

Первопринципное исследование упругих свойств кристаллического циркония

М. А. Парамонов^{1,2} и Д. В. Минаков¹

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: mikhail-paramon@mail.ru

Статья поступила в редакцию 1 декабря 2022 г.

Аннотация. В настоящей работе изучаются упругие свойства кристаллического циркония в широком диапазоне давлений с использованием подхода, основанного на первопринципном методе теории функционала электронной плотности. Рассчитаны кривая холодного сжатия и упругие модули гексагональных фаз кристаллического циркония методом деформации-напряжения. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. <https://doi.org/10.33849/2022105>

1. ВВЕДЕНИЕ

Цирконий — уникальный переходный металл. Он широко используется в химической, а также ядерной промышленности благодаря малому сечению поглощения тепловых нейтронов, высокой температуре плавления и исключительной коррозионной стойкости. Цирконий содержится в более чем 30 известных минералах, а его химические соединения, такие как оксиды и фосфаты, часто используются в огнеупорных материалах из-за их устойчивости к тепловому удару и чрезвычайно низкой теплопроводности. Сплавы на основе циркония имеют тенденцию к разупорядочению. Было продемонстрировано, что такие сплавы обладают исключительной стеклообразующей способностью и в настоящее время являются основными видами объемных металлических стекол с уникальными термомеханическими свойствами [1]. Изучение основных термодинамических свойств циркония, таких как уравнение состояния (УРС), а также его структурно-фазовых превращений, очень важно для лучшего понимания его кристаллических, химических и физических свойств и развития возможностей его теоретического описания и моделирования [2].

Кристаллический цирконий имеет довольно сложную фазовую диаграмму и претерпевает ряд структурных переходов как при изменении давления, так и температуры. При нормальных условиях Zr представляет собой гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру (α -фаза). При температурах выше 1136 K происходит структурный переход в объемноцентрированную кубическую (ОЦК) структуру (β -фаза) [3]. При комнатной температуре ГПУ-структура преобразуется под давлением в другую гексагональную (не плотноупакованную) структуру с пространственной группой $R\bar{6}/m\bar{m}m$ (ω -фаза) [4], а затем в ОЦК-фазу.

Исследование упругих свойств твердых тел, включая цирконий, чрезвычайно важно, поскольку они связаны с различными фундаментальными свойствами, такими как фононные спектры, межатомное взаимодействие и уравнение состояния. Существует также термодинамическая связь упругих свойств с тепловым расширением, температурой плавления, удельной теплотой, температурой Дебая и параметром Грюнайсена. Упругие модули дают ценную информацию о характеристиках

связи между атомными плоскостями, анизотропных свойствах кристалла и структурной стабильности [5].

Цирконий исследовался при статическом давлении П. Бриджменом, который сообщил об аномалии сопротивления, указывающей на фазовый переход при 5.9 ГПа [6]. Позже Джеймисон провел измерения дифракции рентгеновских лучей, которые выявили ω -структуру для фазы высокого давления [7]. Недавно Сия и др. [8] обнаружили переход от ω -Zr к ОЦК-структуре при $P = 32$ ГПа. Позже было обнаружено, что граница ω -ОЦК фазы вблизи комнатной температуры подчиняется соотношению $dP/dT < 0$. Обобщение опытных фактов и расчетных данных позволило восстановить вид фазовой диаграммы циркония в кристаллическом состоянии до давлений в несколько ГПа и температур вплоть до плавления [9]. Стоит отметить, что точные границы кристаллических фаз циркония все еще являются предметом дискуссий, даже несмотря на ряд исследований в рамках теории электронной структуры. Дело в том, что разница энергий между ГПУ и ω -структурой чрезвычайно мала, а потому даже небольшая погрешность при расчете энергии имеет большое влияние на итоговую расчетную фазовую диаграмму.

2. МЕТОД И ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В данной работе свойства кристаллического циркония изучались в широком диапазоне давлений с использованием подхода, основанного на первопринципном методе теории функционала электронной плотности (МФП).

