

Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Otto-Schott-Institut für Materialwissenschaft



seit 1558

# Ab initio Gitterdynamik von Silicatmischkristallen

**Abschlussarbeit zur Erlangung des akademischen Grades  
Master of Sciences**

Stefan Hoffmann

1. November 2017

Erster Gutachter: Prof. Dr. M. Sierka

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. C. Rüssel

## **Zusammenfassung**

Kristallines  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  weist bei steigenden Temperaturen nach einer anisotropen displaziven Phasenumwandlung eine Kontraktion des Volumens auf. In dieser Arbeit wird durch Simulationen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie das temperaturabhängige Verhalten von Volumen, Zellparametern und einzelner Atome der kristallinen Einheitszellen von  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Zn}_y\text{Mg}_{2-y}\text{Si}_2\text{O}_7$  sowie das thermodynamische Verhalten kreierter Superzellen abseits der harmonischen Näherung betrachtet. Hierfür werden unterschiedliche statistische Ensembles in aufeinander aufbauenden Simulationen genutzt. Experimentell ermittelte und simulierte Gitterparameter stimmen überein. Die Hochtemperaturphase weist unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur die größte negative thermische Dehnung auf. Es zeigt sich, dass die Substitution von Zink durch Magnesium diesen Effekt verstärkt. Als Ursache der negativen thermischen Dehnung wird die Oszillation der Bariumatome ausgemacht. Die Folgen einer Substitution von Barium durch Strontium sind die Schwächung der negativen thermischen Dehnung der Hochtemperaturphase und eine Senkung der Phasenumwandlungstemperatur. Aufgrund der verwendeten statistischen Ensemble wird diese durch Untersuchung phasenspezifischer Charakteristika in jedem Fall zu hoch bestimmt. Die thermodynamisch bestimmte Phasenumwandlungstemperatur liegt in jedem Fall unterhalb der experimentell ermittelten.

## **Abstract**

In crystalline  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  after an anisotropic martensitic phase transition, a decreasing volume can be measured as temperature increases. Based on simulations using density functional theory, the temperature-depending behavior of lattice parameters, volume and single atoms of a  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Zn}_y\text{Mg}_{2-y}\text{Si}_2\text{O}_7$  unit cell, as well as the thermodynamic properties beyond the harmonic approximation in created super cells are investigated. Different statistic ensembles are used in simulations that build upon each other. Experimentally determined and simulated lattice parameters coincide almost perfectly. The strongest negative thermal expansion is obtained in the high temperature phase below the phase transition temperature. This is enhanced by substituting zinc with magnesium. It can be shown that the negative thermal expansion is caused by the oscillation of barium. Substituting barium with strontium is weakening the negative thermal expansion and lowers the phase transition temperature. Due to the use of the statistic ensembles, phase transition temperatures appraised by analyzing crystallographic characteristics are always obtained too high in comparison to measured data. Those determined thermodynamically are always obtained too low.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einführung</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand des Wissens</b>	<b>3</b>
2.1 Grundlagen der ab initio Simulation . . . . .	3
2.1.1 Dichtefunktionaltheorie . . . . .	3
2.1.1.1 Ebene Wellen . . . . .	4
2.1.1.2 Kernnah vereinfachte Potentiale . . . . .	5
2.1.1.3 Das Austausch-Korrelations-Funktional . . . . .	5
2.1.1.4 Die Dispersionskorrektur . . . . .	6
2.1.1.5 Smearing der Besetzungszahlen . . . . .	6
2.1.2 Strukturoptimierung . . . . .	6
2.1.3 Moleküldynamik-Simulation . . . . .	6
2.1.3.1 Das mikrokanonische Ensemble . . . . .	7
2.1.3.2 Das kanonische Ensemble . . . . .	7
2.1.3.3 Das isobare und isotherme Ensemble . . . . .	8
2.1.4 Gemittelte atomare Positionen und Deplatzierungsparameter . . . . .	9
2.2 Elastische Eigenschaften . . . . .	9
2.3 Thermodynamische Grundlagen . . . . .	10
2.3.1 Freie Enthalpie und freie Energie . . . . .	10
2.3.2 Phononen . . . . .	11
2.3.3 Die harmonische Näherung . . . . .	11
2.3.4 Thermodynamische Integration . . . . .	13
2.4 Negative thermische Expansion . . . . .	13
2.5 Verwendete Silicate . . . . .	14
2.5.1 Bariumzinksilicat . . . . .	14
2.5.2 Bariummagnesiumsilicat . . . . .	16
2.5.3 Bariumzinkmagnesiumsilicat . . . . .	16
2.5.4 Bariumstrontiumzinksilicat . . . . .	16
<b>3 Methodik</b>	<b>17</b>

<b>4 Ergebnisse im Vergleich zu experimentell ermittelten Daten</b>	<b>19</b>
4.1 Strukturelle Betrachtungen . . . . .	19
4.1.1 Beschreibung der Phasenumwandlung durch strukturelle Merkmale .	19
4.1.2 Temperaturabhängige Zellparameter und -volumina . . . . .	21
4.1.2.1 Einfluss der Substitutionen . . . . .	21
4.1.2.2 Vergleich von Hoch- und Tieftemperaturphase . . . . .	26
4.1.3 Temperaturabhängige Strukturparameter der Hochtemperaturphase .	27
4.1.3.1 Abstand der Barium- oder Strontiumatome . . . . .	27
4.1.3.2 Bindungswinkel in Zink- oder Magnesiumoxidtetraedern . .	29
4.1.4 Atomare Deplatzierungsparameter . . . . .	30
4.2 Thermodynamische Betrachtungen . . . . .	33
4.2.1 Berechnung der potentiellen Energien . . . . .	33
4.2.2 Berechnung der elastischen Energien . . . . .	33
4.2.3 Berechnung der der Freien Energie . . . . .	34
<b>5 Diskussion</b>	<b>36</b>
5.1 Mechanismus der negativen thermischen Dehnung . . . . .	36
5.2 Phasenstabilität . . . . .	37
<b>6 Resümee</b>	<b>39</b>
<b>7 Anhang</b>	<b>41</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Potentielle Energie E zweier Atome in Abhängigkeit der anharmonischen und harmonisch angenahrten Oszillation ihres Abstands r [35] . . . . .	12
2.2	Schwingungszyklus von Rigid Unit Modes [40] . . . . .	14
2.3	Tetraederdarstellung der Kristallstruktur von BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Barium grün, Zink grau, Silizium blau und Sauerstoff rot dargestellt . . . . .	15
2.4	Kristallstruktur von BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Barium grün, Zink grau, Silizium blau und Sauerstoff rot dargestellt . . . . .	15
4.1	a-b-Ebene der TT von BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Barium grün, Zink grau, Silizium blau und Sauerstoff rot dargestellt . . . . .	19
4.2	Untersuchte strukturelle Merkmale in BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	20
4.3	Koordinationszahl, relative Verschiebung der Barium- oder Strontiumatome als prozentualer Anteil von Zellparameter b, $\gamma_c$ und $\gamma_{a-c}$ für BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> ZnMgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und SrZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	20
4.4	Koordinationszahl, relative Verschiebung der Bariumatome als prozentualer Anteil von Zellparameter b, $\gamma_c$ und $\gamma_{a-c}$ für BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , BaZnMgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	21
4.5	Zellparameter und -volumen der HT von BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Zn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und SrZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> in Abhangigkeit der Temperatur und gestrichelt dargestellt deren polynomiale Regression . . . . .	22
4.6	Ausdehnungskoeffizienten der HT von BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Zn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und SrZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> nach Gleichung 4.1 . . . . .	23
4.7	Zellparameter und -volumen der HT von BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , BaZnMgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> in Abhangigkeit der Temperatur und gestrichelt dargestellt deren polynomiale Regression . . . . .	24
4.8	Ausdehnungskoeffizienten der HT von BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , BaZnMgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> nach Gleichung 4.1 . . . . .	24
4.9	Zellparameter und -volumen der TT von BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , BaZnMgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> in Abhängigkeit der Temperatur . . . . .	25
4.10	Ausdehnungskoeffizienten der TT von BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , BaZnMgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> nach Gleichung 4.1 . . . . .	25
4.11	Zellparameter und Volumen der HT und TT von BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> im Vergleich . . . . .	26
4.12	Zellparameter und Volumen der HT und TT von Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Zn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> sowie SrZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> im Vergleich . . . . .	27
4.13	Spezifischer Abstand d benachbarter Bariumatome in BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	28
4.14	Abstand d der Barium- oder Strontiumatome in BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Zn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und SrZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	28
4.15	Abstand d benachbarter Bariumatome in BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , BaZnMgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	28
4.16	Der spezifische Winkel $\delta$ . . . . .	29
4.17	Winkel $\delta$ in BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Zn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und SrZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	29

4.18	Winkel $\delta$ in $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , $\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$ und $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , gestrichelt dargestellt $\delta$ in den $\text{ZnO}_4^-$ (oben) und $\text{MgO}_4^-$ -Tetraedern (unten) von $\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$	30
4.19	a-b-Ebene der ADP von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , Barium grün, Zink grau, Silizium blau und Sauerstoff rot dargestellt . . . . .	31
4.20	a-b-Ebene der ADP von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ bei 700 K, Barium grün, Zink grau, Silizium blau und Sauerstoff rot dargestellt . . . . .	31
4.21	ADP der Barium-Strotium-Substitutionsreihe bei 1100 K, Barium grün, Strontium dunkelgrün, Zink grau, Silizium blau, Sauerstoff rot . . . . .	32
4.22	ADP der Zink-Magnesium-Substitutionsreihe bei 1100 K, Barium grün, Zink grau, Magnesium orange, Silizium blau, Sauerstoff rot . . . . .	32
4.23	a-b-Ebene der ADP von $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ bei 300 K, Barium und Strontium grün, Zink grau, Silizium blau und Sauerstoff rot dargestellt . . . . .	32
4.24	$E_{\text{elas}}$ von HT und TT der untersuchten Kristallsysteme . . . . .	33
4.25	Temperaturabhängige Komponenten von F für $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . . . . .	34
4.26	Temperaturabhängige Energiedifferenz $\Delta F = F_{\text{TT}} - F_{\text{HT}}$ . . . . .	35
4.27	Temperaturabhängige Energiedifferenz $\Delta F_h = F_{h,\text{TT}} - F_{h,\text{HT}}$ der harmonischen Anteile von F . . . . .	35
7.1	Veränderung der Zellparameter der TT von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ bei einer Temperatur von 1100 K während der NpT-Simulation . . . . .	44
7.2	Zellparameter und -volumen der HT von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und gestrichelt die polynomiale Regression ohne linearen Term . . . . .	45
7.3	Ausdehnungskoeffizienten der HT von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ nach Gleichung 4.1 unter der Annahme $C = 0$ . . . . .	45
7.4	Strukturoptimierte HT-Einheitszelle von $\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$ , Barium grün, Zink grau, Magnesium orange, Silizium blau und Sauerstoff rot dargestellt . . . . .	46
7.5	ADP von $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ bei 400 K, Barium grün, Zink grau, Silizium blau und Sauerstoff rot dargestellt . . . . .	46

## Tabellenverzeichnis

2.1	Statistische Ensembles für MD-Simulationen . . . . .	7
2.2	Maße der TT-Einheitszellen von BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [4] . . . . .	16
4.1	Vergleich bei 300 K simulierter Zellparameter und den Ergebnissen der Regression von bei Raumtemperatur gemessenen Zellparametern der Barium-Strontium-Substitutionsreihe [6] . . . . .	22
4.2	Vergleich bei 300 K simulierter und bei Raumtemperatur gemessener Zellparameter der Zink-Magnesium-Substitutionsreihe [4] . . . . .	26
4.3	Simulierte und experimentell ermittelte Änderung von $\delta$ . . . . .	30
4.4	Potentielle Energien E <sub>0</sub> der untersuchten Kristallsysteme . . . . .	33
4.5	Simulierter Bulkmodulus der HT und TT der untersuchten Kristallsysteme .	33
4.6	Vergleich thermodynamisch ermittelter Phasenumwandlungstemperaturen .	34
7.1	Regressionsparameter des Zellparameters a der entlang der c-Achse gedoppelten HT-Einheitszelle der Form a = AT <sup>3</sup> + BT <sup>2</sup> + CT + D . . . . .	41
7.2	Regressionsparameter des Zellparameters b der entlang der c-Achse gedoppelten HT-Einheitszelle der Form b = AT <sup>3</sup> + BT <sup>2</sup> + CT + D . . . . .	41
7.3	Regressionsparameter des Zellparameters c der entlang der c-Achse gedoppelten HT-Einheitszelle der Form c = AT <sup>3</sup> + BT <sup>2</sup> + CT + D . . . . .	41
7.4	Regressionsparameter des Volumens der entlang der c-Achse gedoppelten HT-Einheitszelle der Form V = AT <sup>3</sup> + BT <sup>2</sup> + CT + D . . . . .	42
7.5	Regressionsparameter des Zellparameters a der entlang der c-Achse gedoppelten HT-Einheitszelle der Form a = AT <sup>3</sup> + BT <sup>2</sup> + D . . . . .	42
7.6	Regressionsparameter des Zellparameters b der entlang der c-Achse gedoppelten HT-Einheitszelle der Form b = AT <sup>3</sup> + BT <sup>2</sup> + D . . . . .	42
7.7	Regressionsparameter des Zellparameters c der entlang der c-Achse gedoppelten HT-Einheitszelle der Form c = AT <sup>3</sup> + BT <sup>2</sup> + D . . . . .	42
7.8	Regressionsparameter des Volumens der entlang der c-Achse gedoppelten HT-Einheitszelle der Form V = AT <sup>3</sup> + BT <sup>2</sup> + D . . . . .	42
7.9	Regressionsparameter des Zellparameters a der TT-Einheitszelle der Form a = AT <sup>3</sup> + BT <sup>2</sup> + CT + D . . . . .	43
7.10	Regressionsparameter des Zellparameters b der TT-Einheitszelle der Form b = AT <sup>3</sup> + BT <sup>2</sup> + CT + D . . . . .	43
7.11	Regressionsparameter des Zellparameters c der TT-Einheitszelle der Form c = AT <sup>3</sup> + BT <sup>2</sup> + CT + D . . . . .	43
7.12	Regressionsparameter des Volumens der Form V = AT <sup>3</sup> + BT <sup>2</sup> + CT + D der TT-Einheitszelle . . . . .	43
7.13	Regressionsparameter des Abstands d der Form d = AT <sup>3</sup> + BT <sup>2</sup> + CT + D .	43
7.14	Regressionsparameter des Winkels $\delta$ der Form $\delta$ = AT <sup>3</sup> + BT <sup>2</sup> + CT + D .	44
7.15	Simulierte elastische Konstanten der HT . . . . .	44
7.16	Simulierte elastische Konstanten der TT . . . . .	44

## **Abkürzungsverzeichnis**

BO	Born-Oppenheimer-Näherung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
PAW	Projector Augmented Wave method
LDA	Local Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
PBE	Austausch-Korrelations-Funktional nach Pedrew, Burke und Ernzechof
PBEsol	PBE für Festkörper
PES	Potentialenergie-Hyperfläche
MD	Moleküldynamik
NVE	Mikrokanonisches Ensemble
NVT	Kanonisches Ensemble
NpT	Isobares und Isothermes Ensemble
ADP	Atomarer Deplatzierungsparameter
TI	Thermodynamische Integration
PTE	Positive thermische Dehnung
ZTE	Nonexistente thermische Dehnung
NTE	Negative thermische Dehnung
RUM	Rigid Unit Modes
TT	Tieftemperaturphase
HT	Hochtemperaturphase
VASP	Vienna ab initio Simulation Programm

## Naturkonstanten

$\hbar$	$1.0545718 \cdot 10^{-34}$ Js	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
$m_e$	$9.1093836 \cdot 10^{-31}$ kg	Masse eines Elektrons
$e$	$1.6021766 \cdot 10^{-19}$ C	Elementarladung
$k_B$	$1.3806485 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$	Boltzmann-Konstante

## Kristalline Strukturen

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Zn}_y\text{Mg}_{2-y}\text{Si}_2\text{O}_7$	Bariumstrontium-Zinkmagnesium-Substitutionsmischkristall-Siliziumsilicat
$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Bariumstrontium-Substitutionsmischkristall-Zinksiliziumsilicat
$\text{BaZn}_x\text{Mg}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_7$	Barium-Zinkmagnesium-Substitutionsmischkristall-Siliziumsilicat
$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Bariumzinksiliziumsilicat
$\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Strontiumzinksiliziumsilicat
$\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Bariummagnesiumsiliziumsilicat
$\text{ZnO}_4$ -Tetraeder	Zinkoxid-Tetraeder
$\text{MgO}_4$ -Tetraeder	Magnesiumoxid-Tetraeder
$\text{SiO}_4$ -Tetraeder	Siliziumoxid-Tetraeder

# 1 Einführung

Die Länge einer chemischen Bindung nimmt grundsätzlich mit steigender Temperatur zu, woraus eine thermische Expansion folgt. Es gibt jedoch chemische Verbindungen, die bei zunehmender Temperatur ein sinkendes Volumen aufweisen [1]. Diese seltene Materialeigenschaft kann verschiedene Ursachen besitzen, wie beispielsweise starke Anisotropie oder ferroelektrische und -magnetische Effekte. Für deren Beschreibung ist häufig eine genaue Kenntnis kinetischer oder thermodynamischer Eigenschaften des Materials von Nöten.

Die positive thermische Dehnung eines Körpers kann durch Materialanteile mit negativer thermischer Dehnung ausgeglichen werden. Dies ermöglicht die Herstellung von Materialien, die über weite Temperaturbereiche überhaupt keine thermische Dehnung und somit keinerlei Verzerrungen oder innere Spannungen aufweisen. Die Forschung an Materialien mit negativer thermischer Dehnung hat ihre ursprüngliche Triebkraft in Glaskeramiken für Astronomie und Raumfahrt. Materialien die keine thermische Dehnung aufweisen sind hier unerlässlich für optische Sensoren in Raumsonden sowie größere Teleskope. Inzwischen existiert ein großes industrielles Anwendungsspektrum, wie etwa die mechanische Stabilisierung von Mikro-Schaltkreisen durch Beigabe negativ dehnender Keramiken zu den Metallkomponenten oder dem Substrat des Chips, die Produktion von Tankmembranen für den Flüssiggastransport oder die Garantie geringer Toleranzen in Präzisionsbauteilen [2, 3].

Auch die in dieser Arbeit untersuchten Silicatmischkristalle mit der Zusammensetzung  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Zn}_y\text{Mg}_{2-y}\text{Si}_2\text{O}_7$  mit  $0 \leq x \leq 1$  und  $0 \leq y \leq 2$  weisen negative thermische Dehnung über große variierbare Temperaturbereiche, unter anderem bei Raumtemperatur auf [4–6]. Ihre Erzeugung durch Auskristallisieren von Gläsern ist weitreichend untersucht. Diese Methode bringt den Vorteil mit sich, dass durch die Einstellung des kristallinen Massenanteils in der Glaskeramik die thermischen Eigenschaften entsprechend spezifischer Anforderungen festgelegt werden können.

Die angewandte Untersuchungsmethode der Molekulardynamik-Simulation basiert auf dem Lösen quantenmechanischer Gleichungen unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie. Die ab initio Betrachtung hat gegenüber der experimentellen den Vorteil, dass keinerlei Messfehler zu berücksichtigen sind und alle simulierten chemischen Verbindungen unter gleichen Bedingungen untersucht werden können. Die aufgrund quantenmechanischer Näherungen auftretenden Ungenauigkeiten sind hierbei häufig zu vernachlässigen. Da die meisten makroskopischen Eigenschaften durch ab initio Simulationen ermittelt werden können, nehmen diese Simulationen eine herausragende Position für die Adaption bekannter oder die Entwicklung neuer Materialien ein [7–9].

Die ab initio Gitterdynamiksimulationen der Silicatmischkristalle erlauben einerseits die Darstellung von deren temperaturabhängigem Basisgitter und geben somit Auskunft über deren thermische Dehnung entlang verschiedener Kristallrichtungen. Andererseits werden atomare Positionen und Geschwindigkeiten im Rahmen der Numerik räumlich und zeitlich vollständig dokumentiert. Die Betrachtung der temperaturabhängigen Verschiebung einzelner Atome, der Ausrichtung bestimmter Kristallstrukturen oder der Veränderung von Bindungswinkeln

und -längen vereinfacht die Grundlagenforschung nach spezifischen Ursachen der negativen thermischen Dehnung.

Aus der Ermittlung von Vorzugsrichtung und Amplitude der thermischen Oszillationen einzelner Atome und deren Vergleich ergibt sich die Möglichkeit, die Abschnitte der Kristallstruktur zu bezeichnen, die hauptsächlich für die negative thermische Dehnung verantwortlich sind. Weiterhin können Abschnitte ermittelt werden, welche starre und in ihren äußersten Maßen invariante, schwingende Konstrukte bilden. Das betrachtete oszillierende System kann somit vereinfacht werden.

Der energetische Zustand der simulierten Systeme ist zu jedem Zeitpunkt vollständig definiert. Neben der strukturellen, kinetischen ist somit auch eine thermodynamische Analyse durchführbar. Ziel dieser Arbeit ist die Analyse der negativen thermischen Dehnung von  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Zn}_y\text{Mg}_{2-y}\text{Si}_2\text{O}_7$  und der ihr zu Grunde liegenden Mechanismen im Hinblick auf beide Aspekte.

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Grundlagen der ab initio Simulation

#### 2.1.1 Dichtefunktionaltheorie

Der Zustand eines quantenmechanischen Systems aus  $N$  Teilchen kann durch eine Wellenfunktion  $\Psi(r_1, \dots, r_N, t)$  beschrieben werden, wobei  $r_j \in \mathbb{R}^3$  die Position des Teilchens  $j$  darstellt. Als Teilchen werden Elektronen oder Atomkerne betrachtet. Die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung ergibt die Energieniveaus aller stationären Zustände, die das System annehmen kann [10]. Der Lösungsaufwand wächst mit  $\mathcal{O}(\exp[3N])$ , weshalb die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung bereits ab einer geringen Teilchenzahl nicht mehr unter tragbarem Rechenaufwand ermittelbar ist. Die Born-Oppenheimer-Näherung (BO) trennt die Betrachtung von Atomkernen und Elektronen [11]. Es ist demnach nur die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung der Wellenfunktion der Elektronen zu lösen, um die Energie eines Systems für fixe Positionen der Kerne zu ermitteln.

