

# Влияние ангармонических продольных и поперечных колебаний с волновым вектором $\mathbf{k} = 2/3(1, 1, 1)$ на структурную стабильность $\beta$ -Zr под давлением

© В.Ю. Трубицын, Е.Б. Долгушева

Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук,  
426000 Ижевск, Россия

E-mail: tvynew@otf.pti.udm.ru

(Поступила в Редакцию 21 февраля 2006 г.  
В окончательной редакции 24 апреля 2006 г.)

Исследованы барическая и температурная зависимости частот колебаний взаимодействующих сильно-ангармонической продольной и поперечной мод с волновым вектором  $\mathbf{k} = 2/3(1, 1, 1)$  в  $\beta$ -Zr. Метод расчета частот колебаний основан на решении системы стохастических дифференциальных уравнений типа Ланжевена с термостатом в виде „белого“ шума. Необходимый для этого двухмодовый эффективный потенциал вычислялся в рамках теории функционала электронной плотности в модели „замороженных“ фононов с учетом вклада в свободную энергию электронной энтропии, зависящей от смещения атомов. Анализ изменения спектральной плотности поперечных колебаний с давлением и температурой позволил определить область стабильности ОЦК-фазы циркония при давлениях до 35 GPa. Получено хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными. Из проведенного расчета следует, что структурная неустойчивость ОЦК-решетки в цирконии относительно смещений характерных для колебаний с волновым вектором  $\mathbf{k} = 2/3(1, 1, 1)$  играет важную роль не только при  $\beta \rightarrow \omega$  переходе, но также и при  $\beta \rightarrow \alpha$  превращении, наблюдаемом при давлениях меньше 5 GPa.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-16680).

PACS: 63.20.Ry, 05.10.Gg, 63.20.Kr, 71.15.Nc

## 1. Введение

В последние годы структурные превращения в цирконии под действием высокой температуры и давления были предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований. Наибольшее внимание уделялось изучению структурной стабильности высокотемпературной  $\beta$ -фазы (ОЦК) при атмосферном давлении и особенностям  $\beta \rightarrow \alpha$  (ГПУ) перехода при значении температуры ниже  $T = 1136$  К. Общепринятая сегодня точка зрения заключается в том, что структурный  $\beta \rightarrow \alpha$  фазовый переход при атмосферном давлении непосредственно связан с экспериментально наблюдаемым в  $\beta$ -Zr смягчением поперечного фонона с волновым вектором  $\mathbf{k} = 1/2(1, 1, 0)$  ( $N$ -фонон) [1,2]. Основным теоретическим аргументом для этого служат расчеты эффективного потенциала для  $N$ -фонона, выполненные в модели „замороженных“ фононов Ченом [3]. Как следует из этих расчетов, эффективный потенциал  $N$ -фонона Zr имеет двухъямный вид и, следовательно, квадрат частоты фонона, вычисленный в рамках гармонического приближения, оказывается отрицательным. Мнимая частота фонона указывает на нестабильность ОЦК-циркония в основном состоянии.

В работе [3] с использованием формализма теории возмущений для ангармонических эффектов в кристаллах показано, что  $\beta$ -фаза циркония становится устойчивой по отношению к атомным смещениям, соответствующим  $N$ -фонону, при высокой температуре за

счет взаимодействия между  $N$ -фононом и другими поперечными колебательными модами, лежащими в направлении [110]. Используя модифицированное псевдогармоническое приближение [4], нам в свою очередь удалось показать, что для достижения устойчивости в этом случае достаточно учесть внутренний ангармонизм  $N$ -моды [5].