В данной работе для расчетов МФП использовался программный пакет VASP [11, 12], реализующий МФП с использованием псевдопотенциального приближения. В реализации метода функционала плотности использовалось обобщенно-градиентное приближение (GGA) с поправками в форме PBE [13, 14], наиболее часто используемое в расчетах конденсированных сред в последнее время. Для ускорения расчета рассматривалось 12 валентных электронов для Zr, остальные электроны включались в неизменный замороженный кор. Осцилляции волновых функций валентных электронов внутри радиуса кора сглаживались для уменьшения числа плоских волн, необходимых для их

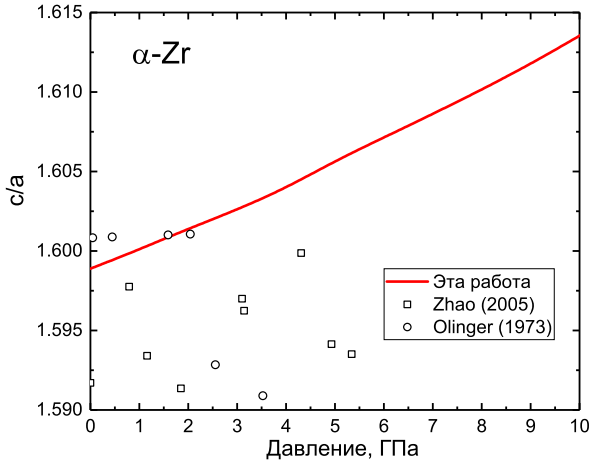


Рисунок 1. Зависимость от давления параметра c/a для ГПУ решетки α -Zr. Красная кривая — результат для кривой холодного сжатия из первопринципных расчетов; значки — экспериментальные данные [1, 10] для 298 К.

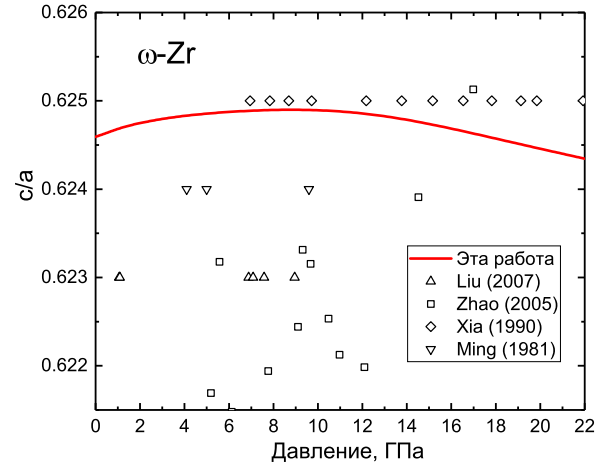


Рисунок 2. Зависимость от давления параметра c/a для гексагональной решетки ω -Zr. Красная кривая — результат для кривой холодного сжатия из первопринципных расчетов; значки — экспериментальные данные [1, 8, 21, 22] для 298 К.

описания, что обеспечивалось использованием потенциала PAW [15, 16]. Радиус кора используемого псевдопотенциала $R_{core} = 1.32 \text{ \AA}$.

Как известно, выбор обменно-корреляционного функционала (ОКФ) влияет на описание равновесной плотности при нормальных условиях. При выборе ОКФ мы руководствовались тем фактом, что при $T = 0$ и $P = 0$ приближение GGA-PBE дает плотность $\rho_{T=0}^{PBE} = 6.47 \text{ г/см}^3$, в то время как справочное значение для нормальной плотности циркония $\rho_0^{exp} = 6.506 \text{ г/см}^3$ [17]. Для сравнения другие варианты ОКФ, как например, AM05 [18] и приближение локальной плотности LDA-SA [19] предсказывают плотности $\rho_{T=0}^{AM} = 6.716 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{T=0}^{CA} = 6.9 \text{ г/см}^3$ соответственно.

