

Первопринципное исследование термодинамических свойств и упругих модулей кристаллического гафния

М. А. Парамонов¹, Д. В. Минаков^{1,2} и П. Р. Левашов^{1,2}

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 12 ноября 2024 г.

Аннотация. В настоящей работе изучались свойства кристаллического гафния в широком диапазоне давлений и температур с использованием различных подходов, основанных на методе функционала электронной плотности. Рассчитаны кривая холодного сжатия, кривая теплового расширения, фононный спектр и температурная зависимость теплоемкости, а также оценена температура Дебая. Восстановлено поведение свободной энергии Гиббса, что позволило определить вид фазовой диаграммы. Методом деформации–напряжения рассчитаны упругие модули α -, β - и ω -гафния. <https://doi.org/10.33849/2024402>

1. ВВЕДЕНИЕ

Гафний — переходный металл 4 группы (IVb) периодической таблицы Д.И. Менделеева. Этот металл имеет большое сечение поглощения нейтронов и высокую коррозионную стойкость [1], поэтому неудивительно, что Hf и его сплавы широко используются в атомной энергетике [2]. Топливные стержни с гафниевой оболочкой планируются к применению во многих перспективных разработках ядерных реакторов, например, для атомных подводных лодок. Гафний используется в качестве легирующего элемента в высокотемпературных сплавах на основе никеля, ниобия и тантала, а также в медицинских имплантатах и устройствах, благодаря его биосовместимости и коррозионной стойкости. Кроме того, гафний является активным поглотителем кислорода и азота даже при давлениях 10^{-5} – 10^{-6} мм рт. ст., что используется при исследовании тепловых свойств материалов.

Кристаллический гафний имеет довольно сложную фазовую диаграмму и претерпевает ряд структурных переходов при изменении давления и температуры. При нормальных условиях гафний имеет гексагональную плотно-упакованную (ГПУ) структуру; это состояние также называют α -фазой, которая характерна для переходных металлов 4 группы (Ti, Zr). Экспериментально подтверждено, что при атмосферном давлении в гафнии при температурах выше 2030 K [3] происходит структурный переход из ГПУ в объемно-центрированную кубическую (ОЦК) структуру. Эта фаза кристаллического Hf обычно обозначается как β -фаза. Отметим, что в Ti и Zr аналогичный переход происходит при значительно более низких температурах, 1155 и 1135 K, соответственно. С другой стороны, при повышении давления при комнатной температуре гафний претерпевает ряд полиморфных превращений: сначала из α -фазы в ω -фазу, которая также является гексагональной, но с тремя атомами в элементарной ячейке, а затем в β -фазу, которая характерна и для других металлов 4 группы [4, 5]. Следует отметить, что Ti и Zr следуют той же схеме структурных превращений, однако фактические давления перехода в Hf значительно выше, чем в его химических гомологах.

Хотя фазовые превращения и механические свойства Hf при умеренных температурах активно изучались в экспериментах [3–13] и расчетах [5, 14–23], при высоких давлениях и температурах доступно лишь небольшое количество экспериментов, данные которых являются отрывочными и зачастую противоречивыми. Например, первые эксперименты с высоким давлением для Hf были проведены Ming *et al.* [24], и в них не был обнаружен структурный фазовый переход до давлений 39.5 ГПа. Вскоре после этого переход из α - в ω -фазу был зарегистрирован в некоторых экспериментах при 38 ГПа [4], в то время как у других авторов он не наблюдался вплоть до 51 ГПа [25]. Современные работы показывают, что давления α - ω (ω - β) перехода находятся в диапазоне от 10.6 до 50 (30.7–78) ГПа и разнятся в зависимости от методов и теоретических приближений [5, 9, 20–23]. Поведение упругих свойств и оптической фононной моды α -Hf под давлением также недавно было изучено с помощью теоретических и экспериментальных подходов [15, 16]. Следует также отметить, что гафний является тугоплавким металлом ($T_m = 2506$ K), что затрудняет экспериментальное изучение свойств β -Hf вблизи плавления и, особенно, свойств жидкого металла. Это, в частности, объясняет тот факт, что первая кривая плавления гафния была рассчитана нами до давлений 225 ГПа и опубликована лишь в 2022 году [26], а экспериментальные данные по кривой плавления гафния отсутствуют до настоящего времени.

Упругие свойства твердых тел определяют важные характеристики вещества, такие как фононный спектр, межатомный потенциал и уравнение состояния. Существует также связь упругих свойств с тепловым расширением, температурой плавления, температурой Дебая и параметром Грюнайзена. Упругие модули дают ценную информацию о характеристике связи между соседними атомными плоскостями, анизотропии кристалла и его устойчивости [27].

Теоретическое изучение гафния наталкивается на существенные трудности. В первую очередь это связано со сложной электронной структурой этого d-элемента [23], а также сильной температурной зависимостью его свойств [28]. Другой особенностью гафния

является динамическая неустойчивость ОЦК-фазы при атмосферном давлении [29], что не позволяет описать эту кристаллическую структуру в рамках квазигармонического приближения без учета эффектов ангармонизма [30].

Детальное понимание свойств гафния имеет решающее значение для его эффективного применения в существующих и перспективных прикладных областях.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

В данной работе свойства кристаллического гафния изучались в широком диапазоне давлений и температур с использованием различных подходов, основанных на методе функционала электронной плотности (МФП). Для расчетов МФП использовался программный пакет VASP [31], реализующий МФП в псевдопотенциальном приближении. Для учета обменно-корреляционной (XC) энергии было выбрано обобщенно-градиентное приближение (GGA) в параметризации PBE [32], так как оно обеспечивает наилучшее описание плотности гафния при нормальных условиях. В расчете электронной структуры участвуют только 12 внешних (валентных) электронов для Hf, остальные электроны включаются в неизменный (“замороженный”) кор, что значительно сокращает время расчета. Осцилляции волновых функций валентных электронов внутри кора сглаживаются с помощью псевдопотенциала PAW [33], что существенно уменьшает количество базисных плоских волн, необходимых для представления волновых функций. Радиус кора в используемом псевдопотенциале составляет $R_{core} = 1.27 \text{ \AA}$.