Однако стабильность  $\beta$ -Zr в целом не определяется только устойчивостью решетки относительно атомных смещений, соответствующих  $N$ -фонону. Как показывают расчеты [6], выполненные в рамках модели „замороженных“ фононов,  $\beta$ -Zr оказывается также нестабильным по отношению к смещениям, соответствующим продольным колебаниям с волновым вектором  $\mathbf{k} = 2/3(1, 1, 1)$  ( $L_1$ -фонон). В системе с параметрами выше тройной точки ( $T = 973$  К и  $P = 5.5$  GPa) такие смещения обуславливают температурный фазовый переход из  $\beta$ - в  $\omega$ -фазу (структура типа  $AlB_2$ ). При комнатной температуре  $\omega$ -фаза циркония экспериментально наблюдается в области давлений от 2.2 до 30–35 GPa [7,8]. При нулевом давлении неустойчивость  $\beta$ -Zr по отношению к данной моде проявляется в резком уменьшении частоты продольных колебаний, определенном из спектров неупругого рассеяния нейтронов в окрестности точки  $\mathbf{k} = 2/3(1, 1, 1)$  [1].

В настоящее время отсутствуют теоретические работы, в которых бы объяснялся механизм стабилизации высокотемпературной  $\beta$ -фазы циркония по отношению к  $L_1$ -смещениям. Остается даже неясным, достаточно ли

для стабилизации ОЦК-решетки при высокой температуре учесть собственный ангармонизм  $L_l$ -моды, как это происходит в случае  $N$ -фонона, или необходимо дополнительно учитывать фонон-фононное взаимодействие.

В работе [9] нами предложена модель, в которой рассматриваются две взаимодействующие между собой колебательные моды с волновым вектором  $\mathbf{k} = 2/3(1, 1, 1)$  (сильно ангармоническая продольная  $L_l$  и почти гармоническая поперечная  $L_t$ ), погруженные в термостат, моделирующий связь этих мод с остальным кристаллом. Причины, по которым была выбрана  $L_l$ -мода, подробно обсуждаются в работе [9].

Температурная зависимость частоты колебаний продольной  $L_l$ - и поперечной  $L_t$ -мод определялась из решений системы стохастических дифференциальных уравнений Ланжевена, описывающих движение частицы в двумерном многоямном эффективном потенциале  $W(x, y)$ , с термостатом типа „белого“ шума. Потенциал  $W(x, y)$  вычислялся в рамках теории функционала электронной плотности для серии одновременных атомных смещений  $(x, y)$ , соответствующих  $L_l$ - и  $L_t$ -колебаниям. Было показано, что в результате учета межмодового взаимодействия возникает индуцированный ангармонизм быстрых поперечных  $L_t$ -колебаний, которые в отсутствие взаимодействия остаются почти гармоническими при всех рассмотренных температурах. Наличие индуцированного ангармонизма приводит к частотному уширению спектра колебаний и появлению сложной температурной зависимости спектральной плотности  $L_l$ -моды.

Расчет плотности вероятности среднеквадратичного смещения атомов, проведенный в работе [9], показывает, что при повышении температуры увеличивается вероятность нахождения атомов в узлах, соответствующих ОЦК-решетке. Тем не менее даже для температур значительно выше точки  $\beta \rightarrow \alpha$  структурного фазового перехода вероятность нахождения атомов в узлах, соответствующих ОЦК-структуре, почти в 3 раза меньше, чем вероятность их нахождения в узлах  $\omega$  структуры Zr. Другими словами, ОЦК-решетка и при высоких температурах остается неустойчивой относительно смещений, соответствующих продольным  $L_l$ -колебаниям.

В работе [9] мы полагали, что эффективный двухмодовый потенциал  $W(x, y)$  не зависит от температуры. Это предположение является грубым, так как, во-первых, не учитывает расширения кристаллической решетки при повышении температуры, которое должно приводить к изменению электронной структуры и соответственно рассчитанного из полной энергии эффективного потенциала. Во-вторых, при конечных температурах потенциал  $W(x, y)$  должен определяться не из полной энергии кристалла в основном состоянии  $E_{el}$ , а из свободной энергии  $F(T)$

$$F(T) = E_{el} - TS_{el}, \quad (1)$$

где  $S_{el}$  — электронная энтропия. В работе [10] показано, что электронная энтропия играет существенную роль в стабилизации высокотемпературной ОЦК-фазы циркония.

