

Опубликовано: «Перспективные материалы», 2005, №2, стр. 5-9.

Исследование механизма фазовой стабильности диоксида циркония, легированного магнием и кальцием

В. Г. Заводинский

Метод функционала электронной плотности (с учетом градиентной поправки) и метод псевдопотенциала использованы для изучения влияния атомов Mg и Ca на стабильность кубической фазы диоксида циркония. Подтверждено, что основной причиной нестабильности чистого кубического диоксида циркония является нестабильность его кислородной подрешетки по отношению к дисторсии. Замещение атомов циркония атомами Mg или Ca, с одновременным выводом соответствующего количества кислорода создает искажения кислородной решетки, превышающие величину, соответствующую дисторсии, что стабилизирует кубическую фазу диоксида циркония.

Ключевые слова: диоксид циркония, магний, кальций, иттрий, стабилизация, расчеты из первых принципов.

Введение

Диоксид циркония (ZrO_2) интересен как керамический материал, обладающий ценными оптическими, электрическими, термическими, прочностными и другими характеристиками, а фазовые переходы в нем и примесная стабилизация являются предметом многих экспериментальных и теоретических исследований. При температурах ниже $1170^\circ C$ моноклинная фаза (*m*) нелегированного ZrO_2 термодинамически устойчива. От 1170 до $2370^\circ C$ нелегированный ZrO_2 является тетрагональным (*t*), а выше $2370^\circ C$ до точки плавления ($2706^\circ C$) нелегированный ZrO_2 является кубическим (*c*) [1,2]. Кубическая фаза может быть стабилизирована, т.е. температура перехода "*c* \rightarrow *t*" может быть понижена введением таких добавок как MgO, CaO, Y_2O_3 и т.д.

Анализ фазовых диаграмм [3-5] показывает, что при высоких температурах переход тетрагонального диоксида циркония, легированного различными добавками, в кубическую фазу происходит примерно при одних и тех же концентрациях примеси. Однако лишь добавление Y_2O_3 позволяет получить кубический диоксид циркония, стабильный при комнатной температуре. Кубическая фаза ZrO_2 -CaO стабильна лишь до $850^\circ C$, а кубический диоксид циркония с добавкой MgO распадается с выделением тетрагонального ZrO_2 и MgO при температурах ниже $1100^\circ C$.

Фактически и тетрагональная, и моноклинная фазы могут быть представлены, как производные от кубической фазы, которая имеет структуру флюорита. Тетрагональная фаза образуется из кубической путем специфической перестройки кислородной кубической подрешетки (при которой одна половина атомов кислорода смещается относительно другой) и удлинения элементарной ячейки в направлении смещения атомов кислорода. Моноклинная фаза образуется из тетрагональной путем сдвиговой деформации всей элементарной ячейки с некоторым изменением длин ее сторон.

Хотя кубическая фаза является самой высокотемпературной, она имеет наибольшую плотность, а по энергии лишь ненамного проигрывает тетрагональной: на 0,052 эВ на единицу ZrO_2 [6].

Как показывают эксперименты [7] и расчеты [8], нестабильность кубической фазы связана с тенденцией кислородной подрешетки к искажению (дисторсии) кубической симметрии вдоль направления $\langle 100 \rangle$. Позиции атомов кислорода z_O вдоль этого направления могут быть выражены через параметр дисторсии d :

$$z_O = (0,25 + d) \cdot c,$$

где c – постоянная решетки вдоль направления дисторсии, а величина d может принимать как положительные, так и отрицательные значения.

Полная энергия кристалла имеет два минимума как функция d (один при положительном значении d , второй при отрицательном). Центральное положение атомов кислорода (при $d=0$) соответствует идеальной кубической структуре и не является стабильным. Экспериментальная величина равновесного значения d равна 0,065, теоретическая 0,052. Как показано в работе Орландо и др. (Orlando et al.) [9] дисторсия кислородной подрешетки характерна не только для тетрагональной фазы диоксида циркония, но и для кубической. Кубическая структура становится устойчивой лишь при высоких температурах, когда атомы кислорода перескакивают из одного минимума в другой, и в среднем реализуется кубическая симметрия.

К настоящему времени существует ряд работ [9-14], в которых исследуются и обсуждаются причины стабильности кубического диоксида циркония, легированного такими примесями как Y, Mg, Ca. Большинство авторов полагает, что основной причиной стабилизации является локальное усиление химической связи Zr-O в результате перераспределения электронной плотности вблизи иона примесного атома. В работе [14] обсуждается также роль кислородных вакансий, взаимодействия дефектов, электронной структуры примесных ионов. Однако прямая связь между наличием примесей и подавлением тенденции к фазовой перестройке не исследована.

