

**Ab-initio моделирование упругих и акустических свойств  
низкотемпературных модификаций ZrO<sub>2</sub> и HfO<sub>2</sub> с использованием  
суперкомпьютера**

**Горяева Александра**

*Студент*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический  
факультет, Москва, Россия  
E-mail: a\_goryaeva@mail.ru*

Характерной особенностью диоксидов циркония и гафния является наличие большого количества высокобарных и высокотемпературных полиморфных модификаций, физические свойства которых существенно отличаются друг от друга. Благодаря своим экстремально большим упругим константам ромбические модификации ZrO<sub>2</sub> и HfO<sub>2</sub> получили широкое техническое применение как сверхпрочный огнеупорный материал.

В качестве объектов исследования в работе представлены три низкотемпературные модификации диоксидов циркония и гафния: моноклинная фаза *mon* (структурный тип бадделеита) и две ромбические модификации *OI* и *OII* (структурный тип котунита), существование которых подтверждено как экспериментальными данными, так и теоретическим моделированием. [2, 3, 4, 5, 6, 9]. Серия расчетов проведена в пределах теории функционала электронной плотности (DFT) в PBE и PBEsol приближениях [7, 8] с использованием программного пакета CASTEP [1]. Все расчеты осуществлялись на суперкомпьютерном комплексе НИВЦ МГУ - суперкомпьютере СКИФ МГУ «ЧЕБЫШЕВ» в режиме удаленного терминала [10].

В работе приведены расчетные значения упругих характеристик, всестороннего модуля сжатия *B* и модуля сдвига *G* исследуемых соединений, экспериментальное определение которых связано с рядом технических сложностей особенно в условиях высокого давления. Согласно полученным данным, ромбическая фаза *OII* диоксида гафния может оказаться одним из наиболее твердых из известных оксидных материалов. Представленный теоретический расчет неплохо коррелирует с экспериментальными данными. Полученные в результате теоретического моделирования упругие константы были использованы для расчета фазовых скоростей продольных и поперечных акустических волн в различных кристаллографических направлениях.

Кроме того, по результатам проведенных расчетов было оценено давление фазовых переходов моноклинная фаза *mon* ↔ ромбическая фаза *OI* ↔ ромбическая фаза *OII* для ZrO<sub>2</sub> и HfO<sub>2</sub>, исследовано изменение структурных параметров элементарной ячейки после полиморфных превращений. Отчетливо наблюдаемое «расщепление» параметров ячейки в процессе фазовых переходов может указывать на существенные различия физических свойств полиморфных модификаций, а также является свидетельством возможного проявления анизотропии физических свойств у рассмотренных модификаций, в том числе упругих, акустических и оптических.

### Литература

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

2. Jaffe J. E., R. A. Bachorz. Low-temperature polymorphs of ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>: a density-functional theory study// Phys. Rev. B, 2005, Vol. 72, P. 144107
3. Jayaraman A., Wang S.Y., Sharma S.K., and Ming L.C. Pressure-induced phase transformations in HfO<sub>2</sub> to 50 GPa studied by Raman spectroscopy// Phys. Rev. B, 1993, Vol. 48, P. 9205-9511
4. Joongoo Kang, Lee E.-C., Chang K. J. First-principles study of the structural phase transformation of hafnia under pressure// Phys. Rev. B, 2003, Vol. 68, P. 054106 (1-8)
5. Ohtaka O., Fukui H., Kunisada T., Fujisawa T. Phase relations and equations of state of ZrO<sub>2</sub> under high temperature and high pressure// Phys. Rev. B, 2001a, Vol. 63, 174108 (1-8)
6. Ohtaka O., Fukui H., Kunisada T., Fujisawa T., Funakoshi K., Utsumi W., Irifune T. Phase relations and volume changes of hafnia under high pressure and high temperature// J. Am. Ceram. Soc., 2001b, Vol. 84, P. 1369.
7. Perdew J.P., K. Burke, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple// Phys. Rev. Lett., 1996, Vol. 77, P. 3865-3868.
8. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I. et al. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces// Phys. Rev. Lett., 2008, Vol. 100, P. 136406-136409.
9. Terki R., Bertrand G., Aougrag H., Codder C. Structural and electronic properties of zirconia phases: a FP-LAPW investigations// Mater. Sci. Semicond Process., 2006, Vol. 9, P. 1006-1013.
10. <http://parallel.ru/cluster/> (Суперкомпьютерный комплекс Московского Университета)

### **Слова благодарности**

Работа выполнена под руководством академика РАН, д.х.н., профессора Урусова В.С. и д.х.н., доцента Ерёмина Н.Н., которым автор выражает свою глубокую благодарность. Также автор благодарит за активное содействие и предложения по проведению расчётов научного сотрудника Франкфуртского Университета им. Гёте, к.г.-м.н. Винограда В. Л.