Термодинамические свойства вещества полностью определяются зависимостью свободной энергии от объема и температуры $F(V, T)$ [34]. В адиабатическом приближении свободная энергия вещества может быть представлена в виде:

$$F(V, T) = F_c(V) + F_a(V, T) + F_e(V, T), \quad (1)$$

где $F_c(V)$ — холодная кривая (нулевая изотерма), $F_a(V, T)$ — тепловой вклад атомов и ионов, $F_e(V, T)$ — тепловой вклад электронов. Все три составляющих свободной энергии в формуле (1) можно вычислить с помощью метода функционала плотности [35], который играет фундаментальную роль в теоретическом исследовании свойств веществ и материалов.

Для учета теплового движения ионов кристалла широко используется так называемое квазигармоническое приближение (КГП). Считается, что ионы совершают малые гармонические колебания около положений равновесия, что позволяет упростить задачу и рассчитать дисперсионные кривые. Равновесные кристаллические структуры могут быть получены путем минимизации остаточных сил и оптимизации тензоров напряжений. Когда атом в кристалле смещается из положения равновесия, силы, действующие на атомы в кристалле, возрастают. Анализ сил, связанных с систематическим набором смещений, дает набор фононных частот. Данный подход называется методом конечных смещений.

В расчетах МФП+КГП в данной работе на первом этапе выполняется релаксация элементарной ячейки заданного объема. Затем для суперъячейки со смещенным

атомом выполняется расчет сил, действующих на атомы. Полученные результаты затем используются для вычисления силовых констант и на их основе фононных частот с помощью кода Phonopy [36]. Используемый в Phonopy метод является модификацией подхода Парлински–Ли–Кавазу [37].

Свободная энергия в рамках КГП задается следующим выражением:

$$F_{ph}(V, T) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{q}\lambda}(V) + k_B T \sum_{\mathbf{q}\lambda} \ln[1 - \exp(-\hbar \omega_{\mathbf{q}\lambda}(V)/k_B T)], \quad (2)$$

которое может быть использовано для описания теплового движения атомов в кристалле вдали от плавления.

Представленный метод позволяет с высокой точностью определять термодинамические, структурные и упругие свойства вещества в хорошем согласии с экспериментальными данными. Надежность метода проверена многочисленными расчетами, в том числе и авторами работ [38–43].

Для расчета фононных частот α -фазы Hf использовались суперъячейки ГПУ размером $3 \times 3 \times 3$, содержащие 54 атома, для ω -Hf — суперъячейки ГПУ размером $3 \times 3 \times 3$, содержащие 81 атом, для β -Hf — суперъячейки ОЦК размером $4 \times 4 \times 4$, содержащие 64 атома. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась сетка $\mathbf{k}$ -точек $7 \times 7 \times 7$ для всех рассматриваемых решеток. Для расчета фононных свойств использовалась сетка $\mathbf{q}$ -точек размером $40 \times 40 \times 40$. Сходимость результатов расчета по числу $\mathbf{k}$ - и $\mathbf{q}$ -точек аккуратно проверялась. При разложении волновых функций электронов по базису плоских волн в обратном пространстве было выбрано ограничение для предельной энергии $E_{cut} = 500 \text{ эВ}$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Термодинамические свойства гафния в твердой фазе

Непосредственно до расчетов МФП+КГП выполнялась релаксация исследуемой элементарной ячейки заданного объема. В ходе этих расчетов были получены зависимости отношения параметров решетки c/a для гексагональных решеток α - и ω -фаз гафния от давления. На рисунках 1 и 2 приведены соответствующие зависимости. Наблюдается отличное согласие между полученными значениями для α -фазы и экспериментальными измерениями из [5] — это одно из недавних исследований по рентгеноструктурному анализу гафния под давлением, в котором дифракционные измерения на образце α -Hf были выполнены на установке Advanced Photon Source (APS), США, с использованием длины волны $\lambda = 0.4066 \text{ \AA}$ и давлений до 90.7 ГПа. Наши расчеты также хорошо согласуются с результатами более ранних измерений [9], проведенных с использованием методов статического сжатия ($c/a = 1.585$ при нормальных условиях). Измерения проводились с использованием резистивного нагрева образца в алмазной наковальне методом синхротронной рентгеновской дифракции также на установке APS. Расчеты для ω -фазы находятся в хорошем согласии с результатами измерений [5].

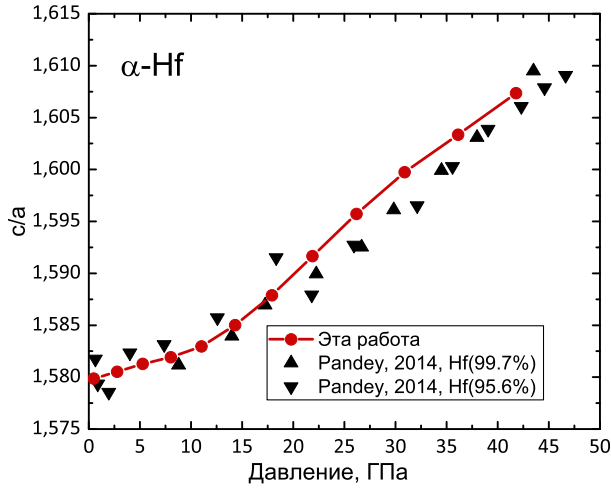


Рисунок 1. Зависимость от давления параметра c/a для ГПУ-решетки α -Hf на кривой холодного сжатия из первопринципных расчетов. Черные символы — экспериментальные измерения Pandey *et al.* [5].

