

# ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

## 1. Аннотация

С использованием теории функционала плотности методом динамики решетки в квазигармоническом режиме впервые рассчитаны P-T фазовые диаграммы  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  в широком диапазоне давлений 0–150 ГПа и 0–2500 К. Для данных соединений нами были рассчитаны P-T условия полной последовательности высокобарических превращений, а именно  $P2_1/c \rightarrow Pbca \rightarrow Pnma \rightarrow P-62m$ . При низких температурах эти превращения для  $ZrO_2$  наблюдаются при 7.6 ГПа ( $P2_1/c \rightarrow Pbca$ ), 13.4 ГПа ( $Pbca \rightarrow Pnma$ ) и 143 ГПа ( $Pnma \rightarrow P-62m$ ), а для  $HfO_2$  аналогичные полиморфные переходы получены при 9 ГПа ( $P2_1/c \rightarrow Pbca$ ), 16 ГПа ( $Pbca \rightarrow Pnma$ ) и 126 ГПа ( $Pnma \rightarrow P-62m$ ) соответственно. При высоких температурах как для  $ZrO_2$ , так и для  $HfO_2$  структуры  $P2_1/c$  и  $Pbca$  переходят в модификацию  $P4_2/nmc$ . Кроме того, были рассчитаны значения теплопроводности полиморфов  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  и сопоставлены с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными.

## 2. Тема работы

Фазовые отношения, теплопроводность и упругие свойства полиморфных модификаций  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  при высоких давлениях и температурах.

## 3. Состав коллектива

1. Гаврюшкин Павел Николаевич; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; доцент, с.н.с.
2. Сагатов Нурсултан; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, н.с.
3. Сагатова Динара; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; н.с.
4. Банаев Максим Валерьевич; Новосибирский Государственный Университет; аспирант, инженер.

## 4. Научное содержание работы

### 4.1. Постановка задачи

Проведение первопринципных расчетов в рамках теории функционала плотности и квазигармонического приближения для установления фазовых соотношений и термодинамических свойств твердых фаз диоксидов циркония и гафния.

#### 4.2. Современное состояние проблемы

Диоксиды циркония и гафния, а также материалы на их основе имеют многочисленные промышленные применения благодаря уникальному сочетанию полезных свойств, таких как высокая температурная стабильность, низкая летучесть, высокая плотность, высокая химическая стойкость, механическая прочность, низкая теплопроводность, проводимость кислорода и др. (Garvie et al., 1975; Wang et al., 1992; Sternik et al., 2005). Эти диоксиды характеризуются достаточно сложным полиморфизмом, включающим как высокотемпературные, так и высокобарические фазы.

При атмосферном давлении  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  имеют структуру бадделеита ( $P2_1/c$ ) в интервале температур до температуры плавления и претерпевают одинаковые полиморфные переходы  $P2_1/c \rightarrow P4_2/nmc \rightarrow Fm-3m$  (типа флюорит) при 1400 К и 2500 К для  $ZrO_2$  и при 2000 К и 2900 К для  $HfO_2$  (Wang et al., 1992). При высоких давлениях оба оксида также претерпевают одинаковую последовательность фазовых переходов  $P2_1/c \rightarrow Pbca \rightarrow Pnma$  (типа котуннит) (Desgreniers et al., 1999). Однако давления этих фазовых переходов, приведенные разными авторами (Desgreniers et al., 1999; Leger et al., 1993), существенно различаются. Согласно недавним экспериментам с использованием алмазных наковален с лазерным нагревом, эти переходы наблюдаются при давлениях 3–4 ГПа и 12.5 ГПа для  $ZrO_2$ , а также при 4 ГПа и 14.5 ГПа для  $HfO_2$ .

Недавно для соединений  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  были обнаружены дополнительные фазы при экстремальных давлениях. Так, эксперименты с ячейкой с алмазной наковальной показали, что при давлении, достигающем 175 ГПа, и температуре 3000 К  $ZrO_2$  устойчив в новой модификации с гексагональной симметрией  $P-62m$  (тип  $Fe_2P$ ). Эта фаза стабильна и для  $HfO_2$ . Согласно экспериментальным результатам, полученным Dutta et al. (2019), переход от структуры  $Pnma$  к структуре  $P-62m$  наблюдается при давлениях >125 ГПа.

