festhalten von Stützstellen des Paaranteils und Optimierung von Transfer- und Embeddingfunktion ein Potential zu konstruieren, das einerseits, wie das Paarpotential, keine $\ddot{U}M$ -Sprünge zulässt und andererseits im Wahrscheinlichkeitsbild eine so gute Annäherung an die Ab-initio-Rechnung liefert, wie das frei optimierte EAM-Potential. Stattdessen bewirkt das Festhalten von Paarstützstellen nur, dass alle Effekte des Paarpotentials, in von der Auswahl der festen Stützstellen abhängigem Maße, auf das EAM-Potential übertragen werden.

Das Ausmaß der Ausgeschmiertheit von Atompositionen im Wahrscheinlichkeitsbild ist nicht durch den Potentialtyp gegeben, es lässt sich beim EAM-Potential durch den Paaranteil steuern. Es gilt: Nur bei steilen Anstiegen der Paaranteile im Bereich kleiner Abstände, sowie ausgeprägten Oszillationen in den $\ddot{U}M$ - $\ddot{U}M$ -Paaranteilen, treten in der Simulation die Eigenschaften auf, die mit dem Paarpotential beobachtet wurden. Genau diese Bereiche sind es, für die gemäß Abb. 9.1 wenig Daten in den Referenzkonfigurationen existieren. Damit ist nachvollziehbar, dass sich solche Potentiale in den freien Optimierungsdurchläufen nie ergaben.

Um festzustellen, inwiefern sich die Eigenschaften des EAM-Potentials durch die Transfer- und Embeddingfunktionen steuern lassen, wurden Simulationen mit diversen EAM-Potentialen durchgeführt. Es wurden Potentiale verwendet, in denen bei der Konstruktion nur der Paaranteil optimiert worden war, Potentiale mit manuell veränderten Embeddingfunktionen, sowie Potentiale, bei denen Paaranteile und Embeddingfunktionen aus verschiedenen Potentialfits stammen. Somit waren einige dieser Potentiale nicht optimiert. Doch es zeigte sich, dass selbst solche Potentiale nicht nur die Struktur stabil halten können, sondern auch bezüglich der $\ddot{U}M$ -Mobilität und allen anderen Effekten des Potentials den gesamten bisher beobachteten Bereich abdecken. Dabei ist immer der Paaranteil für das Verhalten des Potentials in der Simulation entscheidend, die Embeddingfunktion liefert nur einen geringen Beitrag. Sie kann z.B. die $\ddot{U}M$ -Beweglichkeit geringfügig senken oder erhöhen, jedoch nur wenn die Paaranteile überhaupt $\ddot{U}M$ -Sprünge zulassen.

Somit sind EAM-Potentiale für das AlCoCu System zur Diffusionssimulation nicht grundsätzlich besser geeignet als Paarpotentiale. Die Erfahrung, dass Simulationen mit den erhaltenen EAM-Potentialen ähnliche Charakteristika aufweisen, wie wenn ausschließlich die Paaranteile der Potentiale verwendet werden, lässt sich jedoch nicht auf alle denkbaren EAM-Potentiale im AlCoCu-System verallgemeinern. Das Problem am vorliegenden System besteht darin, dass bedingt durch die möglichen Referenzkonfigurationen manche Potentialbereiche an sehr viele Daten angepasst werden können, andere hingegen an sehr wenige. Da insgesamt jedoch angestrebt wird, die mittlere Abweichung zu minimieren, können am Ende des Minimierungsprozesses große Abweichungen in den Bereichen mit

wenigen Daten vorhanden sein. Dieses Problem wäre nur lösbar indem man einzelne Stützstellen bei der Optimierung unterschiedlich gewichtet. Dies ist jedoch nicht möglich, da die Ab-initio-Rechnungen nur die Gesamtkräfte auf die einzelnen Atome liefern und keine Information über ihre Zusammensetzung in Abhängigkeit der Umgebung enthalten.