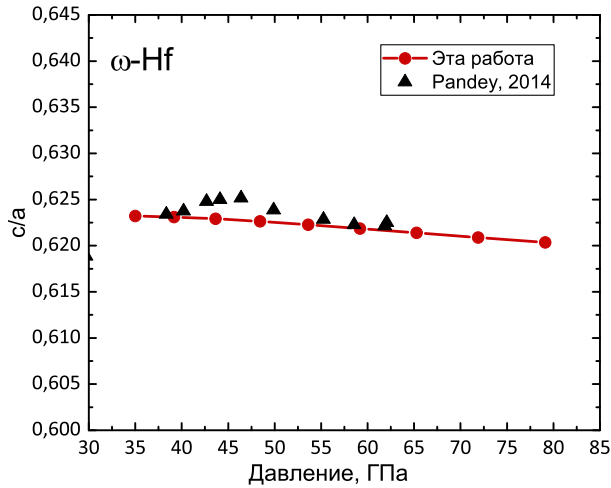


Рисунок 2. Зависимость от давления параметра c/a для гексагональной решетки ω -Hf на кривой холодного сжатия из первопринципных расчетов. Черные треугольники — экспериментальные измерения Pandey *et al.* [5].

Расчеты МФП+КГП были проведены для 18 изохор α -Hf, 13 изохор ω -Hf и 12 изохор β -Hf. На основе полученных данных была выполнена реконструкция поверхности свободной энергии для трех исследуемых фаз в широком диапазоне плотностей и температур.

Надежность полученных данных подтверждается путем сравнения с экспериментальными данными. На рисунке 3 показана холодная кривая для α -Hf из расчета МФП, представлено сравнение с экспериментальными данными [5, 11, 25]. Наблюдается небольшое расхождение между нашими расчетами и экспериментом для давлений свыше 20 ГПа.

На основе расчетов свободной энергии была восстановлена кривая теплового расширения α -Hf. Полученная зависимость для относительного теплового удлинения показана на рисунке 4. Наш расчет согласуется с экспериментальными данными для поликристаллического Hf, полученными Голутвиным методом дила-

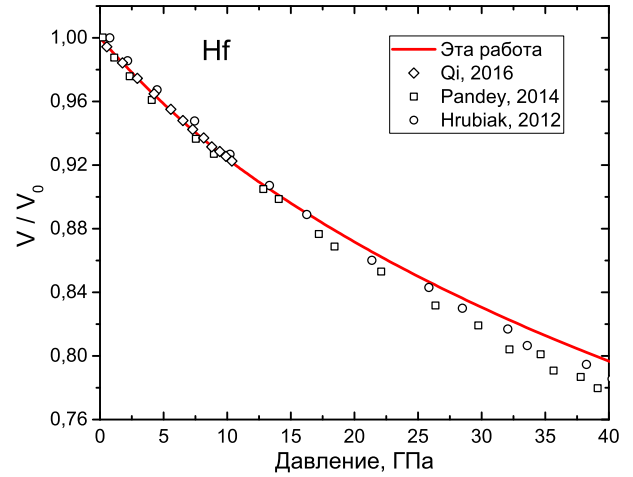


Рисунок 3. Кривая холодного сжатия Hf. Экспериментальные данные: пустые ромбы — Qi *et al.* [11], пустые квадраты — Pandey *et al.* [5], пустые круги — Hrubciak *et al.* [25].

тометрии [44], а также измерениями Krug *et al.* [45] и Romans *et al.* [46] с использованием рентгеновского излучения. При этом дилатометрические измерения Adenstedt [47] демонстрируют меньшее расширение, а высокотемпературные данные Ross *et al.* [48] — наоборот, более значительное удлинение.

Так как высокотемпературные экспериментальные данные разных авторов отличаются более чем на 35%, аппроксимация кривой относительного теплового удлинения для температур выше 600 К обозначена в справочнике Touloukian [49] как предварительная. Эта кривая лежит ниже нашей расчетной кривой. Температурная зависимость относительного удлинения, предложенная Онуфриевым *и др.* [50] и рекомендованная Международным агентством по атомной энергии (МАГАТЭ) [51], также согласуется с аппроксимацией Touloukian и лежит ниже нашей расчетной зависимости. Отметим, что при высокой температуре отсутствие учета ангармонизма в расчетах МФП+КГП может влиять на точность описания эксперимента. Однако значительный разброс имеющихся экспериментальных данных для гафния затрудняет анализ влияния этого эффекта.

Рассчитанный фононный спектр для α -Hf при $T = 295$ К приведен на рисунке 5. В целом можно констатировать хорошее согласие с экспериментальными данными [8], однако расчет предсказывает меньшие частоты оптических мод колебаний в окрестности Г-точки.

Мы рассчитали зависимость теплоемкости при постоянном объеме от температуры для равновесного объема и подобрали температуру Дебая, которая наилучшим образом описывает теплоемкость в рамках модели Дебая. Наша оценка для температуры Дебая составила 195 К. Данная оценка ниже имеющихся в литературе, но все равно находится в неплохом согласии с другими теоретическими и экспериментальными оценками (213 К [52], 215 К [14, 17], 240 К [14]).

На основе полученных из МФП+КГП расчетов зависимостей для свободной энергии Гельмгольца было восстановлено поведение свободной энергии Гиббса на изотермах в окрестности предполагаемых фазовых переходов (рисунок 6). Сравнение энергий Гиббса разных фаз позволило определить границы полиморфных

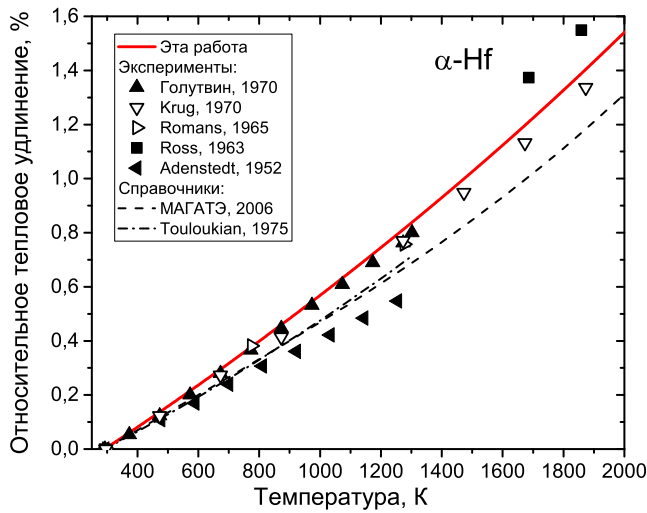


Рисунок 4. Относительное тепловое удлинение α -Hf. Экспериментальные данные: черные треугольники — Голутвин [44], белые перевернутые треугольники — Krug *et al.* [45], белые правые треугольники — Romans *et al.* [46], черные квадраты — Ross *et al.* [48], черные левые треугольники — Adenstedt [47]. Справочные данные: черная пунктирная линия — аппроксимация МАГАТЭ [51], черная штрихпунктирная линия — аппроксимация Touloukian *et al.* [49].

