

**Московский ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени
Государственный университет имени М.В.Ломоносова**

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Направление 511000 ГЕОЛОГИЯ

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

**Компьютерное моделирование полиморфных модификаций
 ZrO_2 и HfO_2**

КУРСОВАЯ РАБОТА

3-его курса

Студент Горяева Александра Михайловна

Заведующий кафедрой
Академик РАН, доктор хим. наук,
профессор Урусов В.С.

Руководитель
Академик РАН, доктор хим. наук,
профессор Урусов В.С.

доктор хим. наук, доцент Ерёмин Н.Н.

Рецензент
Член-корреспондент РАН, доктор хим.
наук, профессор Кусков О. Л.

**МОСКВА
2010 г.**

Содержание

Введение	3
1 Литературный обзор. Современные методы компьютерного моделирования минералов и их синтетических аналогов	4
1.1 Атомистическое компьютерное моделирование методом парных потенциалов	4
1.2 Энергия межатомного взаимодействия в кристалле	5
1.3 Основы метода парных потенциалов	7
1.4 Короткодействующие потенциалы межатомного взаимодействия	9
1.5 Предсказание упругих свойств кристаллов	12
1.6 Скорость прохождения акустических колебаний	14
1.7 Особенности компьютерной программы GULP 3.0. –3.5	17
1.8 Программный пакет CASTEP	18
2 Литературный обзор. Диоксиды циркония и гафния	19
2.1 Бадделеит. Общие минералогические сведения	19
2.2 Фианиты	22
2.3 Полиморфные модификации ZrO ₂ и их структурные особенности	24
2.4 Диоксид гафния и его модификации	30
3 Практическая часть. Компьютерное моделирование полиморфных модификаций ZrO₂ и HfO₂	32
3.1 3.1. Оптимизация структурных, термодинамических и упругих свойств с использованием программного комплекса GULP	32
3.2 Расчёт скоростей акустических колебаний в анизотропном приближении	39
3.3 Расчёт давления фазового перехода с помощью программного пакета CASTEP	40
Выводы	41
Приложение 1. Входные файлы для расчёта в программе GULP	42
Список литературы	48

Введение.

Курсовая работа выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ. В Московском Университете расчеты выполнялись с помощью программного комплекса GULP в операционной среде Linux. Работа осуществлялась под руководством доктора хим. наук, доцента Ерёмина Н.Н. и академика РАН, доктор хим. наук, профессора Урусова В.С., которым автор выражает свою глубокую благодарность. Расчёты с использованием программного пакета CASTEP осуществлялись на открытой учебной лицензии во время проведения Workshop "From atomistic calculations to thermodynamic modelling", который проводился с первого по седьмое марта 2010 года в университете г. Франкфурта (Германия). Автор благодарит за помощь и предложения по выполнению расчётов профессора Франкфуртского университета Винограда В. Л. Также автор выражает благодарность своему оппоненту члену-корреспонденту РАН, доктор хим. наук, профессору Кускову О. Л. за замечания по работе, а также всем сотрудникам кафедры кристаллографии и кристаллохимии за помощь и поддержку.

Работа поддержана грантом РФФИ №09-05-00403

Цели курсовой работы:

1. Ознакомление с методом полуэмпирического компьютерного моделирования с помощью межатомных потенциалов;
2. Овладение практического навыка работ с комплексом программ GULP 3.0;
3. Изучение различных полиморфных модификаций диоксидов циркония и гафния, поиск и систематика литературных данных по структурным параметрам, термодинамическими и упругим свойствам этих соединений;
4. Разработка потенциалов межатомного взаимодействия для системы ZrO_2-HfO_2 ;
5. Разработка дополнительной программной процедуры, отсутствующей в комплексе программ GULP 3.0. для расчёта скоростей акустических колебаний в анизотропном приближении;
6. Ознакомление с методом *ab-initio* компьютерного моделирования с использованием программного комплекса CASTEP;

7. Предсказание давления, при котором осуществляется полиморфный переход из моноклинной модификации в фазу *OII* со структурным типом котуннита для ZrO_2 и HfO_2 .

В дальнейшей перспективе предусмотрено моделирование свойств смешения ограниченных и непрерывных твердых растворов замещения для диоксидов циркония и гафния, установление границ их устойчивости.

1. Литературный обзор. Современные методы компьютерного моделирования минералов и их синтетических аналогов

1.1 Атомистическое компьютерное моделирование методом парных потенциалов

В последние десятилетия прошлого века произошёл значительный прогресс в области теоретического предсказания структуры и свойств кристаллических веществ. Появление строгой энергетической теории кристаллохимии и возможности современной вычислительной техники позволили заменить не всегда возможный и дорогостоящий физический эксперимент математическим. Определение устойчивого варианта кристаллической структуры производится путём минимизации структурной энергии исследуемого вещества. Эта задача решается как квантовохимическими (более точно для простейших молекул и приближенно для сложных комплексов и периодических структур), так и помощью кристаллохимических полуэмпирических методов структурного моделирования (также приближенно).

Методы квантовой химии основаны на поиске минимума энергии взаимодействия всех электронов и ядер в рассматриваемой системе. При этом внутриатомные взаимодействия на несколько порядков сильнее межатомных, ответственных за конечное пространственное размещение атомов в элементарной ячейке. В связи с этим, данные расчеты требуют исключительно точного задания базисного набора волновых функций и очень мощной вычислительной техники. Но даже при этих условиях удовлетворительная точность расчета достигается только для достаточно простых кристаллических систем

(небольшое число атомов в элементарной ячейке, а также отсутствие элементов с большим атомным весом).

Полуэмпирические методы не требуют рассмотрения внутриатомных взаимодействий, ограничиваясь лишь межатомными. Такое упрощение существенно облегчает вычислительную задачу поиска минимума структурной энергии системы. Очевидно, что в данном случае, наиболее устойчивая конфигурация должна отвечать минимуму энергии межатомного взаимодействия, или энергии сцепления между атомами.

Полуэмпирические методы подразделяются на два основных подхода: метод молекулярной динамики и метод межатомных потенциалов. При моделировании методом молекулярной динамики некоторое свойство системы, состоящей из большого числа молекул, вычисляется через средние значения положений и движений молекул. Как и в методе парных потенциалов, здесь также задаются потенциалы межатомных взаимодействий для всех частиц системы. Однако в данном подходе области действия этих потенциалов должны быть достаточно протяженными, и движение частиц не должно ограничиваться малыми смещениями от положений равновесия. Это накладывает существенно более высокие требования на способы расчета потенциалов. В методе межатомных потенциалов необходимо задать энергию взаимодействия только между ближайшими соседями каждой частицы, а движения атомов ограничиваются только их колебаниями около точки равновесия. [Catlow C.R.A., Bell R.G., Gale J.D., 1994.]

1.2. Энергия межатомного взаимодействия в кристалле

В рамках кристаллохимических полуэмпирических методов структурного моделирования задача по поиску энергетического минимума решается в квазигармоническом приближении (равновесная атомная структура совпадает с усредненной по тепловым колебаниям). В условиях данного приближения внутренняя энергия E кристалла может быть представлена в виде суммы статической ($E_{стат}$) и колебательной составляющей ($E_{кол}$):

$$E = E_{стат} + E_{кол}. \quad (1.1)$$

где $E_{стат}$ отождествляется с суммой всех межатомных взаимодействий в структуре.

$$E_{стат} = \sum_{i \neq j} \varphi_{ij} + \sum_{i \neq j \neq k} \varphi_{ijk} + \dots, \quad (1.2)$$

где φ_{ij} - парные, φ_{ijk} - трехчастичные потенциалы межатомного взаимодействия; и так далее.

Колебательная составляющая ($E_{кол}$) в энергию кристалла (1.1) определяется через частоты ω нормальных колебаний решетки (моды) и температуру T . Каждое нормальное колебание вносит в $E_{кол}$ вклад, определяемый уравнением гармонического осциллятора:

$$E_{кол}(\omega, T) = \frac{1}{2} h \omega + \frac{h\omega}{\exp\left(\frac{h\omega}{kT}\right) - 1}, \quad (1.3)$$

где h - постоянная Планка, k - постоянная Больцмана, а ω - частота колебания. Первое слагаемое в правой части уравнения (1.3) связано с квантовым эффектом нулевых колебаний, а второе (называемое теплосодержанием) выражает распределение Бозе-Эйнштейна по температуре.

В реальных условиях, т.е. при $P, T \neq 0$ устойчивость структуры кристалла определяется не статической энергией $E_{стат}$ (1.2), а свободной энергией Гиббса:

$$G = E_{стат} + PV - TS \quad (1.4)$$

Наиболее устойчивой будет являться структура, обладающая наименьшей свободной энергией Гиббса при заданных P и T . Таким образом, фаза с минимальным статическим значением энергии сцепления $E_{стат}$ может считаться наиболее стабильной лишь в первом приближении при $T = 0$ K. Тем не менее, рассчитываемое в рамках метода атомистического структурного моделирования минимальное значение статической энергии сцепления $E_{стат}$ может быть сопоставлено с различными экспериментальными оценками энергетического выигрыша при образовании кристалла. [Ерёмин Н. Н., 2009]

Стоит отметить, что для кристаллов с различным типом химической связи статическая энергия сцепления имеет различный физический смысл. В чисто ионных соединениях, состоящих из катионов и анионов, она определяется как энергия решетки U (работа, необходимая для разнесения взаимодействующих ионов на бесконечно далекое расстояние). Для ковалентных и металлических кристаллов энергия сцепления представляет собой энергию атомизации E (работу, которая требуется для разнесения на бесконечное расстояние атомов в кристалле). И, наконец, для молекулярных органических и неорганических соединений $E_{стат}$ соответствует энергии сублимации L (работе, идущей на разделение молекул). Соответствующие им термодинамические (экспериментальные) значения энергий сцепления выражаются следующим образом:

$$-U = -\Delta H_f + \sum_m \Delta H_{\dot{a}o} + \sum_k I - \sum_l F \quad (1.5)$$

$$-E = -\Delta H_f + \sum_m \Delta H_{am} \quad (1.6)$$

$$\Delta E = \sum_k I - \sum_l F \quad (1.7)$$

где $-\Delta H_f$ - энтальпия образования кристалла из элементов в стандартных состояниях, $\sum_m \Delta H_{\dot{a}o}$ - энтальпия атомизации всех элементов в стандартных состояниях, I - потенциал

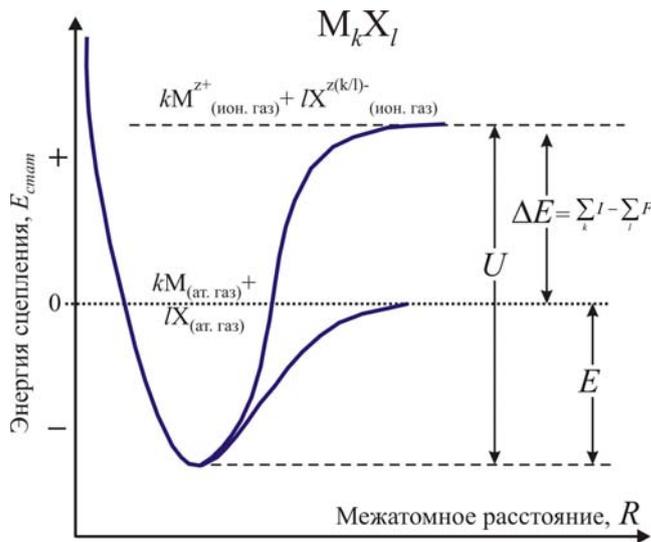


Рис. 1. Связь между энергией решетки, энергией переноса заряда и энергией атомизации кристалла M_kX_l

ионизации, F - сродство к электрону, $m = k+l$ выражает общее число атомов (ионов) в элементарной ячейке, где k - число катионов, а l - число анионов, ΔE - энергия переноса заряда. Эта энергия представляет собой внутриатомный эффект, т. е. работу, необходимую для отрыва внешних электронов от катионов и для присоединения их к анионам (рис. 1).

Полная статическая энергия сцепления кристалла $E_{стат}$ (1.2), рассчитываемая при атомистическом компьютерном моделировании [Urusov V.S., Eremin N.N., 1997, Еремин Н.Н., Урусов В.С., 1999, Urusov V.S., 2002], помимо структурной энергии $E_{стр}$ (содержащей дальнедействующий кулоновский вклад и вклады от более короткодействующих взаимодействий) входит еще и энергия переноса заряда ΔE . В окончательном виде статическая энергия кристалла описывается следующим образом:

$$E_{стат} = E_{стр} + \Delta E = \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i \neq j \neq k} U_{ijk} + \Delta E. \quad (1.8)$$

1.3. Основы метода парных потенциалов

подавляющее большинство минералов не может быть описано в строго ионном или ковалентном приближении. В общем случае химические связи в минералах представляют

нечто среднее между ковалентным и ионным типами. Однако кулоновский вклад определяет для неорганического кристалла около 90% всей структурной энергии, что позволяет нам описывать многие структуры различных классов химических соединений в рамках ионного приближения. Таким образом, большинство работ по моделированию кристаллической структуры основываются именно на модели ионного кристалла [Урусов, Еремин, 2004].

В ионных кристаллах атомы всех химических элементов стремятся к достижению наиболее устойчивой конфигурации соседнего по Периодической Системе инертного газа путем отдачи или присоединения электронов. Таким образом, такой кристалл состоит из положительных и отрицательных ионов, объединение которых осуществляется благодаря кулоновскому притяжению разноимённых зарядов.

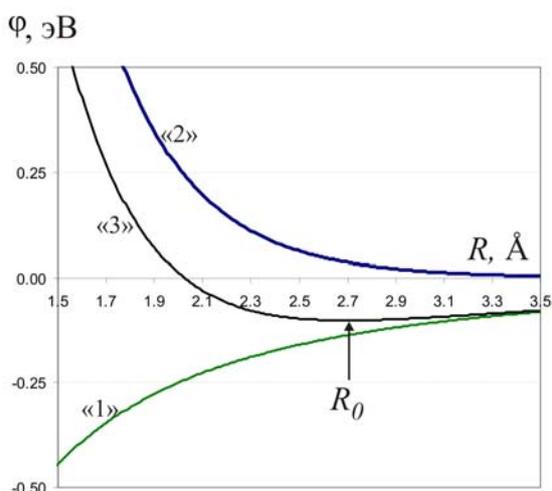


Рис. 2. Зависимость энергии парного взаимодействия К-Сл в сильвине от межионного расстояния: «1» – притяжение, «2» – отталкивание, «3» – результирующая кривая.