Für die Dichtefunktionaltheorie (DFT) gilt  $\mathcal{O}(N^3)$ , was die Simulation von Systemen mit hoher Teilchenzahl ermöglicht [12]. Sie basiert auf der BO und den Hohenberg-Kohn-Theoremen [11, 13]. Diese besagen einerseits, dass der Zustand eines quantenmechanischen Systems eindeutig durch die Elektronendichte  $\rho(r)$  beschrieben werden kann und andererseits, dass das energetische Funktional  $E[\rho]$  entsprechend Gleichung 2.1 nur für die Elektronendichte des Grundzustands  $\rho_0(r)$  den Minimalwert  $E[\rho_0]$  aufweist [14].

$$E[\rho] = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle > \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle = E[\rho_0], \quad \forall \rho \neq \rho_0 \quad (2.1)$$

Laut Kohn-Sham-Ansatz kann ein System wechselwirkender Elektronen durch ein System nicht wechselwirkender Elektronen beschrieben werden, auf welche ein die Wechselwirkung berücksichtigendes effektives Potential  $V_{\text{eff}}(r)$  wirkt [11, 15].

$$\mathcal{H}\varphi_j(r) = E_j\varphi_j(r) \quad (2.2)$$

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V_{\text{eff}}(r) \quad (2.3)$$

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{e-n}(r) + V_{e-e}(r) + V_{xc}(r) \quad (2.4)$$

Die Kohn-Sham-Orbitale  $\varphi_j(r)$  ergeben sich nach Gleichung 2.2 aus der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung einer Ein-Elektron-Wellenfunktion, unter Verwendung von Gleichung 2.3 und Gleichung 2.4 [10, 15].  $V_{e-n}(r)$  beschreibt hierbei die Coulombsche Wechselwirkung des Elektrons mit den Kernen,  $V_{e-e}(r)$  die mit dem elektrisch negativ geladenen Feld, welches

sich aus  $\rho(r)$  herleitet. Das Austausch-Korrelations-Potential  $V_{xc}(r)$  stellt den Korrekturterm dar, welcher die Beschreibung eines Systems wechselwirkender Elektronen durch ein System nicht wechselwirkender Elektronen gewährleistet.  $V_{e-e}(r)$  und  $V_{xc}(r)$  weisen eine Abhängigkeit von  $\rho(r)$  auf. Somit ergibt sich  $\rho(r)$  als selbstkonsistentes Ergebnis eines iterativen Lösungsansatzes [15].  $\rho(r)$  beschreibt entsprechend Gleichung 2.5 die Summe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten  $|\varphi_j(r)|^2$  der nicht wechselwirkenden Elektronen bei  $r$  [15].

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^{N_e} |\varphi_j(r)|^2 \quad (2.5)$$

$E[\rho_0]$  und somit  $\rho_0$  ergeben sich entsprechend Gleichung 2.6 [14, 16].  $E_{e-n}[\rho]$  beschreibt den energetischen Anteil aus der Wechselwirkung von Elektronen und Kernen und ist somit systemspezifisch. Es berechnet sich nach Gleichung 2.8. Das Hohenberg-Kohn-Funktional  $F_{HK}[\rho]$  ist systemunabhängig und ergibt sich entsprechend Gleichung 2.7.  $E_{e-e}[\rho]$  beschreibt hierbei den energetischen Term der Coulombschen Elektron-Elektron-Wechselwirkung und  $T[\rho]$  die summierte kinetische Energie der nicht wechselwirkenden Elektronen. Sie ergeben sich aus Gleichung 2.10 und Gleichung 2.9. Das Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{xc}[\rho]$  wird abgeschätzt. Es soll im weiteren Verlauf beschrieben werden.

$$E[\rho_0] = \min_{\rho} E_{e-n}[\rho] + F_{HK}[\rho] \quad (2.6)$$

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{e-e}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.7)$$

$$E_{e-n}[\rho] = \int V_{e-n}(r) \rho(r) d^3r \quad (2.8)$$

$$T[\rho] = \sum_{j=1}^{N_e} \int \varphi_j^*(r) \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \right) \varphi_j(r) d^3r \quad (2.9)$$

$$E_{e-e}[\rho] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' d^3r \quad (2.10)$$

### 2.1.1.1 Ebene Wellen

In einem idealen Einkristall ermöglicht die Periodizität des Potentials  $V(r)$  die Darstellung der Lösungen der Schrödingergleichung und somit auch von  $\varphi_j(r)$ , wie in Gleichung 2.11 aufgeführt, wobei  $k$  einen Ortsvektor im inversen Raum und  $u_k(r)$  eine von  $k$  abhängige periodische Funktion beschreibt [11, 17]. Die Diskretisierung der betrachteten Vektoren  $k$  ermöglicht eine drastische Reduzierung des mit der Umsetzung der DFT verbundenen Rechenaufwandes. Die Menge und die Ausrichtung der diskreten  $k$  können die Genauigkeit der DFT erheblich beeinflussen.

$$\varphi_j(r) = u_k(r) \cdot \exp[ik \cdot r] \quad (2.11)$$

$u_k(r)$  kann entsprechend Gleichung 2.12 als Fourierreihe approximiert werden. Vektor  $G$  wird durch eine Linearkombination der inversen Gitterparameter beschrieben, während  $c_{Gk}$  die komplexen Fourierkoeffizienten in Abhängigkeit von  $k$  darstellt. Der Term  $\exp[iGr]$  beschreibt die zugehörigen ebenen Wellenfunktionen [11].

$$u_k(r) = \sum_G c_{Gk} \cdot \exp[iG \cdot r] \quad (2.12)$$

Die Genauigkeit der so vorgenommenen Approximation von  $\varphi_j(r)$  durch eine Summe ebener Wellenfunktionen sowie der verbleibende Rechenaufwand kann durch eine Beschränkung der verwendeten Wellenfunktionen beliebig eingestellt werden. Eine häufig verwendete Methode hierfür ist das Festlegen einer maximalen Energie  $E_{\text{Cutoff}}$  der stehenden Wellen [11], wie in Gleichung 2.13 dargestellt.

$$\frac{\hbar^2}{2m_e}|G|^2 < E_{\text{Cutoff}} \quad (2.13)$$

### 2.1.1.2 Kernnah vereinfachte Potentiale

Kernnahe Elektronen sind im Vergleich zu weiter vom Kern entfernten Elektronen energiereich. Ihre Wellenfunktionen sind aufgrund des umgekehrt proportionalen Zusammenhangs von Energie und Wellenlänge kurzwellig, weshalb für deren Berechnung eine hohe Anzahl inverser Ortsvektoren  $k$  und dementsprechend auch ein hoher Rechenaufwand erforderlich ist. Zur Reduzierung des Rechenaufwandes besteht die Möglichkeit, die Wellenfunktionen der Elektronen durch lineare Transformationen in Bereichen nahe des Kerns zu glätten [11, 18, 19]. Die Menge dieser Verfahren wird unter dem Namen 'Projector Augmented Wave method' (PAW) zusammengefasst.

### 2.1.1.3 Das Austausch-Korrelations-Funktional

Für die Bestimmung von  $E_{xc}[\rho]$  existieren verschiedene Rechenansätze [17]. Die 'Local Density Approximation' (LDA) weist jedem  $r$  einen energetischen Term  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  zu, welcher die Energie je Elektron eines homogenen Elektronengases der Dichte  $\rho(r)$  beschreibt.  $E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho]$  berechnet sich nach Gleichung 2.14. Aufgrund der fälschlichen Annahme der lokalen Homogenität von  $\rho(r)$  ist die LDA vergleichsweise ungenau. Bindungslängen und Bandlücken im Elektronenspektrum werden unterschätzt [9]. Bei der Näherung der generalisierten Gradienten (GGA) wird zusätzlich die Inhomogenität von  $\rho(r)$  in die Berechnung von  $E_{xc}[\rho]$ , wie in Gleichung 2.15 dargestellt, einbezogen. Es existieren verschiedene Ausführungen der GGA. Erwähnt seien hier die Funktionale nach Perdew, Bruke und Ernzerhof, GGA-PBE sowie GGA-PBESol [20, 21].

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (2.14)$$

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)\Delta\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (2.15)$$

### 2.1.1.4 Die Dispersionskorrektur

Dispersive Wechselwirkungen nach Keesom, Debye oder London basieren auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen permanenter oder spontaner Art. Sie sind schwächer als jede andere Art der chemischen Wechselwirkung und werden in der DFT aufgrund der beschriebenen Approximationen nicht berücksichtigt. Um sie dennoch einzubeziehen wird ein ergänzender Korrekturterm verwendet [17]. Genannt wird dieser häufig ergänzend zum Austausch-Korrelations-Funktional [21].

### 2.1.1.5 Smearing der Besetzungszahlen

Ein System nicht wechselwirkender Elektronen unterliegt der Fermi-Dirac-Statistik [22]. Dies beeinflusst die Besetzungszahlen  $f_j$  der Einteilchenzustände des Systems. Während bei 0 K gilt  $f_j \epsilon (0, 1)$ , ergibt sich  $f_j$  für höhere Temperaturen aus einer kontinuierlichen Verteilungsfunktion mit dem Ergebnisraumraum  $f_j \epsilon [0, 1]$ , wobei die Summe der Besetzungszahlen temperaturunabhängig konstant ist. Die Umsetzung dieser Gegebenheit in DFT-Simulationen wird als 'Smearing' bezeichnet [23]. Alternativ zur Fermi-Dirac- kann hierbei die Gauß-Statistik angewandt werden [24]. Da aus der Verteilungsfunktion der Besetzungszahlen  $f_j$  eine Unschärfe der Fermi-Fläche resultiert, kann die Anzahl der notwendigen inversen Ortsvektoren  $k$  bei der Simulation von Metallen und Halbleitern stark reduziert werden, weshalb 'Smearing' vor allem für diese von Bedeutung ist [23].

## 2.1.2 Strukturoptimierung

Die BO ermöglicht die Darstellung der Energie des Grundzustandes eines Systems in Abhängigkeit von der Position der Kerne. Diese Darstellung nennt sich Potentialenergie-Hyperfläche (PES). Die lokalen Minima der PES beschreiben stabile und metastabile Phasen des betrachteten Systems. Das iterative Ermitteln dieser Minima wird Strukturoptimierung genannt. Sind alle Kerne so positioniert, dass sich ein Minimum der PES ergibt, befinden sie sich im energetisch günstigsten Zustand einer Phase und stellen somit die energetisch optimale Struktur derselben dar [17].

## 2.1.3 Moleküldynamik-Simulation

Die Moleküldynamik (MD) dient der Beschreibung von Teilchenbewegungen in einem atomaren System. Die MD-Simulation unter Verwendung der DFT basiert auf dem numerischen Lösen der Newtonschen Bewegungsgleichungen der Kerne eines Systems für endlich viele Zeitschritte. Nach jedem Zeitschritt muss ein neues selbstkonsistentes Ergebnis für  $\rho(r)$  bestimmt werden. In Gleichung 2.16 ist die Newtonsche Bewegungsgleichung für einen Kern  $j$  in einem System aus  $N$  Atomen aufgezeigt.  $m_j$  sei die atomare Masse.

$$-\frac{dE(r_1, \dots, r_N)}{dr_j} = m_j \frac{d^2r_j}{dt^2}, \quad j = 1, \dots, N \quad (2.16)$$

MD-Simulationen werden unter der Annahme periodischer Randbedingungen durchgeführt. Simuliert wird eine räumlich begrenzte Zelle mit parallelen gegenüberliegenden Randflächen. Jedes Teilchen, das die Zelle an einer Randfläche verlässt, tritt an der entsprechenden Stelle der gegenüberliegenden Randfläche wieder ein. Analog hierzu existieren energetische Wechselwirkungen über die Zellränder. Verschiedene statistische Ensembles ermöglichen es, ausgewählte Parameter des simulierten Systems konstant zu halten oder zur Oszillation um einen vorgegebenen Richtwert zu zwingen. Drei von ihnen sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Im Folgenden wird die Umsetzung derselben beschrieben.

Tabelle 2.1: Statistische Ensembles für MD-Simulationen

Ensemble	Akronym	Konstante Parameter
Mikrokanonisch	NVE	Teilchen, Volumen, Energie
Kanonisch	NVT	Teilchen, Volumen, Temperatur
Isobar und isotherm	NpT	Teilchen, Druck, Temperatur

### 2.1.3.1 Das mikrokanonische Ensemble

In NVE-Simulationen sind Volumen und Energie konstant. Das konstante Volumen ergibt sich aus konstanten Kantenlängen und Winkeln der simulierten Zelle. Die Newtonschen Bewegungsgleichungen werden entsprechend Gleichung 2.16 gelöst.

### 2.1.3.2 Das kanonische Ensemble

In NVT-Simulationen werden Volumen und Temperatur fixiert. Der Temperatur  $T$  wird hierbei kein exakter Wert zugewiesen. Stattdessen wird die Newtonsche Bewegungsgleichung um einen thermostatischen Term ergänzt, welcher garantiert, dass  $T$  um einen Richtwert  $T'$  oszilliert. Im Folgenden sollen der Langevin- und der Nosè-Hoover-Thermostat beschrieben werden.

Der Nosè-Hoover-Thermostat generiert Energieabgabe und -aufnahme des Systems, je nach dem, ob  $T'$  überschritten oder unterschritten wird. Hierfür wird ein hypothetisches 'Wärmebad' simuliert, wobei dieses nicht lokal verankert ist, sondern als zusätzlicher Freiheitsgrad in das System integriert wird [25, 26]. Die Newtonschen Bewegungsgleichungen werden, wie in Gleichung 2.18 und Gleichung 2.19 dargestellt, modifiziert. Neben der Position  $r_j$  sei jedem Teilchen  $j$  nach Gleichung 2.17 ein Impuls  $p_j$  zugewiesen.  $Q$  entspricht hierbei dem Analogon zu einem Dämpfungsmaß und ist frei wählbar.

$$\frac{dr_j}{dt} = \frac{p_j}{m_j} \quad (2.17)$$

$$-\frac{dE(r_1, \dots, r_N)}{dr_j} = \frac{dp_j}{dt} + \zeta(t)p_j \quad (2.18)$$

$$\frac{d\zeta(t)}{dt} = \frac{1}{Q} \left( \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{m_j} - 3Nk_B T' \right) \quad (2.19)$$

Der Langevin-Thermostat fungiert mit Hilfe eines Reibungskoeffizienten  $\gamma_j$ , dessen Wert elementspezifisch frei gewählt werden kann. Während  $\gamma_j$  die Bewegung eines Teilchens  $j$  bremst, wird die auf  $j$  wirkende Kraft um einen zufällig gerichteten Kraftvektor  $f_j$  ergänzt [27].  $p_j$  ergibt sich entsprechend Gleichung 2.17.

$$-\frac{dE(r_1, \dots, r_N)}{dr_j} = \frac{dp_j}{dt} + \gamma_j p_j - f_j, \quad j = 1, \dots, N \quad (2.20)$$

Der Betrag von  $f_j$  wird in jedem Iterationsschritt neu bestimmt und ist normalverteilt mit einem Erwartungswert von Null und einer Varianz  $\sigma_j^2$ , die sich entsprechend Gleichung 2.21 ergibt. Hierbei beschreibt  $T'$  den Richtwert der Temperatur und  $\Delta t$  die Länge des Zeitschritts.

$$\sigma_j^2 = 2m_j \gamma_j \frac{k_B T'}{\Delta t} \quad (2.21)$$

Das System wird durch ein Erhöhen von  $\gamma_j$  aufgrund von dessen Einfluss auf  $f_j$  nicht abgekühlt, jedoch werden Temperatur- und Geschwindigkeitsspitzen gedämpft, das System also in seiner Beweglichkeit eingeschränkt. Die Anfangsgeschwindigkeiten der Teilchen sind zufällig gerichtet. Der Geschwindigkeitsbetrag ist für jede Atomsorte entsprechend der Maxwell-Boltzmann-Verteilung statistisch verteilt, so dass sich die gemittelte quadratische Geschwindigkeit  $\bar{v^2}$  nach Gleichung 2.22 ergibt.

$$\bar{v^2} = \frac{3k_B T'}{m} = \frac{\bar{p^2}}{m^2} \quad (2.22)$$

### 2.1.3.3 Das isobare und isotherme Ensemble

In NpT-Simulationen wird neben  $T$  auch der Drucktensor  $P$  zur Oszillation um einen Richtwert gezwungen. Exemplarisch soll ein Barostat nach dem Prinzip von Parrinello und Rahman erklärt werden. Das Volumen  $V$  der simulierten Zelle ist in diesem Ensemble variabel. Seine Expansion oder Kontraktion dient der Kontrolle von  $P$ , beschrieben durch eine Änderung der die Zelle aufspannenden Vektoren  $a$ ,  $b$  und  $c$ . Hierfür wird die Matrix  $h \in \mathbb{R}^{3 \times 3}$  definiert, wobei sich  $V$  entsprechend Gleichung 2.23 aus der Determinante derselben ergibt [28]. Die zeitliche Änderung der relativen Dehnung der Zellparameter  $\varepsilon \in \mathbb{R}^{3 \times 3}$  ergibt sich entsprechend Gleichung 2.24.

$$V = \det[h] = \det \begin{bmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{bmatrix} \quad (2.23)$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{dh}{dt} h^{-1} \quad (2.24)$$

Den Zellparametern wird eine fiktive Masse  $W_h$  zugewiesen, diese ist frei wählbar und definiert die Trägheit aller Expansions- und Kontraktionsprozesse. Die Newtonschen Bewegungsgleichung wird zu Gleichung 2.25, Gleichung 2.26 und Gleichung 2.27 ergänzt [28]. Die Diagonalmatrix  $P_{ext} \in \mathbb{R}^{3 \times 3}$  beschreibt einen zuvor definierten hydrostatischen Druck und stellt den Richtwert der Oszillation von  $P$  dar.

$$\frac{dr_j}{dt} = \frac{p_j}{m_j} + \frac{d\varepsilon}{dt} r_j, \quad j = 1, \dots, N \quad (2.25)$$

$$\frac{dp_j}{dt} = -\frac{dE(r_1, \dots, r_N)}{dr_j} + \frac{d\varepsilon}{dt} p_j - \frac{p_j}{3N} \text{tr} \left[ \frac{d\varepsilon}{dt} \right], \quad j = 1, \dots, N \quad (2.26)$$

$$\frac{d^2\varepsilon}{dt^2} W_h = (P - P_{ext})V + \left[ \frac{1}{3N} \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{m_j} \right] I \quad (2.27)$$

Neben  $W_h$  kann den Zellparametern nach Gleichung 2.28 ein Impuls  $p_h$  zugewiesen werden. Sie können so quasi als ein separates Teilchen betrachtet werden. Für die Anwendung des Thermostats, hier am Beispiel eines Langevin-Thermostaten, wird ihnen ein separater Reibungskoeffizient  $\gamma_h$  zugewiesen.

$$p_h = W_h \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2.28)$$

#### 2.1.4 Gemittelte atomare Positionen und Deplatzierungsparameter

Da alle atomaren Positionen zu jedem Simulationsschritt dokumentiert werden, kann jedem Kern nach Herausrechnen einer gegebenenfalls auftretenden Drift eine über die Zeit gemittelte Position zugewiesen werden. Dies ermöglicht die Darstellung der simulierten Verbindung je nach Art der Simulation bei einer bestimmten Temperatur, einem bestimmten Druck etc. Strukturelle Untersuchungen, wie das Bestimmen von Raumgruppen und der zugehörigen Netzebenenabstände, sind somit bei einstellbaren thermodynamischen Zustandsgrößen durchführbar. Neben der gemittelten Postion können in einem Kristallgitter auch Ausmaß und präferierte Richtung der Schwingung eines Kerns bestimmt werden. Zur Beschreibung derselben dienen die atomaren Deplatzierungsparameter (ADP). Die ADP ergeben sich aus der symmetrischen Covarianzmatrix  $U$  der Positionskomponenten eines Kerns, berechnet über alle Simulationsschritte. Mit Hilfe von  $U$  lässt sich ein Ellipsoid über die gemittelte Position des Kerns abbilden. Sein Inneres beschreibt einen Bereich bestimmter Aufenthaltswahrscheinlichkeit [29]. Die Werte der Diagonalen von  $U$  beschreiben die Werte der Halbachsen im Raum, die restlichen Werte die Ausrichtung des Ellipsoiden im Raum. Da  $U$  symmetrisch ist, reicht die Angabe von sechs Parametern  $U_{ij}$ .

## 2.2 Elastische Eigenschaften

Der Zusammenhang von Verformungen  $\varepsilon$  einer kristallinen Elementarzelle und den dabei induzierten mechanischen Spannungen  $\sigma$  kann, wie in Gleichung 2.29 dargestellt, über die symmetrische Matrix  $C$  der elastischen Konstanten beschrieben werden [30].

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{xz} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{bmatrix}. \quad (2.29)$$

Um  $C$  zu ermitteln, wird eine strukturoptimierte Einheitszelle verzerrt und somit eine Dehnung entlang jedes Basisvektors sowie eine Scherung aller Randflächen entlang der sie aufspannenden Basisvektoren simuliert. Unter Annahme der harmonischen Näherung, nehmen die Elemente von  $C$  konstante Werte an. Ist  $C$  bekannt, können alle elastischen Kenngrößen eines Kristallsystems ermittelt werden. Für die Bestimmung des Bulkmodulus  $B$  existieren die Ansätze nach Voigt, Reuss sowie der Voigt-Reuss-Hill Ansatz, wobei der Ansatz nach Voigt eine obere und der Ansatz nach Reuss eine untere Schranke für  $B$  darstellt. Sie berechnen sich nach Gleichung 2.30, Gleichung 2.31 und Gleichung 2.32, wobei Matrix  $S$  entsprechend Gleichung 2.33 die Inverse von  $C$  darstellt [30].

$$B_V = \frac{1}{9} (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2[C_{12} + C_{23} + C_{31}]) \quad (2.30)$$

$$B_R = (S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2[S_{12} + S_{23} + S_{31}])^{-1} \quad (2.31)$$

$$B_{VRH} = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (2.32)$$

$$S = C^{-1} \quad (2.33)$$

## 2.3 Thermodynamische Grundlagen

### 2.3.1 Freie Enthalpie und freie Energie

Die Phasenstabilität kann über die Differenz der Freien Enthalpie oder Gibbs-Energie  $G$  zweier Phasen beschrieben werden. Diese Differenz stellt die Triebkraft bei Bildung und Zerfall einer chemischen Verbindung dar.  $G$  berechnet sich nach Gleichung 2.34 [8].

$$G = F + pV = E_0 - TS_{\text{conf}} + E_{\text{elas}} + F_{\text{vib}} + E_{\text{el}} + pV \quad (2.34)$$

Der Einfluss von Druck  $p$  und Volumen  $V$  kann für kleine  $p$  im Bereich einiger bar vernachlässigt werden, was eine Betrachtung der Freien Energie oder Helmholtz-Energie  $F$  an Stelle von  $G$  ermöglicht.  $E_{\text{el}}$  beschreibt die durch Anregung von Elektronen in höhere Zustände eingebrachte Energie [8, 31]. Sie ist nur für Metalle und Halbleiter mit geringer Bandlücke von Bedeutung, weshalb in dieser Arbeit nicht weiter auf sie eingegangen wird.

$$S_{\text{conf}} = -k_B n (\Phi_1 \ln \Phi_1 + \Phi_2 \ln \Phi_2) \quad (2.35)$$

In Substitutionsmischkristallen ergibt sich aufgrund der verschiedenen Möglichkeiten die substituierten Atome zu verteilen die Konfigurationsentropie  $S_{\text{conf}}$ . Diese berechnet sich, falls nur ein Element einem anderen substituiert wird, entsprechend Gleichung 2.35.  $n$  beschreibt die Anzahl der Atome, welche möglicherweise substituiert werden könnten,  $\Phi_1$  den Anteil von  $n$ , der tatsächlich mit einem andern Element substituiert wird und  $\Phi_2$  den Anteil von  $n$ , der unverändert verbleibt. Liegt kein Mischkristall vor besitzt  $S_{\text{conf}}$  den Wert null. Diffusionslose Phasenumwandlungen haben keinen Einfluss auf  $S_{\text{conf}}$ , da sich  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  bei der Phasenumwandlung nicht ändern.  $S_{\text{conf}}$  hat in diesem Fall also keinerlei Einfluss auf die Phasenstabilität. Im Folgenden soll sie vernachlässigt werden.