Kapitel 10

Zusammenfassung

Potentialentwicklung

Die in der vorliegenden Arbeit konstruierten EAM-Potentiale für Hochtemperatursimulationen an dekalagonalen Quasikristallen sind geeignet, um grundlegende Eigenschaften der Systeme richtig zu modellieren. Der Vergleich mit der Ab-initio-Rechnung lieferte für alle Atomsorten eine sehr gute Übereinstimmung in den aus der thermischen Bewegung resultierenden Atomaufenthaltswahrscheinlichkeiten der Strukturen. Auch einzelne mit den EAM-Potentialen untersuchten Al-Diffusionsprozesse konnten in der Ab-initio-MD-Simulation bestätigt werden.

Das einzige Defizit der EAM-Potentiale bezüglich der Bewegung von Al-Atomen besteht darin, dass das Schwingungsspektrum geringfügig mehr niedrige Frequenzen enthält, als jenes aus der Ab-initio-Rechnung. Zudem liegen die aus der Simulation bestimmten Schmelztemperaturen der Strukturen etwas zu hoch. Bei den Übergangsmetallen ergab sich, im Gegensatz zum Ab-initio-Resultat, in Schwingungsspektren aus Simulationen mit den EAM-Potentialen ein deutliches Maximum im Bereich niedrigerer Frequenzen, während höhere Frequenzen kaum enthalten sind.

In den Simulationen mit den EAM-Potentialen wurden Sprünge einzelner $\ddot{U}M$ -Atome beobachtet. Da in der Ab-initio-MD-Rechnung keine Mobilität von $\ddot{U}M$ -Atomen gefunden wurde, müssen die $\ddot{U}M$ -Atombewegungen in der klassischen Simulation aus dem diesbezüglich ungenügenden EAM-Potential resultieren. Die genauere Untersuchung zeigte, dass sich die Mobilität der $\ddot{U}M$ -Atome über den Paaranteil des EAM-Potentials steuern lässt. Besonders die $\ddot{U}M$ - $\ddot{U}M$ -Paaranteile sind entscheidend. Bei diesen sind zwei Eigenschaften notwendig, um die $\ddot{U}M$ -Mobilität einzuschränken: Es muss ein steiler Anstieg im Bereich kurzer Abstände existieren, und es müssen ausgeprägte Oszillationen vorhanden sein. Potentiale mit diesen Eigenschaften tendieren jedoch zu dem Nachteil, dass sie die Atomaufenthaltswahrscheinlichkeiten weniger gut wiedergeben, da sie die Atompositionen stärker lokalisieren.

In der freien Potentialoptimierung mittels Force-Matching, ohne Verwendung von festgehaltenen Potentialanteilen aus anderen Quellen, wurden ausschließlich Potentiale er-

halten, deren Paaranteile die genannten Eigenschaften zur Minimierung der Übergangsmetallmobilität nicht aufweisen. Es besteht das Problem, dass das Force-Matching im Bereich kleiner ÜM-ÜM-Abstände versagt. Ursache hierfür ist, dass sich als Referenzkonfigurationen nur einigermaßen realistische Strukturen eignen, in diesen jedoch solche Abstände selten sind. Somit gehen kaum Daten aus diesem Bereich in die Potentialanpassung ein, wodurch sich Potentiale ergeben, die für bestimmte Konfigurationen ungenügend sind. Im vorliegenden Fall betrifft dies quasikristalline Hochtemperaturkonfigurationen, in denen kleine Übergangsmetallabstände zwar selten, aber durchaus vorhanden sind. Die vom Potential verursachten ÜM-Diffusionsprozesse können nicht unterbunden werden, weil in der Potentialoptimierung die mittleren Abweichungen aller atomaren Kräfte minimiert werden und dabei für einige wenige Kräfte mit großen Beiträgen aus dem Bereich kleiner ÜM-Abstände größere Abweichungen ermöglicht werden.

Die Force-Matching-Methode kann somit bei der Konstruktion von atomsortenspezifischen Potentialen zu ungenügenden Ergebnissen führen, wenn in den verwendbaren Referenzstrukturen die betrachtete Atomsorte nicht in allen relevanten Abständen häufig enthalten ist. Dazu zählen auch jene Abstände, die in der Simulation selten sind. Dies ist besonders bei Hochtemperatursimulationen problematisch, da dabei gelegentlich sehr kleine Atomabstände vorkommen.