Причем их разность зависит только от геометрического типа структуры кристалла [Урусов, 1975].

По мере сближения ионов их электронные оболочки как следствие принципа Паули начинают отталкиваться друг от друга, и силы отталкивания быстро возрастают по мере уменьшения R . Поэтому в уравнение, описывающее общую энергию сцепления, должны быть в обязательном порядке включены также короткодействующие потенциалы отталкивания между парами сближающихся ионов. Энергия отталкивания описывается парными потенциалами обратно степенной (b/R^n) или чаще экспоненциальной формы)

В молекуле $M^{z+}X^{z-}$ заряды взаимодействуют (опуская коэффициент $4\pi\epsilon_0$) с силой $\frac{z^2 e^2}{R^2}$ и энергией $-\frac{z^2 e^2}{R}$, где R – расстояние между центрами двух сферических ионов, т. е. между их ядрами. У каждого атома в ионном кристалле первая координационная сфера представлена ионами противоположного знака, следующая – того же знака, третья – противоположного и т. д. В итоге суммарное кулоновское отталкивание иона со всеми остальными оказывается меньше суммарного кулоновского притяжения.

$\lambda \exp(-R/\rho)$, где b и λ - эмпирические константы (параметры жесткости) [Еремин, Урусов, 1999].

Таким образом, полное взаимодействие между ионами будет описываться суммой отрицательного кулоновского и положительного короткодействующего вклада. На рис.2 показаны отдельные составляющие зависимости потенциальной энергии парного взаимодействия в ионном кристалле (сульфид KCl) от межатомного расстояния. Вид суммарной кривой «3» показыва

ет, что на дальних расстояниях всегда преобладают силы притяжения. Однако по мере сближения ионов роль короткодействующих сил все более возрастают. На кривой «3» виден минимум на некотором равновесном расстоянии R_0 , при котором соблюдается равенство сил притяжения и отталкивания в состоянии статического равновесия ($T=0$ К):

$$\left(\frac{\partial E_{\text{стан}}}{\partial R} \right)_{R_0} = 0.$$

Ассиметрия результирующей кривой «3» в области энергетического минимума обеспечивает аангармонизм тепловых колебаний и как следствие - объемное термическое расширение кристалла.

Чисто ионная модель достаточно успешно предсказывает энергию решетки, упругие и термические свойства многих соединений, особенно щелочных и щелочноземельных. В случае частично ковалентных соединений в эту модель, очевидно, необходимо вносить определенные изменения. [Ерёмин Н. Н., 2009]

1.4. Короткодействующие потенциалы межатомного взаимодействия

В настоящее время для метода атомистического моделирования применимы несколько десятков разнообразных потенциалов межатомного взаимодействия. [Gale J.D. Rohl A.L., 2003] Но наибольшее распространение получили семь, аналитический вид которых приведен в таблице 1.

Таблица 1

Наиболее распространенные типы короткодействующих потенциалов.

Название потенциала	Тип	Аналитический вид
Букингем (<i>Buckingham</i>)	парный	$A \exp(-r/\rho) - C/r^6$
Леннард-Джонс (<i>Lennard-Jones</i>)	парный	$A/r^m - C/r^6$

Морзе (<i>Morse</i>)	парный	$D[(1 - \exp(-\sigma(r - r_0)))^2 - 1]$
Гармонический (<i>Harmonic</i>)	парный	$\frac{1}{2}k_2(r - r_0)^2 + \frac{1}{6}k_3(r - r_0)^3 + \frac{1}{24}k_4(r - r_0)^4$
«Общий» (<i>General</i>)	парный	$\frac{A \exp(-r/\rho)}{r^m} - C/r^n$
«Пружина» (<i>Spring</i>)	внутриато- мный	$\frac{1}{2}k_2r^2 + \frac{1}{24}k_4r^4$
Угловой трехчастичный гармонический (<i>Three harmonic</i>)	3- частичный	$\frac{1}{2}k_2(\Theta - \Theta_0)^2 + \frac{1}{6}k_3(\Theta - \Theta_0)^3 + \frac{1}{24}k_4(\Theta - \Theta_0)^4$

На практике чаще всего используют потенциалы в форме Букингема или Леннард-Джонса, так как из опыта следует, что наиболее точно межмолекулярное отталкивание описывается обратно-степенной либо экспоненциальной зависимостью. В таком случае полное взаимодействие между ионами будет описываться суммой отрицательного кулоновского и положительного короткодействующего вклада.

Потенциал Букингема $A \exp(-r/\rho) - C/r^6$ представляет собой сочетание потенциала отталкивания в экспоненциальной форме по Борну-Майеру с добавлением главной связывающей составляющей ($-C/r^6$) дисперсионного вклада. Потенциал Леннард-Джонса $A/r^m - C/r^6$ (обычно m принадлежит интервалу от 9 до 12) представляет собой комбинацию отталкивания по Борну-Ланде и дисперсионной составляющей. Считается, что потенциал Букингема более точно описывает характер взаимодействия пары атомов на расстояниях, соответствующим типичным длинам химических связей, в то время как потенциал Леннард-Джонса применим на любых межатомных расстояниях. В связи с этим иногда используют комбинированный «общий» потенциал (табл. 1.).

Принципиальным отличием существенно ковалентной связи от ионной является направленность химической связи и меньшая роль кулоновского взаимодействия. Как следствие этого, происходит локализация избыточной электронной плотности в пространстве между взаимодействующими атомами. Для более корректного описания существенно ковалентного взаимодействия в области равновесных расстояний часто используют гармонический потенциал, либо потенциал Морзе, либо их сочетание (табл.

1.). Потенциал Морзе в целом более корректно описывает ковалентное связывание, чем гармонический. Однако ассиметричный вид области минимума потенциала Морзе требует особой аккуратности при его применении для ряда расчетов, особенно для расчета примесей в крупных полостях кристаллической структуры.

Существуют также другие силы притяжения атомов, которые имеют дисперсионную природу. Так как электроны в атоме пребывают в непрерывном движении, в каждый данный момент система “электрон - остов” представляет собой мгновенный диполь. В результате взаимодействия этих диполей между атомами возникают слабые силы притяжения (дисперсионные силы или Ван-дер-Ваальсово взаимодействие). Эти силы очень быстро спадают с увеличением расстояния, их потенциал пропорционален R^{-6} . Дисперсионное отталкивание еще быстрее убывает с ростом межионного расстояния: их потенциал аппроксимируется функцией R^{-12} , поэтому при практических расчетах для неорганических кристаллов их обычно во внимание не принимают.

Роль дисперсионных сил возрастает для молекул или атомов с большой поляризуемостью, обусловленной смещением электронных оболочек атомов и ионов под действием электростатического потенциала кристалла. В результате, внешняя и более слабо связанная с остовом электронная оболочка сдвигается на некоторое расстояние в направлении вектора напряженности поля. Такой эффект электронной поляризуемости атома и возникновения постоянного диполя в общем случае прямо пропорционален объему иона и, следовательно, играет существенную роль для крупных анионов и меньшую – для катионов.

Для учёта этого вклада в расчет энергии межатомного взаимодействия атомистическом моделировании используют оболочечную модель. В рамках этой модели

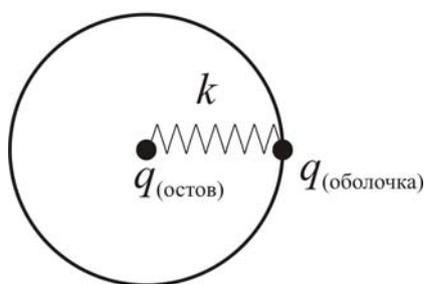


Рис.3. Оболочечная модель атома. k – параметр жесткости потенциала «остов-оболочка»

поляризуемый атом разбивается на две частицы: «остов» (*core*), с массой, равной общей атомной массе, и невесомую «оболочку» (*shell*) (рис.3).

Суммарный заряд атома представляет собой сумму заряда остова и оболочки. Между собой остов и оболочка взаимодействуют при помощи так называемого «пружинного» потенциала (*Spring*) (табл.

1.). Как показывают расчеты, проведенные различными исследователями, использование таких оболочечных моделей атома позволяет в подавляющем большинстве случаев улучшить согласие экспериментальных и

рассчитанных структурных характеристик кристалла. Однако это приводит к удвоению числа частиц в элементарной ячейке и, следовательно, к росту расчетного времени.

Часто в структурном моделировании использование только парных потенциалов не может обеспечить правильную геометрию ближайшего окружения катиона. Например, для соединений с тетраэдрической или треугольной координацией катионов особенно важно учесть взаимное отталкивание валентных электронов на связях (а также в областях локализации неподеленных электронных пар). Для дополнительной стабилизации валентных углов в координационных полиэдрах требуется введение трехчастичных энергетических вкладов (табл. 1.). Трехчастичный гармонический потенциал (*three harmonic*) фиксирует с помощью гармонической пружины жесткостью k «оптимальный» угол при катионе. [Ерёмин Н. Н., 2009].

1.5. Предсказание упругих свойств кристаллов

Результатом расчета методом атомистического структурного моделирования является наиболее энергетически выгодная кристаллическая структура заданного химического состава. Но в подавляющем большинстве случаев результатом расчета является локальный энергетический минимум, лежащий максимально близко к стартовым значениям атомных координат и параметров элементарных ячеек. Попытки отыскания глобального энергетического минимума (за исключением максимально простых случаев) неизбежно уводят за границы метода статического атомистического моделирования и приводят к методу молекулярной динамики, Монте-Карло и др. Если же ограничиться решением более простой задачи отыскания локального минимума системы, то оно в рамках современных компьютерных программ существуют хорошо разработанные математические алгоритмы, основанные на разновидностях метода Ньютона-Рафсона (вычисление матриц производных различного порядка минимизируемой функции). Что позволяет вычислить в точке энергетического минимума ряд физических свойств кристалла, являющихся производными различного порядка энергии межатомного взаимодействия по структурным параметрам. К таким свойствам прежде всего относятся упругие, диэлектрические, пьезоэлектрические, а также термодинамические.

Основными понятиями, характеризующими упругость кристалла, являются напряжение (сила, действующая на единицу площади) и деформация (реакция на прилагаемое воздействие). Напряжённое состояние в каждой точке упругого тела описывается тензором механических напряжений. В общем случае напряжённое

состояние тела определяется системой из 9 компонент: 3 нормальных и 6 сдвиговых. Тензоры механических напряжений и упругих деформаций являются симметричными тензорами второго ранга, т.е. их можно привести к главным осям (для описания таких тензоров достаточно 6 компонент σ_{ij} и ε_{ij}). Если направления главных осей выбраны за оси координат, то сдвиговые моменты напряжений будут равны нулю и будет достаточно трёх компонент.

Тензор напряжений и тензор деформаций являются полевыми и не описывают свойства кристаллов, а значит и не зависят от их симметрии. Они зависят только от приложенной силы, и их характеристическая поверхность задаётся направлением внешней силы. Только в случае теплового расширения тензор деформации связан с симметрией кристалла.

Согласно закону Гука при достаточно малых напряжениях деформация пропорциональна величине приложенного напряжения:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (1.9)$$

или наоборот:

$$\varepsilon_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad (1.10)$$

где c_{ijkl} – константы жесткости, характеризующие сопротивляемость материала упругой деформации, а s_{ijkl} – константы податливости, определяющие, насколько легко материал деформируется. Жесткость и податливость являются свойствами материала, величинами постоянными при бесконечно малых деформациях.

Тензоры упругости и податливости являются тензорами четвертого ранга и характеризуются 36 независимыми компонентами. Если использовать только два индекса, вместо четырех, то тензоры четвертого ранга можно записать в виде матрицы. Полученные матрицы симметричны относительно своей диагонали и, соответственно, только 21 из 36 констант являются независимыми. В зависимости от симметрии кристалла число независимых констант сокращается. Так, при повышении симметрии до кубической остается только три независимых константы упругости, вследствие равенств: $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{13}$, и $C_{44} = C_{55} = C_{66}$.

Упругие константы представляют собой вторые производные структурной энергии E относительно деформации:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right). \quad (1.11)$$

В литературе можно найти различные дополнительные выражения для описания упругости изотропных тел. Константы Ламе обозначаются символами λ и μ , и определяются как:

$$\begin{aligned}\lambda &= C_{12} \\ \mu &= C_{44} \\ \lambda + 2\mu &= C_{11}\end{aligned} \quad (1.12)$$

В технической литературе больше приняты так называемые инженерные константы. Среди них модуль сдвига G и модуль объемного сжатия K , который существенно проще измерить экспериментально, чем индивидуальные упругие постоянные. Модули объемного сжатия и сдвига выражается через тензор упругих постоянных следующими усреднениями:

$$K = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})), \quad (1.13)$$

$$G = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})). \quad (1.14)$$

Отношение нормального стресса к продольной деформации называется модулем Юнга E :

$$E = \frac{1}{S_{11}} = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{(\lambda + \mu)}, \quad (1.15)$$

а коэффициент Пуассона ν - это отрицательное отношение поперечной деформации к продольной:

$$\nu = -\frac{S_{12}}{S_{11}}, \text{ где } S_{12} = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}. \quad (1.16)$$

Для большинства материалов коэффициент Пуассона находится в интервале от 0.2 до 0.3, имея теоретический максимум, равный 0.5 [Борн М., Хуан К., 1958].