$F$  lässt sich somit ausschließlich aus der potentiellen Energie der optimierten Kristallstruktur  $E_0$ , der eingebrachten elastischen Energie  $E_{\text{elas}}$  und der Schwingungsenergie  $F_{\text{vib}}$  der Atomkerne bestimmen.  $E_{\text{elas}}$  berechnet sich entsprechend Gleichung 2.36 [32].  $V_0$  beschreibt hierbei das Volumen bei 0 K. Die Möglichkeiten der Berechnung von  $F_{\text{vib}}$  werden im weiteren Verlauf des Kapitels beschrieben.  $E_{\text{elas}}$  und  $F_{\text{vib}}$  sind somit die einzigen temperaturabhängigen Terme für die Berechnung von  $G$ .

$$E_{\text{elas}} = \frac{1}{2} B_T \frac{(\Delta V)^2}{V_0} \quad (2.36)$$

### 2.3.2 Phononen

Die Anregung einer Gitterschwingung in kristallinen Festkörpern, also der Schwingung eines Teilchens um seine energetisch günstigste Position im Kristallgitter, kann als bosonisches Quasiteilchen, genannt Phonon, beschrieben werden. In einem idealen Einkristall mit  $N$  Basisatomen existieren  $3N$  Schwingungsmoden, welche jeweils von einem Phonon beschrieben werden. Die Energie  $E$  eines Phonons ist entsprechend Gleichung 2.37 proportional zur Schwingfrequenz  $\omega$  der Oszillation.

$$E = \hbar\omega \quad (2.37)$$

### 2.3.3 Die harmonische Näherung

Thermodynamische Betrachtungen werden durch die Annahme, dass die Gitterschwingung eines Atoms durch das Modell eines harmonischen Oszillators beschrieben werden kann, stark vereinfacht. Die Energie des harmonischen Oszillators  $E_n(\omega)$  ist entsprechend Gleichung 2.38 gequantelt, wobei  $n \in \mathbb{N}$  den Anregungsgrad des Oszillators beschreibt [33]. Der für  $n = 0$  verbleibende Restterm beschreibt die Nullpunktenergie. Sie beschreibt die Energie von sich aus der Heisenbergschen Unschärferelation ergebenden Fluktuationen und ist temperaturunabhängig [34].

$$E_n(\omega) = \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + n \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.38)$$

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[ -\frac{E_n}{k_B T} \right] \quad (2.39)$$

Aus  $E_n$  lässt sich entsprechend Gleichung 2.39 die Zustandssumme  $Z$  berechnen. Diese kann, wie in Gleichung 2.40 dargestellt, verwendet werden, um die frequenz- und temperaturabhängige Freie Energie  $F_{ph}(\omega, T)$  eines Phonons zu bestimmen [8, 34].

$$F_{ph}(\omega, T) = -k_B T \ln(Z) \quad (2.40)$$

$$= \frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T \ln \left( 1 - \exp \left[ -\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right] \right) \quad (2.41)$$

Die diskreten Energiewerte eines harmonischen Oszillators liegen, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, auf einer Parabel um die Optimallage. Die Genauigkeit der harmonischen Näherung nimmt entsprechend Abbildung 2.1 mit zunehmender Temperatur ab. Mit ihr können keine Prozesse beschrieben werden, welche durch den anharmonischen Charakter der atomaren Schwingungen hervorgerufen werden. Da die Position eines harmonisch oszillierenden Atoms im zeitlichen Mittel temperaturunabhängig durch die Optimallage beschrieben wird, ist auch die temperaturabhängige Volumenänderung eines Systems in der harmonischen Näherung nicht darstellbar.

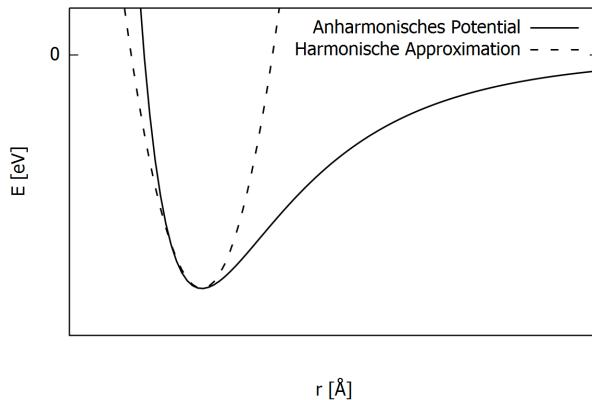


Abbildung 2.1: Potentielle Energie  $E$  zweier Atome in Abhängigkeit der anharmonischen und harmonisch angenäherten Oszillation ihres Abstands  $r$  [35]

Die zweite Ableitung des in Abbildung 2.1 dargestellten angenäherten Polynoms zweiten Grades entspricht einer Kraftkonstante, was im Bezug auf ein dreidimensionales atomares System eine Kraftkonstantenmatrix  $\Phi_{ab}^{\alpha\beta}$ , wie in Gleichung 2.42 dargestellt, ergibt [32, 36, 37]. Sie beschreibt die wirkende Kraftkonstante auf Atom a in Richtung  $\alpha$  in Abhängigkeit der Auslenkung von Atom b entlang der Richtung  $\beta$ .  $r \in \mathbb{R}^3$  beschreibt die atomare Position.

$$\Phi_{ab}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial r_a^\alpha \partial r_b^\beta} \quad (2.42)$$

Aus  $\Phi_{ab}^{\alpha\beta}$  kann entsprechend Gleichung 2.43 die Dynamische Matrix  $D_{ab}^{\alpha\beta}(k)$  berechnet werden [8, 32, 36, 37]. Hierfür müssen die atomaren Massen  $m_a$  und  $m_b$  einbezogen werden. Die Größe von  $D(k)$  ist im Gegensatz zu der für einen perfekten Einkristalls theoretisch unendlich großen

Matrix  $\Phi$  in Abhängigkeit der Anzahl der Basisatome  $N$  der Elementarzelle des Kristalls begrenzt. Da alle Atome mit allen Atomen in Bezug gesetzt werden und sich sowohl  $\alpha$  als auch  $\beta$  aus Komponenten der drei Raumrichtungen ergeben, gilt  $D(k) \in \mathbb{R}^{3N \times 3N}$ . Der Index  $l$  in Gleichung 2.45 nummeriert die benachbarte oder weiter entfernte Einheitszelle, in welcher sich Atom  $b$  befindet, welches auf  $a$  innerhalb der Ausgangszelle wirkt. Für eine exakte Beschreibung von  $D(k)$  müssten auch unendlich weit entfernte Zellen betrachtet werden, wobei der Einfluss auf  $D(k)$  mit steigendem Abstand abnimmt. Für eine hinreichende Näherung genügt die Betrachtung von Nachbarzellen endlichen Grades [38].

$$D_{ab}^{\alpha\beta}(k) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{\Phi_{ab(l)}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m_a m_b}} \exp \left[ ik \left( r_{b(l)} - r_a \right) \right] \quad (2.43)$$

Die  $3N$  Eigenwerte von  $D(k)$  entsprechen den quadrierten Werten der Eigenfrequenzen  $\omega_j$  des harmonischen Phononenspektrums [32, 39]. Unter Verwendung von Gleichung 2.41 und  $\omega_j$  kann  $F_{vib}$  in harmonischer Näherung nach Gleichung 2.44 ermittelt werden [8].

$$F_{vib} = \sum_{j=1}^{3N} F_{ph}(\omega_j, T) \quad (2.44)$$

### 2.3.4 Thermodynamische Integration

$F_{vib}$  kann als Summe eines harmonischen und eines anharmonischen Terms betrachtet werden, wobei der harmonische Term  $F_h$  entsprechend Gleichung 2.44 berechnet werden kann. Nach dem Ansatz der Thermodynamischen Integration (TI) ergibt sich der anharmonische Anteil  $F_{ah}$  nach Gleichung 2.45 [37].  $E(T')$ , die mittlere Energie des Systems bei der Temperatur  $T'$ , kann MD-Simulationen und  $E_0$  aus den Daten der Strukturoptimierung entnommen werden.

$$F_{ah}(T) = k_B T \int_0^T \left[ \frac{E(T') - E_0}{N k_B T'} - 3 \right] \frac{dT'}{T'} \quad (2.45)$$

## 2.4 Negative thermische Expansion

Die in Abbildung 2.1 gezeigte Anharmonizität der Gitterschwingung hat zur Folge, dass sich mit zunehmender thermisch eingebrachter Energie der zeitlich gemittelte Abstand zweier benachbarter Atome im Gitter vergrößert. Dies bedingt häufig eine Längenzunahme der Basisvektoren und somit eine Volumenvergrößerung, auch genannt positive thermische Dehnung (PTE). Vereinzelt treten als Folgeerscheinung der thermisch induzierten Oszillationen zusätzlich Effekte auf, welche eine Verminderung des Zellvolumens bewirken. Diese ergibt sich immer aus einer Erhöhung der Teilchendichte und dementsprechend aus einer Verkleinerung der in der jeweiligen Kristallstruktur enthaltenen Hohlräume. Dies kann zum Ausgleich

der Volumenzunahme (ZTE) oder zu negativer thermischer Dehnung (NTE) führen. Einer der Mechanismen, welche ZTE oder NTE hervorrufen, basiert auf anisotroper thermischer Dehnung innerhalb der Einheitszelle. Die starke Expansion in eine Kristallrichtung kann hierbei eine Kontraktion entlang anderer Kristallrichtungen hervorrufen, was insgesamt zu einer Verminderung des Volumens führen kann. Hierfür sind entweder stark anisotrop verteilte Bindungstypen oder eine stark anisotrope Kristallstruktur von Nöten. Während die thermische Dehnung grundlegend von der Anharmonizität atomarer Schwingungen ausgeht, können ZTE und NTE auch aus der Schwingung ganzer Strukturelemente resultieren. Die in Abbildung 2.2 dargestellten schwingenden Tetraederstrukturen, genannt 'Rigid Unit Modes' (RUM), verringern das Kristallvolumen, sobald es zur Auslenkung aus der Ruhelage kommt, wodurch sich im zeitlichen Mittel das Volumen des Materials in Abhängigkeit der thermisch angeregten Schwingungen verkleinert [40]. Dieser Effekt verstärkt sich mit steigender Amplitude, vermindert sich jedoch mit steigender Schwingfrequenz.

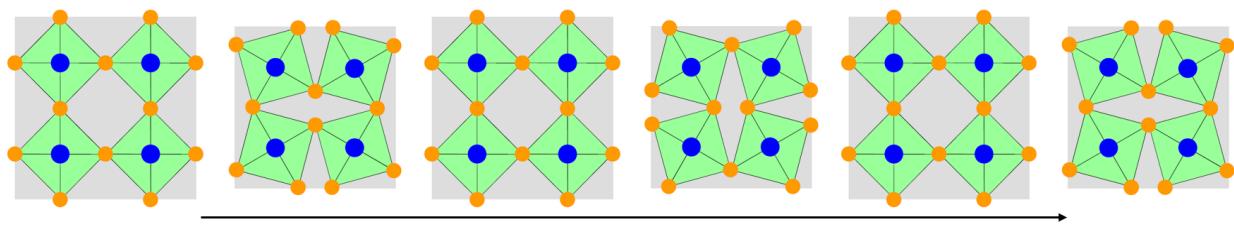


Abbildung 2.2: Schwingungszyklus von Rigid Unit Modes [40]

Die thermische Dehnung eines Gitterparameters  $x_j$  in Raumrichtung  $j$  wird durch den Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_j$  beschrieben. Die thermische Dehnung des gesamten Systems kann somit als Vektor beschrieben werden. Die thermische Volumenexpansion wird durch die Summe der Vektorelemente beschrieben. Durch Einbezug von Scherung wird aus der vektoriellen Größe ein Tensor. Die thermische Dehnung in Raumrichtung  $j$  wird hierbei durch das Diagonalelement  $\alpha_{jj}$  bestimmt, die Volumenexpansion analog durch die Spur des Tensors.  $\alpha_j$  oder  $\alpha_{jj}$  berechnen sich entsprechend Gleichung 2.46. Ist  $\alpha$  negativ, liegt NTE vor. Positive  $\alpha$  beschreiben PTE.

$$\alpha = \sum_j \alpha_j = \sum_j \frac{dx_j}{dT} \frac{1}{x_j} = \frac{dV}{dT} \frac{1}{V} \quad (2.46)$$

## 2.5 Verwendete Silicate

### 2.5.1 Bariumzinksilikat

Das Bariumzinksilikat  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ist durch eine displazive Phasenumwandlung erster Ordnung bei 550 K gekennzeichnet. Die in Abbildung 2.4 abgebildete Tieftemperaturphase (TT) ist monoklin und weist die Raumgruppe  $\text{Cc}/2$  auf. Die Einheitszelle der TT besteht aus 48 Atomen. Bei der Phasenumwandlung bildet sich unter einer sprunghaften Volumenzunahme von 3.3 % die orthorhombische Hochtemperaturphase (HT). Diese gehört der Raumgruppe

$\text{Cmc}_2_1$  an. Die HT-Einheitszelle ist aufgrund der Symmetriezunahme entlang der c-Achse mit 24 Atomen darstellbar. Eine TT-Einheitszelle wandelt in zwei HT-Einheitszellen um. Bei der Phasenumwandlung kommt es, wie in Abbildung 2.3 gezeigt, zur geradlinigen Ausrichtung der  $\text{ZnO}_4$ -Tetraederketten. Diese verursacht, wie in Abbildung 2.4 erkennbar, eine Verschiebung der versetzt angeordneten Bariumatome. Die Verschiebung erniedrigt die Koordinationszahl des Bariums auf 5 [5].

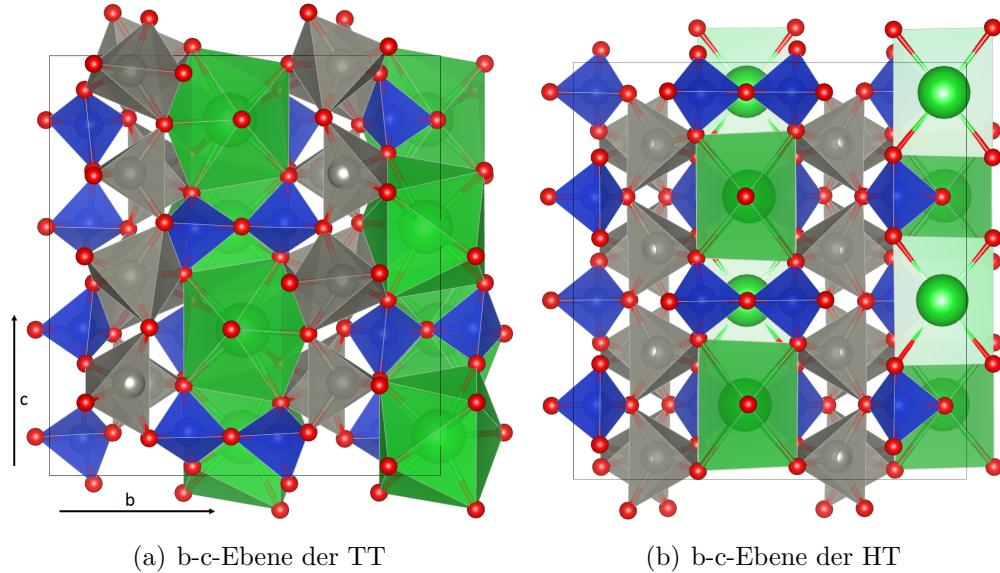


Abbildung 2.3: Tetraederdarstellung der Kristallstruktur von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , Barium grün, Zink grau, Silizium blau und Sauerstoff rot dargestellt

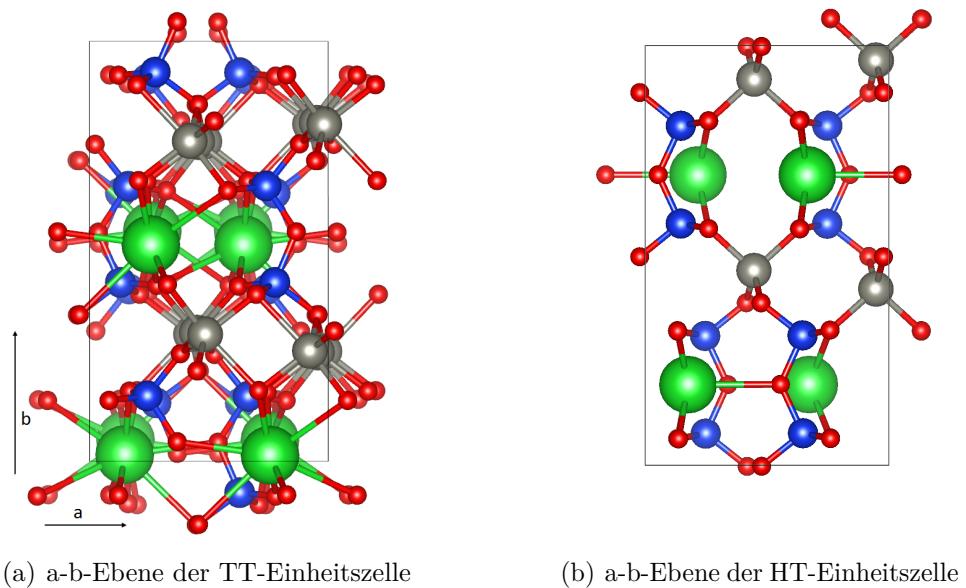


Abbildung 2.4: Kristallstruktur von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , Barium grün, Zink grau, Silizium blau und Sauerstoff rot dargestellt

Die Längenänderung der Zellparameter während der Phasenumwandlung von TT zu HT

und die thermische Dehnung der Zellparameter der HT sind stark anisotrop. Zellparameter b vergrößert sich bei der Phasenumwandlung und weist für die HT eine verminderde thermische Dehnung auf, während sich Zellparameter c sprunghaft verkürzt und in der HT eine verstärkte thermische Dehnung aufweist. Zellparameter a vergrößert sich während der Phasenumwandlung sprunghaft und weist bis zu einer Temperatur von 1150 K negative thermische Dehnung auf. Hieraus folgt, dass die Elementarzelle nach der Phasenumwandlung bis zu einer Temperatur von 670 K ZTE oder NTE besitzt [5].

### 2.5.2 Bariummagnesiumsilicat

Monokliner und orthorhombischer Charakter von TT und HT sowie der Mechanismus der Phasenumwandlung von  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  gleichen  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Die Zellparameter ändern sich, wie in Tabelle 2.2 aufgeführt. Die Phasenumwandlungstemperatur von  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ist mit 1200 K jedoch mehr als doppelt so hoch wie die von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  [4]. Die sprunghafte Volumenänderung während der Phasenumwandlung fällt im Vergleich zu  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  geringer aus.

Tabelle 2.2: Maße der TT-Einheitszellen von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  [4]

Phase	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\beta$ [°]	V [Å <sup>3</sup> ]
$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	7.278	12.799	13.687	90.11	1274.98
$\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	7.243	12.711	13.751	90.19	1265.87

### 2.5.3 Bariumzinkmagnesiumsilicat

Die Phasenumwandlungstemperatur von  $\text{BaZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2\text{O}_7$  steigt mit zunehmendem x. Es treten im gesamten Substitutionsbereich  $0 < x < 2$  keine zusätzlichen Phasen neben der monoklinen TT und der orthorhombischen HT auf. Die Zellparameter der TT und HT, deren Änderung bei der Phasenumwandlung und ihre thermische Dehnung verändern sich anisotrop in Abhängigkeit von x [4]. Die Volumenzunahme bei der Phasenumwandlung nimmt mit steigendem x ab, wobei die Temperaturbereiche, welche ZTE oder NTE aufweisen, sich analog hierzu verkleinern.

### 2.5.4 Bariumstrontiumzinksilicat

Bei der Substitution des Bariums in  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  mit Strontium ändern sich monokliner oder orthorhombischer Charakter der TT und HT und der Mechanismus der Phasenumwandlung nicht, die Zellparameter der TT sowie die Phasenumwandlungstemperatur werden jedoch mit zunehmender Strontiumkonzentration verringert [1, 6]. Die HT von  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ist für  $x \geq 0.1$  bei Raumtemperatur stabil. Der Volumenzuwachs bei der Phasenumwandlung von  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  nimmt für kleine Werte von x ( $x = 0.02$ ) zu, vermindert sich jedoch mit steigendem x wieder. Die maximale Temperatur, bis zu welcher NTE oder ZTE auftreten, sinkt nicht mit der Phasenumwandlungstemperatur.

### 3 Methodik

Alle ab initio Simulationen werden unter Zuhilfenahme des Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) durchgeführt. Der simulierte Zeitschritt je Iteration wird für alle MD-Simulationen auf  $\Delta t = 2 \text{ fs}$  festgelegt. Verwendet werden strukturoptimierte Einheitszellen der HT und TT entsprechend Referenz [5].