Diffusion

In den quasikristallinen Strukturen wurde in der klassischen Molekulardynamiksimulation weit reichende Aluminiumdiffusion beobachtet. Die durch Ab-initio-Rechnungen bestätigten Al-Diffusionsprozesse wurden detailliert untersucht. Dabei wurde deutlich, dass die Diffusion in der dekadagonalen Ebene über quasikristallspezifische Mechanismen verläuft. Bedeutend ist hierbei die Besonderheit, dass Gebiete existieren, die zur Atomabgabe neigen, während andere ein zusätzliches Atom aufnehmen können. Es finden Kettenprozesse statt, an deren Start- und Endpositionen sich diese Regionen befinden. Charakteristisch für diese Gebiete ist, dass die Al-Positionen nicht scharf lokalisiert sind, sondern innerhalb eines Bereichs eine kontinuierliche Al-Aufenthaltswahrscheinlichkeit besteht. In der periodischen Richtung existieren durchgängige Kanäle kontinuierlicher Al-Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Durch diese Kanäle verläuft die Al-Diffusion in periodischer Richtung. Der Diffusionsmechanismus ist hierbei die direkte, synchron verlaufende, Bewegung innerhalb einer Reihe von Atomen. Dabei befinden sich immer drei Atome pro 8Å-Schicht im Kanal. Bei mehr als drei 8Å-Schichten findet meist eine Kopplung mit einem Prozess der dekadagonalen Ebene statt, wobei ein Atom aus der dekadagonalen Ebene in den Diffusionskanal springt, während ein anderes diesen verlässt. In diesem Fall diffundieren nur die sich dazwischen befindenden Atome entlang des Kanals.

Zur Diffusion in der dekadagonalen Ebene können deutlich mehr Al-Atome beitragen als zu jener in der periodischen Richtung, welche auf die Diffusionskanäle beschränkt ist. Da jedoch die Mobilität der Al-Atome in den Diffusionskanälen deutlich höher ist, liegen die Diffusionskoeffizienten für die periodische Richtung über jenen der dekadagonalen Ebene. Die

geringe Energiebarriere innerhalb der Diffusionskanäle wurde mit Ab-initio-Rechnungen bestätigt. Es ergaben sich Werte im Bereich um 0.3 eV pro 8Å-Periode. Für Kettenprozesse in der dekadonalen Ebene mit drei Atomen wurden Energiebarrieren im Bereich von 0.5-2.5 eV bestimmt.

Literaturverzeichnis

- [1] D. SHECHTMAN, I. BLECH, D. GRATIAS, und J. W. CAHN. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, **53** (20): 1951–1953, 1984.
- [2] P. J. STEINHARDT und S. OSTLUND. *The Physics of Quasicrystals*. World Scientific, Singapore, 1987.
- [3] A.-P. TSAI, A. INOUE, und T. MASUMOTO. A stable quasicrystal in Al–Cu–Fe system. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**: L1505–L1507, 1987.
- [4] A. P. TSAI, A. INOUE, Y. YOKOYAMA, und T. MASUMOTO. New icosahedral alloys with superlattice order in the Al–Pd–Mn system prepared by rapid solidification. *Phil. Mag. Lett.*, **61** (1): 9–14, 1990.
- [5] N. WANG, H. CHEN, und K. H. KUO. Two-dimensional quasicrystal with eightfold rotational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, **59**: 1010–1013, 1987.
- [6] T. ISHIMASA, H.-U. NISSEN, und Y. FUKANO. New Ordered State Between Crystalline and Amorphous in Ni–Cr Particles. *Phys. Rev. Lett.*, **55** (5): 511–513, 1985.
- [7] L. X. HE, Y. K. WU, und K. H. KUO. Decagonal quasicrystals with different periodicities along the tenfold axis in rapidly solidified Al₆₅Cu₂₀M₁₅ (M=Mn, Fe, Co or Ni). *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**: 1284–1286, 1988.
- [8] B. GRUSHKO. The composition of the decagonal quasicrystalline phase in the Al–Cu–Co alloy system. *Phil. Mag. Lett.*, **66** (3): 151–157, 1992.
- [9] R. WITTMANN. *Elektronenmikroskopische, metallurgische und mechanische Untersuchungen der dekagonalen Phase im System Al–Co–Cu(–Si)*. Doktorarbeit, KFA Jülich, 1993.
- [10] A. P. TSAI, A. FUJIWARA, A. INOUE, und T. MASUMOTO. Structural variation and phase transformation of decagonal quasicrystals in the Al–Ni–Co system. *Phil. Mag. Lett.*, **74** (4): 233–240, 1996.