Расчет упругих модулей был выполнен с помощью метода деформации–напряжения (Strain-Stress Method), в котором упругие постоянные определяются как первые производные напряжений по тензору деформаций [20]. Тензор упругих постоянных определяется путем выполнения шести конечных деформаций отрелаксированной кристаллической решетки и получения упругих постоянных из соотношения $\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij}\varepsilon_j$, где индексы i и j определяют направления деформации, а именно: $1 = xx$, $2 = yy$, $3 = zz$ для сжатия и $4 = yz$, $5 = zx$, $6 = xy$ для сдвига.

Амплитуда деформаций задается в расчете, а полученные результаты требуют проверки на сходимость относительно величины смещения. По результатам тестовых расчетов величина смещения была выбрана 0.015 \AA . Сходимость результатов по другим параметрам расчета также тщательно проверялась. В этой связи следует отметить, что расчет упругих модулей требует высокой точности расчетов и, например, очень чувствителен к параметрам интегрирования по зоне Бриллюэна. Для выполнения расчетов упругих модулей потребовалось использовать сетку \mathbf{k} -точек не менее $25 \times 25 \times 25$, энергия обрезания плоских волн E_{cut} была подобрана равной 600 эВ .

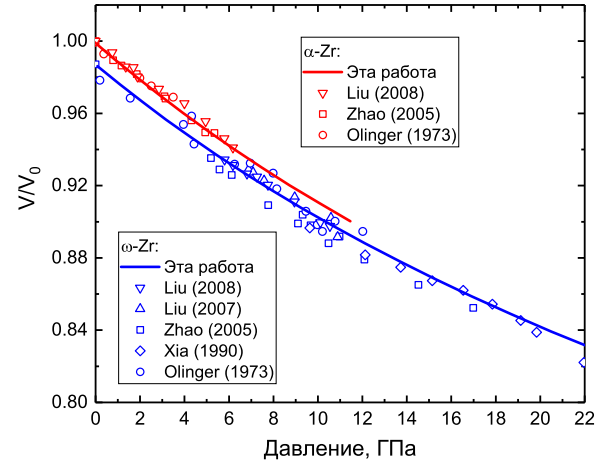


Рисунок 3. Кривые холодного сжатия из первопринципных расчетов для α - и ω -фаз Zr, а также экспериментальные измерения степени сжатия от давления при $T = 298 \text{ К}$. Кривые — результаты наших расчетов, значки — экспериментальные данные [1, 8, 10, 21, 23]; красным цветом обозначены данные для α -Zr, синим — для ω -Zr.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Непосредственно до расчетов упругих модулей выполнялась релаксация исследуемой элементарной ячейки заданного объема. В ходе данных расчетов были получены зависимости отношения параметров решетки c/a для гексагональных решеток α и ω -фаз циркония от давления. На рисунках 1 и 2 приведены соответствующие зависимости. Наши расчеты предсказывают рост параметра c/a с увеличением давления для α -Zr, и немонотонное поведение этого параметра для решетки ω -Zr. Как видно из рисунков, из экспериментов не удается однозначно определить поведение отношения c/a , так как характерные изменения находятся в пределах погрешности измерений. Результаты наших расчетов хорошо согласуются с результатами измерений [1, 8, 10, 21, 22] в пределах экспериментальной погрешности, которая по

