

AB-INITIO РАСЧЁТ ДАВЛЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ ВЫСОКОБАРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ДИОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

А. М. Горяева¹, В. Л. Виноград², Н. Н. Еремин¹, В. С. Урусов¹

¹ – Московский Государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Геологический факультет, a_goryaeva@mail.ru, neremin@mail.ru, urusov@geol.msu.ru

² – Goethe-Universität Frankfurt am Main, Institut für Geowissenschaften, Facheinheit
Mineralogie, Frankfurt am Main, Germany, V.Vinograd@kristall.uni-frankfurt.de

Диоксиды циркония и гафния очень близки по своим химическим и физическим свойствам, а также структурным параметрам. Известные в обычных условиях фазы ZrO_2 и HfO_2 изоструктурны. Характерной особенностью этих соединений является наличие большого количества высокобарных и высокотемпературных полиморфных модификаций, физические свойства которых сильно отличаются друг от друга.

Экспериментальное определение областей стабильности и физических свойств соединений в условиях высоких давлений является весьма затруднительным, поэтому теоретические расчёты играют немаловажную роль для предсказания областей стабильности и возможных полезных свойств, которыми обладают модификации данных соединений. В настоящей работе представлены результаты теоретических *ab-initio* расчётов для трёх модификаций диоксидов циркония и гафния: моноклинной фазы *mon* (структурный тип бадделеита), и двух высокобарных ромбических модификаций *OI* и *OII* (структурный тип котуннита), существование которых подтверждено как экспериментальными данными, так и теоретическими расчетами. [Ohtaka et al., 2001a, b; Jayaraman et al., 1993; Jaffe, Bachorz, 2005; Terki et al., 2006; Joongoo Kang et al., 2003]

Для оценки давлений фазовых переходов моноклинная фаза *mon* ↔ ромбическая фаза *OI* ↔ ромбическая фаза *OII* для ZrO_2 и HfO_2 была проведена серия *ab-initio* расчетов с применением теории функционала электронной плотности (DFT) в PBE приближении [Perdew et al., 1996] при различных давлениях: 0, 5, 10, 15 и 20 ГПа. Расчеты проводились на суперкомпьютерном комплексе НИВЦ МГУ – суперкомпьютере СКИФ МГУ в режиме удаленного терминала с использованием программного пакета CASTEP [Clark et al., 2005]. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Полученные результаты неплохо коррелируют с другими расчётными данными, хотя обычно дают несколько более высокие значения давлений превращений по сравнению с экспериментальными значениями давления.

Таблица 1

Давления (ГПа) фазовых переходов ZrO_2 и HfO_2

ZrO₂		<i>mon</i> ↔ <i>OI</i>	<i>OI</i> ↔ <i>OII</i>
<i>ab-initio</i>	PBE, настоящая работа	8.81	13.31
	GGA [Jaffe, Bachorz, 2005]	6.64	9.2
	GGA [Terki et al., 2006]	7.92	12.15
эксперимент	X-Ray [Ohtaka et al., 2001a]	4.00	12.5
HfO₂		<i>mon</i> ↔ <i>OI</i>	<i>OI</i> ↔ <i>OII</i>
<i>ab-initio</i>	PBE, настоящая работа	4.68	7.73
	GGA [Joongoo Kang et al., 2003]	3.80	10.60
эксперимент	Рамановская спектроскопия [Jayaraman et al., 1993]	4.30	12.0
	X-Ray [Ohtaka et al., 2001b]	4.00	14.50

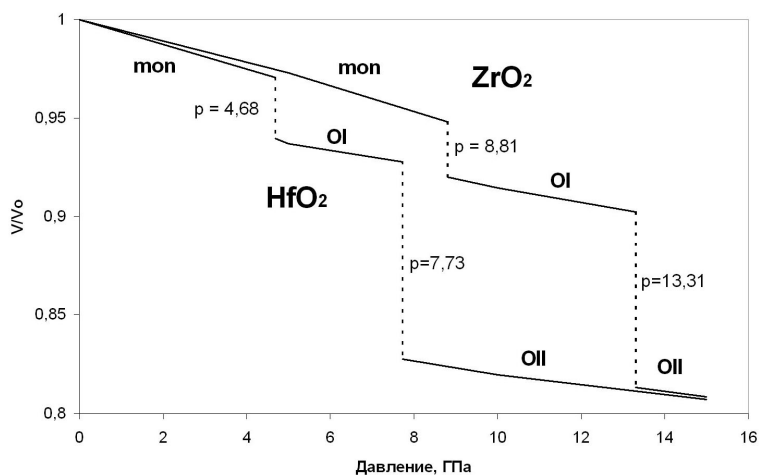


Рис. 1. Изменение объёма элементарной ячейки ZrO_2 и HfO_2 с повышением давления, нормированное к объёму ячейки V_0 равновесной моноклинной фазы.