1.6. Скорость прохождения акустических колебаний

В большинстве случаев горные породы рассматриваются как изотропные тела, поскольку слагающие их анизотропные кристаллы очень малы по сравнению со всей массой породы и часто ориентированы случайным образом. Для расчета средней скорости звука $\langle C \rangle$ обычно используют приближенное равенство:

$$\langle C \rangle = \left(\frac{1}{C_l^3} + \frac{2}{C_t^3} \right)^{-1/3}, \quad (1.17)$$

где C_l и C_t - средние скорости продольных и поперечных звуковых волн, которые измеряются в геофизических экспериментах и определяются как:

$$C_l = \sqrt{\frac{3K + 4G}{3\rho}} \quad (1.18)$$

$$C_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad (1.19)$$

где ρ - плотность кристалла.

В случае анизотропной среды упругие свойства меняются в зависимости от рассматриваемого направления, таким образом, связь упругих констант со скоростями акустических волн заметно усложняется. Для связи параметров плоской монохроматической волны, бегущей в направлении, которое задаётся единичным вектором волновой нормали $N (n_1, n_2, n_3)$ с плотностью кристалла и его тензором упругости используют следующее выражение:

$$\rho V^2 U_i = C_{ijkl} N_j N_l U_k \quad (1.20)$$

где ρ плотность среды, V - фазовая скорость волны, C_{ijkl} - тензор упругости, U_i - вектор смещения точек среды.

Свёртку тензора упругости по компонентам волновой нормали называют тензором Грина-Кристоффеля и обозначают:

$$\Gamma_{ik} = C_{ijkl} N_j N_l \quad (1.21)$$

Таким образом, система уравнений (1.20) с учётом (1.21) можно записать в виде:

$$\begin{pmatrix} (\Gamma_{11} - \rho V^2) & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} \\ \Gamma_{21} & (\Gamma_{22} - \rho V^2) & \Gamma_{23} \\ \Gamma_{31} & \Gamma_{32} & \Gamma_{33} - \rho V^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ U_3 \end{pmatrix} = 0 \quad (1.22)$$

Здесь ρV^2 является собственным значением тензора Грина-Кристоффеля, а U_i - его собственный вектор. Система (1.22) будет иметь решения, если её определитель будет равен нулю:

$$\det[\Gamma_{ik} - \rho V^2 \delta_{ik}] = 0 \quad (1.23),$$

где $\delta_{ik} = 1$ при $i = k$ и $\delta_{ik} = 0$ при $i \neq k$.

Кристаллы оливина относятся к ромбической сингонии ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Поэтому для них компоненты Γ_{ik} примут следующие относительно простые значения:

$$\begin{aligned} \Gamma_{11} &= n_1^2 C_{11} + n_2^2 C_{66} + n_3^2 C_{55} \\ \Gamma_{22} &= n_1^2 C_{66} + n_2^2 C_{22} + n_3^2 C_{44} \\ \Gamma_{33} &= n_1^2 C_{55} + n_2^2 C_{44} + n_3^2 C_{33} \end{aligned} \quad (1.24)$$

$$\Gamma_{23} = n_2 n_3 (C_{23} + C_{44})$$

$$\Gamma_{13} = n_1 n_3 (C_{13} + C_{55})$$

$$\Gamma_{12} = n_1 n_2 (C_{12} + C_{66}),$$

где C_{ij} – константы упругости, n_i – направляющие косинусы.

В общем случае корни уравнения (1.22) дадут нам 3 различных значения скоростей акустических волн, которые будут соответствовать трём взаимно перпендикулярным векторам U_1 , U_2 и U_3 (т. е. они имеют взаимно ортогональные вектора поляризации).

В отличие от изотропной среды разделение акустических волн в кристалле, в общем случае, на продольные и поперечные невозможно, поскольку направления колебаний, как правило, не совпадают с направлением распространения волны и не ортогональны ему. Волна, вектор колебательного смещения которой составляет наименьший угол с направлением распространения $N(n_1, n_2, n_3)$, называется квазипродольной QL . Две другие волны, направления колебаний в которых почти перпендикулярны направлению распространения $N(n_1, n_2, n_3)$ – квазипоперечные QT , которые часто дополнительно классифицируют по величине фазовой скорости, выделяя быстрые FT и медленные ST квазипоперечные волны.

Однако в кристаллах есть и так называемые особые направления, связанные с элементами симметрии. Оси симметрии и направления, перпендикулярные плоскостям симметрии являются продольными нормальными (направление, вдоль которого распространяется чисто продольная волна. Для осей старших порядков (3,4, 6) скорости обеих поперечных волн совпадают и эти оси представляют собой продольные акустические оси.

Все направления, лежащие в плоскости симметрии и плоскостях, перпендикулярных осям симметрии четного порядка (2, 4, 6) являются поперечными нормальными (одна чисто поперечная волна вдоль направления распространения, а поляризация QL и QT геометрически ничем не выделена.

Также ориентация продольных и поперечных нормалей и акустических осей может быть и не связанной с направлением высокой симметрии. Так например, в триклинных кристаллах обязательно существуют продольные нормали и акустические оси. [Ф. И. Фёдоров, 1965]

Рассмотрим для примера кристаллы ромбической сингонии. Анизотропию упругих свойств кристаллов ромбической сингонии характеризует 9 независимых компонент тензора упругости. Решение уравнения (1.21) и (1.22) для векторов волновой нормали $[100]$, $[010]$ и $[001]$ таких кристаллов имеет вид:

Направление [100]:

$$\rho V^2_{L[100]} = C_{11} - \text{продольная волна}$$

$$\rho V^2_{T[100]} = C_{44} - \text{поперечная волна, поляризация [010]}$$

$$\rho V^2_{T[100]} = C_{55} - \text{поперечная волна, поляризация [001]}$$

Направление [010]:

$$\rho V^2_{L[010]} = C_{22} - \text{продольная волна}$$

$$\rho V^2_{T[010]} = C_{44} - \text{поперечная волна, поляризация [100]} \quad (1.25)$$

$$\rho V^2_{T[010]} = C_{66} - \text{поперечная волна, поляризация [001]}$$

Направление [001]:

$$\rho V^2_{L[001]} = C_{33} - \text{продольная волна}$$

$$\rho V^2_{T[001]} = C_{66} - \text{поперечная волна, поляризация [010]}$$

$$\rho V^2_{T[001]} = C_{55} - \text{поперечная волна, поляризация [100]}$$

1.7. Особенности компьютерной программы GULP 3.0. –3.5

Для моделирования неорганических кристаллов существует целый ряд схожих компьютерных программ: WMIN, EMIN, METAPOCS, PLUTO, CASCADE, GULP и т. д. Все они суммируют кулоновскую составляющую энергии в обратном пространстве методом Эвальда, при этом короткодействующие потенциалы суммируются в пределах той сферы, где они остаются существенными (обычно 15-20 Å). Энергия сцепления выражается как сумма парных и многочастичных потенциалов, а поиск её минимума осуществляется варьированием атомных координат и параметров. Обычно в качестве алгоритма минимизации используют метод Ньютона-Рафсона.

Наиболее мощной программой для расчетов методом межатомных потенциалов является комплекс GULP [*General Utility Lattice Program, J. Gale, 1997*]. Этот программный продукт позволяет проводить практически все возможные вычисления в данной области. Основные возможности программы:

- выбор алгоритма минимизации;
- использование различных потенциалов межатомного взаимодействия;
- подгонка параметров потенциала и зарядов атомов под различные экспериментальные характеристики кристаллов;
- проведение моделирования при заданных Р-Т условиях;
- использование молекулярно-динамических расчетов;

- расчет фононных спектров кристаллов, ИК- и Рамановских спектров.
- расчет упругих и диэлектрических свойств кристалла, градиентов электрических полей;
- расчет упругих и диэлектрических свойств кристалла, градиентов электрических полей;
- расчет дефектных областей кристалла;
- расчет парциальных зарядов атомов в кристалле по методу EEM (electronegativity equilization model);
- расчет конечных неперриодических молекул;
- расчет путей миграции атомов в кристалле.

Кроме того, в программе присутствует большое число опций, позволяющих контролировать сам процесс расчета, что делает ее достаточно гибкой, особенно для моделирования сложных объектов.

1.8. Программный пакет CASTEP

Программный пакет CASTEP использует для расчётов теорию функционала плотности (DFT). С помощью этого программного комплекса можно осуществлять расчёты полной энергии, оптимальной геометрии, локальной структуры, упругих констант, оптических и фононных спектров. [<http://www.castep.org>] Расчёты осуществлялись на открытой учебной лицензии программы CASTEP во время проведения Workshop "From atomistic calculations to thermodynamic modelling", который проводился с первого по седьмое марта 2010 года в университете г. Франкфурта (Германия).

2. Литературный обзор. Диоксиды циркония и гафния

2.1 Бадделеит. Общие минералогические сведения

Бадделеит был впервые найден в 1892 году на Шри-Ланке и назван в честь Джозефа Бадделея, описавшего этот минерал.

Является типичным акцессорным минералом апатит-форстеритовых пород и



Рис.4 Удлиненно-призматические кристаллы бадделеита в кальците

магнетитовых руд, карбонатитов и доломит-флогопитовых пород. Обычно встречается в виде мелких (не более 2 мм) кристаллов и их сегрегаций, вращающихся в зерна магнетита, апатита и форстерита., иногда бадделеит образует довольно крупные до 2 см в длину длинно-призматические кристаллы (рис.4). Двойникование кристаллов моноклинного ZrO_2 по $\{100\}$ (рис.5b) проявляется настолько часто, что встретить несдвойникованный кристалл бадделеита удаётся

крайне редко (рис.5a). Как правило, несдвойникованные кристаллы обладают простыми формами $\{100\}$, $\{001\}$, $\{110\}$, $\{011\}$, $\{102\}$, $\{-11-2\}$; из них наиболее развита $\{100\}$. У кристаллов же с полисинтетическими двойниками обычно хорошо развиты $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{011\}$.

Цвет бадделеита варьирует от светло до тёмно-коричневого, кристаллы имеют очень сильный алмазный блеск и характерные жёлтые внутренние рефлексии (табл. 2). Температура плавления — 2700 °С. Устойчив к воздействию кислот.

Таблица 2

Физические свойства бадделеита

Формула	ZrO_2
Примесь	Hf
Сингония	Моноклинная
Цвет	Коричневый, коричнево-чёрный, бесцветный, зелёный, зелёно-коричневый
Блеск	Алмазный
Твёрдость	6,5
Спайность	Различная по $\{001\}$
Излом	Неровный
Прозрачность	Прозрачный, полупрозрачный

Плотность	5,5 — 6 г/см ³
Показатель преломления	2,15 – 2,25

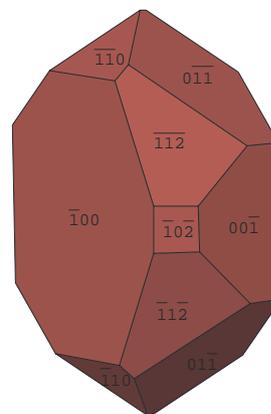


Рис.5а. Несдвойникованный кристалл бадделеита

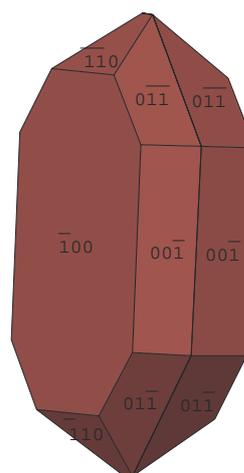


Рис.5b. Двойникование кристаллов моноклинного ZrO_2 по $\{100\}$

Российские запасы диоксида циркония составляют 10% мировых; по их количеству страна занимает третье место в мире после Австралии и ЮАР. Основная часть запасов сконцентрирована на юге Сибири (в Читинской, Томской областях и Республике Тыва), а также в Тамбовской и Мурманской областях (рис.6).

Добыча бадделеита в России ведётся только попутно на единственном месторождении – Ковдорском в Мурманской области; добычу открытым способом ведёт

компания ОАО «Ковдорский ГОК». В 2007 г. здесь добыто 25,3 тыс.т диоксида циркония в руде. Из хвостов обогащения бадделеит-апатит- магнетитовых руд получено 7562 т бадделеитового концентрата, на 0,6% больше, чем в 2006 г.

За рубежом бадделеитовые руды в настоящее время не разрабатываются.

Являясь единственным в мире продуцентом бадделеитового концентрата, Россия основную его часть экспортирует за рубеж (в Европу, Японию, Китай и США) продано 7550т. Цены на бадделеитовый концентрат в 3-4 раза выше цен на цирконовый концентрат. [<http://www.mineral.ru>]

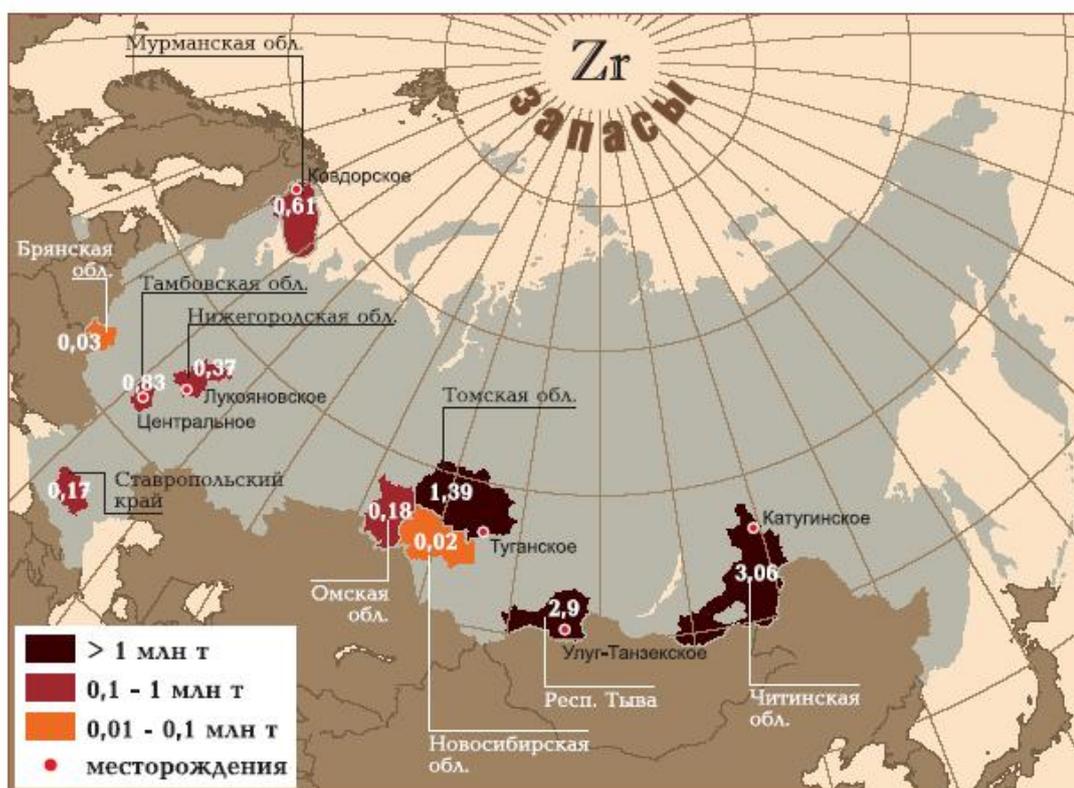


Рис. 6. Распределение прогнозных ресурсов диоксида циркония по субъектам РФ, млн т (по состоянию на 1.01.2007 г.)