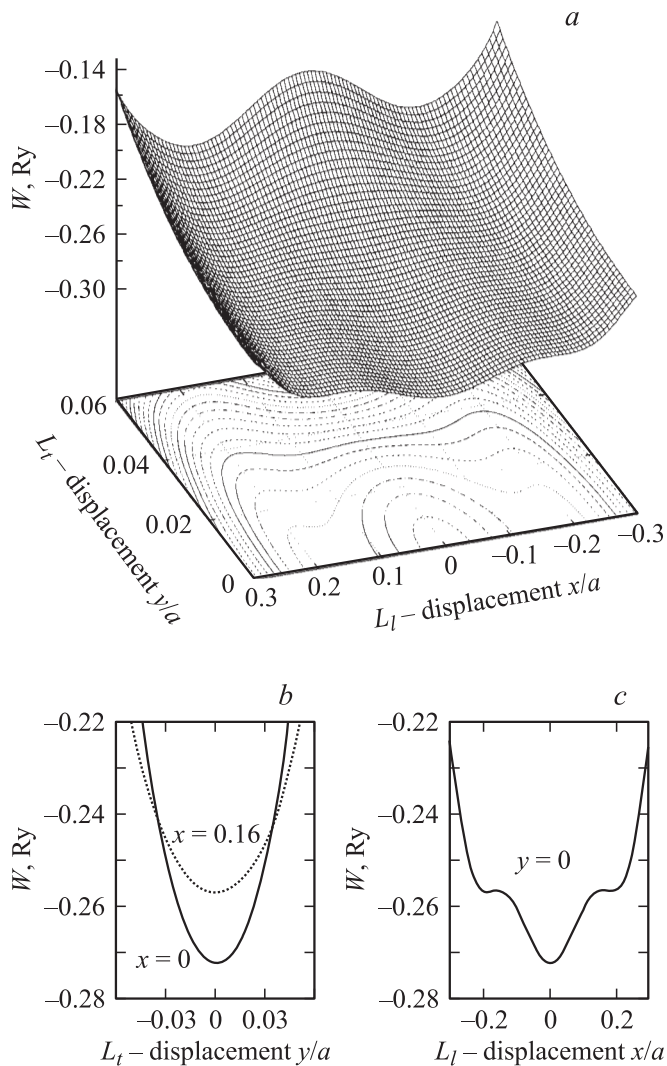
В настоящей работе учитывается влияние электронной энтропии на эффективный потенциал  $W(x, y)$ , а также вычисляются температурная и барическая зависимости спектральной плотности продольной  $L_l$  и поперечной  $L_t$  колебательных мод с волновым вектором  $\mathbf{k} = 2/3(1, 1, 1)$ . Для этого последовательно рассматривается зависимость от температуры, давления ( $P$ ) и смещения атомов  $(x, y)$  электронной энтропии  $S_{el}(T, x, y)$  и свободной энергии  $F(T, x, y)$ . Рассчитанные при каждом фиксированном значении температуры эффективные потенциалы  $W_T^P(x, y) = F^P(T, x, y) - F^P(T, 0, 0)$  используются для решения системы стохастических дифференциальных уравнений движения типа Ланжевена с термостатом в виде „белого“ шума. Из анализа изменения спектральной плотности колебаний определяется область устойчивого равновесия  $\beta$ -фазы Zr в широком интервале температур и давлений по отношению к атомным смещениям, соответствующим модам  $L_l$  и  $L_t$ .

Стохастический подход для моделирования колебаний решетки сильно ангармонического кристалла был использован ранее в работе [11]. В отличие от настоящей работы в [11] изучалась динамика движения отдельно взятой продольной моды  $L_l$  в модельном одномерном температурно-независимом потенциале  $W(x)$ .