Помимо проведенных экспериментов, определение фазовых соотношений в соединениях  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  было предметом многочисленных теоретических исследований с использованием теории функционала плотности и калориметрических измерений. Эти исследования можно разделить на работы, посвященные определению высокотемпературных фазовых переходов при 0 ГПа, и работы, посвященные определению фазовых переходов при высоких давлениях при 0 К, в том числе работы по предсказанию новых модификаций высокого давления.

К настоящему времени накоплен внушительный объем экспериментальных и теоретических данных о фазовых взаимоотношениях  $ZrO_2$  и  $HfO_2$ . Однако нет ни одной систематической работы, в которой была бы представлена полная фазовая диаграмма и сравнивались физические свойства всех известных на сегодняшний день модификаций  $ZrO_2$  и  $HfO_2$ . Все предыдущие работы носят несколько фрагментарный характер (ограничены либо температурой, либо давлением) и не дают полной картины. Кроме того, данные о механических и транспортных свойствах полиморфов  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  мало изучены или полностью отсутствуют. Настоящее исследование призвано восполнить этот пробел. В данной работе впервые рассчитаны P–T фазовые диаграммы  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  в широком диапазоне давлений 0–150 ГПа при 0–2500 К. Кроме того, были рассчитаны теплопроводность и упругие свойства полиморфов  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  и сопоставлены с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными.

### **4.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы**

Все расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) в пакете программ VASP (Kresse et al., 1996a; Kresse et al., 1996b). Эффекты обменной корреляции рассматривались в приближении обобщенного градиента (GGA) по схеме PBE (Perdew et al., 1996) или приближении локальной плотности (LDA). Электроны внутренних оболочек были аппроксимированы с использованием псевдопотенциалов проекционных присоединенных волн (PAW), а валентные электроны были представлены с помощью базиса плоских волн с энергией обрезки 800 эВ. Валентные конфигурации были выбраны как  $4s^2 4p^6 5s^2 4d^{10}$  (Zr),  $5s^2 5p^6 6s^2 5d^{10}$  (Hf) and  $2s^2 2p^4$  (O), соответственно. Зона Бриллюэна была разбита с помощью k-точек сетки Монкхорста–Пака с шагом  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ .

Для учета температурного эффекта был использован метод решеточной динамики в квазигармоническом приближении. Стоит отметить, что при расчете свободной энергии Гиббса не учитывались ангармонические члены, электронное возбуждение и конфигурационная энтропия. Для этой цели были рассчитаны частоты колебаний решетки с использованием метода конечных смещений, реализованного в программе PHONOPY (Togo et al., 2015). Силовые константы в реальном пространстве были рассчитаны с использованием метода суперячейки и метода конечных смещений с суперячейкой  $2 \times 2 \times 2$  и q-сеткой  $31 \times 31 \times 31$  для всех структур. При этом использовались качественные настройки: энергия обрезания – 1000 эВ, шаг дискретизации сетки k-точек –  $0.18 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\sigma = 0.05 \text{ эВ}$ .

Решеточная теплопроводность рассчитывалась с использованием модифицированной модели Дебая-Каллауэя, реализованной в AICON (Fan et al., 2020). Данный метод использует в качестве входных данных температуру Дебая, групповую скорость фононов и разрешенный по модам параметр Грюнайзена, и он особенно подходит для объемных кристаллических материалы.

#### 4.4. Полученные результаты

На первом этапе были рассчитаны относительные энтальпии всех известных на данный момент модификаций  $ZrO_2$  и  $HfO_2$ . Согласно полученным результатам, при атмосферном давлении наиболее выгодной структурой для обоих соединений является  $P2_1/c$  (Рис. 1а и 2а). С ростом давления соединение  $ZrO_2$  претерпевает следующую серию фазовых переходов:  $P2_1/c \rightarrow Pbc_a$  при 8 ГПа,  $Pbc_a \rightarrow Pnma$  при 13 ГПа и  $Pnma \rightarrow P\bar{6}2m$  при 140 ГПа (Рис. 1 и Табл. 1). Аналогичная последовательность полиморфных переходов наблюдается и для  $HfO_2$ :  $P2_1/c \rightarrow Pbc_a$  при 8.6 ГПа,  $Pbc_a \rightarrow Pnma$  при 16.8 ГПа и  $Pnma \rightarrow P\bar{6}2m$  при 129.5 ГПа (Рис. 2).