Диоксид циркония является важнейшим сырьём для производства прочной огнеупорной керамики. Бадделеитовые огнеупоры выдерживают температуры выше 2000° С и характеризуются высокой химической устойчивостью к расплавам, щелочам и большинству кислот. Применяются в виде тиглей для плавки платины, палладия и других металлов, кварцевого стекла, также используется в реакторостроении. Легковесные изделия из диоксида циркония (волокна и порошки) применяют для теплоизоляции (рис.7).



Рис.7 Различные керамические и стекловолоконные изделия на основе бадделеитового сырья

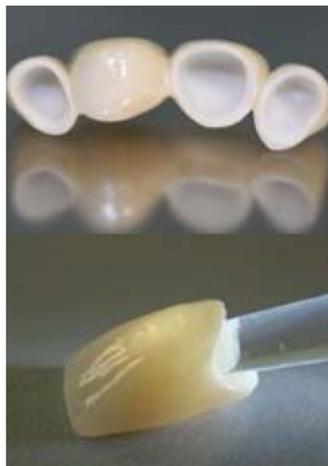


Рис.8. Зубные протезы, изготовленные на основе диоксида циркония

Возможно и использование этого соединения в производстве эмалей и стекла, а также бадделеит может служить сырьём для получения циркония [БСЭ т.28, 1978]

Сейчас бадделеит используется в медицине для изготовления протезов тазобедренных суставов. Керамика на основе диоксида циркония применяется в стоматологии в качестве сверхтвёрдого материала для изготовления протезов (рис.8). Уже сегодня более 25% всех коронок и мостовидных протезов на Западе производятся по технологии цельной керамики [<http://www.pvldent.ru>].

Из импортного цирконового и отечественного бадделеитового концентратов в России выпускают: на Чепецком механическом заводе в Республике Удмуртия – губчатый цирконий и продукцию из циркониевых сплавов для атомной энергетики; на Щербинском заводе в Московской области – электроплавленные огнеупоры для стекольной промышленности; на Челябинском абразивном заводе – циркониевый корунд для обдирочного инструмента; на Ключевском ферросплавном заводе в Свердловской области – цирконий содержащие ферросплавы для легирования стали. [<http://www.mineral.ru>]

2.2 Фианиты

Название фианит получено в честь Физического института Академии наук СССР (ФИАН), где соединение было впервые синтезировано. Это название используется исключительно в странах СНГ. За рубежом этот материал чаще называют — джевалитом, даймонскваем и цирконитом.

Фианит представляет собой кубическую модификацию ZrO_2 , стабилизированную добавками оксида марганца, кальция и иттрия. Показатель преломления (2,15 — 2,25), т.

е. близок к алмазу (2,417 — 2,419), поэтому на глаз они трудно различимы. Для окрашивания бесцветного диоксида циркония в различные цвета добавляются переходные и редкоземельные элементы: церий придаёт жёлтую, оранжевую и красную окраски; хром – зелёную; неодим – пурпурную; эрбий – розовую; титан - золотисто-коричневый.



Рис.9 Ювелирные изделия из фианитов

сверкающие всеми цветами радуги (рис. 9). Форма огранки у фианита такая же, как и у алмаза: круг, овал, квадрат, маркиза, груша.

Ювелирные изделия и бижутерия с кубическим цирконием надежные, красивые и недорогие украшения

Таблица 3.

Физические свойства фианитов

Формула	$Zr_{0,8}Ca_{0,2}O_{1,92}$ (может изменяться)
Цвет	Разнообразный, искусственно окрашиваемый
Блеск	Алмазный
Твёрдость	7,5 - 8,5
Спайность	Отсутствует
Излом	Неровный
Плотность	6,5 - 10 г/см ³
Показатель преломления	2,15 – 2,25

2.3 Полиморфные модификации ZrO_2 и их структурные особенности

Диоксид циркония обладает большим количеством полиморфных модификаций, изучением которых в настоящее время занимаются многие исследователи.

Многочисленные исследования кристаллических структур и областей стабильности этих фаз зачастую приводили к противоречащим результатам. Причиной расхождения результатов, безусловно, могли стать технические сложности проведения экспериментов в жёстких Р-Т условиях, а также двойникование кристаллов. Чаще всего неоднозначные результаты можно встретить в ранних работах. [O. Ohtaka, 2001]

Моноклинный ZrO_2 (бадделеит) стабилен при нормальном давлении и комнатной температуре (диагр. 1). Пространственная группа соединения $P2_1/c$, $Z=4$. В этой структуре атомы Zr окружены семью атомами кислорода, 3 из которых находятся в позиции O_I и 4 – в O_{II} (табл 5.). Семивершинники расположены в структуре по флюоритовому закону (рис.10а, рис.10б).

Монокристалльные рентгеновские исследования, проведённые в 1986 г в Токио [Y. Kudoh, 1986], показали, что при комнатной температуре и давлении порядка 3,5 ГПа (35 кбар) моноклинный ZrO_2 и HfO_2 переходят в ромбическую фазу O_I с пространственной группой $Pbcm$. Однако с помощью электронномикроскопических наблюдений тонких плёнок ZrO_2 [A. H. Heuer, 1989], а также нейтронографических экспериментов при тех же условиях [O. Ohtaka, 1990; C. J. Howard, 1991] для ZrO_2 была установлена

Бадделеит (моноклинный ZrO_2)

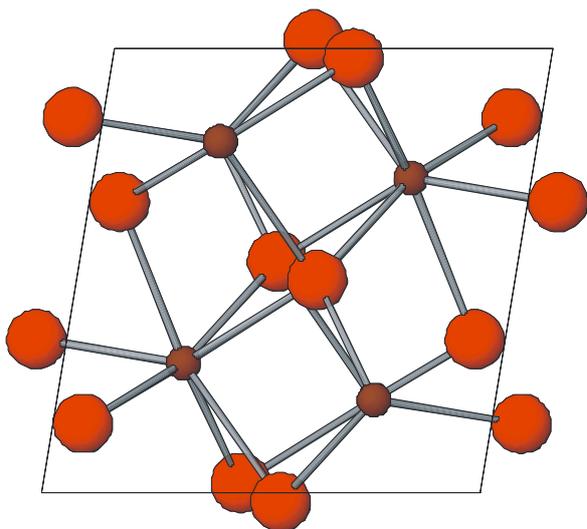


Рис.10а. Проекция структуры на плоскость (010)

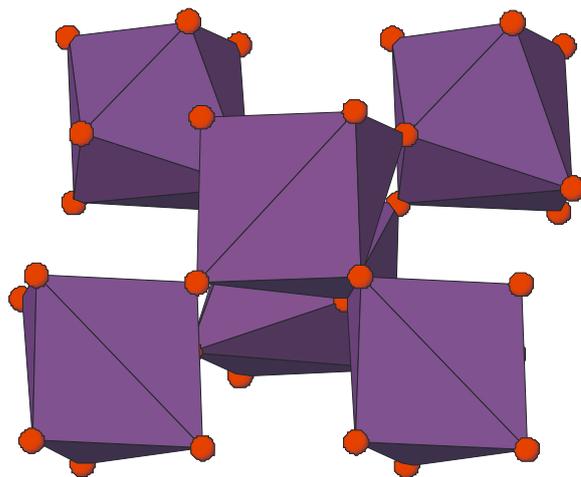


Рис 10б. Полиэдрическая модель

пространственная группа $Pbca$. А так же для HfO_2 рентгеновскими порошковыми исследованиями подтверждается изоструктурность фазы OI ($Pbca$). [O. Ohtaka, 1995].

Ромбическая модификация OI

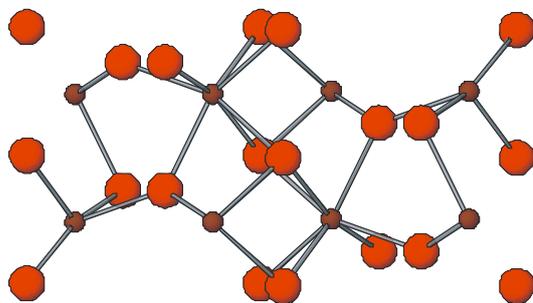


Рис 11а. Проекция структуры на плоскость (010)

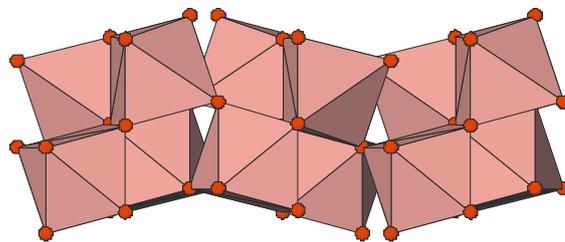


Рис 11b. Полиэдрическая модель

Ромбическая модификация OI ZrO_2 , как было указано выше, появляется при комнатной температуре и давлении около 3,5 ГПа. Отличительной особенностью этой фазы является сходство со структурой брукита TiO_2 . Пространственная группа $Pbca$, $Z=8$, координационное число циркония, как и в моноклинном бадделеите – 7, атомы кислорода занимают 2 позиции. (табл. 7, рис 11а, b). Структура может быть представлена как две флюоритоподобные ячейки, совмещённые вдоль направления (100). [G. Fadda, 2009]

Второй фазой высокого давления является ромбическая модификация OII (рис. 12), изоструктурная котунниту $PbCl_2$. Пространственная группа $Pnam$, $Z=4$. Атомы кислорода занимают 2 позиции (табл. 7). Переход из фазы OI в OII сопровождается увеличением координационного числа до 9, координационным полиэдром в этой структуре является трёхшапочная тригональная призма. [Haines J., Leger J. M, 1997]

Согласно экспериментальным данным [Haines J., Leger J. M, 1995], модуль всестороннего сжатия котуннитовой фазы ZrO_2 равен 332 ГПа, что позволяет отнести эту модификацию к сверхпрочным материалам. (Модуль всестороннего сжатия фазы высокого давления SiO_2 – стишовита равен 298 ГПа [Hemley R. J., Prewitt C. T., 1994])

Отметим, что различные экспериментальные методы предсказывают существенно различную область стабильности фазы OII . Так, порошковые рентгеновские исследования показали, что фаза стабильна от 22 до 27 ГПа [Leger J. M, Tomaszewski P. E., 1993], разновидностью рентген-диффракционного метода в алмазных наковальнях после облучения лазером было установлено [Haines J., Leger J. M, 1995], что фаза существует от 18 до 26,7 ГПа при $T=1000^\circ C$, и между 25 и 48.5 ГПа при комнатной

температуре монокристалльными рентгеновскими методами [*P. Bouvier, E. Djurado, 2000*] переход зафиксирован при 22 ГПа и методом Рамановской спектроскопии [*S. Desgreniers, K. Lagarec, 1999*] при 25 ГПа

Ромбическая модификация *OII*

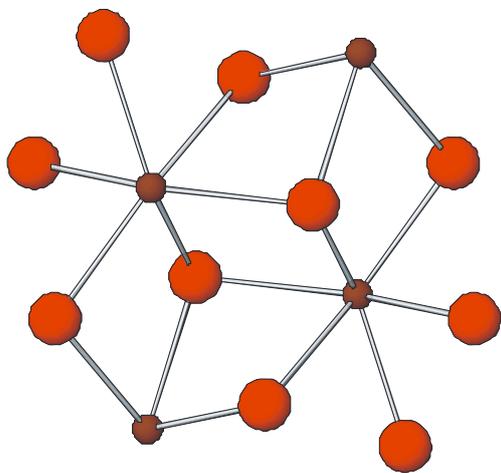


Рис 12а. Проекция структуры на плоскость (001)

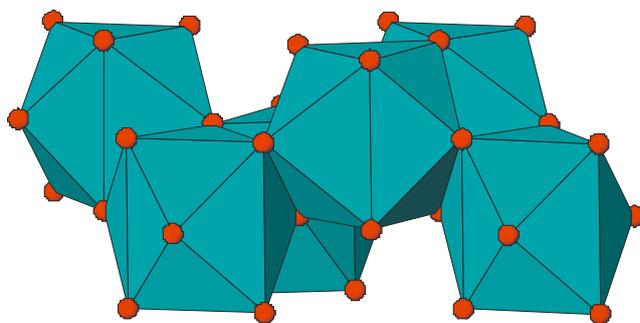


Рис 12б. Полиэдрическая модель

Появление ещё одной фазы высокого давления при 35 ГПа было зафиксировано методом Рамановской спектроскопии, а также подтверждено рентгеновскими исследованиями. Согласно этим исследованиям, фаза устойчива до 60 ГПа при комнатных условиях. Точно определить пространственную группу модификации в ходе экспериментов не удалось, однако была установлена тетрагональная сингония. Наиболее вероятными считаются пространственные группы $P4/m$, $P4_2/n$, $P4/nmm$ и $P4/mbm$. [*H. Arashi, T. Yagi, S. Akimoto, 1990*]

Ромбическая модификация *OIII*

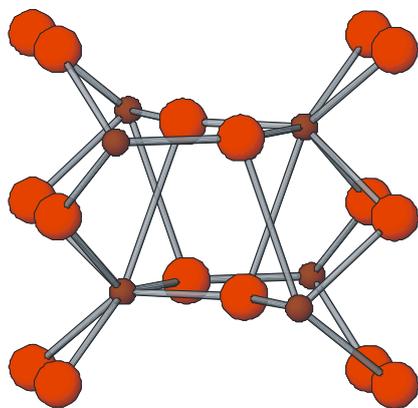


Рис 13а. Проекция структуры на направление, близкое к (010)

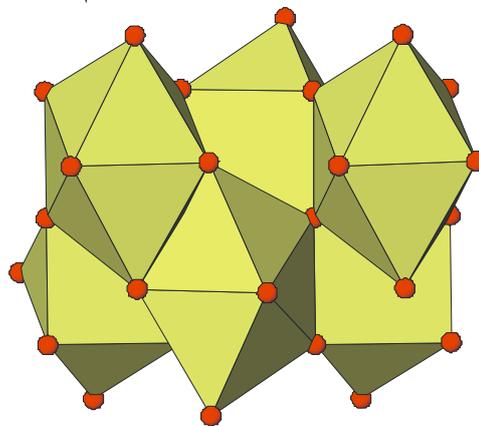


Рис 13б. Полиэдрическая модель

Квантовохимические расчёты в режиме постоянного давления [Öztürk1 H., Durandurdu M., 2009] показали, что при 40 ГПа структура бадделеита трансформируется в ромбическую модификацию *OIII* с пространственной группой *Pbcm* ($Z=4$). (табл. 7, рис. 13). Атомы Zr в этой структуре окружены шестью атомами кислорода на расстоянии 1,99-2,22 Å и двумя на расстоянии 2,7 Å.