Die betrachteten Vektoren  $k$  werden unter Verwendung des Monkhorst-Pack-Gitters generiert. Außer bei den NpT-Simulationen der HT-Einheitszellen und der zugehörigen Strukturoptimierungen wird ein  $(1 \times 1 \times 1)$ -Gitter verwendet, für die genannten Simulationen der HT-Einheitszellen ein  $(1 \times 1 \times 2)$ -Gitter.  $E_{\text{Cutoff}}$  wird bei allen NpT-Simulationen auf 350 eV und bei allen NVT- und NVE-Simulationen auf 300 eV festgelegt.

Für die Simulationen wird das Austausch-Korrelationspotential GGA-PBEsol nach Referenz [41] verwendet. Die Dispersionskorrektur wird entsprechend Referenz [21] einbezogen. Weiterhin wird die PAW nach Referenz [18] angewandt, wobei abgesehen vom Sauerstoffpotential immer auf Standardpotentiale zugegriffen wird. Für Sauerstoff wird ein weiches Potential verwendet. Das Smearing wird mit einer Halbwertbreite von 0.05 eV über die Gauß-Statistik eingebbracht.

Eine Relaxation des Volumens der Einheitszellen wird durch eine NpT-Simulation über 15000 Zeitschritte unter zu Zuhilfenahme eines Langevin-Thermostaten und eines Barostaten nach Parrinello und Rahman ermöglicht. Das Dämpfungsmaß der Bewegung der Kerne und Zellwände wird hierbei auf  $2 \text{ ps}^{-1}$  festgelegt, die fiktive Masse der Zellwände auf 5 amu. Die Position jedes Kerns wird über alle Zeitschritte gemittelt und die so entstandene gemittelte Einheitszelle mit konvergiertem Volumen nachträglich, bei konstantem Volumen strukturoptimiert. Die restlichen Parameter bleiben bei der Optimierung unverändert.

Für die den NpT-Simulationen zu Grunde liegenden Zellen, werden die Ergebnisse einer Strukturoptimierung unter Verwendung eines  $(4 \times 2 \times 4)$ -Monkhorst-Pack-Gitters für die HT und eines  $(4 \times 2 \times 2)$ -Gitters für die TT genutzt. Hierbei werden nur Standardpotentiale verwendet.  $E_{\text{Cutoff}}$  wird auf 900 eV festgelegt.

NVT-Simulationen über 5000 Zeitschritte werden an einer näherungsweise kubischen Superzelle aus entweder  $2 \times 2 \times 1$  Einheitszellen der HT oder  $2 \times 1 \times 1$  Einheitszellen der TT unter Verwendung eines Nosé-Thermostaten durchgeführt. Das Dämpfungsmaß wird entsprechend Gleichung 3.1 festgelegt. Als Ausgangsstruktur der Simulationen werden die strukturoptimierten Ergebnisse der NpT-Simulationen verwendet.

$$Q_{\text{vasp}} = 4.6801531 \cdot 10^{-3} \frac{\text{amu}}{\text{K}} \cdot T + 61.9922 \cdot 10^{-6} \text{ amu} \quad (3.1)$$

Aus der NVT-Simulation werden für einen Simulationsschritt, bei welchem die Durchschnittstemperatur des Systems näherungsweise der Solltemperatur entspricht, alle Kernpositionen

entnommen. Aus diesen wird eine neue Superzelle erstellt. Aus den zugehörigen, vorherigen und nachfolgenden Positionen wird die momentane Geschwindigkeit jedes Kerns bestimmt und den Kernen der neuen Superzelle zugeordnet. Es werden zudem nur Simulationsschritte aus dem letzten Prozent der Simulation gewählt, um eine konvergierte Geschwindigkeitsverteilung zu gewährleisten. Mit den neu erstellten Superzellen werden NVE-Simulationen über 5000 Zeitschritte durchgeführt. Nach Ausschluss der ersten 50 Simulationsschritte werden die Anisotropen Deplatzierungsparameter aller Kerne berechnet.

Alle Berechnungen werden für HT und TT von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  für jeweils zehn verschiedene Solltemperaturen der MD-Simulationen durchgeführt. Als Solltemperaturen werden in Hunderterschritten Temperaturen zwischen 200 K und 1100 K gewählt.

Für die Darstellung der simulierten Kristallsysteme wird das Programm VESTA genutzt. Die Berechnung von Koordinationszahlen erfolgt in VESTA entsprechend Referenz [42].

Mit Hilfe des Programms Phonopy wird für alle Zusammensetzungen und für die Temperaturen von 0 K bis 3000 K im Abstand von 5 K die harmonische Freie Energie, Wärmekapazität und Entropie bestimmt. Für eine Temperatur von 0 K wird weiterhin die Matrix elastischer Konstanten berechnet.

## 4 Ergebnisse im Vergleich zu experimentell ermittelten Daten

## 4.1 Strukturelle Betrachtungen

#### 4.1.1 Beschreibung der Phasenumwandlung durch strukturelle Merkmale

Trotz des während der NpT-Simulation variablen Zellvolumens kann die simulierte Struktur der HT auch bei niedrigen Temperaturen nicht in die TT umwandeln. Grund hierfür ist die minimal gewählte Größe des simulierten Systems sowie die periodischen Randbedingungen. Die daraus folgende aufgezwungene Symmetrie der simulierten HT entlang der c-Achse verhindert das Einstellen der TT.

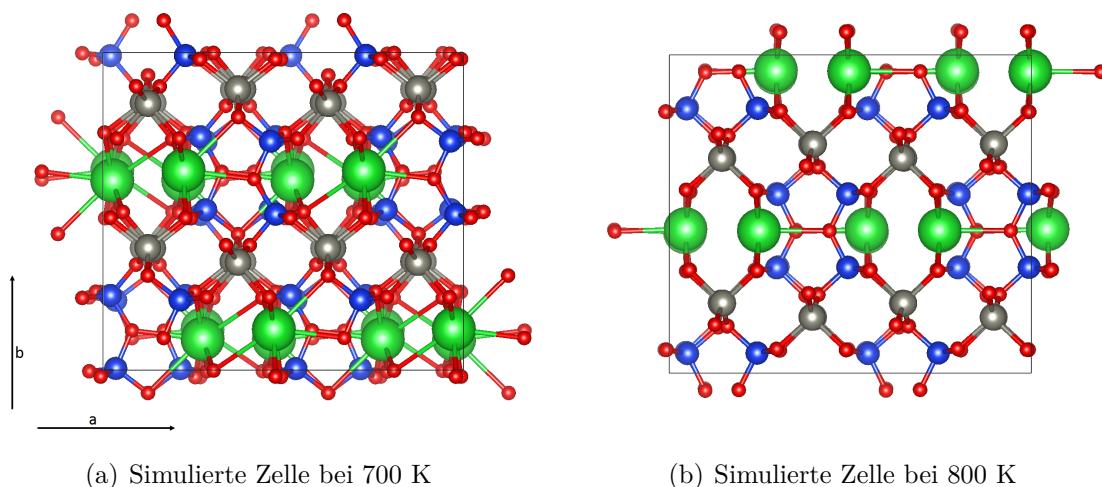


Abbildung 4.1: a-b-Ebene der TT von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , Barium grün, Zink grau, Silizium blau und Sauerstoff rot dargestellt

Die Umwandlung einer simulierten TT-Einheitszelle in zwei HT-Einheitszellen wird bei einer NpT-Simulation nicht verhindert, weshalb, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, beim Überschreiten der Phasenumwandlungstemperatur ein Wechsel von TT zu HT auftritt. Für die Analyse der strukturellen Charakteristika der TT werden die zeitlich gemittelten atomaren Positionen der NVE-Simulationen genutzt. Die Phasenumwandlungstemperatur wird anhand der Koordinationszahl der Barium- oder Strontiumatome bestimmt. Diese steht im Zusammenhang mit der in Abbildung 4.2 dargestellten relativen Verschiebung der Barium- oder Strontiumatome entlang der b-Achse. Es besteht weiterhin ein Zusammenhang zu der Ausrichtung der  $\text{ZnO}_4$ - oder  $\text{MgO}_4$ -Tetraederketten [5, 6]. Die Tetraederketten verlaufen parallel zur c-Achse. Die markierten Tetraederkanten sind in einer ausgerichteten Kette näherungsweise parallel zur a-c-Ebene, der Winkel zur a-c-Ebene  $\gamma_{a-c}$  geht gegen null. Der Winkel der Kanten zur c-Achse

bleibt in einer ausgerichteten Tetraederkette unabhängig vom betrachteten Kettensegment annähernd konstant, wie die in Abbildung 4.3 dargestellte, gemittelte Abweichung vom durchschnittlichen Winkel  $\gamma_c$  zur c-Achse zeigt. Die strukturellen Unterschiede von HT und TT können in Simulationen reproduziert werden, wie in Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4 gezeigt wird.

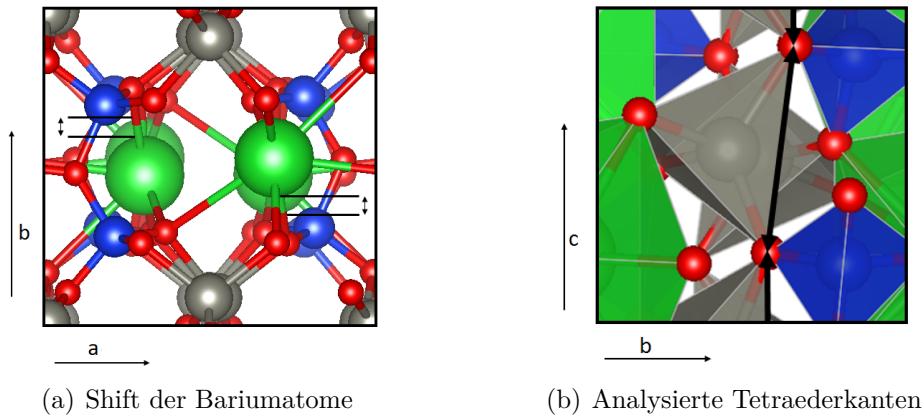


Abbildung 4.2: Untersuchte strukturelle Merkmale in  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Es ist festzustellen, dass sich die Koordinationszahl der Barium- oder Strontiumatome auch vor der Phasenumwandlung leicht vermindert. Die Phasenumwandlung ist aufgrund sprunghaften Änderung auf eine Koordinationszahl von 5 jedoch klar erkennbar. Auch nach der Phasenumwandlung sind für  $\gamma_{a-c}$  und die Abweichung von  $\gamma_c$ , im Gegensatz zur relativen Verschiebung der Barium oder Strontiumatome, erhebliche Schwankungen festzustellen.

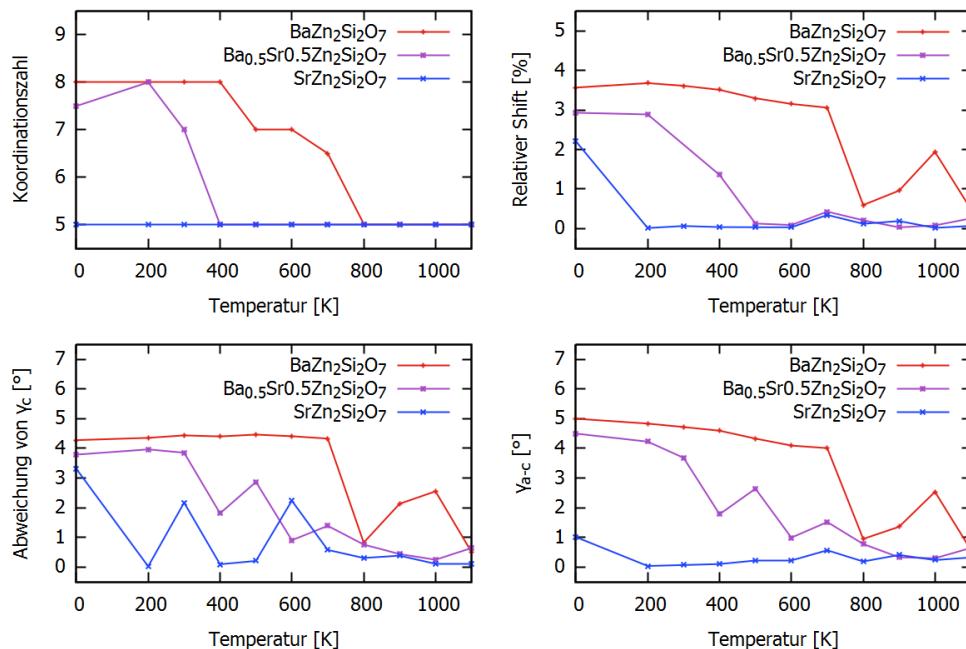


Abbildung 4.3: Koordinationszahl, relative Verschiebung der Barium- oder Strontiumatome als prozentualer Anteil von Zellparameter b,  $\gamma_c$  und  $\gamma_{a-c}$  für  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{ZnMgSi}_2\text{O}_7$  und  $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

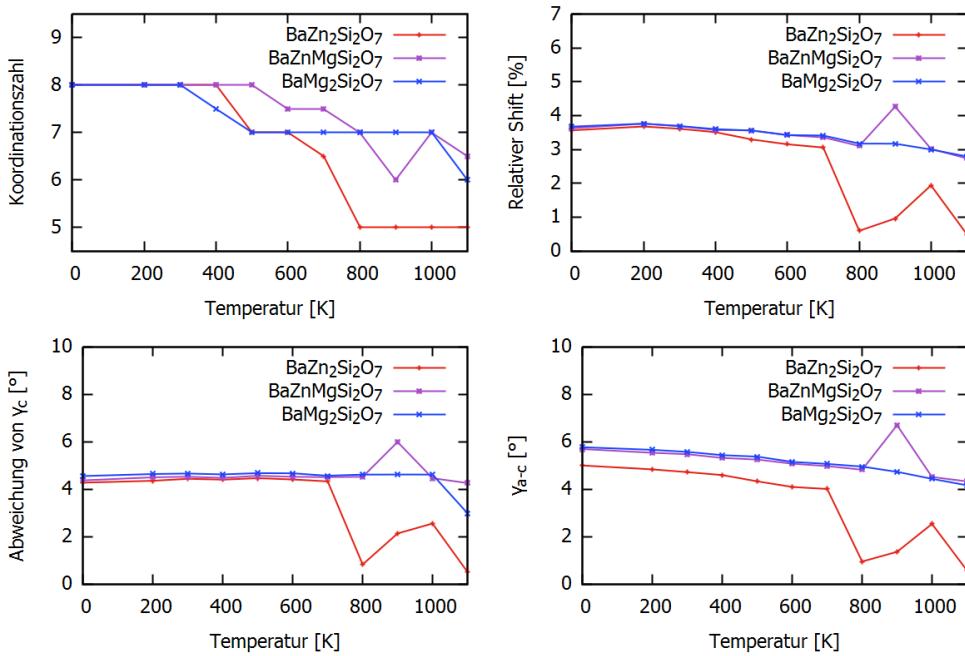


Abbildung 4.4: Koordinationszahl, relative Verschiebung der Bariumatome als prozentualer Anteil von Zellparameter b,  $\gamma_c$  und  $\gamma_{a-c}$  für BaZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, BaZnMgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Die ermittelte Phasenumwandlungstemperatur von BaZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> stimmt, wie in Abbildung 4.1 zu sehen, nicht mit den experimentell ermittelten 550 K überein. Sie wird aus der Simulation der TT um mindestens 150 K und höchstens 250 K zu hoch bestimmt. Es können eine Phasenumwandlung zwischen 700 K und 800 K bei BaZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, sowie eine Phasenumwandlung zwischen 300 K und 400 K bei Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Zn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> festgestellt werden. SrZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ist nur als HT darstellbar. Die Strukturoptimierung der verwendeten TT-Einheitszelle von SrZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ergab zwei HT-Einheitszellen, wobei die konvergierten Zellparameter denen der TT-Einheitszelle von BaZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Zn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> glichen. Die TT von SrZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ist demnach bei 0 K instabil. BaZnMgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> verbleiben in der TT.

#### 4.1.2 Temperaturabhängige Zellparameter und -volumina

##### 4.1.2.1 Einfluss der Substitutionen

###### Hochtemperaturphase der Barium-Strontium-Substitutionsreihe

Wie in Abbildung 4.5 zu sehen, vermindert sich das Volumen der HT-Einheitszelle von Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Zn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mit zunehmendem x. Die Volumenabnahme beträgt ca. 2.69 % für x = 0.5 und ca. 5.10 % für x = 1 im Vergleich zum Zellvolumen bei x = 0 und einer Temperatur von 200 K. Der in Tabelle 4.1 dargestellte Vergleich der Zellparameter in Abhängigkeit von x mit einer experimentell ermittelten Regression bestätigt die simulierten Zellparameter. Mit steigendem x vermindert sich die Ausprägung der NTE. Die Volumenabnahme zwischen 200 K und 700 K beträgt nur 0.26 % für x = 0.5 und 0.11 % für x = 1. Die polynomiale

Regression dritten Grades ergibt die in Tabelle 7.1 bis Tabelle 7.4 dargestellten Regressionsparameter. Entsprechend Gleichung 2.46 berechnet sich der Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$ , wie in Gleichung 4.1 aufgeführt. Die Längenausdehnungskoeffizienten  $\alpha_j$  berechnen sich entsprechend Gleichung 2.46 analog. Sie sind dargestellt in Abbildung 4.6 und zeigen, dass die Ausprägung der NTE mit steigendem  $x$  abnimmt.

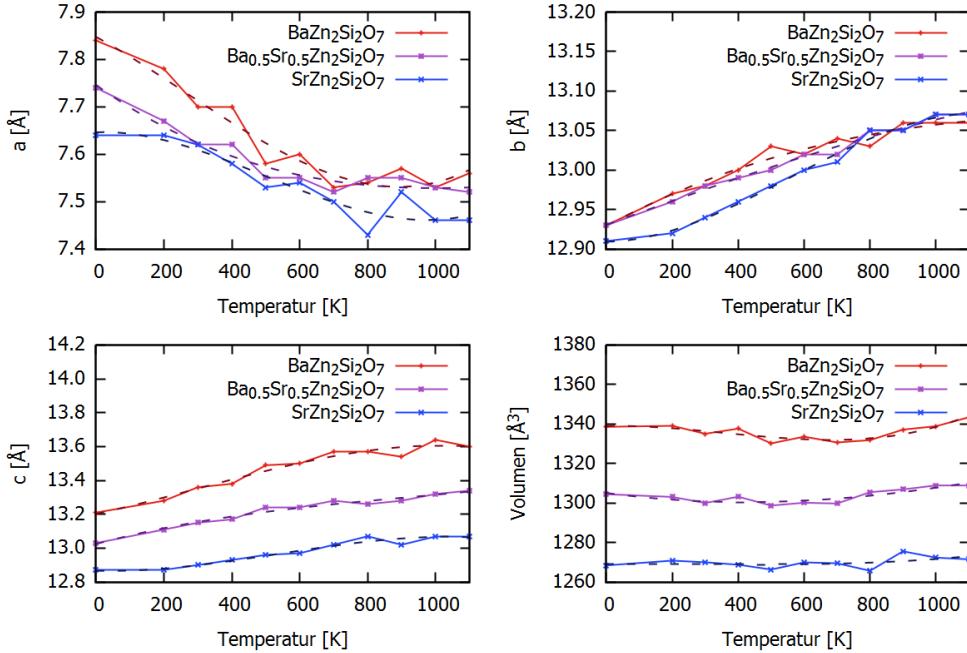


Abbildung 4.5: Zellparameter und -volumen der HT von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  in Abhängigkeit der Temperatur und gestrichelt dargestellt deren polynomiale Regression

Tabelle 4.1: Vergleich bei 300 K simulierter Zellparameter und den Ergebnissen der Regression von bei Raumtemperatur gemessenen Zellparametern der Barium-Strontium-Substitutionsreihe [6]

Phase	$\Delta a$ [%]	$\Delta b$ [%]	$\Delta c$ [%]	$\Delta V$ [%]
$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	0.549	0.027	0.260	0.317
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	0.874	0.179	0.253	0.511
$\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	1.061	0.044	0.113	1.182

Es zeigt sich, dass die entsprechend Gleichung 4.1 ermittelten  $\alpha_j$  bei 0 K deutlich von 0 verschiedene Werte annehmen. Diese sind, wie in Gleichung 4.1 erkennbar, proportional zum Regressionsparameter C.

$$\alpha = \frac{3AT^2 + 2BT + C}{AT^3 + BT^2 + CT + D} \quad (4.1)$$

Wie in Abbildung 2.1 dargestellt, sind die Gitterschwingung bei Temperaturen nahe 0 K harmonisch. Die Anharmonizität der Gitterschwingung ist die Ursache der thermischen Dehnung. Daher sollte bei 0 K keine thermische Dehnung auftreten. Um dies zu korrigieren wird die in Tabelle 7.5 bis Tabelle 7.8 aufgelistete zweite Regression berechnet und  $\alpha$  nach Gleichung 4.1 unter der Annahme  $C = 0$  bestimmt. Wie in Abbildung 7.3 zu erkennen, ergibt eine derartige Regression zwar grundlegend auch bei niedrigen Temperaturen vertretbare Werte für  $\alpha_j$ , beschreibt jedoch, wie in Abbildung 7.2 gezeigt, die Zellparameter bei 0 K unzureichend. Da der Fokus dieser Arbeit auf das Verhalten bei deutlich höheren Temperaturen gerichtet ist, wird die Abweichung der Ausdehnungskoeffizienten vom theoretischen Richtwert um 0 K im Folgenden vernachlässigt.