В данной работе я ограничился изучением стабилизации кубического диоксида циркония магнием и кальцием, поскольку случай иттрия более сложен. При введении трехвалентного иттрия из диоксида циркония удаляется один атома кислорода на каждые два атома иттрия. Поэтому возникают сложности, связанные с учетом корреляции между расположением атомов иттрия и кислородных вакансий, которые требуют отдельного изучения.

Метод и детали вычислений

Вычисления выполнялись с использованием программы FHI96MD [15], основанной на теории функционала электронной плотности [16,17], методе псевдопотенциала и базисе плоских волн. Для вычисления обменной и корреляционной энергии использовалось градиентное приближение в форме, предложенной Педью и Вэнгом (Perdew, Wang: PW91) [18]. Псевдопотенциалы конструировались по методике Труллера-Мартинса (Troullier, Martins) [19] с помощью программы FHI98PP [20]; они были испытаны на отсутствие ложных состояний [ghost states] и проверены на способность воспроизвести основные решеточные характеристики объемных материалов (постоянную решетки и модуль упругости).

Энергия обрезания набора плоских волн взята равной 44 ридберг, в качестве минимальной ячейки кубического диоксида циркония использовалась ячейка Zr_4O_8 , вид которой ясен из рис. 1, а в качестве суперячейки была взята удвоенная по всем трем измерениям минимальная ячейка, содержащая в итоге 32 атома циркония и 64 атома кислорода ($Zr_{32}O_{64}$). Столь большая суперячейка в сочетании с большой энергией обрезания вынудили ограничиться для нее одной k -точкой (а именно, гамма-точкой) в зоне Бриллюэна для нахождения полной энергии, что вполне допустимо для неметаллических материалов. При работе с минимальной ячейкой, содержащей 4 атома циркония и 8 атомов кислорода, использовались две специальные точки: (0,25; 0,25; 0,25) и (0,25; 0,25; 0,75) с весами 0,25 и 0,75, соответственно. Точность вычисления полной энергии составляла 0.0001 эВ на единицу ZrO_2 . Т.е. ошибка была существенно меньше, чем разница энергий кубической и тетрагональной фаз (0.05 эВ).

С использованием уравнения состояния Мурнагама (Murnaghan) [21]

$$E_{tot}(V) = E(V_0) + \frac{BV}{B'(B'-1)} \left[B' \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right],$$

где E_{tot} - полная энергия, V - объем ячейки, V_0 - равновесное значение объема ячейки, $E(V_0)$ - равновесное значение энергии, B' - производная от B по давлению, были найдены

равновесные постоянные решетки (a) и объемные модули упругости (B) для кубических фаз ZrO_2 , MgO и CaO . Результаты приведены в таблице 1 в сравнении с экспериментальными данными.

Как видно из таблицы, расчетные величины вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными. Т.е. сконструированные нами псевдопотенциалы достаточно адекватно описывают энергетику взаимодействия атомов Zr , Mg и Ca с атомами кислорода и могут быть использованы для изучения систем ZrO_2 - MgO и ZrO_2 - CaO .

Результаты и обсуждение

Дисторсия атомов кислорода в чистом кубическом диоксиде циркония

Стабильность решетки кубического диоксида циркония по отношению к смещениям атомов кислорода из своих идеальных кубических положения изучалась на ячейке Zr_4O_8 . Первоначально все атомы ячейки помещались в идеальные кубические позиции с теоретической равновесной постоянной решетки $a=0,522$ нм, и затем самосогласованно вычислялись полная энергия и силы, действующие на атомы. При этом фиксировались только граничные атомы ячейки (Zr), а атомам кислорода предоставлялась свобода. Оказалось, что атомы кислорода не смещаются самопроизвольно из идеальных кубических позиций, силы на них равны нулю, и решетка является квазиустойчивой. Попытки изменения геометрии ячейки от кубической к тетрагональной (удлинение в одном направлении и сжатие в двух других) приводили к повышению полной энергии.