Высокотемпературная тетрагональная модификация

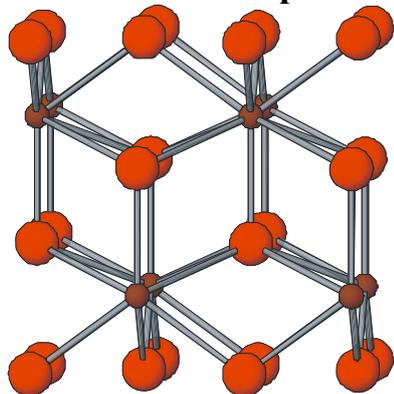


Рис 14а. Проекция структуры на направление, близкое к (010)

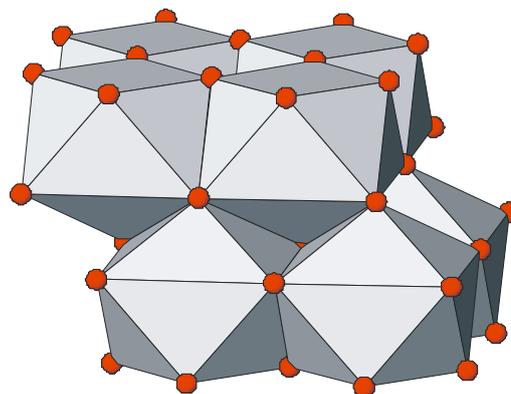


Рис 14b. Полиэдрическая модель

Ещё один структурный переход был зафиксирован теми же авторами [Öztürk1 H., Durandurdu M., 2009] при 80 ГПа. На этом этапе модификация *OIII* перестраивается в тетрагональную группу фазу с пространственной группой *P4/nmm* (табл. 7). Согласно полученным расчётам, переход осуществляется за счёт резкого уменьшения параметра *b* и увеличения параметра *a*. В этой тетрагональной структуре атомы Zr окружены девятью атомами кислорода. (рис. 14)

Высокотемпературная тетрагональная модификация

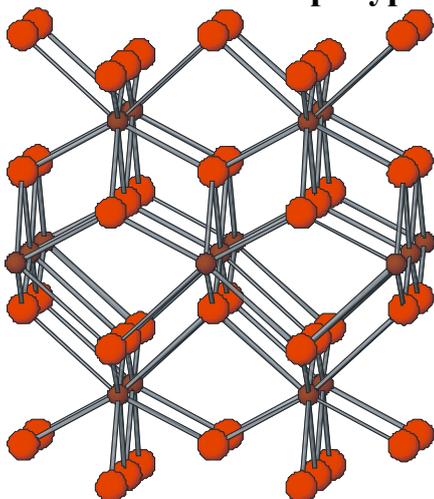


Рис 15а. Проекция структуры на направление, близкое к (100)

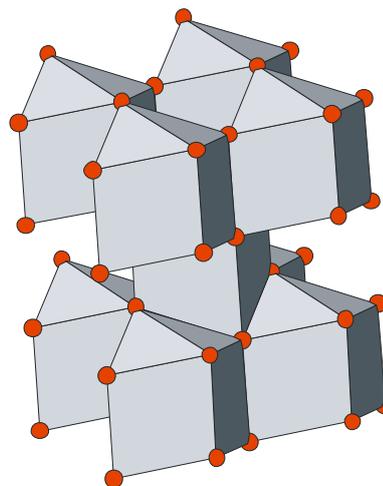


Рис 15b. Полиэдрическая модель

Не менее интересными являются высокотемпературные фазовые превращения диоксида циркония.

Согласно рентгеновским исследованиям, высокотемпературная тетрагональная фаза стабильна в интервале температур от 1200 до 1950°C при нагревании и от 1950 до 900°C при охлаждении. [Teufer G., 1962] В результате эксперимента было установлено, что высокотемпературная тетрагональная модификация относится к структурному типу HgI_2 – красн.(пространственная группа $P4_2/nmc$). В структуре атомы Zr окружены восьмью атомами кислорода, четыре из которых удалены от катиона на 2,065 Å, а оставшиеся 4 на 2,455Å (табл.6). Тетрагональные восьмивершинники располагаются по флюоритовому закону, и каждый из них повернут относительно соседнего на 90°. (рис.15).

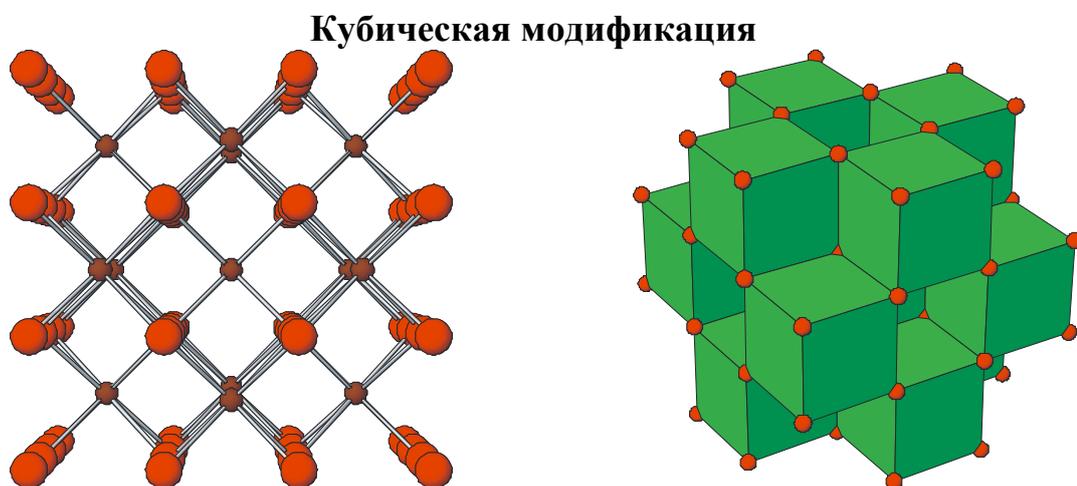


Рис.16а. Структура кубической модификации

Рис 16b. Полиэдрическая модель

Нейтроннографическими исследованиями при температуре 1350°C был зафиксирован фазовый переход из тетрагональной модификации в кубическую с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ и структурным типом флюорита(табл. 6). [Aldebert P. and Travers P. J., 1985] Координационным полиэдром является куб, атомы Zr центрируют все октанты в шахматном порядке (рис.16).

Pressure-temperature phase diagram of Zirconium dioxide

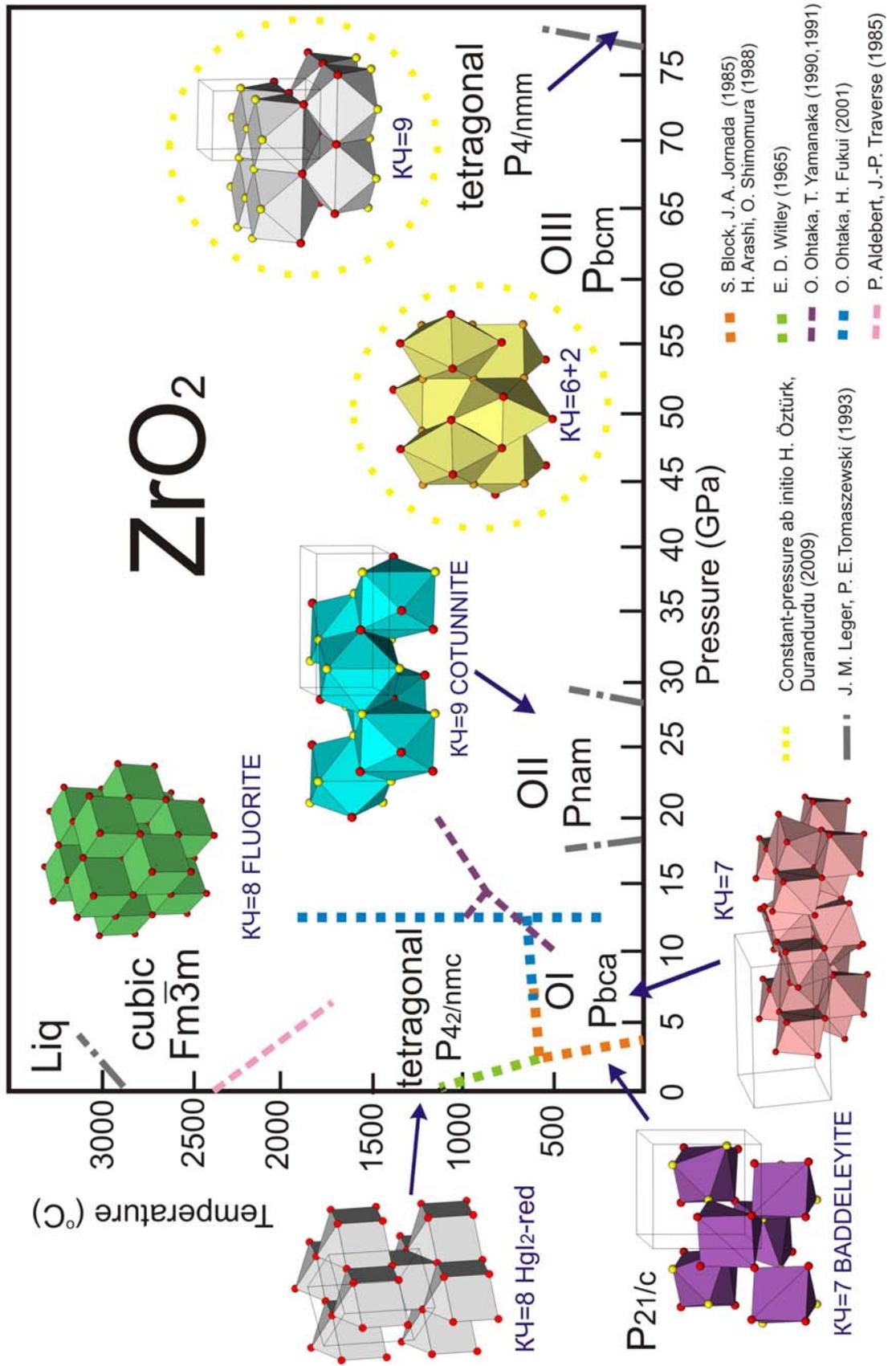


Диаграмма 1.

2.4 Диоксид гафния и его модификации

HfO_2 не имеет собственных природных минералов и представляет собой бесцветные кристаллы. (рис. 17) Температура плавления 2900°C , соединение малорастворимо в воде.