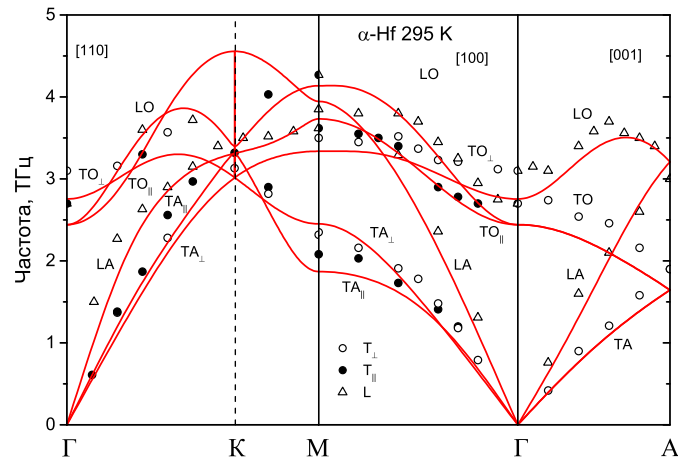


Рисунок 5. Фононный спектр α -Hf. Красные кривые — данная работа. Значки — экспериментальные данные из работы Stassis *et al.* [8].

фазовых переходов в Hf и восстановить вид фазовой диаграммы в области высокого давления. Результаты наших расчетов представлены на рисунке 7 и находятся в хорошем согласии с экспериментами [4], [5] и [25].

В первом эксперименте Xia *et al.* [4] на станции B1 Корнельского источника синхротронного излучения высокой энергии (CHESS) по данным энергодисперсионной рентгеновской дифракции (EDXD) были обнаружены два структурных фазовых перехода в Hf при высоких давлениях до 252 ГПа. Было установлено, что равновесное давление фазового превращения составляет 38 ± 8 ГПа для перехода от α -фазы к ω -фазе и 71 ± 1 ГПа для перехода от ω к β -фазе (структура переходного металла V группы). Hf стабилен в β -фазе в широком диапазоне давлений 71–252 ГПа (до степени сжатия 0.48) — самого высокого давления, достигнуто-

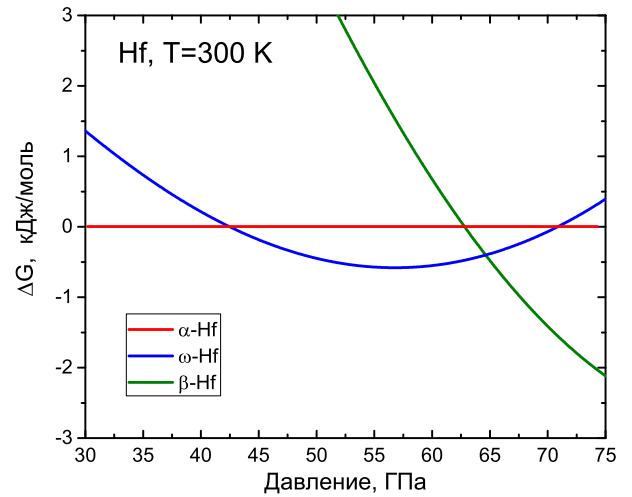


Рисунок 6. Энергии Гиббса разных кристаллических решеток Hf на изотерме 300 К при высоких давлениях в окрестности фазовых переходов. Энергии даны относительно α -фазы Hf.

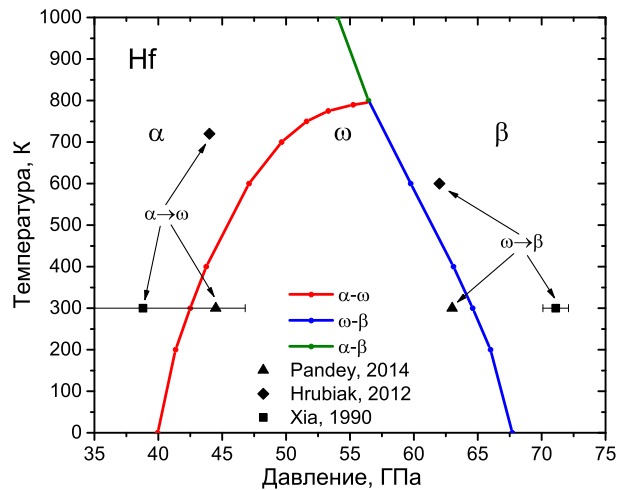


Рисунок 7. Фазовая диаграмма Hf при высоких давлениях в окрестности фазовых переходов. Экспериментальные данные по структурным фазовым переходам: черные треугольники — Pandey *et al.* [5], черные ромбы — Hrubciak *et al.* [25], черные квадраты — Xia *et al.* [4].

го в этом эксперименте. Обратные превращения образца Hf из β - в ω -фазу и из ω - в α -фазу также наблюдались во время декомпрессии. Таким образом в работе сделан вывод, что ω -фаза металла Hf не является метастабильной, что отличается от того, что наблюдалось для Zr.