В данной работе не ставилась задача детального исследования дисторсии кислородной подрешетки в чистом диоксиде циркония, поскольку главной задачей являлось исследование механизма стабилизации кубического диоксида циркония примесями. Меня интересовало лишь конечное состояние, в которое приходит кислородная подрешетка при ее отклонении от кубической симметрии. Поэтому я задавал малые смещения одного (произвольного) атома кислорода (на 0,0001 нм) и обнаружил, что это приводит к нарастающему смещению половины атомов кислорода в одном направлении, а половины — в противоположном, что вызывает дисторсию кислородной решетки в направлении $\langle 100 \rangle$ и возникновение ненулевых сил на атомах циркониевой подрешетки. Расчетная величина равновесной дисторсии d для кубического ZrO_2 оказалась равна 0,045, что близко к величине 0,04, полученной в работе [22] для кубической фазы. Среднее смещение атомов кислорода составило 0,012 нм.

Чтобы убедиться, что используемый нами подход правильно описывает переход от кубической к тетрагональной фазе, мы изменяли форму ячейки, растягивая ее в одном направлении (в направлении кислородной дисторсии) и сжимая в двух других, каждый раз фиксируя ее границы (т.е. фиксируя атомы циркония). Оказалось, что ячейка приходит в равновесие при расчетном отношении $c/a = 1,02$, что весьма близко к характерной для тетрагональной фазы величине 1,026. Т.е. переход от кубической к тетрагональной симметрии происходит безбарьерно, и для этого достаточно сколь угодно малого начального разупорядочения кислородной подрешетки. Стабильность же кубической фазы при высоких температурах определяется наличием колебаний кислородных подрешеток (из одного дисторсионного минимума в другой), которые осуществляются относительно средних, кубических позиций. Атомы циркония как более тяжелые не успевают отслеживать быстрые коллективные колебания атомов кислорода, и совершают тепловые колебания относительно кубических позиций. При понижении температуры кислородная подрешетка застывает в одном из дисторсионных минимумов, атомы циркония реагируют на эту дисторсию, и кубическая решетка перестраивается в тетрагональную. В работе [22] показано, что величина энергии активации коллективных колебаний кислородной подрешетки хорошо согласуется с температурой перехода от тетрагональной к кубической фазе.

Неустойчивость кислородной подрешетки кубического диоксида циркония по отношению к малому смещению атомов кислорода была проверена на суперячейке $Zr_{32}O_{64}$ (с одной). Эффект оказался тот же самый, что и на ячейке Zr_4O_8 (с двумя k -точками): смещение одного атома кислорода вызывает коллективный эффект попарного сдвига атомов кислорода с величиной дисторсии d около 0,05 с одновременным возникновением ненулевых сил на атомах циркония.

Атомная структура стабилизированного диоксида циркония

На суперячейке $Zr_{32}O_{64}$ была исследовано влияние примесей Mg и Ca и Y на атомную структуру кубической фазы ZrO_2 . Ионы циркония в диоксиде имеют заряд +4, ионы магния и кальция +2, поэтому для соблюдения зарядового равновесия одновременно с введением одного атома Mg и Ca мы удаляли из ближайшего окружения примесного атома один атом кислорода. Атомы примеси при этом помещались таким образом, чтобы они распределялись в суперячейке примерно равномерно, но неупорядоченно. При этом мы специально следили за тем, чтобы соседние атомы Mg и Ca не имели общих связующих атомов кислорода. Разумеется, один атом нельзя расположить ни равномерно,

ни упорядоченно. Поэтому он помещался в центре суперячейки. Понятия "примерно равномерно, но неупорядоченно" относятся к случаям, когда число примесных атомов в суперячейке больше одного. Речь идет о том, чтобы при учете трансляции суперячейки атомы примеси располагались примерно на одинаковых расстояниях во всех трех измерениях, но чтобы при этом не возникала искусственная симметричность их расположения внутри суперячейки. Таким образом были изучены конфигурации $Zr_{31}M_1O_{63}$, $Zr_{30}M_2O_{62}$ и $Zr_{28}M_4O_{60}$ (M – означает Mg или Ca), отвечающие мольным концентрациям MgO и CaO, равным 3,125%, 6,25% и 12,5%, соответственно. Изучение более высоких концентраций примеси затруднено близким расположением примесных атомов и кислородных вакансий друг к другу, что вызывает необходимость специального изучения влияния их взаимодействия и выходит за рамки задач данной работы.