- [11] S. RITSCH, C. BEELI, H.-U. NISSEN, T. GÖDECKE, M. SCHEFFER, und R. LÜCK. The existence regions of structural modifications in decagonal Al-Co-Ni. *Phil. Mag. Lett.*, **78** (2): 67–75, 1998.
- [12] W. STEURER. Twenty years of structure research on quasicrystals. Part I. Pentagonal, octagonal, decagonal and dodecagonal quasicrystals. *Z. Kristallogr.*, **219**: 391–446, 2004.
- [13] PETER SCHALL. *Plastizität dekagonaler Al-Ni-Co-Einkristalle*. Doktorarbeit, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2002.
- [14] S. RITSCH, C. BEELI, H. U. NISSEN, T. GÖDECKE, M. SCHEFFER, und R. LÜCK. Highly perfect decagonal Al-Co-Ni quasicrystals. *Phil. Mag. Lett.*, **74** (2): 99–106, 1996.
- [15] R. PENROSE. Pentaplexity - A class of non-periodic tilings of the plane. *Math. Intelligencer*, **2**: 32, 1979.
- [16] R. PENROSE. The Rôle of Aesthetics in Pure and Applied Mathematical Research. *Bull. Inst. Math. and its Appl.*, **10**: 266–271, 1974.
- [17] K. N. ISHIHARA und AKIJI YAMAMOTO. Penrose patterns and related structures. I. Superstructure and generalized Penrose patterns. *Acta Crystallogr. A*, **44**: 508–516, 1988.
- [18] AKIJI YAMAMOTO und K. N. ISHIHARA. Penrose patterns and related structures. II. Decagonal quasicrystals. *Acta Crystallogr. A*, **44**: 707–714, 1988.
- [19] A. KATZ und M. DUNEAU. Quasiperiodic patterns and icosahedral symmetry. *J. Phys. France*, **47**: 181–196, 1986.
- [20] M. DUNEAU und A. KATZ. Quasiperiodic patterns. *Phys. Rev. Lett.*, **54**: 2688–2691, 1985.
- [21] R. P. FEYNMAN. Forces in Molecules. *Phys. Rev.*, **56** (4): 340–343, August 1939.
- [22] P. HOHENBERG und W. KOHN. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, **136** (3 B): B864 B871, November 1964.
- [23] W. KOHN und L. J. SHAM. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, **140** (4A): A1133 A1138, November 1965.
- [24] JOHN P. PERDEW, KIERON BURKE, und MATTHIAS ERNZERHOF. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77** (18): 3865–3868, October 1996.
- [25] HENDRIK J. MONKHORST und JAMES D. PACK. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, **13** (12): 5188–5192, June 1976.

