

АТОМИСТИЧЕСКОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ZrO_2 И HfO_2

А. М. Горяева, Н. Н. Еремин, В. С. Урусов

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Геологический факультет, A_Goryaeva@mail.ru*

В работе был разработан набор межатомных потенциалов для атомистического компьютерного моделирования полиморфных модификаций ZrO_2 и HfO_2 . Для корректного описания кристаллических структур помимо дальнедействующего кулоновского вклада учитывались парные взаимодействия в форме Борна-Майера и Морзе для катион-кислород и кислород-кислородных ближайших соседей, дополнительно вводился трехчастичный потенциал при катионе. Также в модели была учтена электронная поляризация ионов циркония и гафния. В рамках разработанной модели была проведена оптимизация структурных (параметры и объём элементарной ячейки, координаты атомов), упругих и термодинамических характеристик различных модификаций ZrO_2 и HfO_2 с учётом высокотемпературных (мон. $P_{21/c} \leftrightarrow$ тетраг. $P_{42/nmc} \leftrightarrow$ кубич. $Pm\bar{3}m$) [Kang et al., 2003; Lowther et al.; Ohtaka et al., 2001; Smith et al., 1965; Teufer, 1962] полиморфных модификаций и фаз высокого давления (мон. $P_{21/c} \leftrightarrow$ ромб. $P_{bca} \leftrightarrow P_{nam}$) [Kang et al., 2003; Lowther et al.; Ohtaka et al., 2001; Smith et al., 1965; Leger et al., 1993a; Leger et al., 1993b; Ozturk et al., 2009]. Расчёты оптимальной атомной геометрии, отвечающей минимуму энергии межатомного взаимодействия, проводились по программе *GULP 3.0*. [Gale et al., 2003].

Разработанный набор потенциалов был использован для изучения зависимости энтропии от температуры для всех рассмотренных полиморфных модификаций. При этом теоретический расчёт хорошо согласуется с экспериментальными данными. Кроме того, полученные в ходе теоретического моделирования упругие константы были использованы для расчёта скоростей продольных и поперечных акустических волн в различных кристаллографических направлениях в анизотропной кристаллической среде. Для этого была разработана дополнительная математическая процедура, отсутствующая в программе *GULP* [Горяева, 2010]. Расчёт фазовых скоростей акустических колебаний производился посредством поиска собственного значения тензора Грина-Кристоффеля, представляющего собой свёртку тензора упругости по компонентам вектора волновой нормали [Фёдоров, 1965]. Полученные скорости были сопоставлены с соответствующими скоростями, рассчитанными по экспериментальным упругим константам.

Максимальное расхождение данных, полученных в ходе теоретического моделирования, с доступными в ограниченном количестве экспериментальными данными не превышает 3 %, что указывает на возможность использовать полученный набор потенциалов для предсказания неизвестных характеристик этих фаз при различных термодинамических условиях.

Работа поддержана грантом РФФИ № 09-05-00403.

Литература

- Kang J., Lee E.-C., Chang K. J. First-principles study of the structural phase transformation of hafnia // *Phys. Rev*, 2003. В 68: 054106(1–8)
- Lowther J. E. and Dewhurst J. K. Relative stability of ZrO_2 and HfO_2 structural phases // *Phys. Rev*. Vol. 60 [21]. P. 14485–14488.
- Ohtaka O., Fukui H., Kunisada T., Fujisawa T. Phase relations and equations of state of ZrO_2 under high temperature and high pressure // *Phys. Rev*, 2001. В 63: 174108 (1–8).

- Smith D. K., Newkirk H. W.* The crystal structure of baddeleyite and its relation to the Polymorphism of ZrO_2 // Acta Cryst, 1965. Vol. 18. P. 983–991.
- Teufer C.* The crystal structure of tetragonal ZrO_2 // Acta Cryst, 1962. Vol. 15. P. 1187.
- Leger J. M., Tomaszewski P. E., Atouf A., Pereira A. S.* Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure // Phys. Rev., 1993a. B 47:14075–14083.
- Leger J. M., Atouf A., Tomaszewski P. E., Pereira A. S.* Pressure-induced phase transitions and volume changes in HfO_2 up to 50 GPa // Phys. Rev., 1993b. B 48:93–98.
- Ozturk I. H., Durandurdu M.* High-pressure phases of ZrO_2 : An ab initio constant-pressure study // Phys. Rev., 2009. B 79: 134111(1–5).
- Gale J. D., Rohl A. L.* Molecular Simulation, 2003. Vol. 29[5]. P. 291–341.
- Горяева А. М., Кусков О. Л.* // В печати, 2010.
- Фёдоров Ф. И.* Теория упругих волн в кристаллах. М., 1965.