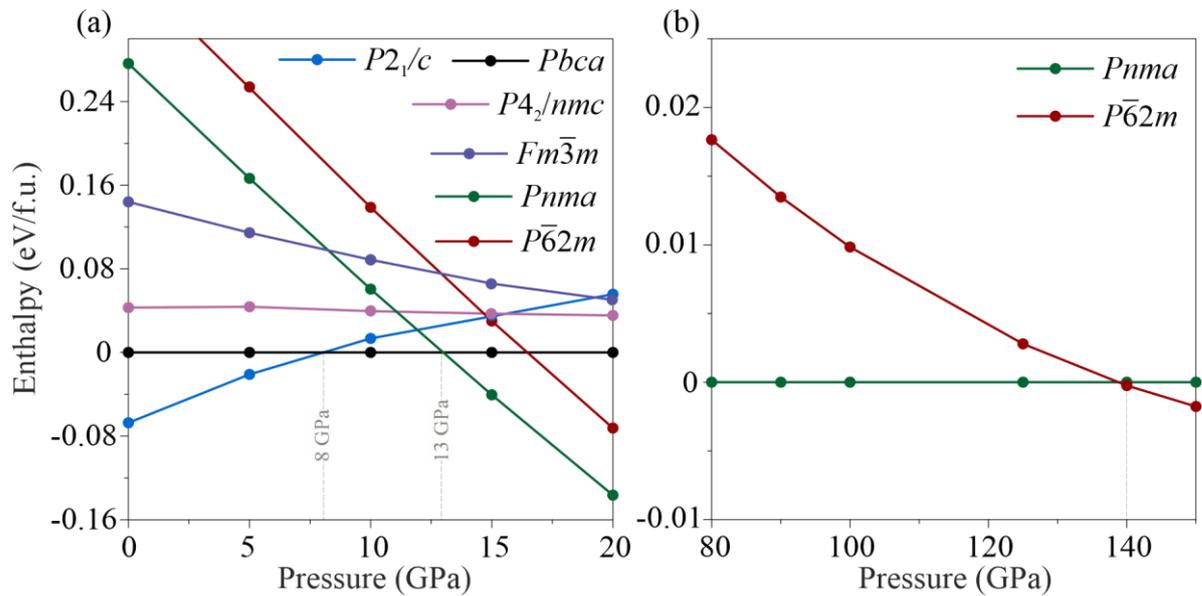


Рисунок 1. Зависимости энтальпии от давления для структур  $ZrO_2$  нормализованные на энтальпию  $Pbc_a$  (а) и  $Pnma$  (б).