Рис.17 Синтетический диоксид гафния

Диоксиды циркония и гафния очень близки по своим физическим, химическим свойствам и структурным параметрам. В настоящее время HfO_2 является наиболее перспективным материалом для электронных микросхем. Предельная степень интеграции электронных микросхем на основе композиции Si/SiO_2 практически достигнута. Дальнейшая миниатюризация приборов требует замены используемых материалов. Преимуществом HfO_2 являются: относительно высокая константа диэлектрической проницаемости ($k = 14-25$) при большой ширине запрещенной зоны ($E = 8-5.7$ эВ) и термодинамически стабильная граница раздела с кремнием. [Lee B.H., Kang L., 2000; Смирнова Т.П., Каичев В.В., 2008]

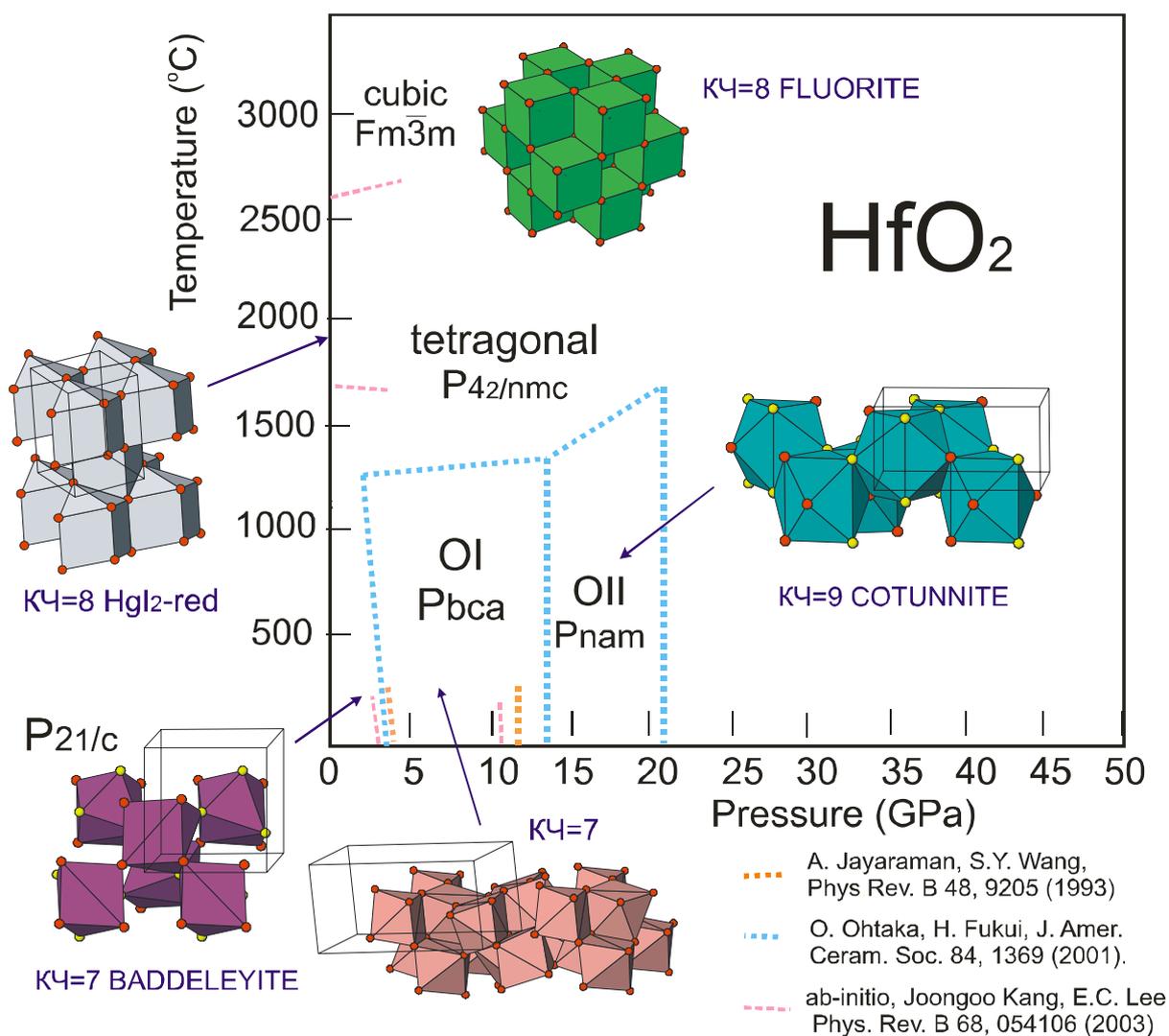
Также возможно применение HfO_2 , как и ZrO_2 , в качестве сверхпрочного материала. Так, например, модуль всестороннего сжатия ромбических фаз *OI* и *OII* HfO_2 220 и 312 ГПа соответственно. [Ohtaka O., Fukui H., 2001]

Диоксид гафния, как и диоксид циркония, обладает множеством полиморфных модификаций. Известные фазы этих соединений изоструктурны. Так, HfO_2 при нормальных условиях имеет структурный тип бадделеита ($P2_1/c$) (рис. 10). При повышении давления моноклинный HfO_2 трансформируется в ромбическую фазу *OI* с пространственной группой $Pbca$ (рис. 11) и далее в фазу *OII* (рис. 12) с пространственной группой $Pnma$ (структурный тип коттунита). [Ohtaka O., Yamanaoka T., 1995]

Согласно рентгеновским исследованиям при высоких температурах и давлениях область стабильности фазы *OI* находится между 4 и 14,5 ГПа до температурного предела 1250°C и 1400°C соответственно. Ромбическая фаза *OII* появляется при давлениях около 14,5 ГПа и стабильна вплоть до 21 ГПа и 1800°C . [Ohtaka O., Fukui H., 2001]

Исследования методом Рамановской спектроскопии в условиях высокого давления при комнатной температуре показали, что полиморфный переход происходит при 4.3 и 12 ГПа для *OI* и соответственно. Фаза *OII* до 28 ГПа [Jayaraman A., Wang S.Y., 1993]

Фазовая диаграмма HfO₂



Давление, при котором осуществляется фазовый переход, также рассчитано теоретически. *Ab-initio* расчёты, основанные на *GGA* (*generalized gradient approximation*), показали, что переход *mon* ↔ *OI* происходит при 3,8 ГПа, а *OI* ↔ *OII* при 10,6 ГПа, что неплохо согласуется с экспериментом. [Joongoo Kang, Lee E.-C., 2003]

Высокотемпературные модификации HfO₂ полностью изоструктурны ZrO₂. Моноклинный диоксид гафния переходит в тетрагональную модификацию с пространственной группой *P4₂/nmc* (структурный тип HgI₂ – красн.) при температуре, близкой к 2000К и атмосферном давлении. Дальнейшие структурные перестройки в кубическую модификацию *Fm3m* (структурный тип флюорита) происходят около 2870К [Joongoo Kang, Lee E.-C, 2003].

3. Практическая часть. Компьютерное моделирование полиморфных модификаций ZrO_2 и HfO_2

3.1. Оптимизация структурных, термодинамических и упругих свойств с использованием программного комплекса GULP

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 (табл. 4).

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 (табл. 5-9) с учётом высокотемпературных ($mon.P2_1/c \leftrightarrow tetr.P4_2/nmc \leftrightarrow cub.Fm3m$) полиморфных модификаций и фаз высокого давления ($mon.P2_1/c \leftrightarrow ort.Pbca \leftrightarrow ort.Pnam \leftrightarrow ort.Pbcm \leftrightarrow tetr.P4/nmm$ для ZrO_2 и $mon.P2_1/c \leftrightarrow ort.Pbca \leftrightarrow ort.Pnam$ для HfO_2)

Разработанный набор потенциалов использован для изучения зависимости энтропии от температуры для моноклинной модификации ZrO_2 . При этом теоретический расчёт хорошо согласуется с экспериментальными данными, в частности при сравнении рассчитанной и экспериментальной [Robie, Hemingway, 1995] температурной зависимости энтропии (рис.18).

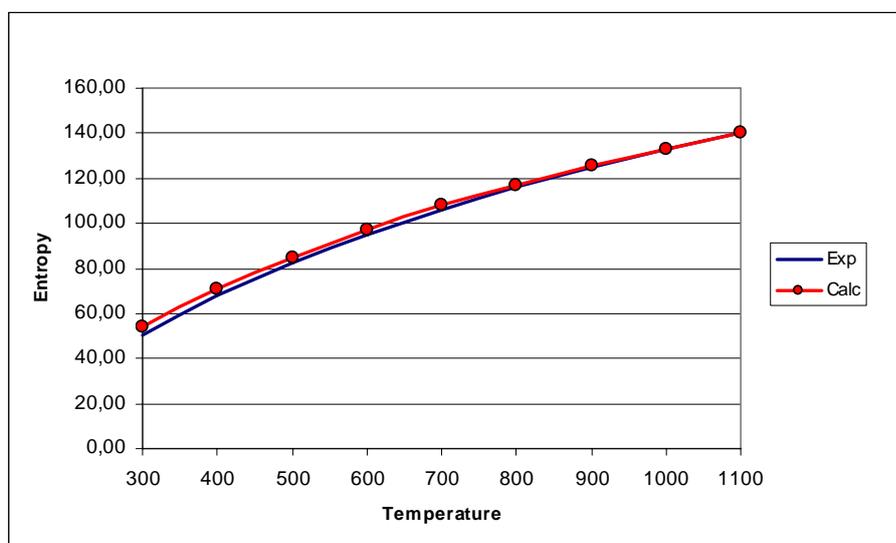


Рис. 18. Зависимости энтропии от температуры для бадделеита

Разработанные параметры межатомных потенциалов

Mark	Type	Charge
Zr (Hf)	core	-0.60
Zr (Hf)	shell	3.30
O	core	-1.35

Buckingham				$A \exp(-r/\rho) - C/r^6$						
Mark	Type	Mark	Type	A, eV	$\rho, \text{\AA}$	$C, \text{eV/\AA}^6$	$R_{min}, \text{\AA}$	$R_{max}, \text{\AA}$		
Zr	shell	Zr	Core	2500.2	0.268	0.00	0.00	10.00		
Hf	shell	Hf	core	2480.0	0.268	0.00	0.00	10.00		
O	core	O	core	4800.3	0,225	0.00	0.00	10.00		
Morse				$D[1 - \exp(-\sigma(r - r_0))]^2 - 1]$						
Mark	Type	Mark	Type	D, eV	$\sigma, \text{\AA}^{-1}$	$R_0, \text{\AA}$	$R_{min}, \text{\AA}$	$R_{max}, \text{\AA}$		
Zr (Hf)	shell	Zr (Hf)	core	0.25	2.40	2,32	0.00	10.00		
Three harmonic				$\frac{1}{2}k_2(\Theta - \Theta_0)^2 + \frac{1}{6}k_3(\Theta - \Theta_0)^3 + \frac{1}{24}k_4(\Theta - \Theta_0)^4$						
Mark	Type	Mark	Type	Mark	Type	$k_2, \text{eV/degree}^2$	Θ, degree	$R_{l-2max}, \text{\AA}$	$R_{l-3max}, \text{\AA}$	$R_{l-3max}, \text{\AA}$
Zr (Hf)	shell	O	core	O	core	0.35	58.0	2.2	2.2	3.2
Spring				$\frac{1}{2}k_2r^2 + \frac{1}{24}k_4r^4$						
core-shell						k_2				
Zr (Hf)						17				

Таблица 5.

Структурные параметры моноклинного ZrO₂

Monoclinic P2 ₁ /c (Z=4)				
Parameter		Exp ¹	Exp ²	Calc
V(A ³)		142.5648	140.8728	141.7355
a(A)		5.169	5.1505	5.20605
b(A)		5.232	5.2116	5.1987
c(A)		5.341	5.3173	5.2946
B (°)		99.25	99.230	98.469
Zr	x	0.2758	0.2754	0.2800
	y	0.0404	0.0395	0.02916
	z	0.2089	0.2083	0.2141
OI	x	0.069	0.0700	0.06226
	y	0.342	0.3317	0.3157
	z	0.345	0.3447	0.3659
OII	x	0.451	0.4496	0.4581
	y	0.758	0.7569	0.7546
	z	0.479	0.4792	0.4869

Таблица 6.

Структурные параметры высокотемпературных модификаций ZrO₂

Tetragonal P4 ₂ /nmc (Z=2)				Cubic Fm3m (Z=4)			
Parameter		Exp ³	Exp ⁴	Calc	Exp ⁵	Exp ⁴	Calc
V(A ³)		69,825	67,334	63.510	131.872	131,5461	131.1556
a(A)		3.64	3.6055	3.5409	5.09	5,0858	5.0807
c(A)		5.27	5.1797	5.0653			
Zr	x	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
OI	x	0.00	0.00	0.00	0.25	0.25	0.25
	y	0.500	0.500	0.500	0.25	0.25	0.25
	z	0.185	0.193	0.2422	0.25	0.25	0.25

Структурные параметры высокобарных модификаций ZrO₂

Orthorombic I Pbcn				
Parameter		Exp ⁶	GGA ⁷ (ab-initio)	Calc (7ГПа)
V(A ³)		270.16926	277.71520	269.80337
a(A)		10.0861	10.1745	10.0773
b(A)		5.2615	5.3148	5.2781
c(A)		5.0910	5.1357	5.0725
Zr	x	0.8843	0.885	0.8842
	y	0.0332	0.035	0.0342
	z	0.2558	0.253	0.2557
OI	x	0.7911	0.790	0.7931
	y	0.3713	0.375	0.3757
	z	0.1310	0.127	0.1384
OII	x	0.9779	0.977	0.9772
	y	0.7477	0.739	0.7476
	z	0.4948	0.497	0.4944

Orthorombic II Pnam					
Parameter		Exp ⁸	Exp ⁹	GGA ⁷ (ab-initio)	Calc (15ГПа)
V(A ³)		120.6452	121,8067	123,3865	111.7669
a(A)		5.5873	5.741	5.6140	5.3626
b(A)		6.4847	6.341	6.5658	6.4623
c(A)		3.3298	3.346	3.3474	3.2251
Zr	x	0.2459	0.251	0.246	0.2517
	y	0.1108	0.109	0.113	0.1233
	z	0.2500	0.250	0.250	0.2500
OI	x	0.3599	0.364	0.360	0.3532
	y	0.4248	0.422	0.425	0.4306
	z	0.2500	0.250	0.250	0.2500
OII	x	0.0250	0.021	0.024	0.0293
	y	0.3388	0.328	0.338	0.3288
	z	0.7500	0.750	0.750	0.7500

Orthorombic III Pbcm			Tetragonal P4/nmm	
Parameter		ab-initio ¹⁰ Calc(37ΓIIa)	ab-initio ¹⁰	Calc (75ΓIIa)
V(A ³)		135.3752	110.540924	63.166517 50.490808
a(A)		5.017	5.416265	3.439 3.039945
b(A)		5.319	4.632653	
c(A)		5.073	4.405481	5,341 5.463626
Zr	x	0.22917	0.257287	0.25 0.25
	y	0.53096	0.512339	0.25 0.25
	z	0.25	0.250000	0.2631 0.230685
OI	x	0.40496	0.374175	0.25 0.25
	y	0.88536	0.965646	0.25 0.25
	z	0.25	0.250000	0.8795 0.872758
OII	x	0.04686	0.014183	0.75 0.75
	y	0.25	0.250000	0.25 0.75
	z	0.00	0.000000	0.5 0.5

¹ J. D. McCullough and K. N. Trueblood, 1959.

² C. J. Howard, R. J. Hill, and B. E. Reichert, 1988.

³ C. Teufer, 1962

⁴ C. J. Howard, R. J. Hill, and B. E. Reichert, 1988.