- [26] D. R. HAMANN, M. SCHLÜTER, und C. CHIANG. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, **43** (20): 1494–1497, November 1979.
- [27] DAVID VANDERBILT. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, **41** (11): 7892–7895, April 1990.
- [28] P. E. BLÖCHL. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, **50** (24): 17953–17979, December 1994.
- [29] J. STADLER, R. MIKULLA, und H.-R. TREBIN. IMD: a software package for molecular dynamics studies on parallel computers. *Int. J. Mod. Phys. C*, **8** (5): 1131–1140, 1997. <http://www.itap.physik.uni-stuttgart.de/~imd/>.
- [30] DAAN FRENKEL und BEREND SMIT. *Understanding Molecular Simulation – From Algorithms to Applications*. Academic Press, 1996.
- [31] S. NOSÉ. A Molecular Dynamics Method for Simulations in the Canonical Ensemble. *Mol. Phys.*, **52** (2): 255–268, 1984.
- [32] M. P. ALLEN und D. J. TILDESLEY. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications. Clarendon Pr., Oxford, 1987.
- [33] S. MELCHIONNA, G. CHICOTTI, und B. L. HOLIAN. Hoover *npt* dynamics for systems varying in shape and size. *Mol. Phys.*, **78** (3): 533–544, 1993. mdsim.
- [34] F. ERCOLESSI, M. PARRINELLO, und E. TOSATTI. Simulation of gold in the glue model. *Phil. Mag. A*, **58** (1): 213–226, 1988.
- [35] J. A. MORIARTY. Density-functional formulation of the generalized pseudopotential theory. *Phys. Rev. B*, **16** (6): 2537, 1977.
- [36] J. A. MORIARTY. Density-functional formulation of the generalized pseudopotential theory II. *Phys. Rev. B*, **26** (4): 1754, 1982.
- [37] J. A. MORIARTY. Density-functional formulation of the generalized pseudopotential theory III. transition-metal interatomic potentials. *Phys. Rev. B*, **38** (5): 3199, 1988.
- [38] J. A. MORIARTY. Analytic representation of multi-ion interatomic potentials in transition metals. *Phys. Rev. B*, **42** (3): 1609, 1990.
- [39] I. AL-LEHYANI, M. WIDOM, Y. WANG, N. MOGHADAM, G. M. STOCKS, und J. A. MORIARTY. Transition-metal interactions in aluminum-rich intermetallics. *Phys. Rev. B*, **64**: 075109, 2001.
- [40] MURRAY S. DAW und M. I. BASKES. Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals. *Phys. Rev. Lett.*, **50** (17): 1285–1288, April 1983.

- [41] M. S. DAW und M. I. BASKES. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Phys. Rev. B*, **29** (12): 6443–6453, 1984.
- [42] F. ERCOLESSI und J. B. ADAMS. Interatomic Potentials from First-Principles Calculations: the Force-Matching Method. *Europhys. Lett.*, **26** (8): 583–588, 1994.
- [43] PETER BROMMER. *Entwicklung und Test von Wechselwirkungspotenzialen in Quasikristallen*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 12 September 2003.
- [44] PETER BROMMER und FRANZ GÄHLER. Effective potentials for quasicrystals from ab-initio data. *Phil. Mag.*, **86** (6–8): 753–758, 2006.
- [45] M. J. D. POWELL. An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives. *Comp. J.*, **7** (1): 155–162, 1964.
- [46] S. KIRKPATRICK, C. D. GELATT, und M. P. VECCI. Optimization by simulated annealing. *Science*, **220** (4598): 671–680, 1983.
- [47] M. MIHALKOVIČ, I. AL-LEHYANI, E. COCKAYNE, C. L. HENLEY, N. MOGHADAM, J. A. MORIARTY, Y. WANG, und M. WIDOM. Total-energy-based prediction of a quasicrystal structure. *Phys. Rev. B*, **65**: 104205, 2002.
- [48] P. J. STEINHARDT, H. C. JEONG, K. SAITOH, M. TANAKA, E. ABE, und A. P. TSAI. Experimental verification of the quasi-unit-cell model of quasicrystal structure. *Nature*, **396** (6706): 55–57, 1998.
- [49] K. SUGIYAMA, S. NISHIMURA, und K. HIRAGA. Structure of a W-(AlCoNi) crystalline phase related to al-co-ni decagonal quasicrystals, studied by single crystal x-ray diffraction. *J. All. Comp.*, **342**: 65, 2002.
- [50] M. WIDOM und M. MIHALKOVIČ. Alloy database. <http://alloy.phys.cmu.edu>.
- [51] E. COCKAYNE und M. WIDOM. Ternary model of an Al-Cu-Co decagonal quasicrystal. *Phys. Rev. Lett.*, **81**: 598, 1998.
- [52] M. MIHALKOVIČ. private communication, 2004.
- [53] P. A. KALUGIN und A. KATZ. A mechanism for self-diffusion in quasi-crystals. *Europhys. Lett.*, **21** (9): 921–926, 1993.
- [54] A. TRUB und H.-R. TREBIN. Topology of the phason degree of freedom, phason singularities, and diffusive motion in octagonal quasicrystals. *J. Phys. I France*, **4**: 1855–1866, 1994.
- [55] D. JOSEPH, M. BAAKE, P. KRAMER, und H. R. TREBIN. Diffusion in 2D quasicrystals. *Europhys. Lett.*, **27**: 451–456, 1994.