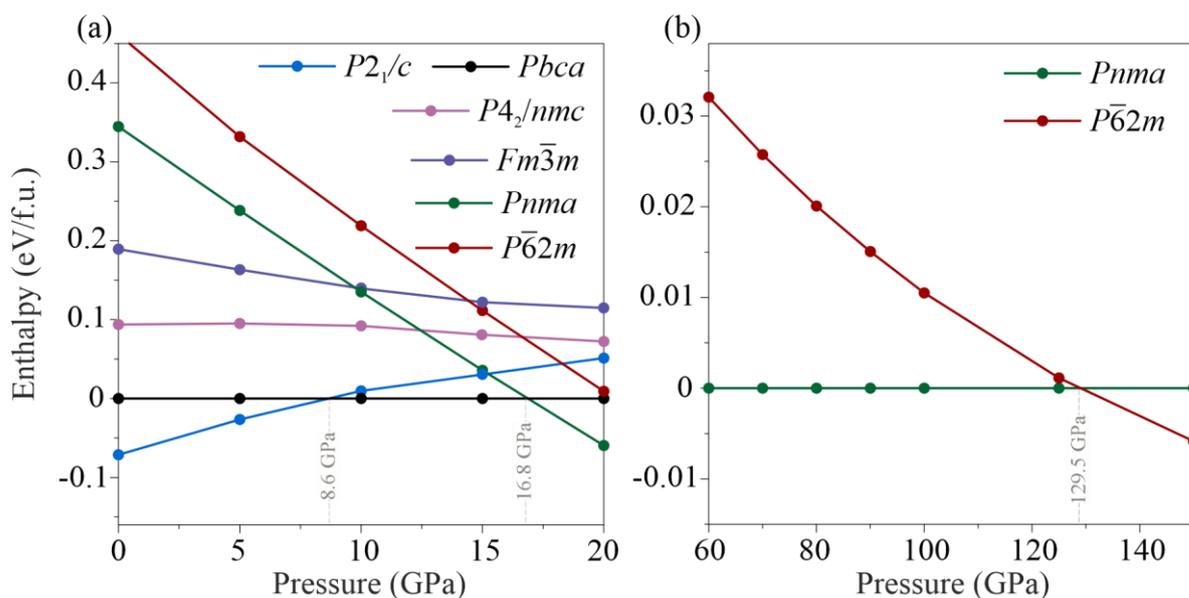


Рисунок 2. Рисунок 1. Зависимости энтальпии от давления для структур  $\text{HfO}_2$  нормализованные на энтальпию  $Pbca$  (a) и  $Pnma$  (b).

На следующем этапе были рассчитаны фононные спектры всех рассмотренных структур  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$ , включая высокотемпературные модификации  $P4_2/nmc$  и  $Fm-3m$ , с целью определения их динамической устойчивости. Согласно нашим расчетам, фононные спектры всех фаз, за исключением фазы  $Fm-3m$ , характеризуются наличием только положительных мод, по крайней мере, в области их энергетической стабильности. Отсутствие мнимых частот свидетельствует о динамической устойчивости структур. Кубические модификации  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  оказались неустойчивыми, о чем свидетельствуют мнимые моды на расчетных кривых фононной дисперсии. Фононные спектры для модификаций высокого давления  $Pbca$ ,  $Pnma$  и  $P-62m$ , помимо высоких давлений, были рассчитаны также при атмосферном давлении. Полученные результаты свидетельствуют о динамической стабильности полиморфов  $Pbca$  и  $Pnma$  при давлении 0 ГПа. Другими словами, эти модификации закаливаемы (стабильны при декомпрессии) вплоть до давления окружающей среды. В то время как фононный спектр структуры  $P-62m$  характеризуется наличием мнимых мод, что указывает на динамическую неустойчивость.

Рассчитанные P–T фазовые диаграммы  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  представлены на рис. 3.

**$\text{ZrO}_2$ .** При давлении 0 ГПа структура  $\text{ZrO}_2$ - $P2_1/c$  переходит в высокотемпературную модификацию  $P4_2/nmc$  выше температуры 1600 К (Рис. 3а). С увеличением давления до 6 ГПа температура фазового перехода  $P2_1/c \rightarrow P4_2/nmc$  снижается до 800 К. Выше 7.6 ГПа при 0 К наблюдается полиморфный переход  $P2_1/c \rightarrow Pbca$ . При высоких температурах поле термодинамической стабильности модификации  $Pbca$  ограничивается 750 К при 7 ГПа и 800 К при 12 ГПа, где она переходит в  $P4_2/nmc$ . Выше давления 13.2 ГПа структура

$Pbca$  трансформируется в структуру  $Pnma$ . Модификация  $Pnma$  имеет большое поле термодинамической устойчивости, занимающее область от 12 ГПа до 143 ГПа и от 0 К, по крайней мере, до 2500 К. Выше 143 ГПа наблюдается фазовый переход  $Pnma \rightarrow P\bar{6}2m$ . При повышении температуры до 2500 К давление этого фазового перехода практически не меняется, а кривая фазового перехода представляет собой почти вертикальную прямую линию.