Во втором экспериментально-расчетном исследовании при высоких давлениях, проведенном Pandey *et al.* [5], подтверждается существование α - ω - β превращений в гафнии при комнатной температуре. Переход α - ω продемонстрировал большой гистерезис, охватывающий диапазон по давлению более 30 ГПа, подобно тому, что наблюдалось в работе Xia *et al.* [4]. Также было показано, что включение спин-орбитального (СО) взаимодействия в расчетах подавляет α - ω переход. Предложено объяснение с точки зрения различий в плотности s-электронов в промежуточных зонах, которые благоприятствуют более плотно упакованной структуре.

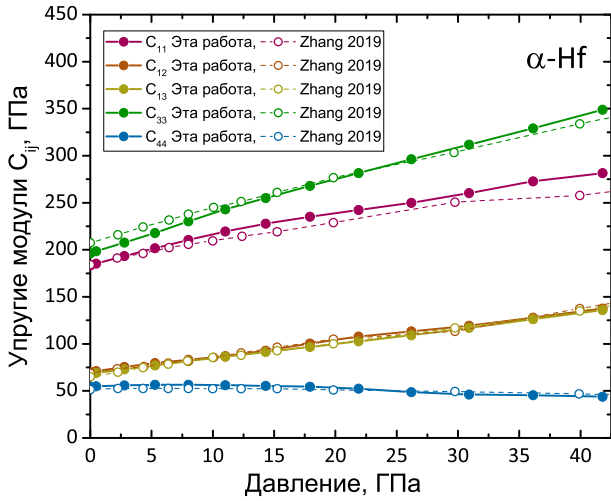


Рисунок 8. Зависимость упругих модулей от давления для ГПУ-решетки α -Hf вдоль кривой холодного сжатия из первопринципных расчетов. Пустые круги с пунктирной линией — расчет Zhang *et al.* [53].

В третьей экспериментальной работе с использованием методов статического сжатия Hrubciak *et al.* [25] исследовал поведение гафния при высоком давлении и температуре с помощью рентгеновской дифракции при давлении до 61 ГПа и температуре до 780 К. Он наблюдал фазовый переход α - ω при высокой температуре 720 К и давлении 44 ГПа и фазовый переход ω - β при температуре 600 К и еще более высоком давлении 62 ГПа, чем было описано ранее Xia *et al.* [4]. Эти давления перехода были оценены из рисунка 1 в работе [9] при указанных температурах.

Теоретически α - ω и ω - β переходы были предсказаны Ahuja *et al.* в 1993 году [20] при 13.9 и 30.7 ГПа с использованием параметризации Хедина-Лундквиста для обменно-корреляционного потенциала в приближении локальной плотности (LDA) без какой-либо оптимизации геометрии. В другой теоретической работе стабильность α -, β - и ω -Hf была исследована Jomard *et al.* в 1998 году [21] с использованием полно-потенциального метода (FP-LMTO) и XC-функционалов PBE и LDA. Были обнаружены фазовые переходы α - ω и ω - β для XC-функционала PBE при 43.5 и 62.6 ГПа, соответственно, а для XC-функционала LDA — при 12.7 и 47.6 ГПа. В более поздней работе Нео *et al.* 2011 года [22] метод, основанный на теории функционала плотности, был применен для исследования фазовых переходов и упругих свойств Hf при высоких давлениях и было установлено, что давления переходов α - ω и ω - β составляют 44.5 и 66.2 ГПа. Также стоит отметить первопринципные LMTO (GGA) исследования Останина *и др.* [17] с α - ω переходом при 32 ГПа и ω - β при 140 ГПа, и первопринципные исследования Fang *et al.* [23], которые показали α - ω переход при 10.6 ГПа и ω - β при 60.6 ГПа для LDA, 12.2 ГПа и 56.5 ГПа для LDA с учетом СО-взаимодействия, 24.5 ГПа и 78 ГПа для GGA, 32.5 ГПа и 77.5 ГПа для GGA с учетом СО-взаимодействия.

Следует отметить, что точные границы кристаллических фаз гафния до сих пор являются предметом споров. Дело в том, что разница в энергии между ГПУ- и ω -структурами чрезвычайно мала, и поэтому даже

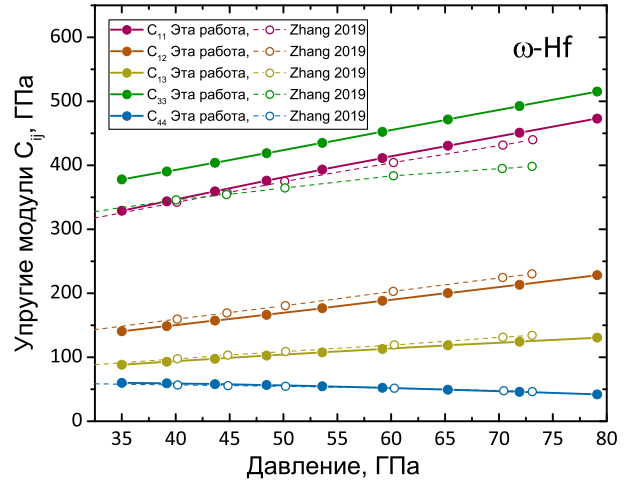


Рисунок 9. Зависимость упругих модулей от давления для гексагональной решетки ω -Hf вдоль кривой холодного сжатия из первопринципных расчетов. Пустые круги с пунктирной линией — расчет Zhang *et al.* [53].

небольшая ошибка в расчете энергии оказывает большое влияние на фазовую диаграмму.

3.2. Определение зависимости упругих модулей гафния от температуры и давления

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 [14]. Тензор упругих постоянных определяется путем выполнения шести конечных деформаций отрезка кристаллической решетки и получения упругих постоянных из соотношения $\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \epsilon_j$. Амплитуда деформаций задается в расчете, а полученные результаты требуют проверки на сходимость относительно величины смещения. По результатам тестовых расчетов величина смещения была выбрана равной 0.015 Å. Сходимость результатов по другим параметрам расчета также тщательно проверялась. В связи с этим следует отметить, что расчет упругих модулей требует высокой точности расчетов и, например, очень чувствителен к параметрам интегрирования по зоне Бриллюэна. Для проведения этих расчетов потребовалось использовать сетку $\mathbf{k}$ -точек не менее $25 \times 25 \times 25$, энергия обрезания плоских волн была увеличена до 600 эВ.