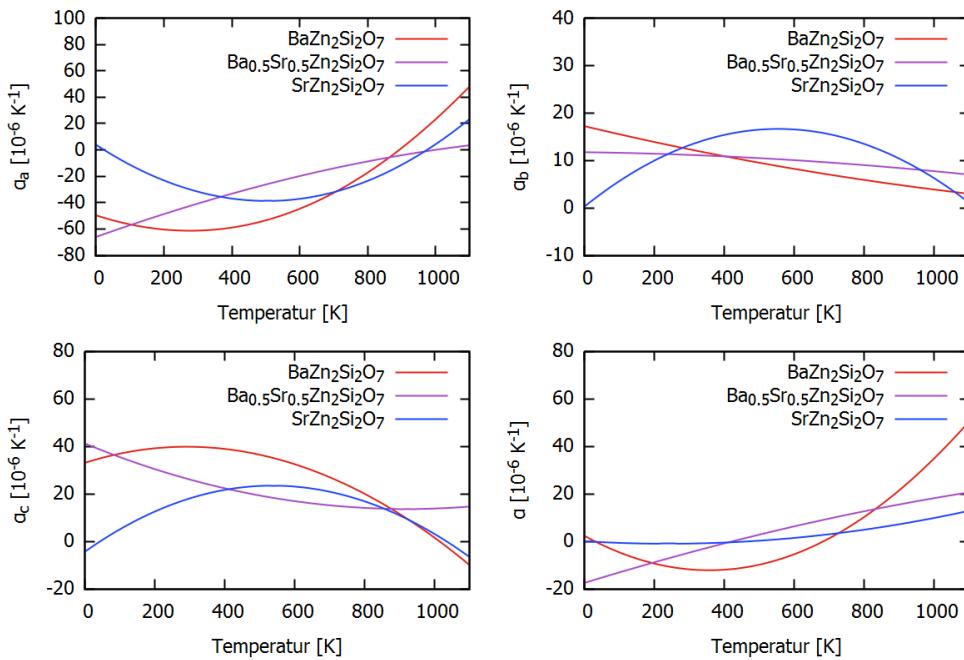


Abbildung 4.6: Ausdehnungskoeffizienten der HT von BaZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Zn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und SrZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nach Gleichung 4.1

### Hochtemperaturphase der Zink-Magnesium-Substitutionsreihe

In Abbildung 4.7 ist zu erkennen, dass die vollständige Substitution von Zink durch Magnesium eine Verminderung von Zellparameter a und eine Erhöhung von Zellparameter c zur Folge hat. Die Volumen der HT-Einheitszellen von BaZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sind, wie in Abbildung 4.7 weiterhin zu sehen ist, ungefähr gleich, wobei die NTE bei BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> stärker ausgeprägt ist. Die in Abbildung 4.8 dargestellten Ausdehnungskoeffizienten bestätigen dies. Die Zellparameter der HT von BaZnMgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> weichen, wie in Abbildung 4.7 zu sehen, für Temperaturen bis 500 K stark von denen von BaZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ab. Bei 600 K ist nur eine starke Abweichung von Zellparameter b zu verzeichnen, während die Zellparameter bei höheren Temperaturen denen von BaMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gleichen. Die Ursache der Abweichung ist die in Abbildung 7.4 dargestellte, bis zu einer Temperatur von 500 K auftretende Verzerrung des Kristallgitters. Bei Temperaturen unter 600 K ähneln die simulierten Zellparameter von BaZnMgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> den Maßen der TT-Einheitszelle. Der Unterschied zwischen HT- und

TT-Einheitszelle für Zellparameter  $a$  und  $c$  beträgt für 200 K unter 0.1 Å. Die Strukturoptimierung der HT-Einheitszelle unter Verwendung des für die MD-Simulationen genutzten numerischen Parametersatzes ergibt für Barium eine Koordinationszahl 6. Zu erwarten ist eine Koordinationszahl von 5 [5].

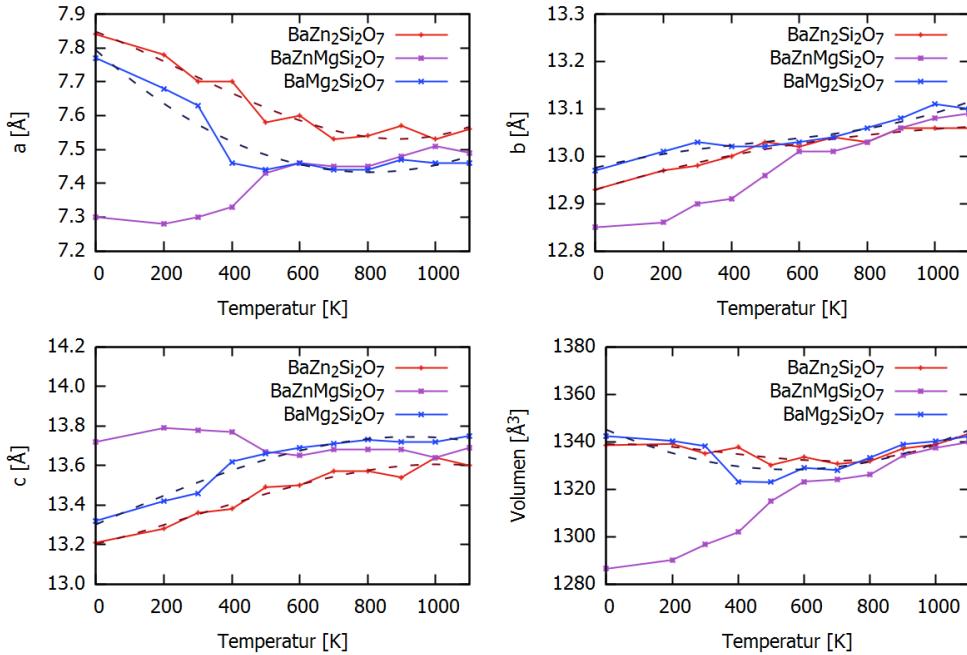


Abbildung 4.7: Zellparameter und -volumen der HT von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$  und  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  in Abhängigkeit der Temperatur und gestrichelt dargestellt deren polynomiale Regression

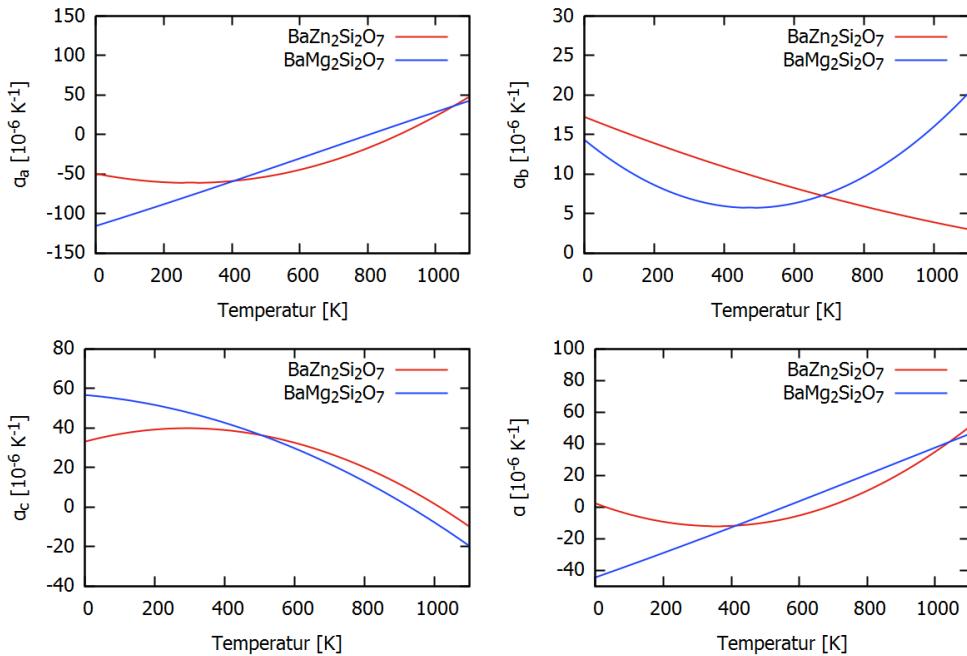


Abbildung 4.8: Ausdehnungskoeffizienten der HT von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$  und  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  nach Gleichung 4.1

### Tieftemperaturphase der Zink-Magnesium-Substitutionsreihe

Die Zellparameter der TT-Einheitszelle von  $\text{BaZn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2\text{O}_7$  verändern sich, wie in Abbildung 4.9 dargestellt, bei einer Variation von  $x = 0$  zu  $x = 1$  stark. Eine weitere Substitution von  $x = 1$  zu  $x = 2$  hat hingegen keinen Effekt.

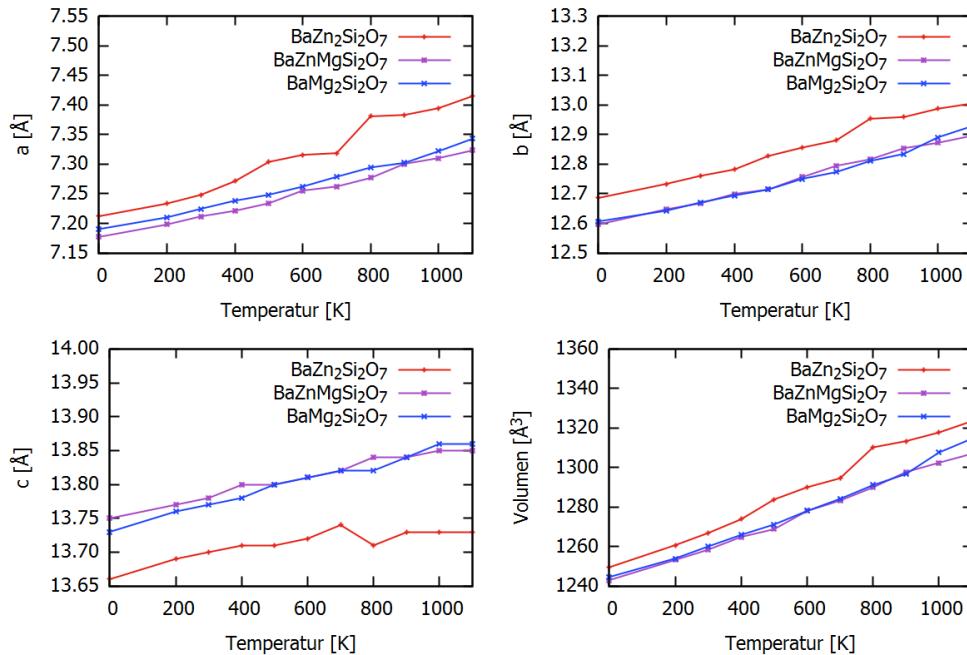


Abbildung 4.9: Zellparameter und -volumen der TT von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$  und  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  in Abhängigkeit der Temperatur

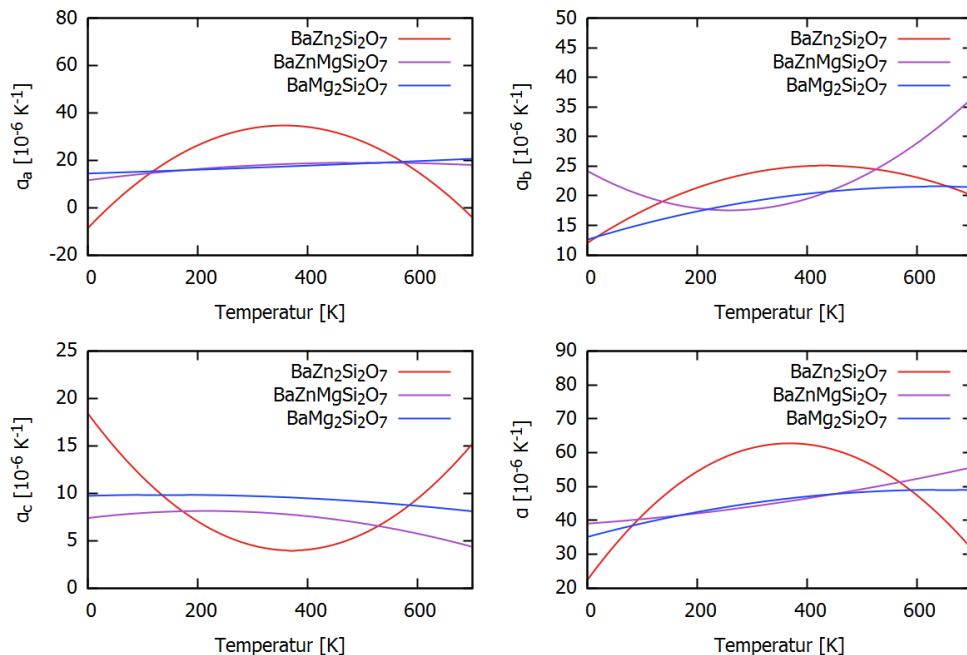


Abbildung 4.10: Ausdehnungskoeffizienten der TT von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$  und  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  nach Gleichung 4.1

Wie in Abbildung 4.10 dargestellt, ist  $\alpha$  für jede Zusammensetzung und Temperatur positiv. Die Ausdehnungskoeffizienten berechnen sich nach Gleichung 4.1, wobei hierfür nur Werte bis 700 K verwendet werden. Die zugehörigen Regressionsparameter sind in Tabelle 7.9 bis Tabelle 7.12 aufgelistet. Wie in Tabelle 4.2 dargestellt, liegt die relative Abweichung zwischen durch Simulation und experimentell ermittelten Zellparametern bei unter einem Prozent.

Tabelle 4.2: Vergleich bei 300 K simulierter und bei Raumtemperatur gemessener Zellparameter der Zink-Magnesium-Substitutionsreihe [4]

Phase	$\Delta a$ [%]	$\Delta b$ [%]	$\Delta c$ [%]	$\Delta V$ [%]
BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.410	0.305	0.087	0.639
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.247	0.318	0.118	0.462

#### 4.1.2.2 Vergleich von Hoch- und Tieftemperaturphase

Die in Abbildung 4.11 dargestellten Zellparameter und -volumina der simulierten HT- und TT-Einheitszelle entsprechen den experimentell ermittelten Werten [4, 5].

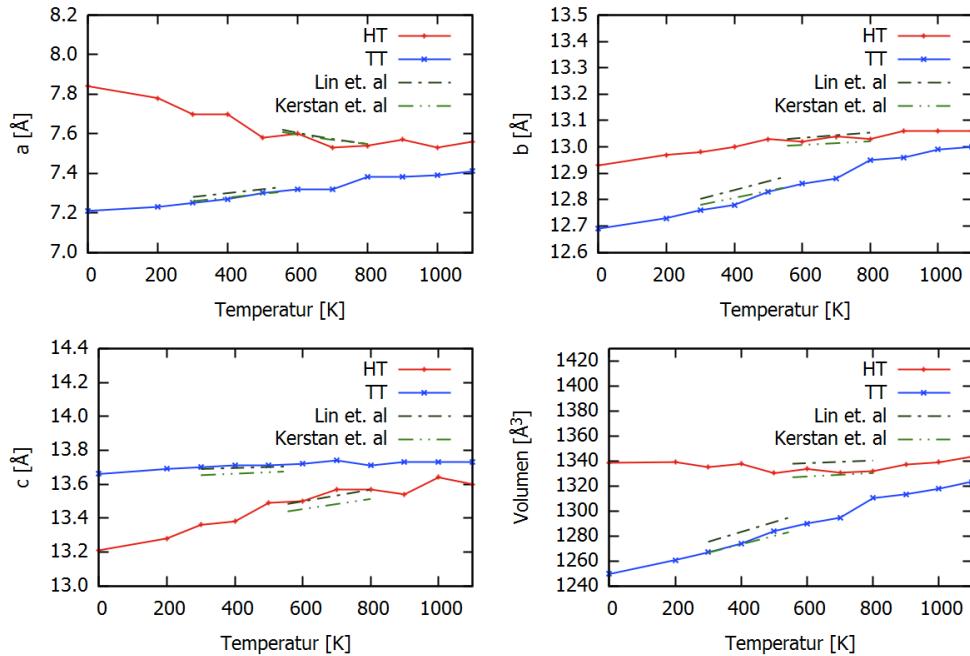


Abbildung 4.11: Zellparameter und Volumen der HT und TT von BaZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> im Vergleich

Die Differenz, zwischen dem Volumen zweier HT-Einheitszellen und dem einer TT-Einheitszelle berechnet sich für die Simulationen bei 500 K zu 3.61 %, für die Simulationen bei 600 K zu etwa 3.37 % und liegt damit nah an dem experimentell ermittelten Volumensprung von 3.3 % bei 550 K.

Die simulierte TT wandelt, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, bei einer Temperatur zwischen 700 K und 800 K in die HT um. Trotzdem gleichen sich die bei höheren Temperaturen

ermittelten Parameter denen einer entlang der c-Achse verdoppelten HT-Einheitszelle nicht an. Gleiches zeigt sich bei dem in Abbildung 4.12 dargestellten Vergleich der Zellparameter einer entlang der c-Achse verdoppelten HT- und einer TT-Einheitszelle für  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Der Grund für die Diskrepanz ist nicht, dass die Parameter nicht konvergiert sind. Wie in Abbildung 7.1 gezeigt, stellt sich die Konvergenz bereits kurz nach Beginn der Simulation ein. Für die Ermittlung der Gitterparameter werden erst Werte nach einer simulierten Zeit von 20 fs verwendet.

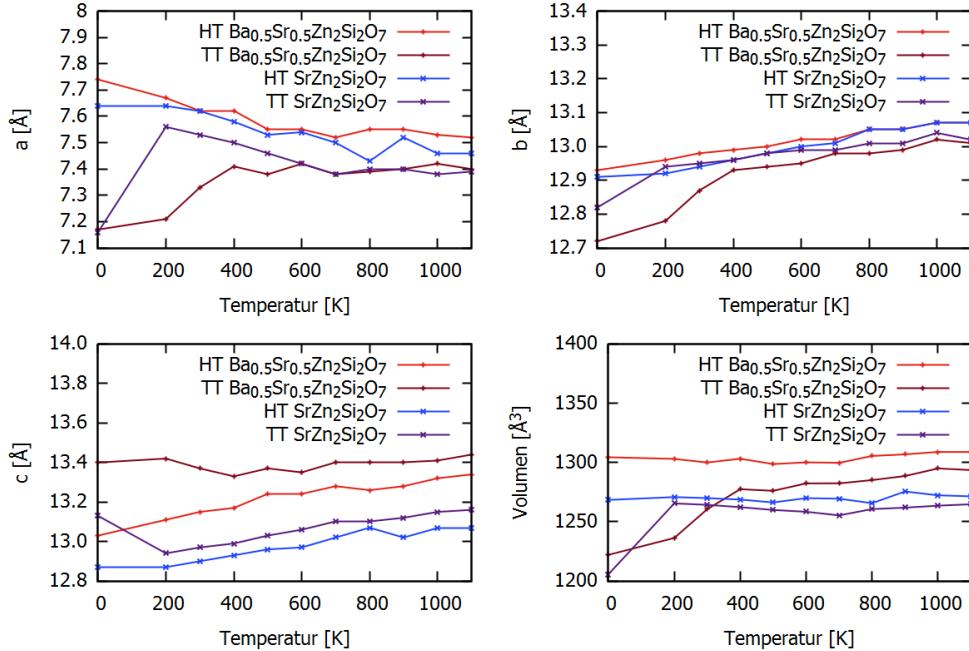


Abbildung 4.12: Zellparameter und Volumen der HT und TT von  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sowie  $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  im Vergleich

### 4.1.3 Temperaturabhängige Strukturparameter der Hochtemperaturphase

Wie in Abbildung 4.6 und Abbildung 4.8 gezeigt wird, weist die HT von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  bei niedrigen Temperaturen NTE, die HT von  $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ZTE auf. Diese ist, wie ebenfalls in Abbildung 4.6 und Abbildung 4.8 dargestellt wird, auf die temperaturabhängige Verkürzung des Zellparameters  $a$  zurückzuführen. Um zu ergründen, was die Verkürzung des Zellparameters verursacht, werden im Folgenden die Veränderungen verschiedener struktureller Merkmale der HT in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. Hierfür werden zeitlich gemittelte atomare Positionen analysiert. Diese werden aus den NVE-Simulationen berechnet.

#### 4.1.3.1 Abstand der Barium- oder Strontiumatome

Der Abstand benachbarter Barium- oder Strontiumatome ändert sich, wie in Abbildung 4.14 dargestellt, in Abhängigkeit der Temperatur. Betrachtet wird hierbei nur die Abstandskomponente entlang des Zellparameters  $a$ . Benachbarte Bariumatome seien dabei entsprechend Abbildung 4.13 definiert, benachbarte Strontiumatome analog.

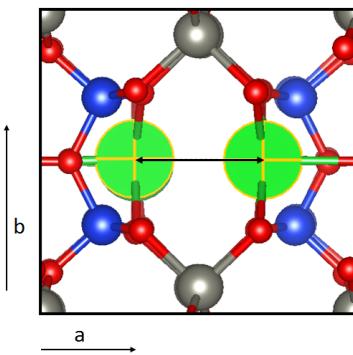


Abbildung 4.13: Spezifischer Abstand  $d$  benachbarter Bariumatome in  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Aus der zugehörigen Regression werden nach Gleichung 4.1 thermische Koeffizienten berechnet. Diese sind in Abbildung 4.14 abgebildet. Die zugehörigen Regressionsparameter sind in Tabelle 7.13 aufgelistet. Bei einer Temperatur von 1000 K weist  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  mit 3.79 Å einen unverhältnismäßig hohen Wert auf. Er wird nicht für die Berechnung der Regression verwendet.

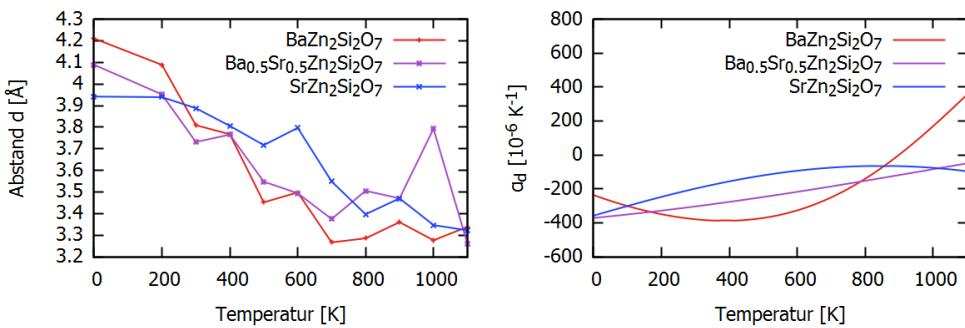


Abbildung 4.14: Abstand  $d$  der Barium- oder Strontiumatome in  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  weist bei niedrigen Temperaturen den steilsten Abstieg aus. Die Substitution mit Strontium vermindert diesen Effekt. Für hohe Temperaturen steigt die Abstandskurve der Bariumatome in  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  leicht an. Der Abstand der Strontiumatome entlang der  $a$ -Achse in  $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  verhält sich entsprechend Abbildung 4.14 näherungsweise linear.