⁵ P. Aldebert and P. J. Traverse, 1985

⁶ O. Ohtaka, T. Yamanaka, 1990

⁷ J. E. Jaffe, R. A. Bachorz, 2005

⁸ J. Haines, J. M. Léger, S. Hull, 1997

⁹ J. Haines, J. M. Léger, and A. Atouf, 1995

¹⁰ Hülya Öztürk1 and Murat Durandurdu, 2009

Структурные параметры моноклинного HfO₂ и его высокотемпературных модификаций

Monoclinic P2₁/c (Z=4)					
Parameter		Exp ¹	GGA ²	LDA ³	Calc
V(A ³)		138.4169	139.7570	140.0660	138.8283
a(A)		5.119	5.132	5.135	5.1413
b(A)		5.170	5.189	5.244	5.1708
c(A)		5.298	5.307	5.269	5.2877
B(°)		99.18	99.78	99.54	99.04
Hf	x	0.276	0.277	0.279	0.2770
	y	0.040	0.044	0.042	0.0376
	z	0.207	0.209	0.208	0.2081
OI	x	0.071	0.070	0.078	0.0709
	y	0.332	0.333	0.350	0.3214
	z	0.344	0.345	0.331	0.3464
OII	x	0.446	0.448	0.445	0.4486
	y	0.755	0.758	0.760	0.7550
	z	0.480	0.478	0.485	0.4818
Tetragonal P4₂/nmc (Z=2)					
Parameter		Exp ¹	GGA ²	LDA ³	Calc
V(A ³)		70,540	66.736	66,985	63.725
a(A)		3,652	3,589	3,610	5.181
c(A)		5,289	5.181	5,14	3.589
Hf	x		0.000	0.000	0.000
	y		0.000	0.000	0.000
	z		0.000	0.000	0.000
O	x		0.000	0.000	0.000
	y		0.500	0.500	0.500
	z		0,199	0,217	0.2515
Cubic Fm3m (Z=4)					
Parameter		Exp ¹	GGA ²	LDA ³	Calc
V(A ³)		131.0965	130.3238	131.5616	128.7112
a(A)		5.08	5.07	5.086	5.049
Hf	x	0.00	0.00	0.00	0.00
	y	0.00	0.00	0.00	0.00
	z	0.00	0.00	0.00	0.00
O	x	0.25	0.25	0.25	0.25
	y	0.25	0.25	0.25	0.25
	z	0.25	0.25	0.25	0.25

Структурные параметры высокобарных модификаций HfO₂

Orthorombic I Pbca				
Parameter		LDA ²	GGA ³	Calc (7ГПа)
V(A ³)		275,682	280,299	254.522176
a(A)		10.22	10.215	10.112294
b(A)		5.31	5.324	4.963372
c(A)		5.08	5.154	5.071064
Hf	x	0.884	0.885	0.878013
	y	0.033	0.036	0.999136
	z	0.255	0.256	0.251733
OI	x	0.791	0.791	0.999057
	y	0.371	0.375	0.749325
	z	0.131	0.127	0.502431
OII	x	0.977	0.977	0.750260
	y	0.747	0.738	0.251146
	z	0.494	0.497	0.996018

Orthorombic II Pnam					
Parameter		Exp ⁴	LDA ²	GGA ³	Calc (15ГПа)
V(A ³)		118.6084	122,975	199,052	111.558463
a(A)		5.5544	5.48	5.629	5.359403
b(A)		6.4572	6.68	6.606	6.458150
c(A)		3.307	3.36	3.353	3.223131
Hf	x	0.2461	0.249	0.247	0.251745
	y	0.1104	0.115	0.113	0.123253
	z	0.250	0.250	0.250	0.250000
OI	x	0.3591	0.360	0.360	0.353254
	y	0.4256	0.425	0.426	0.430562
	z	0.250	0.250	0.250	0.250000
OII	x	0.0245	0.022	0.022	0.029333
	y	0.3388	0.339	0.339	0.328846
	z	0.750	0.750	0.750	0.750000

¹ D.M. Adams, S. Leonard, D.R. Russel, 1991² A.S. Foster, F. Lopez Gejo, A.L. Shluger, 2002³ Joongoo Kang, E.-C. Lee, K. J. Chang, 2003⁴ J. Haines, J. M. Léger, S. Hull, 1997

3.2 Расчёт скоростей акустических колебаний в анизотропном приближении

Полученные в ходе теоретического моделирования упругие константы двух ромбических модификаций диоксидов циркония и гафния 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. Расчёт фазовых скоростей акустических колебаний производился посредством поиска собственного значения тензора Грина-Кристоффеля, представляющего собой свёртку тензора упругости по компонентам вектора волновой нормали. Полученные скорости (км/с) были сопоставлены с соответствующими скоростями, рассчитанными в изотропном приближении. (табл. 10)

Таблица 10.

Скорости акустических колебаний (км/с) в изотропном и в анизотропном приближениях

ZrO₂								
волна	Pbca				Pnam			
	(100)	(010)	(001)	изотр.	(100)	(010)	(001)	изотр.
L	6,8535	8,1147	3,8341	5,976838	8,3196	10,1719	8,91204	8,9340
T(100)		4,9543	4,8134	5, 1259		3,2488	4,9903	4,4896
T(010)	4,9543		5,4415		3,2488		5,1552	
T(001)	4,8134	5,4415			4,9903	5,1552		
HfO₂								
волна	Pbca				Pnam			
	(100)	(010)	(001)	изотр.	(100)	(010)	(001)	изотр.
L	7,0365	6,9421	7,0552	7,0496	6,3703	7,7864	6,8220	7,3047
T(100)		3,8455	3,9537	3,8429		2,4869	3,8217	3,4375
T(010)	3,8455		3,8383		2,4869		3,9464	
T(001)	3,9537	3,8383			3,8217	3,9464		

3.3 Расчёт давления фазового перехода с помощью программного пакета CASTEP

Для оценки давления фазового перехода бадделеит-котуннит для ZrO_2 и HfO_2 была проведена серия ab-initio расчетов при различных давлениях (0, 5, 10, 15 ГПа) для ZrO_2 и (0, 10, 20, 30 ГПа) для HfO_2 . Расчеты проводились на суперкомпьютерном комплексе НИВЦ МГУ - суперкомпьютере СКИФ МГУ с производительностью 60 Тфлопс (625 процессоров Intel Xeon 3 GHz, 1250 узлов, 5000 ядер) в режиме удаленного терминала. Среднее время расчета 1 точки - 6 часов.

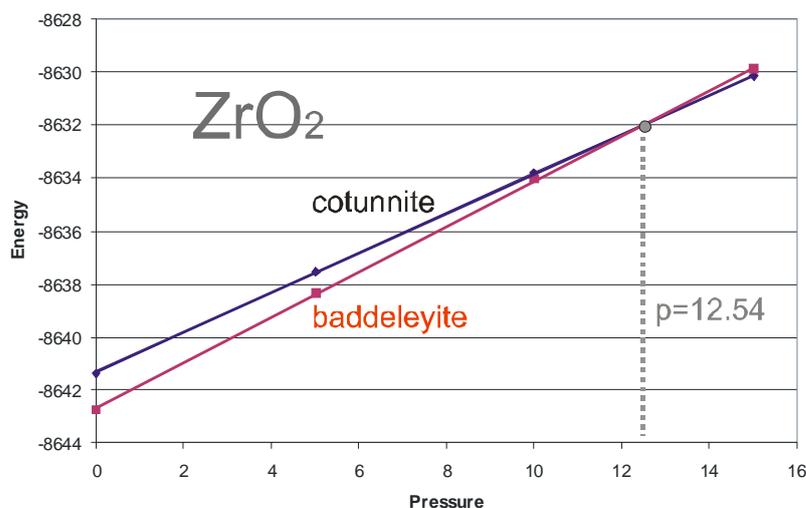


Рис. 19. Расчет полных энергий полиморфных модификаций ZrO_2 при различных давлениях.

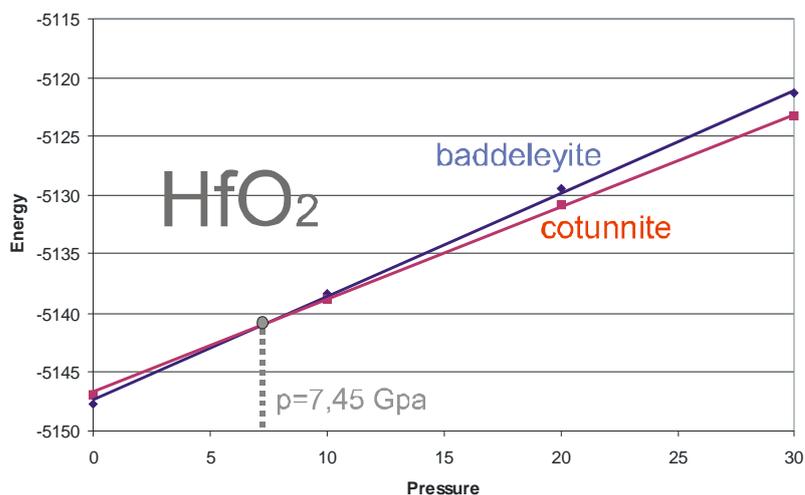


Рис. 20. Расчет полных энергий полиморфных модификаций HfO_2 при различных давлениях.

В результате расчетов для ZrO_2 давление фазового перехода было оценено в 12.54 ГПа (рис. 19) и 7.45 ГПа для HfO_2 (рис. 20). Эти результаты неплохо коррелируют с другими расчетными данными (9.0 ГПа для HfO_2 [Joongoo Kang, Lee E.-C, 2003]).

Выводы.

Основные результаты работы могут быть сформулированы следующим образом:

1. Проведена систематика литературных данных по различным структурным модификациям диоксида циркония и гафния, что позволило построить фазовые диаграммы этих соединений с учетом современных экспериментальных и теоретических работ.
2. В рамках частично ковалентного приближения разработана модель межатомных потенциалов для системы ZrO_2 - HfO_2 . Проведенные в рамках этой модели расчеты позволили воспроизвести кристаллические структуры бадделеитовых модификаций диоксида циркония и гафния с точностью до 1% и O1 модификацию диоксида циркония – с точностью до 0.5%. Структуры остальных модификаций воспроизводятся с удовлетворительной точностью. Для всех модификаций был проведен расчет упругих, диэлектрических и термодинамических характеристик.
3. Разработана дополнительной программная процедура, отсутствующей в комплексе программ GULP 3.0. для расчёта скоростей акустических колебаний в анизотропном приближении. Процедура была опробована на двух ромбических модификациях диоксидов циркония и гафния. Было показано, что скорости распространения акустических колебаний сильно зависят от их направления распространения в этих монокристаллах.
4. Методом ab-initio были предсказаны давления, при которых осуществляется полиморфный переход из моноклинной модификации в фазу ОП со структурным типом котуннита как для ZrO_2 , так и для HfO_2 . Для ZrO_2 давление фазового перехода было оценено в 12.54 ГПа, а для HfO_2 - 7.45 ГПа. Эти результаты неплохо коррелируют с доступной литературной информацией.

Приложение 1. Входные файлы для расчёта в программе GULP

1.1 ZrO₂ – monoclinic *P2₁/c*

```
opti prop conp dist compare phon nofreq
cell
5.169 5.232 5.341 90. 99.25 90.0
frac 4
Zr core 0.2758 0.0404 0.2089 -0.60
Zr shel 0.2758 0.0404 0.2087 3.30
O core 0.0690 0.3420 0.345 -1.35
O core 0.451 0.758 0.479 -1.35
space
14
buck
Zr shel O core 2500.2 0.268 0.0 0.0 10.0
buck
O core O core 4 800.3 0.225 0.0 0.0 10.0
morse
Zr shel O core 0.25 2.40 2.32 0.0 10.0
three
Zr shel O core O core 0.35 58.0 2.2 2.2 3.2
spring
Zr 17 0
cutd 4.0
pressure 4.0
shrink 2
temperature 300
```

1.2 ZrO₂ - Orthorombic I *Pbca*

```
opti prop conp dist compare phon nofreq
cell
10.0861 5.2615 5.091 90. 90.00 90.0
frac 4
Zr core 0.8843 0.0332 0.2558 -0.60
Zr shel 0.8843 0.0332 0.2558 3.30
O core 0.9779 0.7477 0.4948 -1.35
O core 0.7911 0.3713 0.1310 -1.35
space
61
buck
Zr shel O core 2500.2 0.268 0.0 0.0 10.0
buck
O core O core 4800.3 0.225 0.0 0.0 10.0
morse
Zr shel O core 0.25 2.40 2.32 0.0 10.0
three
Zr shel O core O core 0.35 58.0 2.2 2.2 3.2
spring
Zr 17 0
cutd 4.0
shrink 2
temperature 300
```

pressure 7

1.3 ZrO₂ - Orthorombic II *Pnam*

```
opti prop conp dist compare phon nofreq
cell
5.5873 6.4847 3.3298 90. 90.00 90.0
frac 4
Zr core 0.2459 0.1108 0.25 -0.60
Zr shel 0.2459 0.1108 0.25 3.30
O core 0.3599 0.4248 0.25 -1.35
O core 0.025 0.3388 0.75 -1.35
space
P N A M
buck
Zr shel O core 2500.2 0.268 0.0 0.0 10.0
buck
O core O core 4800.3 0.225 0.0 0.0 10.0
morse
Zr shel O core 0.25 2.40 2.32 0.0 10.0
three
Zr shel O core O core 0.35 58.0 2.2 2.2 3.2
spring
Zr 17 0
cutd 4.0
shrink 2
temperature 300
pressure 15
```

1.4 ZrO₂ - Orthorombic III *Pbcm*

```
opti prop conp dist compare phon nofreq
cell
5.017 5.319 5.073 90. 90.00 90.0
frac 4
Zr core 0.22917 0.53096 0.25000 -0.60
Zr shel 0.22917 0.53096 0.25000 3.30
O core 0.40496 0.88536 0.25000 -1.35
O core 0.04686 0.25000 0.00000 -1.35
space
57
buck
Zr shel O core 2500.2 0.268 0.0 0.0 10.0
buck
O core O core 4800.3 0.225 0.0 0.0 10.0
morse
Zr shel O core 0.25 2.40 2.32 0.0 10.0
three
Zr shel O core O core 0.35 58.0 2.2 2.2 3.2
spring
Zr 17 0
cutd 4.0
shrink 2
temperature 300
pressure 37
```