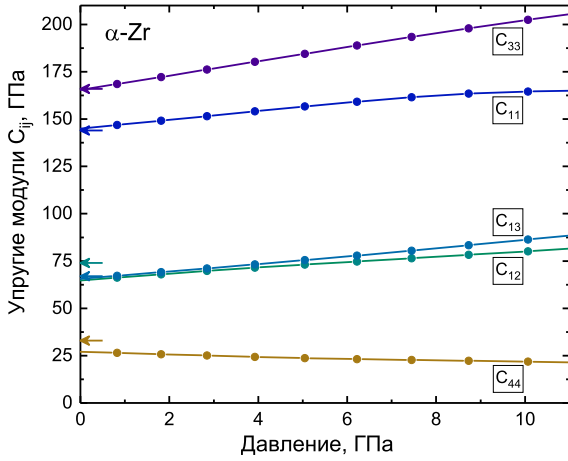


Рисунок 4. Зависимость упругих модулей от давления для ГПУ решетки α -Zr вдоль кривой холодного сжатия из первопринципных расчетов. Стрелками показаны экспериментальные данные при атмосферном давлении [24].

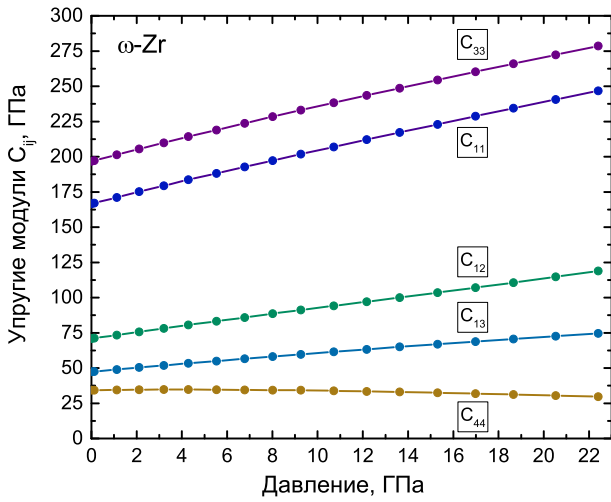


Рисунок 5. Зависимость упругих модулей от давления для гексагональной решетки ω -Zr вдоль кривой холодного сжатия из первопринципных расчетов.

заявлениям авторов составляет около 0.5%. Также следует отметить, что экспериментальные измерения проводились при комнатной температуре, в то время как расчет был выполнен для $T = 0$. Это замечание может объяснить тот факт, что большинство экспериментальных точек расположены ниже расчетных кривых.

На рисунке 3 представлены кривые холодного сжатия α - и ω -Zr из первопринципных расчетов для исследуемого в работе диапазона давлений, а также экспериментальные измерения степени сжатия от давления при $T = 298$ К [1, 8, 10, 21, 23]. Можно отметить хорошее согласие расчетных и экспериментальных зависимостей между собой.

Для гексагональной системы в силу симметрии кристалла пять упругих постоянных являются независимыми — C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} и C_{44} . Для остальных компонент верны следующие соотношения: $C_{22} = C_{11}$, $C_{23} = C_{13}$, $C_{55} = C_{44}$, $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$. На рисунке 4 представлены зависимости соответствующих упру-

Таблица 1. Зависимость упругих модулей от давления для ГПУ решетки α -Zr вдоль кривой холодного сжатия из первопринципных расчетов, все величины указаны в ГПа.

| P | C_{11} | C_{12} | C_{13} | C_{33} | C_{44} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0.00 | 144.92 | 64.72 | 65.58 | 165.44 | 27.08 |
| 0.83 | 146.86 | 66.25 | 67.19 | 168.55 | 26.51 |
| 1.82 | 149.17 | 67.99 | 69.11 | 172.25 | 25.79 |
| 2.85 | 151.57 | 69.75 | 71.11 | 176.15 | 25.05 |
| 3.92 | 154.09 | 71.49 | 73.21 | 180.24 | 24.34 |
| 5.05 | 156.66 | 73.14 | 75.45 | 184.44 | 23.67 |
| 6.22 | 159.16 | 74.79 | 77.85 | 188.87 | 23.13 |
| 7.45 | 161.55 | 76.45 | 80.47 | 193.42 | 22.70 |
| 8.73 | 163.42 | 78.26 | 83.34 | 197.97 | 22.32 |
| 10.06 | 164.52 | 80.17 | 86.37 | 202.48 | 21.85 |
| 11.45 | 165.24 | 82.28 | 89.46 | 206.93 | 21.21 |