**HfO<sub>2</sub>.** В случае HfO<sub>2</sub> полиморфный переход от структуры  $P2_1/c$  к высокотемпературной модификации  $P4_2/nmc$  наблюдается при 2100 К и 0 ГПа (Рис. 3б). Температура фазового перехода снижается до 1200 К при повышении давления до 9 ГПа. Выше 9 ГПа структура  $P2_1/c$  заменяется структурой  $Pbca$ . Поле термодинамической стабильности структуры  $Pbca$  ограничено температурой 1250 К, выше которой устойчива высокотемпературная модификация  $P4_2/nmc$ . При давлении 16 ГПа структура  $Pbca$  трансформируется в структуру  $Pnma$ . Как и соединение ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>- $Pnma$  имеет самое большое поле стабильности среди исследованных, сохраняя стабильность до 126 ГПа. Выше 126 ГПа структура  $Pnma$  заменяется высокобарической модификацией  $P\bar{6}2m$ . При повышении температуры до 2500 К давление фазового перехода незначительно возрастает до 130 ГПа.

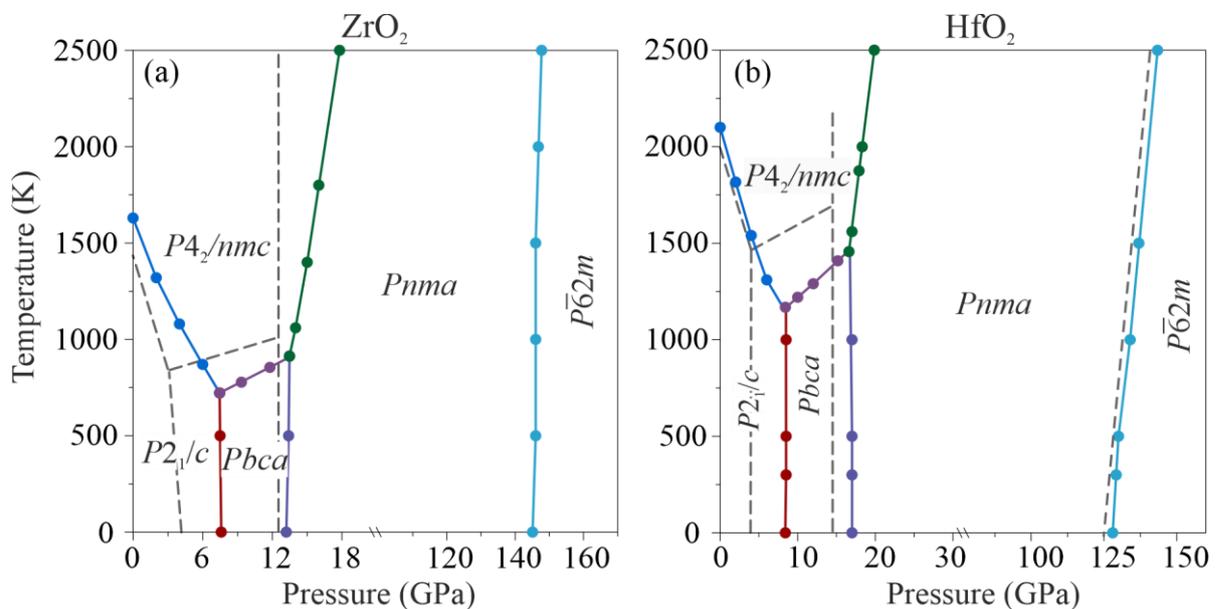


Рисунок 3. Фазовые P–T-диаграммы ZrO<sub>2</sub> (а) и HfO<sub>2</sub> (б). Пунктирные серые линии представляют экспериментальные данные согласно работам (Ohtaka et al., 2005; Ohtaka et al., 2001; Dutta et al., 2019).

## Теплопроводность

На рис. 4 и 5 представлены данные расчета теплопроводности поиморфных модификаций  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  при атмосферном давлении и при 5 ГПа для высокобарической модификации  $P-62m$ . При атмосферном давлении и комнатной температуре наибольшую теплопроводность имеет модификация  $P4_2/nmc$  ( $9.1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ), а наименьшую теплопроводность имеет модификация  $Pbca$  ( $3.75 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ). Рассчитанные в данной работе коэффициенты теплопроводности  $ZrO_2-P2_1/c$  согласуются с предыдущими экспериментальными данными. Следует отметить, что предыдущие расчетные данные, полученные методом молекулярной динамики с использованием эмпирических потенциалов, несколько ниже, чем экспериментальные, при низких температурах. Однако с ростом температуры разница между расчетными и экспериментальными данными уменьшается. В то же время данные, полученные в данной работе с помощью расчетов из первых принципов, лучше согласуются с экспериментальными данными при низких температурах (Рис. 4).