1.5 ZrO₂ - Tetragonal *P4/nmm*

```
opti prop conp dist compare phon nofreq
cell
3.439      3.439      5.341      90. 90.0  90.0
frac 4
Zr core 0.2500      0.2500      0.2631  -0.60
Zr shel 0.2500      0.2500      0.2631   3.30
O core 0.2500      0.2500      0.8795  -1.35
O core 0.7500      0.2500      0.5000  -1.35
space
129
buck
Zr shel O core 2500.2  0.268  0.0  0.0  10.0
buck
O core O core 4800.3  0.225  0.0  0.0  10.0
morse
Zr shel O core 0.25  2.40  2.32  0.0  10.0
three
Zr shel O core O core 0.35  58.0  2.2  2.2  3.2
spring
Zr 17 0
cutd 3.0
temperature 300
pressure 75
```

1.6 ZrO₂ - Tetragonal *P4₂/nmc*

```
opti prop conp dist compare phon nofreq
cell
3.64      3.64      5.27      90. 90.0  90.0
frac 3
Zr core 0.00      0.00      0.00  -0.60
Zr shel 0.00      0.00      0.00   3.30
O core 0.00      0.50      0.185  -1.35
space
137
buck
Zr shel O core 2500.2  0.268  0.0  0.0  10.0
buck
O core O core 4800.3  0.225  0.0  0.0  10.0
morse
Zr shel O core 0.25  2.40  2.32  0.0  10.0
three
Zr shel O core O core 0.35  58.0  2.2  2.2  3.2
spring
Zr 17 0
cutd 3.0
temperature 1500
```

1.7 ZrO₂ - Cubic *Fm3m*

```
opti prop conp dist compare phon nofreq
cell
5.135 5.135 5.135 90. 90.00 90.0
frac 3
Zr core 0.00 0.00 0.00 -0.60
Zr shel 0.00 0.00 0.00 3.30
O core 0.25 0.25 0.25 -1.35
space
225
buck
Zr shel O core 2500.2 0.268 0.0 0.0 10.0
buck
O core O core 4800.3 0.225 0.0 0.0 10.0
morse
Zr shel O core 0.25 2.40 2.32 0.0 10.0
three
Zr shel O core O core 0.35 58.0 2.2 2.2 3.2
spring
Zr 17 0
cutd 3.0
shrink 2
temperature 2500
```

1.8 HfO₂ - monoclinic *P2₁/c*

```
opti prop conp dist compare phon nofreq
cell
5.119 5.170 5.298 90. 99.18 90.0
frac 4
Hf core 0.276 0.040 0.207 -0.60
Hf shel 0.276 0.040 0.207 3.30
O core 0.071 0.322 0.344 -1.35
O core 0.446 0.755 0.480 -1.35
space
14
buck
Hf shel O core 2480.0 0.268 0.0 0.0 10.0
buck
O core O core 4800.3 0.225 0.0 0.0 10.0
morse
Hf shel O core 0.25 2.40 2.32 0.0 10.0
three
Hf shel O core O core 0.35 58.0 2.2 2.2 3.2
spring
Hf 17 0
cutd 4.0
#pressure 4.0
shrink 2
temperature 300
```

1.9 HfO₂ - Orthorombic I *Pbca*

```
opti prop conp dist compare phon nofreq
cell
10.22 5.31 5.08 90. 90.00 90.0
frac 4
Hf core 0.884 0.033 0.255 -0.60
Hf shel 0.884 0.033 0.255 3.30
O core 0.977 0.747 0.494 -1.35
O core 0.791 0.371 0.131 -1.35
space
61
buck
Hf shel O core 2480.2 0.268 0.0 0.0 10.0
buck
O core O core 4800.3 0.225 0.0 0.0 10.0
morse
Hf shel O core 0.25 2.40 2.32 0.0 10.0
three
Hf shel O core O core 0.35 58.0 2.2 2.2 3.2
spring
Hf 17 0
cutd 4.0
shrink 2
temperature 300
pressure 7
```

1.10 HfO₂ - Orthorombic II *Pnam*

```
opti prop conp dist compare phon nofreq
cell
5.5544 6.4572 3.3070 90. 90.00 90.0
frac 4
Hf core 0.2461 0.1104 0.25 -0.60
Hf shel 0.2461 0.1104 0.25 3.30
O core 0.3591 0.4256 0.25 -1.35
O core 0.0245 0.3388 0.75 -1.35
space
P N A M
buck
Hf shel O core 2480.2 0.268 0.0 0.0 10.0
buck
O core O core 4800.0 0.225 0.0 0.0 10.0
morse
Hf shel O core 0.25 2.40 2.32 0.0 10.0
three
Hf shel O core O core 0.35 58.0 2.2 2.2 3.2
spring
Hf 17 0
cutd 4.0
shrink 2
temperature 300
pressure 15
```

1.11 HfO₂ - Tetragonal *P4₂/nmc*

```
opti prop conp dist compare phon nofreq
cell
3.589      3.589      5.181      90. 90.0  90.0
frac 8
Zr core 0.00      0.00      0.01      -0.60
Zr shel 0.00      0.00      0.00      3.30
Zr core 0.5      0.50      0.49      -0.60
Zr shel 0.5      0.50      0.50      3.30
O core 0.00      0.50      0.199     -1.35
O core 0.5      0.00     -0.199     -1.35
O core 0.00      0.50      0.699     -1.35
O core 0.50      0.00      0.301     -1.35
space
1
buck
Zr shel O core 2480.0  0.268  0.0  0.0 10.0
buck
O core O core 4800.3  0.225  0.0  0.0 10.0
morse
Zr shel O core 0.25  2.40  2.32  0.0 10.0
three
Zr shel O core O core 0.35  58.0  2.2  2.2  3.2
spring
Zr 17 0
cutd 3.0
temperature 2100
```

1.12 HfO₂ - Cubic *Fm3m*

```
opti prop conp dist compare phon nofreq
cell
5.08      5.08      5.08      90. 90.00  90.0
frac 3
Hf core 0.00      0.00      0.00     -0.60
Hf shel 0.00      0.00      0.00      3.30
O core 0.25      0.25      0.25     -1.35
space
225
buck
Hf shel O core 2480.0  0.268  0.0  0.0 10.0
buck
O core O core 4800.3  0.225  0.0  0.0 10.0
morse
Hf shel O core 0.25  2.40  2.32  0.0 10.0
three
Hf shel O core O core 0.35  58.0  2.2  2.2  3.2
spring
Hf 17 0
cutd 3.0
shrink 2
temperature 3000
```

Список литературы

- 1 Борн М., Хуан К.// «Динамическая теория кристаллических решеток» М., 1958
- 2 БСЭ т.28, Москва, «Советская энциклопедия», 1978
- 3 Ерёмин Н. Н.// «Атомистическое моделирование кристаллических структур минералов и дефектов и твердых растворов». Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Москва. 2009
- 4 Еремин Н.Н., Урусов В.С.// «Компьютерное моделирование структуры и свойств кристаллов – современные достижения и возможности» // В сб. «Проблемы кристаллологии» стр. 228–266, М.: ГЕОС, 1999
- 5 Смирнова Т.П., Каичев В.В, Яковкина Л.В. и др.// «Химическое строение пленок оксида гафния на кремнии», Неорганические материалы.. Т.44, №9.- С.965-970, 2008
- 6 Урусов В.С. // «Энергетическая кристаллохимия», М.: Наука, 1975
- 7 Урусов В.С., Ерёмин Н.Н.// «Компьютерное моделирование структур и свойств кристаллов - современные достижения и возможности», Вестник МГУ, серия Геология, 2004
- 8 Фёдоров Ф. И.// «Теория упругих волн в кристаллах», М, 1965
- 9 Adams D.M., S. Leonard, D.R. Russel, R.J. Cernik // J. Phys.Chem. Solids 52, 1181 (1991)
- 10 Aldebert P., Traverse J.-P.// «Structure and Ionic Mobility of Zirconia at High Temperature», J. Am. Ceram.Soc.
- 11 Bouvier P., E. Djurado, and G. Lucazeau T. Le Bihan// «High-pressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline zirconia», Phys. Rev. B, 2000, 62, 8731–8737
- 12 Catlow C.R.A., Bell R.G., Gale J.D.// «Computer modelling as a technique in materials chemistry», Journal of Materials Chem., 1994, V.4, №6, pp. 781-792.
- 13 Desgreniers S.and Lagarec K.// «High-density ZrO₂ and HfO₂: Crystalline structures and equations of state», Phys. Rev., 1992, B 59, 8467–8472
- 14 Foster A.S., F. Lopez Gejo, A.L. Shluger, R.M. Nieminen // Phys. Rev. B 65, 174117 (2002)
- 15 Gale J. D., Rohl A. L.// Molecular Simulation, 2003, Vol. 29[5], P. 291-341
- 16 H. Arashi, T. Yagi, S. Akimoto, and Y. Kudoh, Phys. Rev. B 41, 4309, (1990) .
- 17 Haines J., J. M. Léger, and A. Atouf// «Crystal Structure and Equation of State of Cotunnite-Type Zirconia», J. Am. Ceram. Soc. 78, 445 (1995)
- 18 Haines J., J. M. Léger, S. Hull // J. Am. Ceram. Soc. 80, 1910 (1997)
- 19 Hemley R. J., C. T. Prewitt, and K. J. Kingma // «High-Pressure Behavior of Silica» Rev. Mineral., 1994, 29, 41–81
- 20 Heuer A. H., V. Lanteri, S. C. Farmer, R. Chaim // Mater. Sci., 1989, 24, 124
- 21 Howard C. J., E. H. Kisi, O. Ohtaka // «Crystal structures of two orthorhombic zirconias», J. Am. Ceram. Soc, 1991, Vol. 74, P. 2321-2323
- 22 Howard C. J., R. J. Hill, and B. E. Reichert // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. B44, 116 (1988).
- 23 Jaffe J. E., R. A. Bachorz // Phys. Rev. B 72, 144107 (2005)
- 24 Jayaraman A., Wang S.Y., Sharma S.K., and Ming L.C.// «Pressure-induced phase transformations in HfO₂ to 50 GPa studied by Raman spectroscopy», Phys.Rev., 1993, B 48, P. 9205
- 25 Joongoo Kang, Lee E.-C., and Chang K. J. // «First-principles study of the structural phase transformation of hafnia under pressure», Phys.Rev., 2003, B, 68, 054106
- 26 Kang J., Lee E.-C., Chang K. J.// «First-principles study of the structural phase transformation of hafnia », Phys. Rev, 2003, B 68: 054106(1-8)
- 27 Kudoh Y., Takeda H., Arashi H. // «In situ determination of crystal structure for high pressure phase of ZrO₂ using a diamond anvil and single crystal X-Ray diffraction

- method» *Phys. Chem. Minerals*, 1986, Vol.13, P. 233-237
- 28 *Lee B.H., Kang L., Nieh R., Qi W.-J., and Lee J.C.*// «Thermal stability and electrical characteristics of ultrathin hafnium oxide gate dielectric reoxidized with rapid thermal annealing», *Appl. Phys.Lett.*, 2000, 76, 1926
 - 29 *Leger J.M., Atouf A., Tomaszewski P.E., Pereira A.S.* // «Pressure-induced phase transitions and volume changes in HfO₂ up to 50 GPa», *Phys. Rev.*, 1993b, B 48:93-98
 - 30 *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
 - 31 *Lowther J. E. and Dewhurst J. K.*// «Relative stability of ZrO₂ and HfO₂ structural phases», *Phys. Rev.*, Vol.60 [21], P. 14485- 14488
 - 32 *McCullough D. and K. N. Trueblood* // *Acta Crystallogr.* 12, 507 (1959).
 - 33 *Ohtaka O. and T. Yamanaka T. Yagi*// «New high-pressure and -temperature phase of ZrO₂ above 1000 °C at 20 GPa», *Phys. Rev. B*, 1994, 49, 9295–9298
 - 34 *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.*, 2001, 84, 1369.
 - 35 *Ohtaka O., Fukui H., Kunisada T., Fujisawa T.*// «Phase relations and equations of state of ZrO₂ under high temperature and high pressure», *Phys. Rev*, 2001, B 63: 174108 (1-8)
 - 36 *Ohtaka O., T. Yamanaka, S. Kume, N. Hara* // «Structural analysis of orthorhombic ZrO₂ by high resolution neutron powder diffraction», *Proc. Jpn. Acad.*,1990, Vol 66(B), P. 193-196
 - 37 *Ohtaka O., Yamanaka T., Kume S., Hara N.*// «Structural analysis of orthorhombic hafnia by powder neutron diffraction», *J. Am. Ceram. Soc*, 1995, Vol. 78, P. 233-237
 - 38 *Öztürk1 H., Durandurdu M.*// «High-pressure phases of ZrO₂:An ab initio constant-pressure study», *Phys. Rev.*, 2009, B 79: 134111(1-5).
 - 39 *Robic R.A., Hemingway B.S* //«Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) pressure and higher temperatures». U. S. Geological Survey Bulletin 2131, 1995
 - 40 *Smith D. K., Newkirk H. W.*// «The crystal structure of baddeleyite and its relation to the Polymorphism of ZrO₂», *Acta Cryst*, 1965, Vol. 18, P. 983-991
 - 41 *Teufer C.*// «The crystal structure of tetragonal ZrO₂», *Acta Cryst*, 1962, Vol. 15, P. 1187
 - 42 *Urusov V.S., Eremin N.N.* // «Charge-transfer energy in computer modeling of structure and properties of minerals», *Phys. Chem. Miner.*, 1997, V. 24. pp. 374-381.
 - 43 *Urusov V.S.*// «Computer simulation of structure and properties of minerals by minimization of atomization energy», *EMU Notes in Mineralogy*. Ed. C. Gramaciolli, 2002, V.4, Ch.3, pp. 33-57