Влияние примеси на атомную структуру кубического диоксида циркония проявляется в релаксации решетки вблизи примесных атомов и кислородных вакансий при сохранении в среднем кубической симметрии. Расчеты показывают, что атомы примеси смещаются из идеальных узлов решетки, отталкиваясь от ближайших к ним кислородных вакансий. Атомы циркония, ближайшие к кислородной вакансии, также отталкиваются от нее. Величина смещения максимальна для Mg и минимальна для Y, и слабо зависит от концентрации примеси. Величины смещений атомов примеси от идеальных позиций представлены в таблице 2. Смещения атомов циркония примерно одинаковы для всех случаев и составляют 0,015 нм.

В таблице 3 представлены данные о смещениях атомов кислорода. Атомы кислорода, соседствующие с кислородными вакансиями, притягиваются к вакансии. Количество атомов кислорода, чье смещение превышает величину 0,012 нм, соответствующую величине дисторсии кислородной подрешетки, необходимой для трансформации кубической фазы в тетрагональную, примерно пропорционально концентрации примеси. Средняя же величина их смещения слабо зависит от концентрации примеси и ее типа.,

Эти результаты коррелируют с тем фактом, что при высоких температурах переход тетрагонального диоксида циркония, легированного различными добавками, в кубическую фазу происходит примерно при одних и тех же концентрациях примеси [3-5]. Нам представляется, что механизм стабилизации кубического диоксида циркония, обусловленный подавлением тенденции кислородной подрешетки к дисторсии, мог бы формально сохраняться и при низких температурах: по крайней мере, при высоких концентрациях стабилизирующих добавок. Наблюдаемая на практике нестабильность кубических фаз ZrO_2 -MgO и ZrO_2 -CaO связана, на наш взгляд, с причиной иного рода, а именно: с большим несоответствием постоянных решеток ZrO_2 , MgO и CaO. Для MgO

несоответствие с решеткой кубического составляет 18,1%, для CaO – 6,4%, что вызывает большие механические напряжения при эвтектоидном разделении фаз, приводящие к растрескиванию кристалла. Кроме того, ячейки MgO и CaO имеют принципиально иное устройство (тип NaCl), чем ячейка кубического ZrO₂ (тип CaF₂), что затрудняет их сопряжение с основным кристаллом.

Выводы

Расчеты из первых принципов показали, что малое смещение даже одного атома кислорода из его позиции в идеальной кубической решетке диоксида циркония приводит к нарастающему смещению его и всех других атомов кислорода вдоль заданного направления. Это вызывает возникновение ненулевых сил, приложенных к атомам циркониевой подрешетки, в результате чего происходит удлинение ячейки и переход к тетрагональной фазе. Если же часть ионов Zr⁺⁴ заменена ионами меньшего заряда, то избыточные атомы кислорода покидают кристалл, а оставшиеся ионизированные атомы кислорода сдвигаются со своих кубических позиций. Получившаяся разупорядоченная кислородная подрешетка стабильна и не возмущает решетку анионов, имеющую в среднем кубическую симметрию. Однако для полной реализации стабилизирующего влияния той или иной добавки необходима близость геометрических параметров решеток оксида данной примеси и кубического ZrO₂.

Примечание

Данная работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 04-02-9700.

Литература

1. R. Aldebert and J. P. Traverse, J. Am. Ceram. Soc., 1985, v 68, p. 34.
2. R. J. Ackermann, S. P. Garg, and E. G. Rauth, J. Am. Ceram. Soc., 1977. v. 60, p. 341.
3. D. Viechnicki, V. S. Stubican, J. Amer. Ceram. Soc., 1965. v. 48, p. 292.
4. V. S. Stubican, S. P. Ray, J. Amer. Ceram. Soc., 1977, v. 60, p. 534.
5. R. Ruh, H. I. Garret, R. F. Domogala, J. Amer. Ceram. Soc., 1977, v. 60, p. 399.
6. M. W. Finnis, A. T. Paxton, M. Methfessel, M. van Schilfgaarde, Phys. Rev. Lett., 1998, v. 81, p. 5149.
7. G. Teufer, Acta Crystallogr., 1962, v. 15, p. 1187.
8. H. J. F. Jansen and J. A. Gardner, Physica B+C, 1988, v. 150, p. 10.
9. R. Orlando, C. Pisani, C. Roetti, and E. Stefanovich, Phys. Rev. B, 1992, v. 45, p. 592.
10. A. Bogicevic, C. Wolverton, G. M. Crosbie, and E. B. Stechel, Phys. Rev. B, 2001, v. 64, p. 014106.
11. G. Stapper, M. Bergnasconi, N. Nicoloso, and M. Parinello, Phys. Rev. B, 1999, v. 59, p. 797.
12. D. McCullough and K. N. Trueblood, Acta Crystallogr., 1959, v. 12, p. 507.
13. В. М. Зайнуллина, В. П. Жуков, ФТТ, 2001, т. 43, № 9, с. 1619.
14. E. V. Stefanovich, A. L. Shluger, C. R. Catlow, Phys. Rev. B, 1994, v. 49, p. 11560.
15. M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler, Comp. Phys. Commun., 1997, v. 107, p. 187.
16. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 1964, v. 136, p. 864.
17. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A, 1965, 140, p. 1133.
18. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B, 1986, v. 33, p. 8800.
19. N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B, 1991, v. 43, p. 1993.
20. M. Fuchs, M. Scheffler, Comp. Phys. Commun., 1999, v. 119, p. 67.
21. F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1944, v. 30, p. 244.
22. G. Jomard, T. Petit, and A. Pasturel, L. Magaud, G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B, 1999, v. 59, p. 4044.
23. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* (Wiley, New York, 1963).
24. J. Haines, J. M. Leger, S. Hull, J. P. Petitet, A. S. Pereira, C. A. Perotoni, and J. A. H. da Jornada, J. Am. Ceram. Soc., 1997, v. 80, p. 1910.
25. O. L. Anderson and P. Andreatch, J. Am. Ceram. Soc., 1966, v. 49, p. 404.
26. P. Chang and E. K. Grahm: J. Phys. Chem. Solids, 1977, v. 38, p. 1355.