Для сравнения приведены результаты расчетной работы Zhang *et al.* [53], выполненной с использованием МФП и псевдопотенциала PAW. Для описания XC-энергии также была выбрана параметризация PBE, а энергия обрезания плоских волн была задана равной 500 эВ. Использовались Г-центрированные сетки $\mathbf{k}$ -точек для аппроксимации зоны Бриллюэна: $18 \times 18 \times 16$, $16 \times 16 \times 18$ и $18 \times 18 \times 18$ сетки для α -, ω - и β -Hf соответственно. Упругие постоянные рассчитывались путем создания малых деформаций в оптимизированных структурах для кубической (C_{11} , C_{12} и C_{44}) и гексагональной симметрии (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} и C_{44}).

Для гексагональной системы в силу симметрии кристалла пять упругих постоянных являются независимыми: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} и C_{44} . На рисунке 8

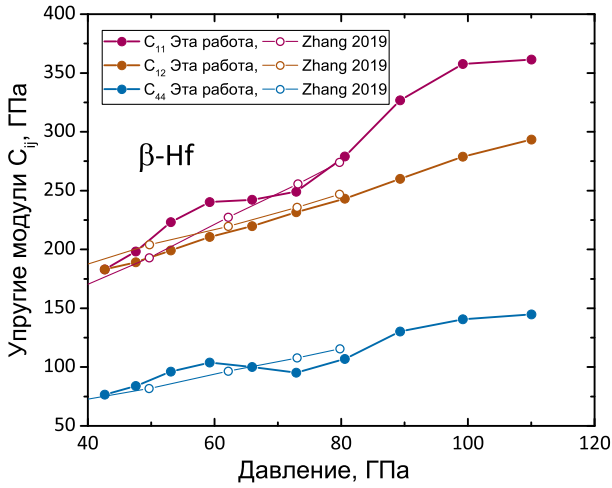


Рисунок 10. Зависимость упругих модулей от давления для ОЦК-решетки β -Hf вдоль кривой холодного сжатия из первопринципных расчетов. Пустые круги с пунктирной линией — расчет Zhang *et al.* [53].

представлены зависимости соответствующих упругих модулей от давления для α -Hf, а на рисунке 9 — для ω -Hf. Можно заметить, что величины всех упругих модулей, за исключением сдвигового модуля C_{44} , растут с увеличением давления для обеих гексагональных структур, что согласуется с результатами Zhang *et al.* [53], хотя для модуля C_{11} в α -фазе и для модулей C_{11} и C_{33} в ω -фазе результаты данной работы показывают более высокие значения при увеличении давления. Отметим, что в работе [53] не приводятся зависимости параметра c/a от давления, полученные после релаксации гексагональных структур, что затрудняет анализ причин расхождения результатов расчета упругих модулей для α - и ω -Hf. Также в упомянутой работе были выбраны более грубые сетки $\mathbf{k}$ -точек для аппроксимации зоны Бриллюэна, чем в нашем исследовании.

Следует отметить, что $C_{33} > C_{11}$ как для α -Hf, так и для ω -Hf, что свидетельствует о том, что межатомные связи между ближайшими соседями вдоль плоскостей 001 сильнее, чем связи вдоль плоскостей 100 во всем рассматриваемом диапазоне давлений. Также на основе критерия Борна механической стабильности для ГПУ-решетки можно сделать вывод, что α -Hf механически стабилен во всем диапазоне давлений, продемонстрированном на рисунке 9.

Величины упругих модулей для α - и ω -Hf приведены в таблицах 1 и 2. Полученные в результате значения упругих констант при нулевом давлении для α -Hf $C_{11} = 183.44$, $C_{12} = 70.24$, $C_{13} = 68.1$, $C_{33} = 196.15$, $C_{44} = 54.58$ ГПа находятся в хорошем согласии с расчетными данными: $C_{11} = 183.9$, $C_{12} = 69.5$, $C_{13} = 66.5$, $C_{33} = 207.1$, $C_{44} = 52.0$ ГПа [53] и экспериментальными данными: $C_{11} = 181.1$, $C_{12} = 69.7$, $C_{13} = 67.8$, $C_{33} = 196.9$, $C_{44} = 55.7$ ГПа [13].

В эксперименте Fisher и Renken 1964 года [13] упругие модули Hf были измерены в диапазоне температур от 4 К до 300 К методом интерференции ультразвуковых волн. Результаты показывают, что анизотропия в температурной зависимости модулей сдвига для α -Hf тесно связана с фазовым превращением ГПУ–ОЦК. Расчеты

Таблица 1. Упругие модули (в ГПа) в зависимости от давления для ГПУ-решетки α -Hf вдоль кривой холодного сжатия из первопринципных расчетов.

P , ГПа	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
0.00	183.44	70.24	68.10	196.15	54.58
0.48	185.23	71.02	69.03	198.43	54.83
2.78	193.27	75.49	72.84	207.69	55.93
5.28	201.64	79.57	77.08	217.95	56.56
8.01	210.47	83.02	81.59	230.32	56.61
11.01	219.38	86.91	86.40	243.03	56.11
14.31	227.65	92.78	91.34	254.97	55.40
17.92	235.20	100.46	96.65	267.82	54.51
21.88	242.31	107.76	102.62	281.60	52.28
26.20	249.96	113.24	109.09	296.33	48.58
30.90	260.33	119.24	117.05	311.85	46.21
36.12	272.74	127.94	126.19	329.17	45.53
41.80	281.53	137.63	135.84	348.90	43.74

Таблица 2. Упругие модули (в ГПа) в зависимости от давления для гексагональной решетки ω -Hf вдоль кривой холодного сжатия из первопринципных расчетов.