Таблица 2. Зависимость упругих модулей от давления для решетки ω -Zr вдоль кривой холодного сжатия из первопринципных расчетов, все величины указаны в ГПа.

| P | C_{11} | C_{12} | C_{13} | C_{33} | C_{44} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0.00 | 166.54 | 70.86 | 47.41 | 196.75 | 34.36 |
| 0.13 | 167.06 | 71.15 | 47.59 | 197.28 | 34.38 |
| 1.12 | 171.12 | 73.44 | 48.99 | 201.41 | 34.53 |
| 2.11 | 175.19 | 75.72 | 50.39 | 205.54 | 34.67 |
| 3.20 | 179.44 | 78.18 | 51.87 | 209.90 | 34.73 |
| 4.29 | 183.70 | 80.64 | 53.35 | 214.25 | 34.78 |
| 5.53 | 188.23 | 83.28 | 54.95 | 218.97 | 34.65 |
| 6.77 | 192.76 | 85.92 | 56.55 | 223.69 | 34.51 |
| 8.02 | 197.29 | 88.56 | 58.16 | 228.41 | 34.38 |
| 9.26 | 201.82 | 91.19 | 59.76 | 233.13 | 34.25 |
| 10.72 | 206.96 | 94.13 | 61.51 | 238.31 | 33.84 |
| 12.17 | 212.10 | 97.06 | 63.26 | 243.49 | 33.43 |
| 13.63 | 217.24 | 99.99 | 65.02 | 248.67 | 33.03 |
| 15.31 | 222.99 | 103.54 | 66.90 | 254.46 | 32.43 |
| 16.98 | 228.74 | 107.08 | 68.78 | 260.26 | 31.83 |
| 18.65 | 234.49 | 110.63 | 70.66 | 266.06 | 31.23 |
| 20.53 | 240.64 | 114.75 | 72.60 | 272.37 | 30.47 |
| 22.41 | 246.79 | 118.87 | 74.55 | 278.68 | 29.70 |

гих модулей для α -Zr, а на рисунке 5 для ω -Zr от давления. Можно заметить, что величины всех упругих модулей, за исключением сдвигового модуля C_{44} , растут с увеличением давления для обеих структур. Следует отметить, что $C_{33} > C_{11}$ как для α -Zr, так и для ω -Zr, что свидетельствует о том, что межатомные связи между ближайшими соседями вдоль плоскостей $\{001\}$ сильнее, чем связи вдоль плоскостей $\{100\}$ во всем рассматриваемом диапазоне давлений. Полученные в результате первопринципных расчетов значения упругих констант хорошо согласуются с экспериментальными данными для α -Zr: $C_{11} = 144$, $C_{12} = 74$, $C_{13} = 67$, $C_{33} = 166$, $C_{44} = 33$ ГПа [24], и другими первопринципными расчетами для ω -Zr [25]. Величины упругих модулей для α -Zr и ω -Zr приведены в таблицах 1 и 2. Как известно, необходимые и достаточные условия упругой устойчивости гексагональных кристаллов имеют вид [26]:

$$C_{11} > |C_{12}|, \quad C_{44} > 0, \quad (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2. \quad (1)$$

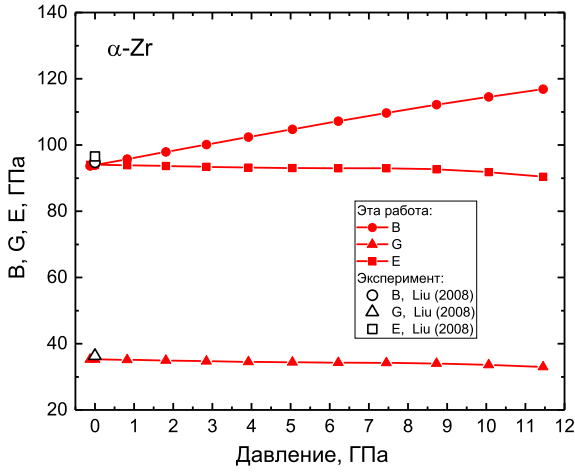


Рисунок 6. Зависимость модулей всестороннего сжатия B , сдвига G и Юнга E от давления для α -Zr. Красные значки — результаты первопринципных расчетов; черные значки — экспериментальные данные [23].