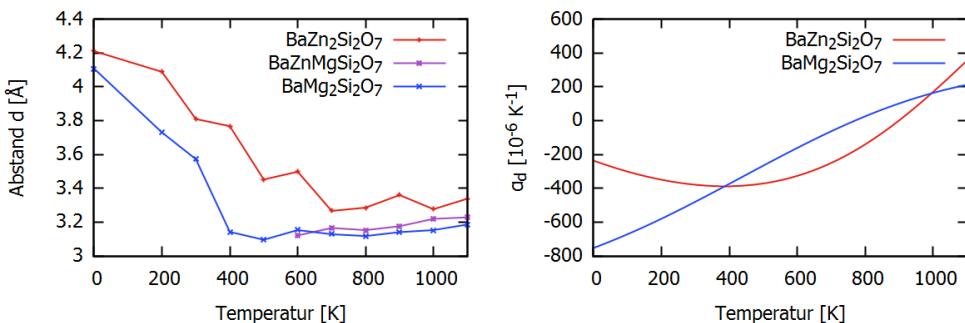


Abbildung 4.15: Abstand  $d$  benachbarter Bariumatome in  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$  und  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

$\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  weist, wie in Abbildung 4.15 dargestellt, bei niedrigeren Temperaturen eine starke Verminderung des Abstands der Bariumatome und ab 500 K eine Zunahme desselben auf. Die Abstände der benachbarten Bariumatome in  $\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$  gleichen ab einer Temperatur von 600 K etwa denen in  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

#### 4.1.3.2 Bindungswinkel in Zink- oder Magnesiumoxidtetraedern

Der in Abbildung 4.16 markierte Winkel  $\delta$  der  $\text{ZnO}_4$ - oder  $\text{MgO}_4$ -Tetraeder reduziert sich, wie in Abbildung 4.17 dargestellt, mit steigender Temperatur.

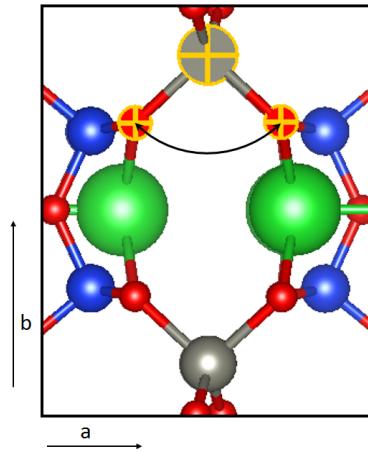


Abbildung 4.16: Der spezifische Winkel  $\delta$

Die Werte von  $\delta$  fallen in  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  bei niedrigen Temperaturen stark ab und weisen bei hohen Temperaturen einen flachen Abstieg auf. Dieses Verhalten ist bei  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  am prägnantesten, bei  $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  hingegen kaum feststellbar, wie aus den in Abbildung 4.17 dargestellten, nach Gleichung 4.1 berechneten thermischen Koeffizienten von  $\delta$  hervorgeht. Die zur Temperatur 1000 K gehörenden Winkel werden bei der Berechnung der Regression für  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  nicht in Betracht gezogen. Die Regressionsparameter sind in Tabelle 7.14 aufgelistet.

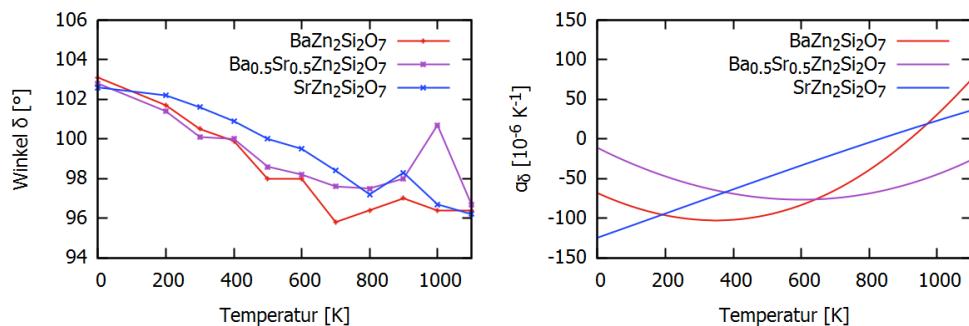


Abbildung 4.17: Winkel  $\delta$  in  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Der in Tabelle 4.3 dargestellte Vergleich der Änderung von  $\delta$  für eine Temperaturänderung von 218 K zu 293 K und von 293 K zu 353 K, berechnet anhand der in Tabelle 7.14 verzeichneten

Regression für  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  oder experimentell ermittelt für  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  zeigt eine ungefähre Übereinstimmung der Winkeländerung für eine Temperaturänderung von 218 K auf 293 K, jedoch keine für die Temperaturänderung von 293 K auf 353 K.

Tabelle 4.3: Simulierte und experimentell ermittelte Änderung von  $\delta$

$\Delta\delta [^\circ]$		
	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [6]
218 K zu 293 K	-0.422	-0.455
293 K zu 353 K	-0.383	-0.651

Der in Abbildung 4.16 markierte Winkel innerhalb der  $\text{ZnO}_4$ - oder  $\text{MgO}_4$ -Tetraeder variiert in  $\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$  je nach Art des Tetraeders. Bei simulierten Temperaturen ab 600 K sind die spezifischen Winkel in  $\text{ZnO}_4$ -Tetraedern ungefähr 9 ° höher als die analogen Winkel in  $\text{MgO}_4$ -Tetraedern. Aus den oben genannten Gründen werden Simulationen von  $\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$  bei Temperaturen unter 600 K nicht in die Auswertung einbezogen. In  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  vermindert sich  $\delta$  mit steigender Temperatur bis 400 K stark, wie in Abbildung 4.18 dargestellt ist. Wie die in Abbildung 4.18 dargestellten thermischen Koeffizienten zeigen, weist  $\delta$  in  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  bei niedrigeren Temperaturen eine ausgeprägtere thermische Verminderung auf als  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

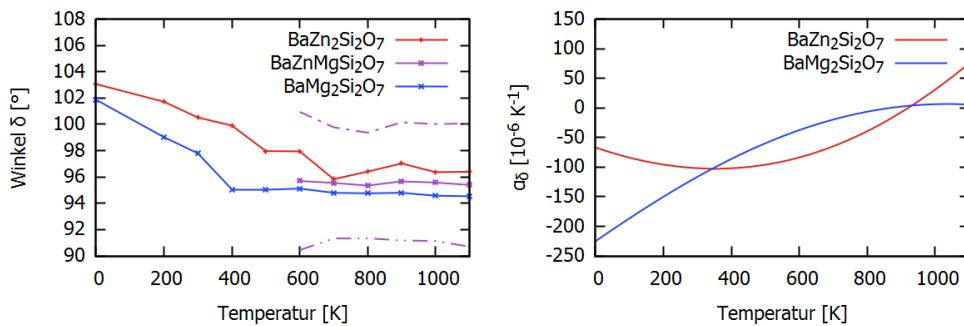


Abbildung 4.18: Winkel  $\delta$  in  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$  und  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , gestrichelt dargestellt  $\delta$  in den  $\text{ZnO}_4$ - (oben) und  $\text{MgO}_4$ -Tetraedern (unten) von  $\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$

#### 4.1.4 Atomare Deplatzierungsparameter

Der in Abbildung 4.19 dargestellte Vergleich der ADP der HT von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  bei 200 K und 1100 K zeigt das Ausmaß der thermischen Oszillationen, wobei vor allem Barium und Sauerstoff weitreichend oszillieren. Es ist zu erkennen, dass Silizium das unbeweglichste der vier in Abbildung 4.19 vertretenen Elemente darstellt. Die Oszillationen der Siliziumatome sind stark anisotrop, wobei eine klare gemeinsame Ausrichtung der Schwingungen erkennbar ist. Die Schwingungen der Zinkatome sind, wie in Abbildung 4.19 und genauer Abbildung 7.5 ersichtlich wird, anisotrop und innerhalb einer  $\text{ZnO}_4$ -Tetraederkette immer gleich gerichtet. Es lässt sich weiterhin eine Grundausrichtung der Oszillationen der Zinkatome für die gesamte Einheitszelle feststellen, welche der der Siliziumatome entspricht. Die Oszillationen der an Zink oder Silizium gebundenen Sauerstoffatome sind in beiden Fällen ungefähr orthogonal

zum bindenden Zink- oder Siliziumatom ausgerichtet, was auf die Ausbildung schwingender, aber in sich unbeweglicher, starrer  $\text{ZnO}_4$ - oder  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder hinweist. Die Oszillationen der Bariumatome weisen in der HT eine Vorzugsrichtung entlang der a-Achse auf.

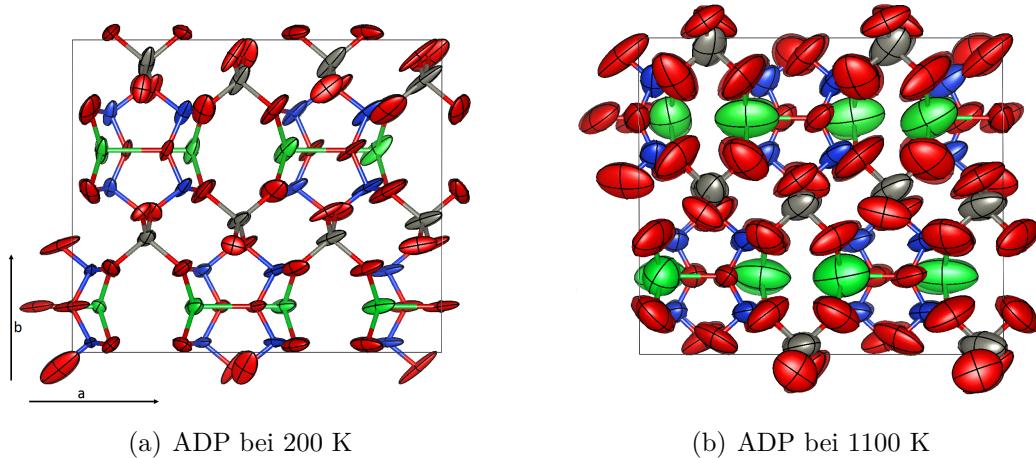


Abbildung 4.19: a-b-Ebene der ADP von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , Barium grün, Zink grau, Silizium blau und Sauerstoff rot dargestellt

Der Vergleich der ADP der HT und TT von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , in Abbildung 4.20 dargestellt für eine simulierte Temperatur von 700 K, lässt erkennen, dass die Bariumatome in der HT räumlich größere Oszillationen vollführen. In der TT sind diese im Gegensatz zur HT nicht entlang der a-Achse ausgerichtet.

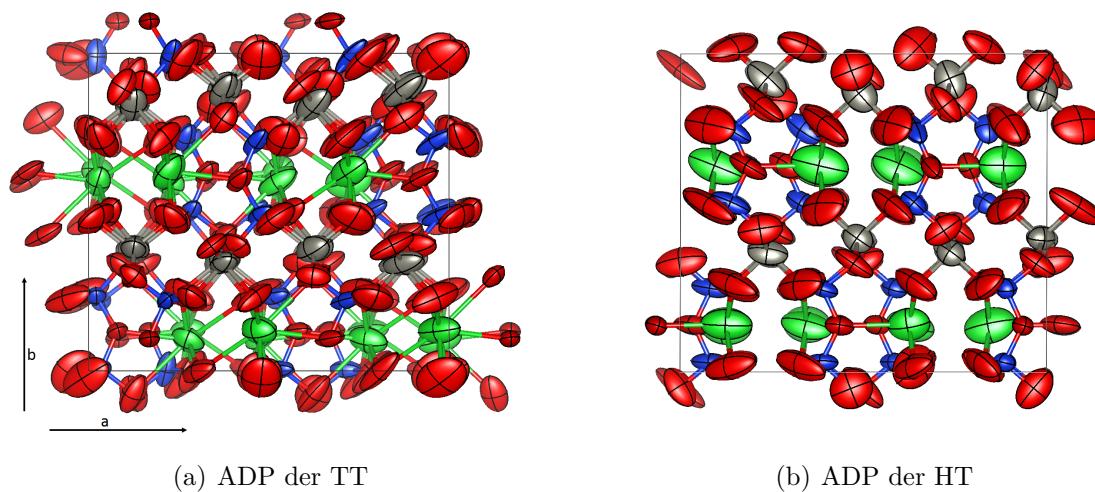


Abbildung 4.20: a-b-Ebene der ADP von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  bei 700 K, Barium grün, Zink grau, Silizium blau und Sauerstoff rot dargestellt

Wie in Abbildung 4.21 zu sehen besteht zwischen den ADP von Barium und Strontium kein offensichtlicher Unterschied, weder im Vergleich der reinen Kristallstrukturen, noch im Vergleich mit dem Substitutionsmischkristall. Dies wird auch bei dem in Abbildung 4.22 dargestellten Vergleich der ADP von Magnesium und Zink festgestellt.

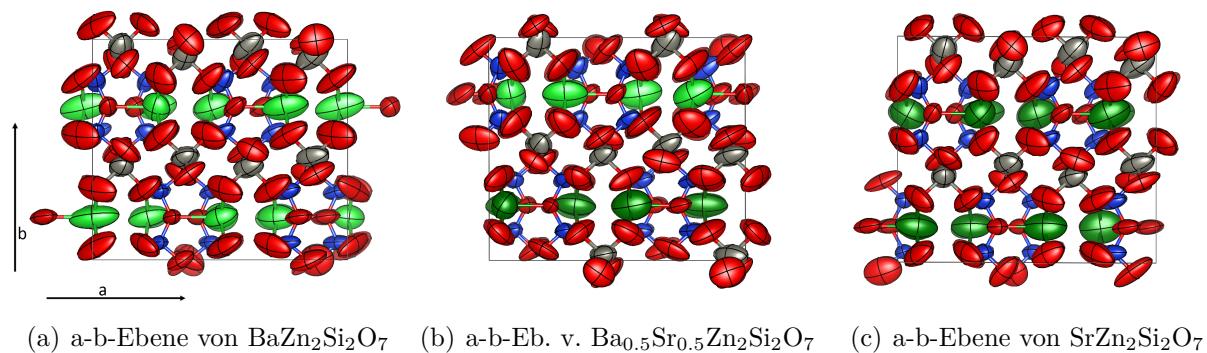


Abbildung 4.21: ADP der Barium-Strontrium-Substitutionsreihe bei 1100 K, Barium grün, Strontium dunkelgrün, Zink grau, Silizium blau, Sauerstoff rot

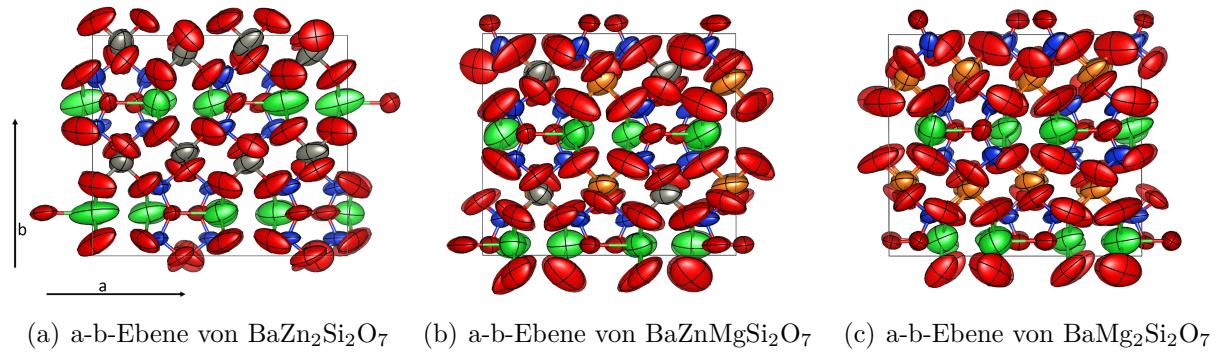


Abbildung 4.22: ADP der Zink-Magnesium-Substitutionsreihe bei 1100 K, Barium grün, Zink grau, Magnesium orange, Silizium blau, Sauerstoff rot

Der in Abbildung 4.23 aufgeführte Vergleich mit gemessenen ADP von  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  zeigt, dass die simulierten ADP die richtige Größenordnung besitzen.

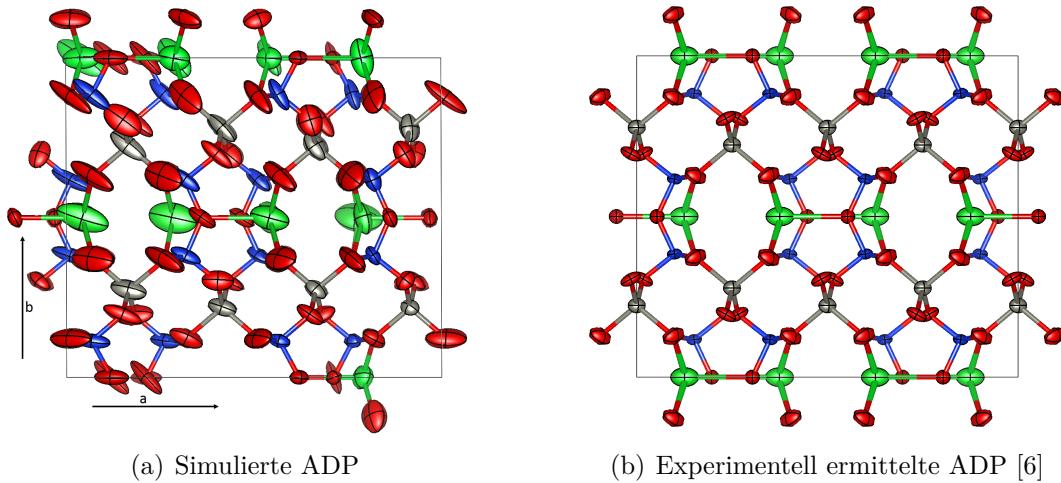


Abbildung 4.23: a-b-Ebene der ADP von  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  bei 300 K, Barium und Strontium grün, Zink grau, Silizium blau und Sauerstoff rot dargestellt

## 4.2 Thermodynamische Betrachtungen

### 4.2.1 Berechnung der potentiellen Energien

Die mit hoher numerischer Auflösung angefertigten Strukturoptimierungen ergeben die in Tabelle 4.4 dargestellten Werte für  $E_0$ . Die Energiedifferenz zwischen HT und TT vermindert sich mit zunehmendem Strontiumanteil. Nur in  $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ist  $E_0$  für die HT geringer als für die TT.  $\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$  und  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  weisen eine weit höhere Differenz zwischen  $E_0$  der HT und TT auf als  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Tabelle 4.4: Potentielle Energien  $E_0$  der untersuchten Kristallsysteme

	$E_{0,\text{HT}}$ [eV/Atom]	$E_{0,\text{TT}}$ [eV/Atom]	$\Delta E$ [meV/Atom]
$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	-7.0334	-7.0368	-3.3733
$\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$	-7.2670	-7.2817	-14.7182
$\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	-7.4986	-7.5132	-14.5543
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	-7.0241	-7.0268	-2.6823
$\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	-7.0219	-7.0179	4.0002

### 4.2.2 Berechnung der elastischen Energien

Die elastischen Konstanten der kristallinen Systeme werden als temperaturunabhängig angenommen. In Tabelle 7.15 und Tabelle 7.16 sind in Voigt-Notation die simulierten Werte der Matrizen mechanischer Konstanten bei einer Temperatur von 0 K und unter Vernachlässigung der Scherung dargestellt.

Tabelle 4.5: Simulierter Bulkmodulus der HT und TT der untersuchten Kristallsysteme

Phase	$B_{T,\text{HT}}$ [GPa]	$B_{T,\text{TT}}$ [GPa]
$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	90.33	67.92
$\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$	83.17	71.30
$\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	81.56	70.61
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	86.21	51.04
$\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	88.94	29.98

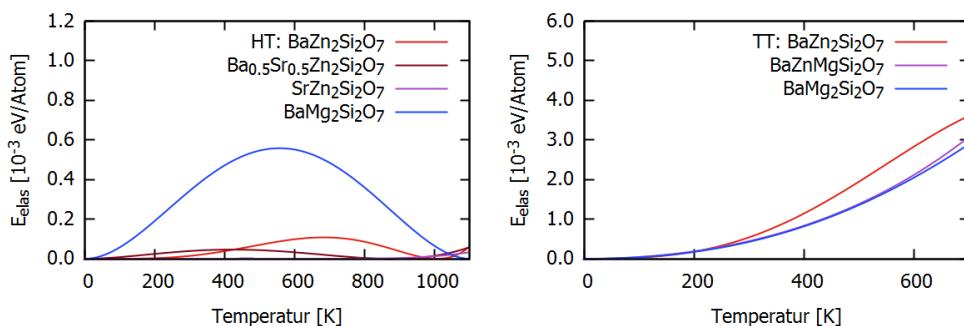


Abbildung 4.24:  $E_{\text{elas}}$  von HT und TT der untersuchten Kristallsysteme

$B_T$  berechnet sich entsprechend Gleichung 2.31 nach Reuss zu den in Tabelle 4.5 aufgelisteten Werten. Die elastischen Energien  $E_{elas}$  ergeben sich nach Gleichung 2.36 aus den Werten für  $B_T$  und den in Tabelle 7.4 und Tabelle 7.12 festgehaltenen Regressionen. Die ermittelten elastischen Energien sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 4.24 dargestellt.

#### 4.2.3 Berechnung der der Freien Energie

Die mit Phonopy bestimmten Werte für  $F_h$  sowie die durch Auswertung der MD-Simulationen nach Gleichung 2.45 ermittelten Werte für  $F_{ah}$  von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sind in Abbildung 4.25 dargestellt. Die Beträge von  $F_h$  und  $F_{ah}$  gleichen einander bei etwa 340 K. Bei höheren Temperaturen dominiert der Einfluss von  $F_{ah}$ .  $E_{elas}$  ist, wie in Abbildung 4.25 erkennbar, vernachlässigbar klein.

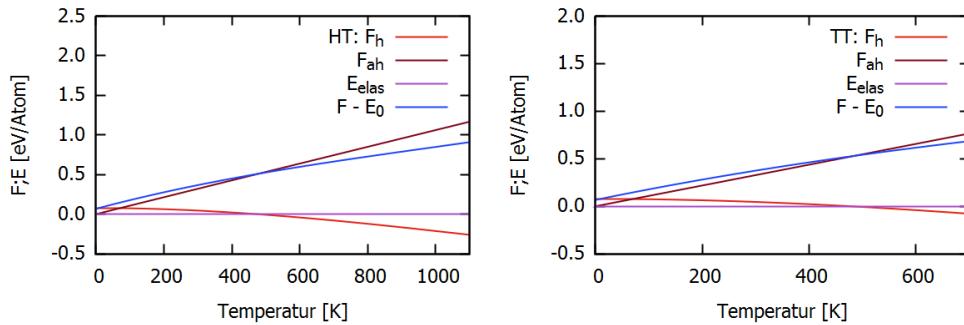


Abbildung 4.25: Temperaturabhängige Komponenten von F für  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Unter Einbezug der potentiellen Energie  $E_0$  kann F entsprechend Gleichung 2.34 als Absolutwert berechnet werden. Hat die in Abbildung 4.26 dargestellte, temperaturabhängige Differenz von F für HT und TT den Wert 0, bezeichnet dies die Phasenumwandlungstemperatur. Die so ermittelten Phasenumwandlungstemperaturen sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Es ist festzustellen, dass sie in jedem Fall zu tief bestimmt werden, um 350 K für  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und um 710 K für  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Die Phasenumwandlungstemperatur von  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ist höher als die von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , wie in Tabelle 4.6 abzulesen ist. Die Differenz der berechneten Werte von F ist, wie in Abbildung 4.26 zu sehen, für HT und TT über weite Temperaturbereiche relativ klein. Durch Einbeziehen von  $E_{elas}$  ändert sich die Phasenumwandlungstemperatur von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  jedoch nur um 20 K, die von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  nur um 5 K. Die HT von  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ist bei jeder Temperatur stabil. Bei  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ist dies auf den hohen Wert von  $F_h$  der TT zurückzuführen.