P , ГПа	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
35.00	329.02	140.62	88.39	378.08	60.00
39.17	343.68	148.65	92.96	390.48	59.25
43.64	359.33	157.17	97.73	403.96	58.13
48.43	376.05	166.45	102.65	418.87	56.65
53.59	393.43	176.82	107.74	435.12	54.77
59.18	411.45	188.24	112.85	452.39	52.36
65.27	430.69	200.17	118.53	471.81	49.31
71.90	450.96	213.35	124.35	492.79	45.83
79.10	473.10	228.46	130.58	515.39	42.07

удельной теплоемкости решетки показывают, что эта связь обусловлена высокотемпературной ангармоничностью тепловых колебаний.

Для кубической решетки только три упругих модуля C_{11} , C_{12} и C_{44} являются независимыми. Зависимость указанных модулей от давления для β -Hf приведена на рисунке 10.

Расчет зависимости упругих модулей от температуры был выполнен с использованием квазистатического приближения. Процедура расчета в рамках данного подхода состоит из трех этапов. На первом шаге восстанавливается зависимость упругих модулей от объема при нулевой температуре. На втором шаге рассчитывается зависимость равновесного объема от температуры при заданном давлении с использованием квазигармонического приближения. Зависимость упругих констант от объема затем аппроксимируется на конечные температуры. В рамках данного приближения предполагается, что температурные зависимости компонент тензора упругих констант вызваны исключительно тепловым расширением кристалла. Однако в ряде работ было показано, что это приближение хорошо описывает экспериментальные зависимости [54]. Результаты расчетов зависимости упругих модулей α -фазы Hf от температуры представлены на рисунке 11. Следует отметить весьма слабое падение упругих модулей с температурой. Сравнение экспериментально измеренной зависимости

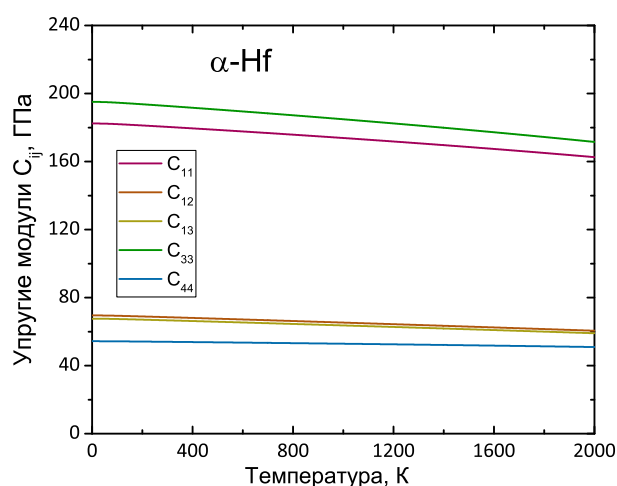


Рисунок 11. Зависимость упругих модулей от температуры для ГПУ-решетки α -Hf из первопринципных расчетов.

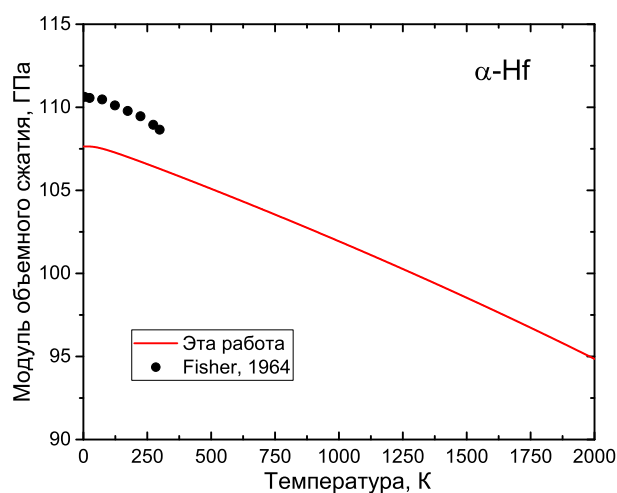


Рисунок 12. Зависимость модуля объемного сжатия от температуры для ГПУ-решетки α -Hf из первопринципных расчетов. Черные круги — экспериментальные данные Fisher и Renken [13].

от температуры модуля объемного сжатия [13] и рассчитанной в данной работе показано на рисунке 12.

4. ВЫВОДЫ

С помощью метода функционала плотности и квазигармонического приближения были рассчитаны термодинамические и упругие свойства гафния до давления 110 ГПа и температуры 2000 К. Была получена зависимость отношения параметров решетки c/a для α - и ω -гафния от давления, обнаружено хорошее согласие с экспериментальными измерениями [5]. Надежность полученных результатов была также подтверждена сравнением кривой холодного сжатия для α -Hf с экспериментальными данными [5, 11, 25]. Реконструированная кривая относительного теплового удлинения α -Hf согласуется с экспериментальными данными [44–46]. Рассчитанный фононный спектр согласуется с результатами измерений [8], но предсказывает более низкие частоты оптических мод колебаний в окрестности Г-точки. Фазовая диаграмма Hf в области высокого дав-