27. W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys* (Pergamon, New York, 1958).

Таблицы

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные значения постоянных решетки и параметров упругости для оксидов Zr, Mg и Ca.

	ZrO ₂		MgO		CaO	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
<i>a</i> , нм	0,522	0,509 [14]	0,424	0,421 [23]	0,488	0,480 [27]
<i>B</i> , GPa	215	194 [24]	160	162 [25]	115	111 [26]
<i>B'</i>	3.9		4.1		4.5	

Экспериментальное значение $a = 0,509$ нм для кубического диоксида циркония получено в [14] измерением при высоких температурах и интерполированием к 0°K. Величина $B = 194$ GPa получена в [24] при исследовании кубического диоксида циркония, стабилизированного иттрием и интерполированием к нулевому содержанию иттрия.

Таблица 2. Средние смещения атомов примеси (нм) в стабилизированном кубическом ZrO₂.

Мольное содержание добавки, %	Mg	Ca
3,125	0,025	0,022
6,25	0,026	0,023
12,5	0,028	0,024

Таблица 3. Смещения атомов кислорода (нм) в стабилизированном кубическом ZrO₂.

Мольное содержание примеси, %	ZrO ₂ -MgO		ZrO ₂ -CaO	
	Среднее смещение	Процент смещенных атомов	Среднее смещение	Процент смещенных атомов
3,125	0,020	3	0,020	3
6,25	0,022	8	0,022	8
12,5	0,024	17	0,024	17

Подписи к рисункам

Рис. 1. Расположение атомов циркония и кислорода в ячейке кубического ZrO_2 . Стрелками показаны направления смещения атомов кислорода от идеальных кубических позиций при дисторсии.

Сведения об авторе

Заводинский Виктор Григорьевич

Институт материаловедения Хабаровского научного центра, Дальневосточное Отделение Российской Академии наук, доктор физико-математических наук, заместитель директора по науке, заведующий лабораторией композиционных и наноструктурных материалов, специалист в области компьютерного моделирования атомной и электронной структуры твердых тел и молекул.

Адрес: Хабаровск, 680042, ул. Тихоокеанская, 153, ИМ ХНЦ ДВО РАН.

Телефон: (4212)-71-99-56; (4212) 71-95-98. Факс: (4212) 71-95-98.

E-mail: vzavod@mail.ru

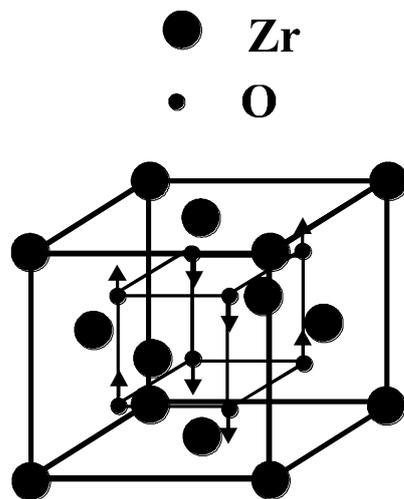


Рис. 1. Заводинский