- [56] J. ROTH und F. GÄHLER. Atomic self-diffusion in quasicrystals: A molecular dynamics study. In H. Mehrer, Chr. Herzig, N. A. Stolwijk, und H. Bracht, Herausgeber, *Diffusion in Materials*, Band 143-147, Seiten 815–820. 1997.
- [57] J. ROTH. Jumps in icosahedral quasicrystals. *Eur. Phys. J. B*, **15**: 7–13, 2000.
- [58] D. BUNZ, G. ZEGER, J. ROTH, M. HOHL, und H.-R. TREBIN. Molecular dynamic studies of atomic jumps in d-AlCuCo. *Mater. Sci. Eng. A*, **294-296** (675–679), 2000.
- [59] R. BLÜHER, P. SCHARWAECHTER, W. FRANK, und H. KRONMÜLLER. First low-temperature radiotracer studies of diffusion in icosahedral quasicrystals. *Phys. Rev. Lett.*, **80**: 1014, 1998.
- [60] R. BLÜHER. *Diffusion in ikosaedrischem Al-Pd-Mn und deren Beeinflussung durch Teilchenbestrahlung*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2002.
- [61] W. FRANK, R. BLÜHER, und I. SCHMICH. Icosahedral Al-Pd-Mn, a melting pot for diffusion mechanisms. *J. All. Comp.*, **342**: 291–295, 2002.
- [62] U. KOSCHELLA. *Phason-elastische Energie in dekalagonalen Quasikristallen*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2005.
- [63] S. HOCKER und F. GÄHLER. Aluminium diffusion in decagonal quasicrystals. *Phys. Rev. Lett.*, **93** (7): 075901, August 2004.
- [64] VASP, the Vienna Ab-initio Simulation Package.
<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.
- [65] G. KRESSE und J. FURTHMÜLLER. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comp. Mat. Sci.*, **6** (1): 15–50, 1996.
- [66] G. KRESSE und D. JOUBERT. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, **59** (3): 1758–1775, 1999.
- [67] M. G. BOWN und P. J. BROWN. The structure of FeCu₂Al₇ and T(CoCuAl). *Acta Crystallogr.*, **9**: 911, 1956.
- [68] S. GRABOWSKI, K. KADAU, und P. ENTEL. Atomistic modeling of diffusion in aluminum. *Phase Trans.*, **75**: 265, 2002.
- [69] S. DAIS, R. MESSER, und A. SEEGER. Nuclear-magnetic-resonance study of self-diffusion in aluminium. *Mater. Sci. Forum*, **15-18** (1): 419, 1987.
- [70] H. MEHRER und R. GALLER. Vacancy-mediated diffusion in quasicrystalline alloys. *J. All. Comp.*, **342**: 296–301, 2002.

Lebenslauf

Stephen Hocker geboren am 7. Februar 1976 in Stuttgart

Eltern:	Siegfried Hocker und Eva-Maria geb. Schnell
1982 - 1986	Besuch der Römerschule in Stuttgart (Grundschule)
1986 - 1990	Besuch der Schlossrealschule in Stuttgart
1990 - 1992	Besuch des Königin-Olga-Stift-Gymnasiums in Stuttgart
1990 - 1995	Besuch des Mörike-Gymnasiums in Stuttgart Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
1995 - 2002	Studium an der Universität Stuttgart im Studiengang Physik (Diplom) Abschluss: Diplom
seit Oktober 2002	Promotion bei Prof. Dr. H.-R. Trebin Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Hans-Rainer Trebin danke ich für die freundliche Aufnahme am Institut für Theoretische und Angewandte Physik sowie für zahlreiche Anregungen zur Bearbeitung der Aufgabenstellung.

Herrn Prof. Dr. Günter Wunner danke ich für die Übernahme des Mitberichts.

Dr. Franz Gähler danke ich für die Beantwortung von sehr vielen Fragen und für zahlreiche hilfreiche Diskussionen.

Peter Brommer danke ich für die Unterstützung bei der Potentialentwicklung.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Theoretische und Angewandte Physik danke ich für das angenehme Arbeitsklima.