Легко проверить, что данные соотношения механической стабильности выполняются во всем диапазоне представленных давлений для обеих рассматриваемых кристаллических решеток Zr.

Используя полученные упругие модули, можно рассчитать модуль всестороннего сжатия B и модуль сдвига G с помощью приближения Фойгта–Ройса. Выражения Фойгта для модулей сжатия B_V и сдвига G_V определяют верхнюю границу описываемых величин и имеют следующий вид в случае гексагональной структуры:

$$B_V = [2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}]/9, \quad (2a)$$

$$G_V = [7C_{11} - 5C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33} + 12C_{44}]/30. \quad (2b)$$

Определение Ройса дает нижнюю границу модулей сжатия B_R и сдвига G_R и для гексагональной структуры имеет вид:

$$B_R = \frac{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}{2C_{33} - 4C_{13} - C_{11} + C_{12}}, \quad (3a)$$

$$G_R = \left[\frac{2}{5} \left(\frac{2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}}{3(C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2)} + \frac{1}{C_{44}} + \frac{2}{C_{11} - C_{12}} \right) \right]^{-1}. \quad (3b)$$

Результирующие значения модуля всестороннего сжатия B и модуля сдвига G находятся как среднее арифметическое [27]:

$$B = (B_V + B_R)/2, \quad (4a)$$

$$G = (G_V + G_R)/2. \quad (4b)$$

Модуль Юнга E в свою очередь можно рассчитать из соотношения:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}. \quad (5)$$

Полученные с использованием формул (2)–(5) зависимости модуля всестороннего сжатия B , модуля сдвига G и модуля Юнга E от давления для α - и ω -Zr изобра-

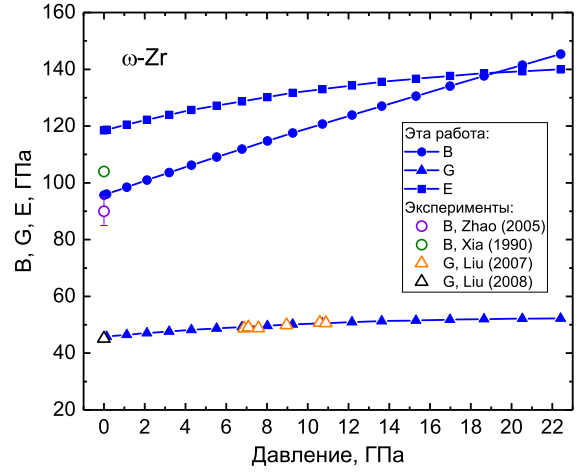


Рисунок 7. Зависимость модулей всестороннего сжатия B , сдвига G и Юнга E от давления для ω -Zr. Синие значки — результаты первопринципных расчетов; экспериментальные данные: фиолетовые значки — [1], зеленые — [8], оранжевые — [21], черные — [23].