Среди полиморфных модификаций  $HfO_2$  при атмосферном давлении и комнатной температуре форма  $P4_2/nmc$  имеет самый высокий коэффициент теплопроводности ( $21.65 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ), а форма  $Pbca$  имеет наименьшее значение теплопроводности ( $13.14 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ). Насколько нам известно, теплопроводность полиморфов  $HfO_2$  ранее не исследовалась, и поэтому экспериментальных данных для сравнения нет. Имеется лишь одна работа, где приведены расчетные значения теплопроводности (Wang et al., 2022). В работе (Wang et al., 2022) расчеты теплопроводности модификации  $P4_2/nmc$  выполнены методом молекулярной динамики (МД) с эмпирическими потенциалами при 400–1600 К. При этом  $HfO_2-P4_2/nmc$  имеет теплопроводность  $10.98 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при 400 К и  $4.89 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при 1400 К. Тогда как, по нашим расчетам, при этих температурах значения почти в два раза выше,  $20.25 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при 400 К и  $7.60 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при 1400 К. Столь значительная разница в полученных значениях вызвана использованием разных методов расчета, аналогично тому, как уже было показано в случае  $ZrO_2$ .

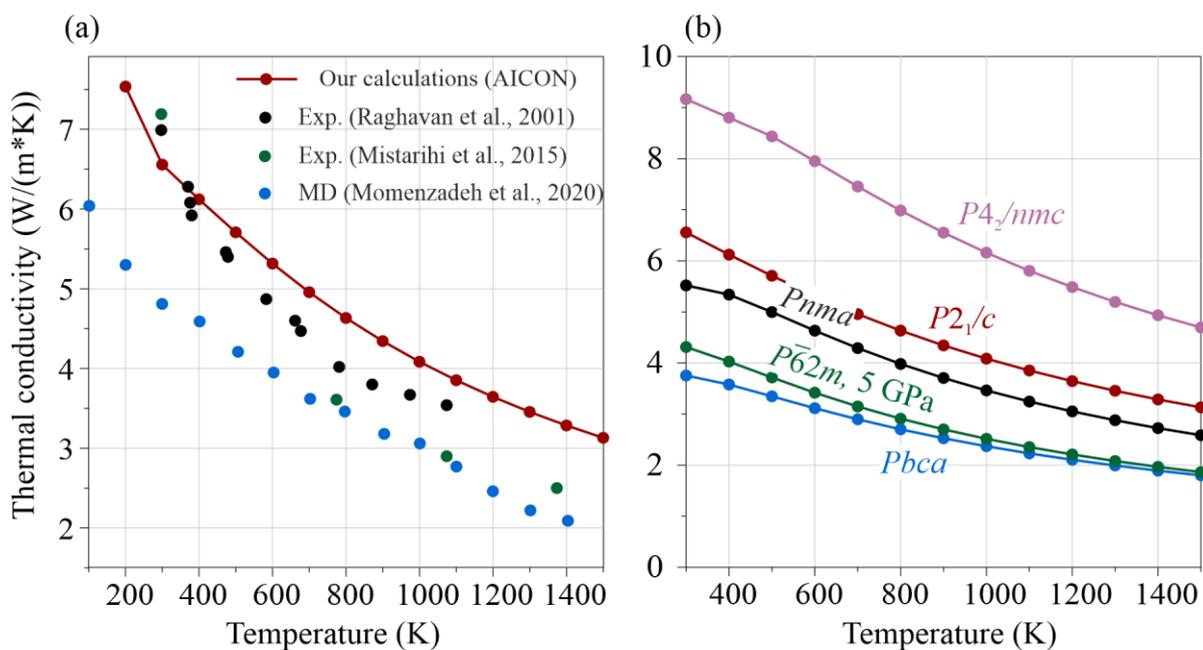


Рисунок 4. Рассчитанная решеточная теплопроводность  $ZrO_2$  в диапазоне температур от 200 до 1500 К при атмосферном давлении. (а) Расчетная теплопроводность  $ZrO_2$ - $P2_1/c$  в сравнении с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными. Черные и зеленые кружки: данные измерений Raghavan et al. (2001) и Mistarihi et al. (2015) соответственно. Синие кружки: теоретический результат Момензаде и др. (2020) с использованием МД-моделирования. (б) Расчетная теплопроводность полиморфов  $ZrO_2$ .