Tabelle 4.6: Vergleich thermodynamisch ermittelter Phasenumwandlungstemperaturen

	Phasenumwandlungstemperatur [K]	
	$\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
Experimentell [4, 5]	550	1200
NVE	200	490
NVE mit $E_{elas}$	195	470

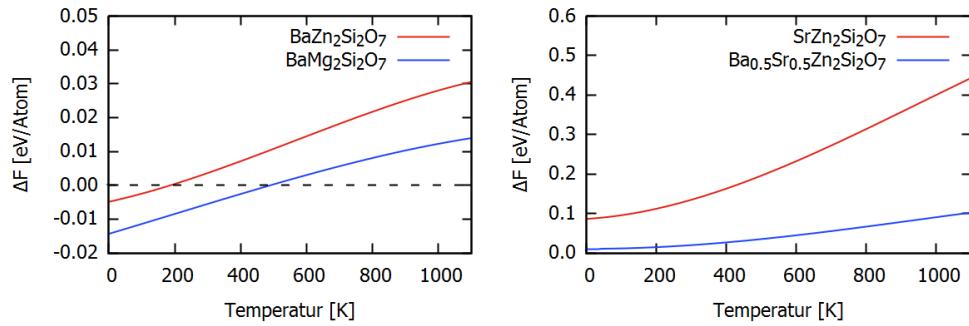


Abbildung 4.26: Temperaturabhängige Energiedifferenz  $\Delta F = F_{\text{TT}} - F_{\text{HT}}$

Wird der anharmonische Term von  $F$  vernachlässigt, ist die Phasenumwandlungstemperatur entweder nicht ermittelbar oder wie in Abbildung 4.27 aufgezeigt, zu hoch bestimmt.

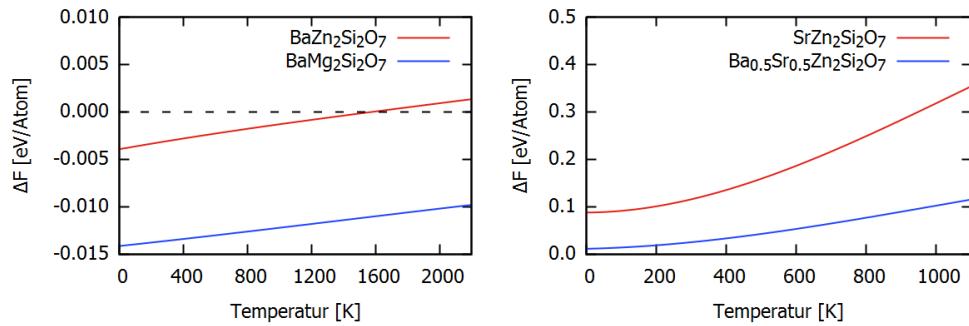


Abbildung 4.27: Temperaturabhängige Energiedifferenz  $\Delta F_h = F_{h,\text{TT}} - F_{h,\text{HT}}$  der harmonischen Anteile von  $F$

## 5 Diskussion

### 5.1 Mechanismus der negativen thermischen Dehnung

Die Ursache der NTE ist die gerichtete Oszillation der Barium- oder Strontiumatome. Es ist festzustellen, dass der, bei der Phasenumwandlung von HT zu TT erzeugte Hohlraum, die Gitterschwingung der Barium- oder Strontiumatome verstärkt. Die in Abbildung 4.20 dargestellte Ausrichtung der Oszillation der Barium- oder Strontiumatome in Richtung der a-Achse ist auf die geringeren repulsiven Kräfte im Bereich des sie einseitig umgebenden Hohlraums zurückzuführen. Mit dieser stark anisotropen Krafteinwirkung muss eine stark anisotrope Schwingung einhergehen. Dies erklärt den in Abbildung 4.25 aufgezeigten hohen anharmonischen Anteil an  $F_{\text{vib}}$ .

Folge dieser stark anharmonischen thermischen Oszillation ist die in Abbildung 4.14 und Abbildung 4.15 dargestellte Verminderung des zeitlich gemittelten Abstands  $d$  entlang der a-Achse der entsprechend Abbildung 4.13 benachbarten Barium- oder Strontiumatome. Diese Verschiebung hat Auswirkungen auf die restliche Elementarzelle der HT, wie beispielsweise der Vergleich mit den in Abbildung 4.16 gekennzeichneten Bindungswinkeln  $\delta$  der  $\text{ZnO}_4$ - oder  $\text{MgO}_4$ -Tetraeder zeigt, welche in Abbildung 4.17 oder Abbildung 4.18 dargestellt sind.  $d$  und  $\delta$  weisen eine analoge Temperaturabhängigkeit auf. Gleiches ergibt der Vergleich mit den in Abbildung 4.5 und Abbildung 4.7 dargestellten Zellparametern  $a$  der simulierten HT-Einheitszellen.

Die thermischen Koeffizienten von  $d$  und  $\delta$  und der in Abbildung 4.6 und Abbildung 4.8 dargestellte Ausdehnungskoeffizient von  $a$  zeigen eine gleichartige Temperaturabhängigkeit. Die thermischen Koeffizienten von  $d$  weisen im Betrag jedoch um ein Vielfaches höheren Werte auf. Die in Abbildung 4.19 bis Abbildung 4.22 dargestellten ADP der an Zink, Magnesium oder Silizium gebundenen Sauerstoffatome, weisen auf die Schwingung starrer  $\text{ZnO}_4$ -,  $\text{ZnO}_4$ - oder  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder hin. Die Grundvoraussetzung für RUM ist somit gegeben. Als Ursache der NTE ist jedoch die aufgrund der einseitig wirkenden repulsiven Kräfte stark anharmonische Oszillation der Barium- oder Strontiumatome anzunehmen.

Dies gilt für die HT aller simulierten chemischen Zusammensetzungen. Wie in Abbildung 4.11, Abbildung 4.13 und Abbildung 4.16 gezeigt, stimmen die simulierten Zellparameter von sowohl HT als auch TT in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Substitutionsgrad mit den experimentell ermittelten Werten überein. Ausgenommen ist hierbei die HT von  $\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$  infolge der in Abbildung 7.4 gezeigten Verzerrungen des Kristallgitters, die unter dem für die NpT-Simulationen verwendeten numerischen Parametersatz bei Temperaturen bis 600 K, aber auch bei den unter Verwendung des gleichen Parametersatzes zusätzlich angefertigten Strukturoptimierungen auftreten. Die Verzerrung wird bei hohen Temperaturen aufgrund des zunehmenden Ausmaßes thermischer Oszillationen ausgeglichen, trotzdem zeigt sich, dass eine minimale potentielle Energie bei der Wahl Substitutionskonfiguration allein kein ausreichendes Auswahlkriterium darstellt. Es empfiehlt sich die Untersuchung anderer Konfigurationen des Substitutionsmischkristalls.

Es ist festzustellen, dass die Substitution von Zink mit Magnesium die NTE um ein vielfaches verstärkt, auch wenn die ADP von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sich, wie in Abbildung 4.22 aufgezeigt wird, nicht unterscheiden. Zu erklären ist dies mit der Atommasse. Da diese bei Magnesium nur etwas mehr als ein Drittel der atomaren Masse von Zink beträgt, sind die Oszillation der Magnesiumatome und damit deren zeitlich gemittelte Position leichter zu beeinflussen. Die für Temperaturen über 600 K berechneten Bindungswinkel  $\delta$  für die  $\text{ZnO}_4$ - und  $\text{MgO}_4$ -Tetraeder in  $\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$  unterscheiden sich, wie in Abbildung 4.8 dargestellt ist, um etwa 9 °. Die  $\text{MgO}_4$ -Tetraeder weisen hierbei die kleineren Winkel  $\delta$  auf, was die getroffene Annahme bestätigt.

Die mit zunehmendem Strontiumanteil schwächer werdende Ausprägung der NTE, ist demnach darauf zurückzuführen, dass die Atommasse von Barium etwa das Anderthalbfache der atomaren Masse von Strontium beträgt. Die Bariumatome, forcieren die sie umgebenden Atome aufgrund ihrer höheren Masse eher dazu, ihrer Positionsänderung zu folgen.

## 5.2 Phasenstabilität

Die Analyse struktureller Charakteristika in Simulationen der TT und die Ermittlung des Schnittpunktes der Kurven der temperaturabhängigen Freien Energie F von HT und TT ergeben zwei unterschiedliche Phasenumwandlungstemperaturen. Beide weichen, wie in Tabelle 4.6 gezeigt, von den experimentell ermittelten Daten ab.

Die Untersuchung der aus dem zeitlichen Mittel der MD-Simulationen erstellten Strukturen der TT ergibt zu hohe Phasenumwandlungstemperaturen. Zurückzuführen ist dies auf das verwendeten NpT-Ensemble. Der Thermostat nach Langevin verfälscht die Bewegung der simulierten Kerne entsprechend Gleichung 2.20 statistisch ungerichtet und vermindert ihre Geschwindigkeit gleichzeitig um einen festen Anteil [27]. Beides wirkt einer displaziven Phasenumwandlung entgegen, da diese auf einem Platzwechsel aller Atome des Systems basiert, der je nach Atom anders gerichtet ist. Der Platzwechsel selbst, wird durch die Dämpfung der Bewegung verlangsamt, die Addition einer neuen statistisch ungerichteten Bewegungskomponente senkt die Wahrscheinlichkeit auf einen simultanen Platzwechsel im System. In Kombination mit dem verwendeten Barostat nach Parrinello und Rahman wird darüber hinaus auch die Bewegung der simulierten Zellwände um einen fixen Anteil gedämpft [28]. Da der Platzwechsel in der Regel mit einer sprunghaften Änderung der Zellparameter einhergeht, wirkt auch dies einer displaziven Phasenumwandlung entgegen. Das erhöht die benötigten Triebkräfte für eine displazive Phasenumwandlung, woraus sich höhere Phasenumwandlungstemperaturen ableiten. Durch die Analyse struktureller Charakteristika der TT kann demnach nur eine obere Schranke für die Phasenumwandlungstemperatur bestimmt werden.

Die durch Gleichsetzen von F von HT und TT bestimmten Phasenumwandlungstemperaturen sind in jedem Fall zu niedrig bestimmt. Wie in Abbildung 4.26 dargestellt, ist die Differenz der berechneten F über weite Temperaturbereiche sehr gering. Kleine Fehler bei der Berechnung von F haben somit starken Einfluss auf die bestimmte Phasenumwandlungstemperatur. Eine energetische Abweichung von 0.01 eV je Atom bedeutet für  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  eine Änderung der Phasenumwandlungstemperatur von etwa 200 K. Die Genauigkeit der polynomia-

Regression zwischen den gemittelten Energien  $E(T')$  des Systems bei einer simulierten Durchschnittstemperatur  $T'$  und die geringe Anzahl ermittelter Wertepaare sowie Integrationsfehler, die begrenzte Genauigkeit der DFT und die geringe Größe der simulierten Superzellen sind die wichtigsten Fehlerquellen bei der Berechnung von  $F$  [8,37,43]. Im Rahmen der Genauigkeit der DFT und der TI sind Schwankungen der bestimmten Phasenumwandlungstemperaturen im Bereich mehrerer 100 K möglich.

Weiterhin kann die thermodynamisch zu niedrig bestimmte Phasenumwandlungstemperatur auf eine Vernachlässigung der bei der experimentellen Bestimmung auftretenden Verzerrungsenergie zurückgeführt werden. Die stark anisotrope Änderung der Zellparameter während der displaziven Phasenumwandlung hat in polykristallinen, nicht textuierten Systemen zwangsläufig die Induktion mechanischer Spannungen und somit von Verzerrungsenergie zur Folge [44]. Die induzierte Verzerrungsenergie geht additiv in die Energiebilanz der HT ein, tritt bei der Phasenumwandlung eines idealen Einkristalls, dem Ausgangspunkt der durchgeföhrten Simulationen, jedoch nicht auf und wird somit bei der Berechnung der Phasenumwandlungstemperatur nicht berücksichtigt. Durch Einbezug der Verzerrungsenergie verschobt sich die zur HT gehörende Kurve von  $F$  zu höheren Energien und die Phasenumwandlungstemperatur somit zu höheren Temperaturen, also in Richtung der experimentell ermittelten Vergleichswerte. Eine Erhöhung der Phasenumwandlungstemperatur um mehrere 100 K ist hierbei nicht ausgeschlossen [45].

Für die Mischkristalle  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_2MgSi_2O_7$  und  $BaZnMgSi_2O_7$  werden jeweils nur Simulationen einer atomaren Verteilung der substituierten Elemente untersucht. Der Vergleich mit experimentell ermittelten Daten verifiziert die MD-Simulationen von  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_2Si_2O_7$ . Die bei niedrigen Temperaturen auftretenden Verzerrungen im Kristallgitter von  $BaZnMgSi_2O_7$  hingegen haben zur Folge, dass die Phasenumwandlungstemperatur thermodynamisch nicht ermittelbar ist.

Die Bestimmung des anharmonischen Anteils der Freien Energie  $F_{ah}$  ist mit erheblichem Rechenaufwand verbunden. Wird bei der thermodynamischen Bestimmung der Phasenumwandlungstemperatur durch Gleichsetzen von  $F$  ausschließlich auf die harmonische Näherung zurückgegriffen, ergeben sich jedoch vollkommen unrealistische Werte, wie in Abbildung 4.27 gezeigt wird. Durch Berücksichtigung der elastischen Energie  $E_{elas}$  vermindert sich die zu niedrig bestimmte Phasenumwandlungstemperatur um bis zu 20 K.  $E_{elas}$  stellt somit keine notwendige Erweiterung der verwendeten Modells dar.

Durch die Berechnung des Schnittpunktes der zu HT und TT gehörenden Kurven von  $F$  lässt sich in Kombination mit der durch Analyse der Strukturmerkmale der simulierten TT bestimmten oberen Schranke der Phasenumwandlungstemperatur ein Temperaturbereich abstecken, in welchem die Umwandlung von der TT in die HT zu erwarten ist.

## 6 Resümee

Der Mechanismus, welcher der NTE oder ZTE von  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Zn}_y\text{Mg}_{2-y}\text{Si}_2\text{O}_7$  zu Grunde liegt und der Effekt der vorgenommenen Substitutionen ist erklärt. Die Abschnitte des Kristallsystems, welche die NTE verursachen, sind lokalisiert. Für die NTE ist, wie in Abbildung 4.19 mittels ADP veranschaulicht wird, die Oszillation der Barium- oder Strontiumatome verantwortlich. Der hohe anharmonische Anteil von F untermauert dies. Barium und Strontium gleichen sich in Bezug auf die präferierte Oxidationszahl +2. In Hinblick auf Elektronegativität und Atomradius weisen die beiden Elemente nur geringe Unterschiede auf. Eine Substitution des Bariums mit einem Element, das die gleichen Gemeinsamkeiten aber eine höhere Atommasse aufweist, wie beispielsweise Blei müsste somit eine Verstärkung der NTE mit sich bringen.

Die Verstärkung der NTE der HT durch Substitution von Zink durch Magnesium ist mit der geringeren Atommasse von Magnesium zu erklären. Es existiert nur ein Element, das dieselbe präferierte Oxidationszahl +2 des Magnesiums, aber eine noch geringere Atommasse aufweist, Beryllium. Dieses hat jedoch im Vergleich zu Magnesium einen deutlich geringeren Atomradius. Ob die HT der vorgeschlagenen Substitutionen stabilisierbar ist und der Einfluss auf die NTE wie angenommen ausfällt, kann, wie die Betrachtungen der Substitutionen mit Strontium und Magnesium zeigen, anhand von MD-Simulationen eruiert werden.

Wie Abbildung 4.11 oder Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 zeigen, können die Gitterparameter in Abhängigkeit der Temperatur und mit Ausnahme von  $\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$  auch in Abhängigkeit des Substitutionsgrades annähernd perfekt reproduziert werden. Dies verifiziert auch die für die experimentell nicht zugänglichen Temperaturbereiche bestimmten Gitterparameter. Die NTE der HT ist in jedem Fall für niedrige Temperaturen am stärksten ausgeprägt. Die hohen Phasenumwandlungstemperaturen von  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  verhindern jedoch die Nutzung derselben.

Die Relation zwischen chemischer Zusammensetzung und Phasenumwandlungstemperatur kann durch MD-Simulationen qualitativ bestimmt werden. Die Wahl eines anderen NpT-Ensembles oder das Anpassen der fiktiven Masse der Zellwände sowie der Dämpfungsmaße des Thermostaten nach Langevin stellen Möglichkeiten für eine exaktere Bestimmung der Phasenumwandlungstemperatur durch die Analyse struktureller Charakteristika der simulierten TT dar. Diese Parameteroptimierung ist allerdings mit erheblichem Rechenaufwand verbunden.

Da bei der Berechnung von F für die HT keine Verzerrungsenergie einfließt, sind die durch Gleichsetzen von F ermittelten Phasenumwandlungstemperaturen zu niedrig. Die durch Verzerrungen eingebrachte Energie kann durch Simulationen unter Einbezug eines äußeren Drucks nachempfunden werden, um eine exaktere Bestimmung der Phasenumwandlungstemperatur zu ermöglichen.

Die HT von  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  weist bis zu Temperaturen von 400 K NTE auf, auch wenn die NTE aufgrund des Strontiumanteils bei Raumtemperatur schwächer ausgeprägt ist als die von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Die Phasenumwandlungstemperatur kann durch Analyse struktureller

Charakteristika auf einen Temperaturbereich unter 400 K eingeschränkt werden. Experimentell ermittelte Daten lassen darauf schließen, dass die Phasenumwandlungstemperatur weit unterhalb der Raumtemperatur liegt [6]. In Hinblick auf die Ergebnisse dieser Arbeit empfiehlt sich die Untersuchung von  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Zn}_y\text{Mg}_{2-y}\text{Si}_2\text{O}_7$  mit  $x > 0.5$  und  $y > 0$ , um eine stark ausgeprägte NTE und eine Phasenumwandlung unterhalb der Raumtemperatur zu verwirklichen.

## 7 Anhang

### Tabellen

Tabelle 7.1: Regressionsparameter des Zellparameters  $a$  der entlang der c-Achse gedoppelten HT-Einheitszelle der Form  $a = AT^3 + BT^2 + CT + D$

Phase	$A [10^{-10} \frac{\text{\AA}}{\text{K}^3}]$	$B [10^{-7} \frac{\text{\AA}}{\text{K}^2}]$	$C [10^{-4} \frac{\text{\AA}}{\text{K}}]$	$D [\text{\AA}]$
BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4.00	-3.18	-3.89	7.8477
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Zn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-0.76	3.69	-5.11	7.7462
SrZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4.31	-6.46	0.30	7.6462
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-0.11	5.73	-9.02	7.7931

Tabelle 7.2: Regressionsparameter des Zellparameters  $b$  der entlang der c-Achse gedoppelten HT-Einheitszelle der Form  $b = AT^3 + BT^2 + CT + D$

Phase	$A [10^{-10} \frac{\text{\AA}}{\text{K}^3}]$	$B [10^{-7} \frac{\text{\AA}}{\text{K}^2}]$	$C [10^{-4} \frac{\text{\AA}}{\text{K}}]$	$D [\text{\AA}]$
BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.17	-1.11	2.23	12.9292
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Zn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-0.13	-0.05	1.52	12.9307
SrZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-2.28	3.81	0.04	12.9093
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.64	-2.34	1.86	12.9755

Tabelle 7.3: Regressionsparameter des Zellparameters  $c$  der entlang der c-Achse gedoppelten HT-Einheitszelle der Form  $c = AT^3 + BT^2 + CT + D$

Phase	$A [10^{-10} \frac{\text{\AA}}{\text{K}^3}]$	$B [10^{-7} \frac{\text{\AA}}{\text{K}^2}]$	$C [10^{-4} \frac{\text{\AA}}{\text{K}}]$	$D [\text{\AA}]$
BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-3.49	3.15	4.38	13.2020
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Zn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.40	-3.87	5.37	13.0246
SrZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-4.13	6.67	-0.55	12.8667
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-2.35	-0.79	7.54	13.3015

Tabelle 7.4: Regressionsparameter des Volumens der entlang der c-Achse gedoppelten HT-Einheitszelle der Form  $V = AT^3 + BT^2 + CT + D$

Phase	$A [10^{-8} \frac{\text{Å}^3}{\text{K}^3}]$	$B [10^{-5} \frac{\text{Å}^3}{\text{K}^2}]$	$C [10^{-3} \frac{\text{Å}^3}{\text{K}}]$	$D [\text{Å}^3]$
BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5.06	-5.41	3.06	1339.01
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Zn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-0.42	2.97	-22.77	1305.10
SrZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.79	-0.56	0.11	1269.27
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.19	5.22	-59.90	1345.13

Tabelle 7.5: Regressionsparameter des Zellparameters a der entlang der c-Achse gedoppelten HT-Einheitszelle der Form  $a = AT^3 + BT^2 + D$

Phase	$A [10^{-10} \frac{\text{Å}}{\text{K}^3}]$	$B [10^{-6} \frac{\text{Å}}{\text{K}^2}]$	$D [\text{Å}]$
BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	8.45	-1.12	7.8087
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Zn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5.08	-0.68	7.6950
SrZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3.97	-0.58	7.6492

Tabelle 7.6: Regressionsparameter des Zellparameters b der entlang der c-Achse gedoppelten HT-Einheitszelle der Form  $b = AT^3 + BT^2 + D$

Phase	$A [10^{-10} \frac{\text{Å}}{\text{K}^3}]$	$B [10^{-6} \frac{\text{Å}}{\text{K}^2}]$	$D [\text{Å}]$
BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-2.37	0.35	12.9500
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Zn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-1.87	0.31	12.9459
SrZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-2.33	0.39	12.9097

Tabelle 7.7: Regressionsparameter des Zellparameters c der entlang der c-Achse gedoppelten HT-Einheitszelle der Form  $c = AT^3 + BT^2 + D$