жены на рисунках 6 и 7. Рассчитанное значение модуля $B_0 = 94$ ГПа в окрестности нулевого давления для α -Zr хорошо согласуется с экспериментальными оценками изотермического модуля объемного сжатия 94.8 [23], 94.84 [28], 94 ГПа [1]. В свою очередь, полученная величина модуля сдвига $G_0 = 35.3$ ГПа для α -фазы также отлично описывает экспериментальные данные 36.3 [23] и 36.13 ГПа [28]. Для ω -фазы Zr имеются данные измерения модуля сдвига G при давлениях от 7 до 11 ГПа [21], которые отлично согласуются с нашей расчетной кривой (смотри рисунок 7). Экспериментальные оценки изотермического модуля всестороннего сжатия ω -Zr при нормальных условиях сильно разнятся, но, в целом, согласуются с нашим расчетом в пределах погрешности измерений.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первопринципный метод функционала плотности был использован для восстановления изотермы холодного сжатия циркония до 22 ГПа и получения зависимости отношения параметров гексагональной решетки c/a от давления для α - и ω -Zr. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными измерениями [1, 8, 10, 21, 22]. Упругие модули были рассчитаны методом деформации–напряжения, и было установлено, что межатомные связи между ближайшими соседями вдоль плоскостей $\{001\}$ сильнее, чем связи вдоль плоскостей $\{100\}$ во всем рассматриваемом диапазоне давлений. Представлено сравнение с экспериментальными данными при атмосферном давлении [24], а также проверено выполнение условий механической стабильности для обеих гексагональных фаз циркония. Используя полученные упругие модули, были рассчитаны зависимости объемного модуля сжатия, модуля сдвига и модуля Юнга от давления. Продемонстрировано отличное согласие с экспериментальными измерениями, в том числе для модуля сдвига ω -Zr при высоких давлениях из работы [21].

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты, представленные в данной работе, были получены с использованием оборудования ЦКП “Суперкомпьютерный Центр ОИВТ РАН”, ЦКП “Дальневосточный вычислительный ресурс” ИАПУ ДВО РАН и ЦКП МСЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao Y, Zhang J, Pantea C, Qian J, Daemen L L, Rigg P A, Hixson R S, Gray III G T, Yang Y, Wang L *et al* 2005 *Phys. Rev. B* **71** 184119
2. Paramonov M A, Minakov D V, Fokin V B, Knyazev D V, Демьянов G S and Levashov P R 2022 *J. Appl. Phys.* **132** 065102
3. Young D A 1991 *Phase Diagrams of the Elements* (University of California Press, Berkeley, CA)
4. Sikka S K, Vohra Y K and Chidambaram R 1982 *Prog. Mater. Sci.* **27** 245–310
5. Ravindran P, Fast L, Korzhavyi P A, Johansson B, Wills J and Eriksson O 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4891–4904
6. Bridgman P W 1952 *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **81** 165–251
7. Jamieson J C 1963 *Science* **140** 72–73
8. Xia H, Duclos S J, Ruoff A L and Vohra Y K 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 204–207
9. Greeff C W 2005 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **13** 1015
10. Olinger B and Jamieson J C 1973 *High Temp. – High Pressures* **5** 123–131
11. Kresse G and Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15–50
12. Hafner J 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 2044–2078
13. Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
14. Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396
15. Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953–17979
16. Kresse G and Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
17. Lide D R (ed) 2005 *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005* (CRC Press, Boca Raton, FL)
18. Armiento R and Mattsson A E 2005 *Phys. Rev. B* **72** 085108
19. Ceperley D M and Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566–569
20. Le Page Y and Saxe P 2002 *Phys. Rev. B* **65** 104104
21. Liu W, Li B, Wang L, Zhang J and Zhao Y 2007 *Phys. Rev. B* **76** 144107
22. Ming L, Manghnani M H and Katahara K W 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 1332–1335
23. Liu W, Li B, Wang L, Zhang J and Zhao Y 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 076102
24. Brandes E A and Brook G 1992 *Smithells Metals Reference Book* 7th ed (Butterworth-Heinemann Linacre House, Jordan Hill, Oxford)
25. Hao Y J, Zhang L, Chen X R, Li Y H and He H L 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 235230
26. Mouhat F and Coudert F m c X 2014 *Phys. Rev. B* **90** 224104
27. Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc., London, Sect. A* **65** 349
28. Fisher E S, Manghnani M H and Sokolowski T J 1970 *J. Appl. Phys.* **41** 2991–2998