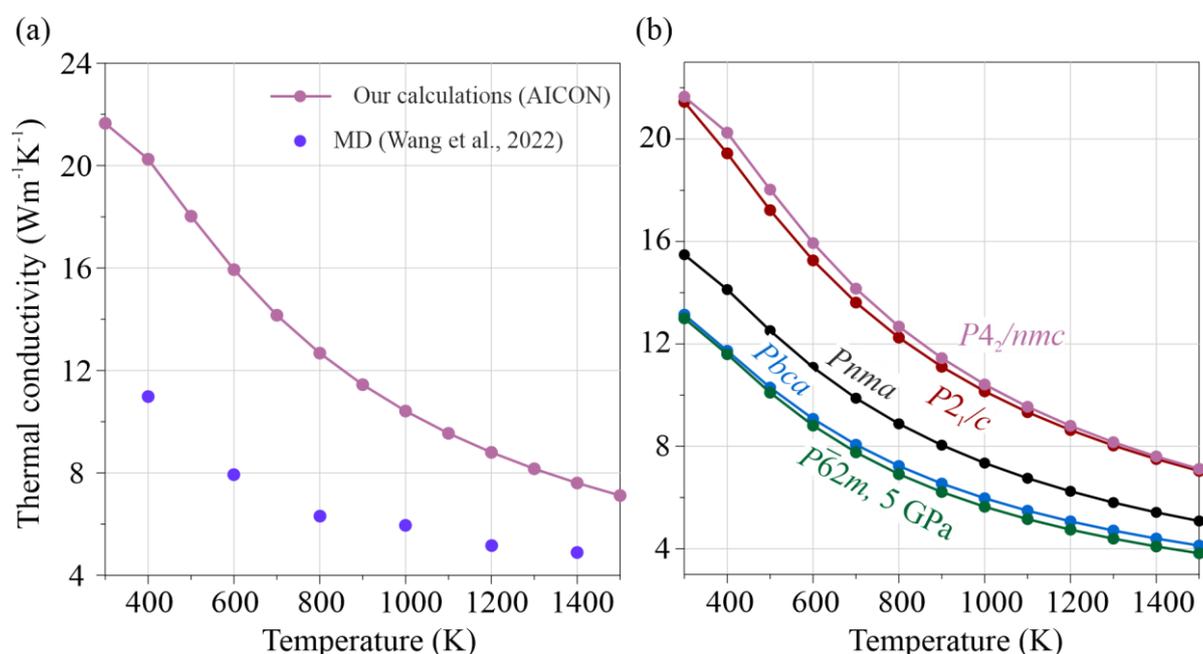


Рисунок 5. Рассчитанная решеточная теплопроводность  $HfO_2$  в диапазоне температур от 200 до 1500 К при атмосферном давлении. (а) Расчетная теплопроводность  $HfO_2$ - $P4_2/nmc$  в сравнении с теоретическими результатами Ванга и др. (2022) с использованием МД-моделирования. (б) Расчетная теплопроводность полиморфов  $HfO_2$ .

## **5. Перечень публикаций, содержащих результаты работы**

Sagatova, D. N., Sagatov, N. E., Gavryushkin, P. N., Solodovnikov, S. F. (2023). Phase relations, thermal conductivity and elastic properties of  $ZrO_2$  and  $HfO_2$  polymorphs at high pressures and temperatures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25(48), 33013-33022. (IF 3.3)

## **6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы**

Кластер ИВЦ НГУ является основным кластером нашей группы, без использования ресурсов кластера достижение большинства результатов было бы технически невозможным. Выражаю благодарность всему коллективу ИВЦ НГУ.