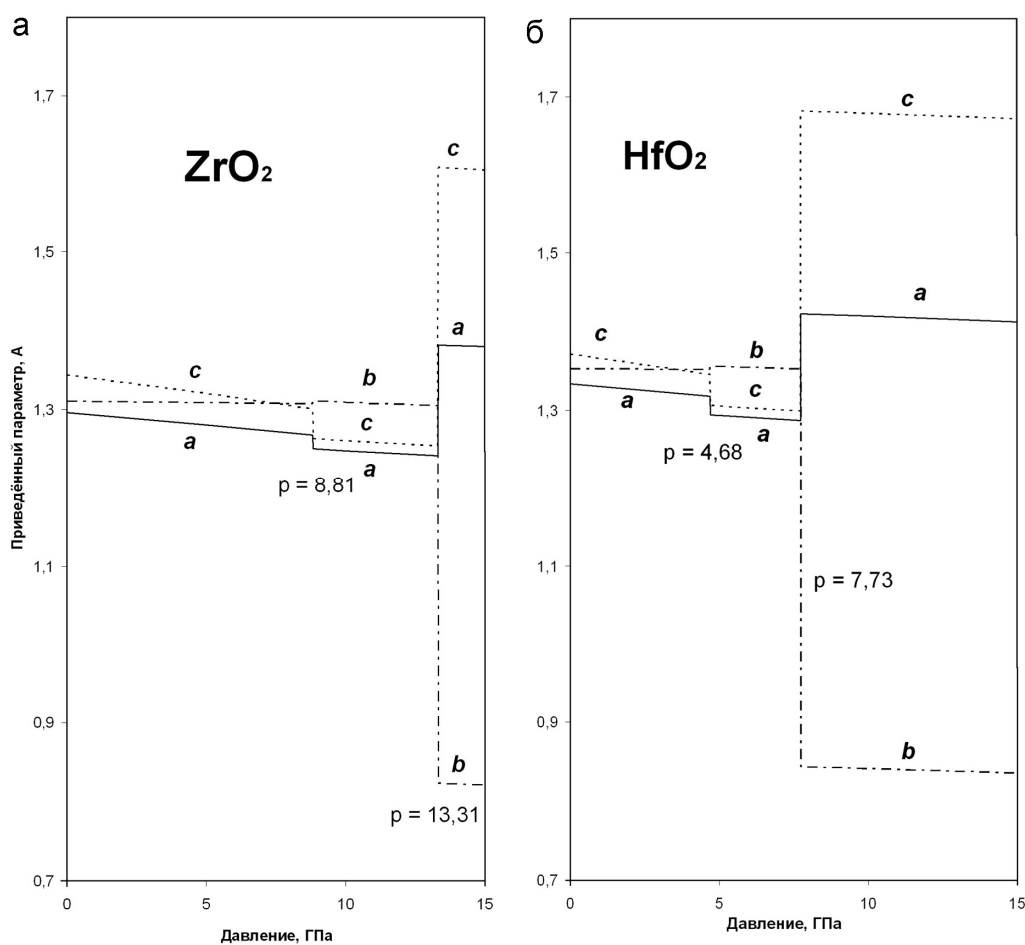


Рис. 2. Зависимость параметров элементарной ячейки от давления (нормированная к числу формульных единиц: а) для ZrO_2 ; б) для HfO_2 .

В работе также исследовано изменение структурных параметров элементарной ячейки после полиморфных превращений. Изменение параметров a , b , c и объёма элементарных ячеек V диоксидов циркония и гафния при повышении давления представлено на рисунке 1 и на рисунке 2а, б. Отчетливо наблюдаемое «расщепление» параметров ячейки в процессе фазовых переходов может указывать на существенные различия физических свойств полиморфных модификаций, а также является свидетельством

возможного проявления анизотропии физических свойств у высокобарных модификаций, в том числе упругих и оптических.

Кроме того, в работе приведены расчётные данные упругих характеристик, модуля всестороннего сжатия B и модуля сдвига G исследуемых соединений. Согласно полученным данным, ромбическая фаза OII диоксида гафния со структурным типом куннита может оказаться одним из наиболее твёрдых оксидных материалов из числа известных к настоящему времени.

Литература

Clark S. J., Segall M. D., Pickard K. J. First principles methods using CASTEP // *Z. Kristallogr.*, 2005. Vol. 220. P. 567–570.

Jaffe J. E., Bachorz R. A. Low-temperature polymorphs of ZrO_2 and HfO_2 : a density-functional theory study // *Phys. Rev. B*, 2005. Vol. 72. P. 144107.

Jayaraman A., Wang S. Y., Sharma S. K., and Ming L. C. Pressure-induced phase transformations in HfO_2 to 50 GPa studied by Raman spectroscopy // *Phys. Rev. B*, 1993. Vol. 48. P. 9205–9511.

Joongoo Kang, Lee E.-C., Chang K. J. First-principles study of the structural phase transformation of hafnia under pressure // *Phys. Rev. B*, 2003. Vol. 68. P. 054106 (1–8).

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.*, 2001a. B 63. 174108 (1–8).

Ohtaka O., Fukui H., Kunisada T., Fujisawa T., Funakoshi K., Utsumi W., Irifune T. Phase relations and volume changes of hafnia under high pressure and high temperature // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001b. Vol. 84. P. 1369.

Perdew P. J., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.*, 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.

Terki R., Bertrand G., Aougrag H., Codder C. Structural and electronic properties of zirconia phases: a FP-LAPW investigations // *Mater. Sci. Semicond Process*, 2006. Vol. 9. P. 1006–1013.