Phase	$A [10^{-10} \frac{\text{Å}}{\text{K}^3}]$	$B [10^{-6} \frac{\text{Å}}{\text{K}^2}]$	$D [\text{Å}]$
BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-8.49	1.21	13.2458
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Zn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-4.73	0.72	13.0784
SrZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-3.50	0.55	12.8612

Tabelle 7.8: Regressionsparameter des Volumens der entlang der c-Achse gedoppelten HT-Einheitszelle der Form  $V = AT^3 + BT^2 + D$

Phase	$A [10^{-8} \frac{\text{Å}^3}{\text{K}^3}]$	$B [10^{-5} \frac{\text{Å}^3}{\text{K}^2}]$	$D [\text{Å}^3]$
BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4.71	-4.78	1339.31
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Zn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2.17	-1.71	1302.83
SrZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.78	-0.54	1269.29

Tabelle 7.9: Regressionsparameter des Zellparameters a der TT-Einheitszelle der Form  $a = AT^3 + BT^2 + CT + D$

Phase	A [ $10^{-10} \frac{\text{\AA}}{\text{K}^3}$ ]	B [ $10^{-7} \frac{\text{\AA}}{\text{K}^2}$ ]	C [ $10^{-4} \frac{\text{\AA}}{\text{K}}$ ]	D [\text{\AA}]
BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-8.10	8.72	-0.61	7.2129
BaZnMgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-0.69	1.06	0.83	7.1774
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.05	0.28	1.04	7.1900

Tabelle 7.10: Regressionsparameter des Zellparameters b der TT-Einheitszelle der Form  $b = AT^3 + BT^2 + CT + D$

Phase	A [ $10^{-10} \frac{\text{\AA}}{\text{K}^3}$ ]	B [ $10^{-7} \frac{\text{\AA}}{\text{K}^2}$ ]	C [ $10^{-4} \frac{\text{\AA}}{\text{K}}$ ]	D [\text{\AA}]
BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-2.96	3.86	1.53	12.6867
BaZnMgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4.15	-3.20	3.04	12.5963
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-0.93	1.79	1.59	12.6066

Tabelle 7.11: Regressionsparameter des Zellparameters c der TT-Einheitszelle der Form  $c = AT^3 + BT^2 + CT + D$

Phase	A [ $10^{-10} \frac{\text{\AA}}{\text{K}^3}$ ]	B [ $10^{-7} \frac{\text{\AA}}{\text{K}^2}$ ]	C [ $10^{-4} \frac{\text{\AA}}{\text{K}}$ ]	D [\text{\AA}]
BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4.77	-5.30	2.51	13.6595
BaZnMgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-0.74	0.48	1.02	13.7496
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-0.26	0.12	1.34	13.7305

Tabelle 7.12: Regressionsparameter des Volumens der Form  $V = AT^3 + BT^2 + CT + D$  der TT-Einheitszelle

Phase	A [ $10^{-8} \frac{\text{\AA}^3}{\text{K}^3}$ ]	B [ $10^{-5} \frac{\text{\AA}^3}{\text{K}^2}$ ]	C [ $10^{-2} \frac{\text{\AA}^3}{\text{K}}$ ]	D [\text{\AA}³]
BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-12.29	13.81	2.81	1249.65
BaZnMgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.79	0.81	4.85	1243.01
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-1.36	2.80	4.37	1244.50

Tabelle 7.13: Regressionsparameter des Abstands d der Form  $d = AT^3 + BT^2 + CT + D$

Phase	A [ $10^{-10} \frac{\text{\AA}}{\text{K}^3}$ ]	B [ $10^{-6} \frac{\text{\AA}}{\text{K}^2}$ ]	C [ $10^{-3} \frac{\text{\AA}}{\text{K}}$ ]	D [\text{\AA}]
BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	14.68	-1.42	-1.00	4.2424
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Zn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-0.38	0.69	-1.53	4.1314
SrZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-5.73	1.46	-1.48	4.1228
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-6.05	2.73	-3.13	4.1551

Tabelle 7.14: Regressionsparameter des Winkels  $\delta$  der Form  $\delta = AT^3 + BT^2 + CT + D$

Phase	A [ $10^{-9} \frac{\circ}{\text{K}^3}$ ]	B [ $10^{-5} \frac{\circ}{\text{K}^2}$ ]	C [ $10^{-2} \frac{\circ}{\text{K}}$ ]	D [°]
BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9.98	-1.01	-0.69	103.201
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Zn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	6.31	-1.11	-0.12	102.687
SrZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-0.69	0.86	-1.29	103.692
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-9.79	2.20	-1.53	103.263

Tabelle 7.15: Simulierte elastische Konstanten der HT

HT	C <sub>xx</sub> [GPa]	C <sub>yy</sub> [GPa]	C <sub>zz</sub> [GPa]	C <sub>yz</sub> [GPa]	C <sub>xz</sub> [GPa]	C <sub>xy</sub> [GPa]
BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	92.71	175.90	135.18	81.82	91.90	81.92
BaZnMgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	84.67	172.11	133.56	89.16	79.58	72.27
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	84.11	172.24	136.39	85.42	76.03	67.79
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Zn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	86.86	180.52	141.89	92.0228	80.91	81.92
SrZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	90.62	183.73	150.09	91.08	80.05	82.64

Tabelle 7.16: Simulierte elastische Konstanten der TT

TT	C <sub>xx</sub> [GPa]	C <sub>yy</sub> [GPa]	C <sub>zz</sub> [GPa]	C <sub>yz</sub> [GPa]	C <sub>xz</sub> [GPa]	C <sub>xy</sub> [GPa]
BaZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	95.22	113.25	142.39	57.61	53.31	37.18
BaZnMgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	106.37	116.8391	137.81	58.29	56.91	37.04
BaMg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	105.65	121.94	132.14	55.54	58.13	34.30
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Zn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	68.34	97.36	144.38	48.08	43.93	23.45
SrZn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	37.51	88.19	146.41	42.01	35.28	10.15

## Abbildungen

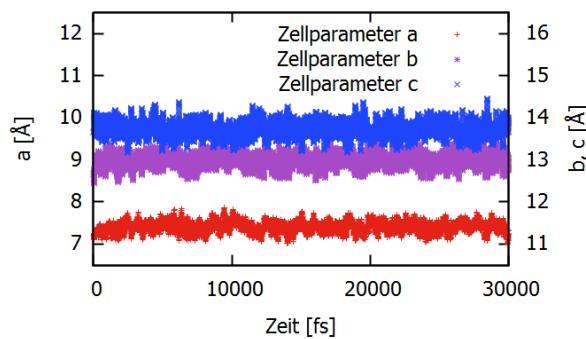


Abbildung 7.1: Veränderung der Zellparameter der TT von BaZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bei einer Temperatur von 1100 K während der NpT-Simulation

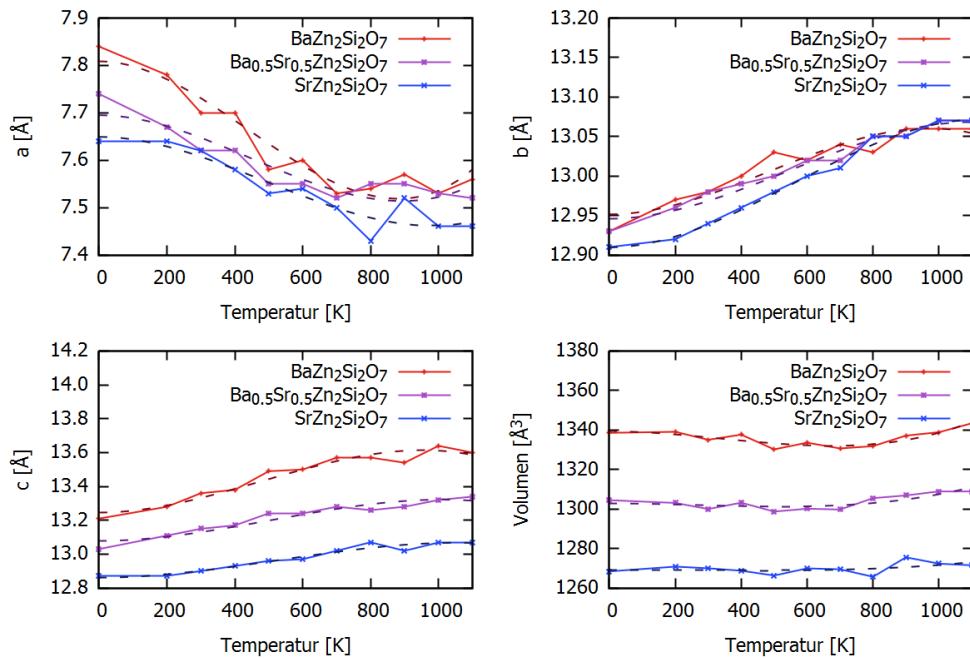


Abbildung 7.2: Zellparameter und -volumen der HT von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und gestrichelt die polynomiale Regression ohne linearen Term

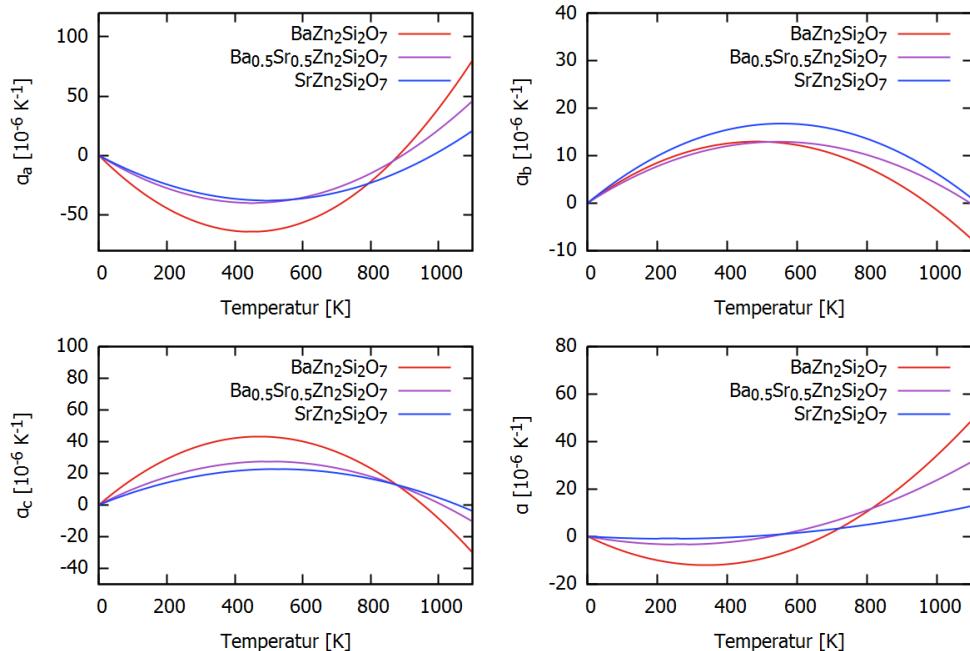


Abbildung 7.3: Ausdehnungskoeffizienten der HT von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  nach Gleichung 4.1 unter der Annahme  $C = 0$

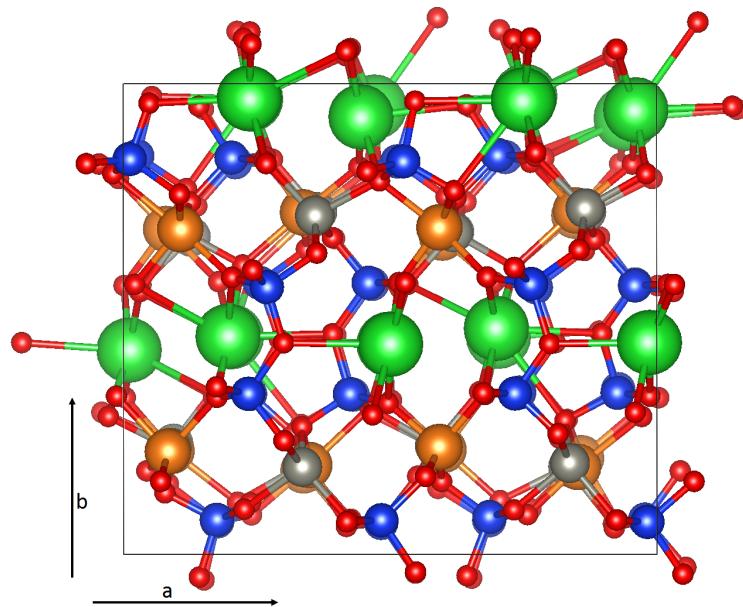


Abbildung 7.4: Strukturoptimierte HT-Einheitszelle von  $\text{BaZnMgSi}_2\text{O}_7$ , Barium grün, Zink grau, Magnesium orange, Silizium blau und Sauerstoff rot dargestellt

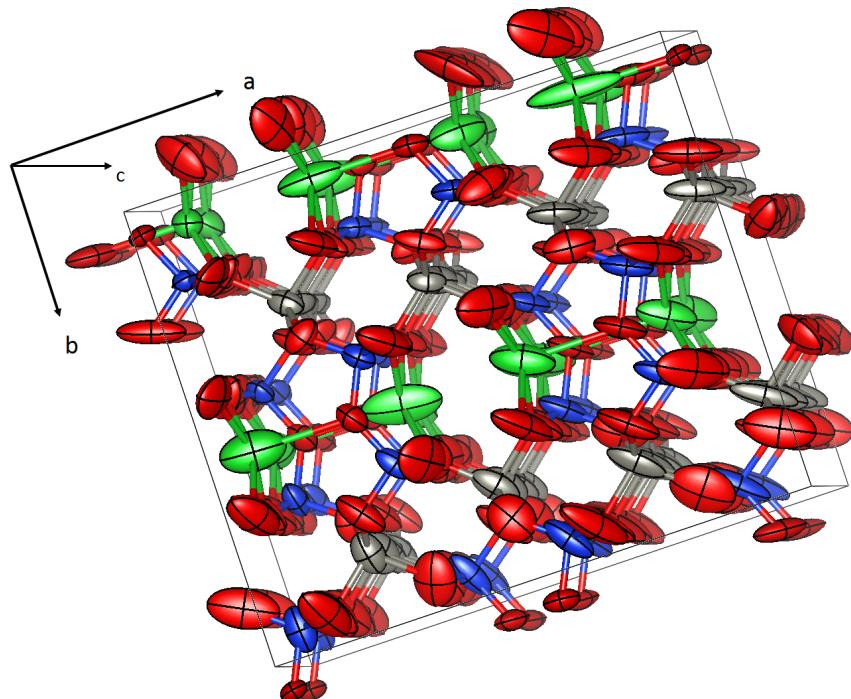


Abbildung 7.5: ADP von  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  bei 400 K, Barium grün, Zink grau, Silizium blau und Sauerstoff rot dargestellt

## Literaturverzeichnis

- [1] Thieme, Gorls, and Rüssel.  $Ba_{1-x}Sr_xZn_2Si_2O_7$  -A new family of materials with negative and very high thermal expansion. *Sci Rep*, 5:18040, 2015.
- [2] Holzer and Dunand. Minimal thermal expansion, high thermal conductivity metal-ceramic matrix composite, October 17 2000. US Patent 6,132,676.
- [3] Kothiyal, Goswami, Tiwari, Sharma, Ananthanarayanan, and Montagne. Some recent studies on glass/glass-ceramics for use as sealants with special emphasis for high temperature applications. *Journal of Advanced Ceramics*, 1(2):110–129, 2012.
- [4] Kerstan, Müller, and Rüssel. Thermal expansion of  $Ba_2ZnSi_2O_7$ ,  $BaZnSiO_4$  and the solid solution series  $BaZn_{2-x}Mg_xSi_2O_7$  ( $0 < x < 2$ ) studied by high-temperature X-ray diffraction and dilatometry. *Journal of Solid State Chemistry*, 188:84–91, 2012.
- [5] Lin, Lu, Du, Su, Loong, and Richardson Jr. Phase transition and crystal structures of  $BaZn_2Si_2O_7$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60(7):975–983, 1999.
- [6] Thieme and Rüssel. Very high or close to zero thermal expansion by the variation of the Sr/Ba ratio in  $Ba_{1-x}Sr_xZn_2Si_2O_7$  - solid solutions. *Dalton Transactions*, 45(11):4888–4895, 2016.
- [7] Grabowski, Hickel, Kormann, and Neugebauer. DFT-based materials and steel design at finite temperatures. 2011.
- [8] Stoffel, Wessel, Lumey, and Dronskowski. Ab Initio Thermochemistry of Solid-State Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(31):5242–5266, 2010.
- [9] Grabowski, Hickel, and Neugebauer. Ab initio study of the thermodynamic properties of nonmagnetic elementary fcc metals: Exchange-correlation-related error bars and chemical trends. *Physical Review B*, 76(2):024309, 2007.
- [10] Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen der Physik*, 384(4):361–376, 1926.
- [11] Payne, Teter, Allan, Arias, and Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045–1097, 1992.
- [12] Kohn. Density functional theory for systems of very many atoms. *International Journal of Quantum Chemistry*, 56(4):229–232, 1995.
- [13] Hohenberg and Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [14] Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76(12):6062–6065, 1979.

- [15] Castro, Marques, and Rubio. Propagators for the time-dependent Kohn–Sham equations. *The Journal of Chemical Physics*, 121(8):3425–3433, 2004.
- [16] Kohn and Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [17] Hasnip, Refson, Probert, Yates, Clark, and Pickard. Density functional theory in the solid state. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372(2011), 2014.
- [18] Kresse and Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59:1758–1775, 1999.
- [19] Oganov and Dorogokupets. All-electron and pseudopotential study of MgO: Equation of state, anharmonicity, and stability. *Physical Review B*, 67(22):224110, 2003.
- [20] Perdew, Burke, and Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [21] Perdew, Ruzsinszky, Csonka, Vydrov, Scuseria, Constantin, Zhou, and Burke. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Physical Review Letters*, 100(13):136406, 2008.
- [22] Nguyen, Nanguneri, and Parkhill. How electronic dynamics with Pauli exclusion produces Fermi-Dirac statistics. *The Journal of Chemical Physics*, 142(13):134113, 2015.
- [23] Verstraete and Gonze. Smearing scheme for finite-temperature electronic-structure calculations. 65:351111–351116, 01 2002.
- [24] Aarons and Sarwar, Thompsett, and Skylaris. Perspective: Methods for large-scale density functional calculations on metallic systems. *The Journal of Chemical Physics*, 145(22):220901, 2016.
- [25] Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31:1695–1697, 1985.
- [26] Braga and Travis. A configurational temperature Nosé-Hoover thermostat. *The Journal of Chemical Physics*, 123(13):134101, 2005.
- [27] Hünenberger. *Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations*, pages 105–149. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [28] Martyna, Tobias, and Klein. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *The Journal of Chemical Physics*, 101(5):4177–4189, 1994.
- [29] Trueblood, Bürgi, Burzlaff, Dunitz, Gramaccioli, Schulz, Shmueli, and Abrahams. Atomic Displacement Parameter Nomenclature. Report of a Subcommittee on Atomic Displacement Parameter Nomenclature. *Acta Crystallographica Section A*, 52(5):770–781, 1996.
- [30] de Jong, Chen, Angsten, Jain, Notestine, Gamst, Sluiter, Krishna Ande, van der Zwaag, Plata, Toher, Curtarolo, Ceder, Persson, and Asta. Charting the complete elastic properties of inorganic crystalline compounds. *Scientific Data*, 2:150009, 2015.

- [31] Rui, Shaofeng, Xiaozhi, Mingjian, and Tingting. First-principles calculations of phonon and thermodynamic properties of AlRE (RE = Y, Gd, Pr, Yb) intermetallic compounds. *Physica Scripta*, 85(3):035705, 2012.
- [32] Fultz. Vibrational thermodynamics of materials. *Progress in Materials Science*, 55(4):247–352, 2010.
- [33] Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.*, 28:1049–1070, 1926.
- [34] Oganov. *Theory and Practice - Thermodynamics, Equations of State, Elasticity, and Phase Transitions of Minerals at High Pressures and Temperatures*, volume 2. 2007.
- [35] Piguet. Enthalpy-entropy correlations as chemical guides to unravel self-assembly processes. *Dalton Trans.*, 40:8059–8071, 2011.
- [36] Togo and Tanaka. First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, 108:1–5, 2015.
- [37] Zhang, Sun, and Wentzcovitch. Phonon Quasiparticles and Anharmonic Free Energy in Complex Systems. *Physical Review Letters*, 112(5):058501, 2014.
- [38] Ackland, Warren, and Clark. Practical methods in ab initio lattice dynamics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(37):7861, 1997.
- [39] Giddy, Dove, Pawley, and Heine. The determination of rigid-unit modes as potential soft modes for displacive phase transitions in framework crystal structures. *Acta Crystallographica Section A*, 49(5):697–703, 1993.
- [40] Takenaka. Negative thermal expansion materials: technological key for control of thermal expansion. *Science and Technology of Advanced Materials*, 13(1):013001, 2012.
- [41] Grimme, Antony, Ehrlich, and Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J Chem Phys*, 132(15):154104, 2010.
- [42] Hoppe, Voigt, Glaum, Kissel, Müller, and Bernet. A new route to charge distributions in ionic solids. *Journal of the Less Common Metals*, 156(1):105 – 122, 1989.
- [43] Jorge, Garrido, Queimada, Economou, and Macedo. Effect of the integration method on the accuracy and computational efficiency of free energy calculations using thermodynamic integration. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6(4):1018–1027, 2010.
- [44] Lieberman, Wechsler, and Read. Cubic to orthorhombic diffusionless phase change—experimental and theoretical studies of audc. *Journal of Applied Physics*, 26(4):473–484, 1955.
- [45] Wolten. Diffusionless phase transformations in zirconia and hafnia. *Journal of the American Ceramic Society*, 46(9):418–422, 1963.

## **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

---

Ort, Datum

Stefan Hoffmann

## **Danksagung**

Mein Dank gilt Prof. Dr. Sierka sowie der gesamten weiteren Arbeitsgruppe Computational Material Science für die freundliche Aufnahme in ihr grandioses Team. Vor allem möchte ich mich bei Andreas Erlebach bedanken, der mir einerseits immer mit Literaturempfehlungen beistand, auf dessen einprägsame Erklärungen jedoch ebenfalls ein Großteil meiner neu gewonnenen Erkenntnisse zurückzuführen ist. Ohne seine Denkanstöße wäre diese Arbeit so kaum entstanden.

Ich danke meiner Familie für die unbedingte Unterstützung, die mir während meiner gesamten Studienzeit entgegengebracht wurde.