ления, полученная из расчетов МФП, также согласуется с экспериментами [4] и [5]. Модули упругости были рассчитаны методом деформации–напряжения, было установлено, что α -Hf механически стабилен в рассчитанном диапазоне давлений. Было выполнено сравнение с результатами вычислений Zhang *et al.* [53] и показано, что расчеты данной работы дают более высокие значения упругих модулей C_{11} в α -фазе и C_{11} , C_{33} в ω -фазе при высоких давлениях. Также выявлено незначительное уменьшение величин упругих модулей и модуля объемного сжатия с ростом температуры до 2000 К для α -Hf.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность суперкомпьютерному центру ОИВТ РАН, Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН и Центру коллективного пользования “Дальневосточный вычислительный ресурс” ИАПУ ДВО РАН за предоставленное вычислительное время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Levy O, Hart G L and Curtarolo S 2010 *Acta Mater.* **58** 2887–2897
2. Cramer S D *et al* 2003 *ASM handbook* vol 13 (Ohio: ASM international Materials Park)
3. Trampenau J, Heimig A, Petry W, Alba M, Herzig C, Mieleke W and Schober H 1991 *Phys. Rev. B* **43** 10963
4. Xia H, Parthasarathy G, Luo H, Vohra Y K and Ruoff A L 1990 *Phys. Rev. B* **42** 6736
5. Pandey K K, Gyanchandani J, Somayazulu M, Dey G K, Sharma S M and Sikka S K 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 233513
6. Kutsar A 1975 *Fiz. Met. Metalloved.* **40** 787–793
7. Duvall G and Graham R 1977 *Rev. Mod. Phys.* **49** 523
8. Stassis C, Arch D, McMasters O and Harmon B 1981 *Phys. Rev. B* **24** 730
9. Hrubciak R 2012 *Exploring thermal and mechanical properties of selected transition elements under extreme conditions: experiments at high pressures and high temperatures* Phd thesis Florida International University Miami, Florida available at <https://digitalcommons.fiu.edu/etd/696/>
10. Donohue J 1974 *Structures of the Elements* (New York: John Wiley and Sons, Inc.)
11. Qi X, Wang X, Chen T and Li B 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 125109
12. Tonkov E Y and Ponyatovsky E 2018 *Phase transformations of elements under high pressure* (CRC press)
13. Fisher E S and Renken C J 1964 *Phys. Rev.* **135** A482
14. Chen Q and Sundman B 2001 *Acta Mater.* **49** 947–961
15. Sun W, Luo W, Feng Q and Ahuja R 2017 *Phys. Rev. B* **95** 115130
16. Novoselov D, Anisimov V and Ponomarev Y S 2018 *Phys. Rev. B* **97** 184108
17. Ostanin S and Trubitsin V Y 2000 *Comput. Mater. Sci.* **17** 174–177
18. Mukherjee D, Joshi K and Gupta S C 2011 *Trans. Indian Inst. Met.* **64** 245–249
19. Aguayo A, Murrieta G and De Coss R 2002 *Phys. Rev. B* **65** 092106
20. Ahuja R, Wills J M, Johansson B and Eriksson O 1993 *Phys. Rev. B* **48** 16269
21. Jomard G, Magaud L and Pasturel A 1998 *Philos. Mag. B* **77** 67–74
22. Hao Y, Zhu J, Zhang L, Ren H and Qu J 2011 *Philos. Mag. Lett.* **91** 61–69

23. Fang H, Gu M, Liu B, Liu X, Huang S, Ni C, Li Z and Wang R 2011 *Phys. B* **406** 1744–1748
24. Ming L, Manghnani M H and Katahara K W 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 1332–1335
25. Hrubiak R, Drozd V, Karbasi A and Saxena S K 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 112612
26. Minakov D V, Paramonov M A, Demyanov G S, Fokin V B and Levashov P R 2022 *Phys. Rev. B* **106** 214105
27. Ravindran P, Fast L, Korzhavyi P A, Johansson B, Wills J and Eriksson O 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4891–4904
28. Souvatzis P, Eriksson O, Katsnelson M and Rudin S 2009 *Comput. Mater. Sci.* **44** 888–894
29. Persson K, Ekman M and Ozoliņš V 2000 *Phys. Rev. B* **61** 11221–11224
30. Hellman O, Abrikosov I A and Simak S I 2011 *Phys. Rev. B* **84** 180301
31. Hafner J 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 2044–2078
32. Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
33. Kresse G and Joubert D 1999 *Physical review b* **59** 1758
34. Ландау Л и Лифшиц Е 1976 *Статистическая физика* (Москва: Наука)
35. Martin R M 2020 *Electronic structure: basic theory and practical methods* (Cambridge university press)
36. Togo A 2023 *Journal of the Physical Society of Japan* **92** 012001
37. Parlinski K, Li Z and Kawazoe Y 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4063
38. Minakov D V and Levashov P R 2015 *Phys. Rev. B* **92** 224102
39. Minakov D V, Paramonov M A and Levashov P R 2018 *AIP Adv.* **8** 125012
40. Burov A S, Minakov D V and Levashov P R 2021 *J. Phys.: Conf. Ser.* **1787** 012004
41. Paramonov M A, Minakov D V, Fokin V B, Knyazev D V, Demyanov G S and Levashov P R 2022 *J. Appl. Phys.* **132** 065102
42. Парамонов М А и Минаков Д В 2022 *Вестник ОИВТ РАН* **7** 25–29
43. Поварницын М Е и Минаков Д В 2022 *Вестник ОИВТ РАН* **7** 48–51
44. Голутвин Ю М и Масленникова Э Г 1970 *Изв. АН СССР. Металлы.* 174–183
45. Krug M P and Davis B 1970 Anisotropic thermal expansion of the crystal lattice of *alpha* hafnium. *Preprint* (Bureau of Mines, Albany, Oreg.)
46. Romans P, Paasche O and Kato H 1965 *J. Less-Common Met.* **8** 213–215
47. Adenstedt H 1952 *Transactions of the American Society for Metals* **44** 949–973
48. Ross R and Hume-Rothery W 1963 *J. Less-Common Met.* **5** 258–270
49. Touloukian Y S, Kirby R, Taylor R and Desai P 1975 *Thermophysical Properties Of Matter — The TPRC Data Series. Volume 12. Thermal Expansion Metallic Elements And Alloys* (New York: IFI/Plenum)
50. Onufriev S V, Petukhov V A, Pesochin V R and Tarasov V D 2008 *High Temp.* **46** 203–211
51. Agency I A E 2006 *Thermophysical Properties Database of Materials for Light Water Reactors and Heavy Water Reactors. IAEA TECDOC Series No. 1496* (International Atomic Energy Agency)
52. Григорьев И С и Мейлихов Е З 1991 *Физические величины: Справочник.* (Москва: Энергоатомиздат)
53. Zhang C B, Li W D, Zhang P and Wang B T 2019 *Comput. Mater. Sci.* **157** 121–131
54. Wang Y, Wang J, Zhang H, Manga V, Shang S, Chen L and Liu Z 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 225404