## 2. Двухмодовый эффективный потенциал

Как и в предыдущей работе [9], в качестве элементарной ячейки  $\beta$ -Zr выбиралась ячейка гексагональной решетки с тремя атомами в базисе. Геометрия элементарной ячейки, ее связь с параметрами ОЦК-решетки и смещения атомов, соответствующие колебаниям с выбранным волновым вектором  $\mathbf{k} = 2/3[1, 1, 1]$ , подробно описаны, например, в работе [3]. Расчет полной энергии проводился самосогласованным полнопотенциальным методом LMTO (FP LMTO) [12,13] с GGA-аппроксимацией для обменно-корреляционного члена [14]. Для всех смещений использовался один и тот же выбор параметров FP LMTO метода: одноцентровые разложения внутри МТ-сфер ограничивались  $l_{max} = 6$ ; радиусы МТ-сфер выбирались равными  $R_{mt} = 2.20$  а.у. Интегрирование по  $k$  проводилось на сетке (10,10,10), что эквивалентно 116  $k$ -точкам в неприводимой части зоны Бриллюэна. Расчет полной энергии проводился для 108 пар координат  $(x, y)$  (18 значений для переменной  $x$ , соответствующей продольной  $L_l$ -моды и 6 значений  $y$ , соответствующей поперечной  $L_t$ -моды). Полученные энергии аппроксимировались первоначально полиномом 10-й степени для продольных колебаний, а затем 4-й степени для поперечных.

На рис. 1 приведен двухмодовый эффективный потенциал, рассчитанный в модели „замороженных“ фононов (на рис. 1,а изображена часть потенциала, соответствующая положительному периоду поперечных колебаний, на двух нижних — сечения потенциала для поперечных ( $x = 0$ ) и продольных ( $y = 0$ ) составляющих колебаний).



**Рис. 1.** Двухчастичный эффективный потенциал для поперечных и продольных атомных смещений, соответствующих колебаниям с волновым вектором  $\mathbf{k} = 2/3(1, 1, 1)$  в  $\beta$ -Zr.

Как видно из рисунка, полная энергия минимальна при нулевых смещениях, что соответствует расположению атомов в узлах  $\omega$ -структуры. Два локальных минимума энергии при  $(x \approx |0.166|, y = 0)$  соответствуют расположению атомов в узлах ОЦК-структуры. Необходимо отметить, что для перехода ОЦК-решетки в наблюдаемую в цирконии  $\omega$ -структуру недостаточно просто сместить атомы вдоль направления  $x$ , следует еще увеличить отношение  $c/a$ . В настоящей работе при обсуждении  $\beta \rightarrow \omega$  перехода не учитывается изменение  $c/a$ . Эффективный потенциал для продольных колебаний при  $y = 0$  имеет трехъямный вид, что согласуется с расчетами [3]. Поскольку глубина локальных минимумов мала, ОЦК-решетка циркония оказывается неустойчивой относительно малых продольных колебаний. При больших поперечных смещениях атомов эффективный потенциал для продольной составляющей меняет свою форму и становится двухъямным.

На рис. 1, *b* приведены сечения потенциала, соответствующие „чистым“ поперечным колебаниям атомов около  $\omega$  (сплошная линия) и  $\beta$  (штриховая линия) „центров“. Как видно, эффективный потенциал и в том, и в другом случае имеет параболическую форму, следовательно, частоты колебаний для поперечной ветви в отсутствие взаимодействия с продольными колебаниями должны хорошо описываться гармоническим приближением как в  $\omega$ -, так и  $\beta$ -фазе.

### 3. Температурная зависимость энтропии и свободной энергии

Расчет электронной энтропии  $S_{el}$  проводился в классическом пределе, когда эффектами электрон-фононного взаимодействия можно пренебречь. В этом случае вклад в полную энтропию от электронной подсистемы можно записать в виде [10]

$$S_{el} = -k_B \int n[f \ln f - (1-f) \ln(1-f)] dE. \quad (2)$$

Здесь  $n[E]$  — плотность электронных состояний,  $f(E)$  — функция распределения Ферми-Дирака

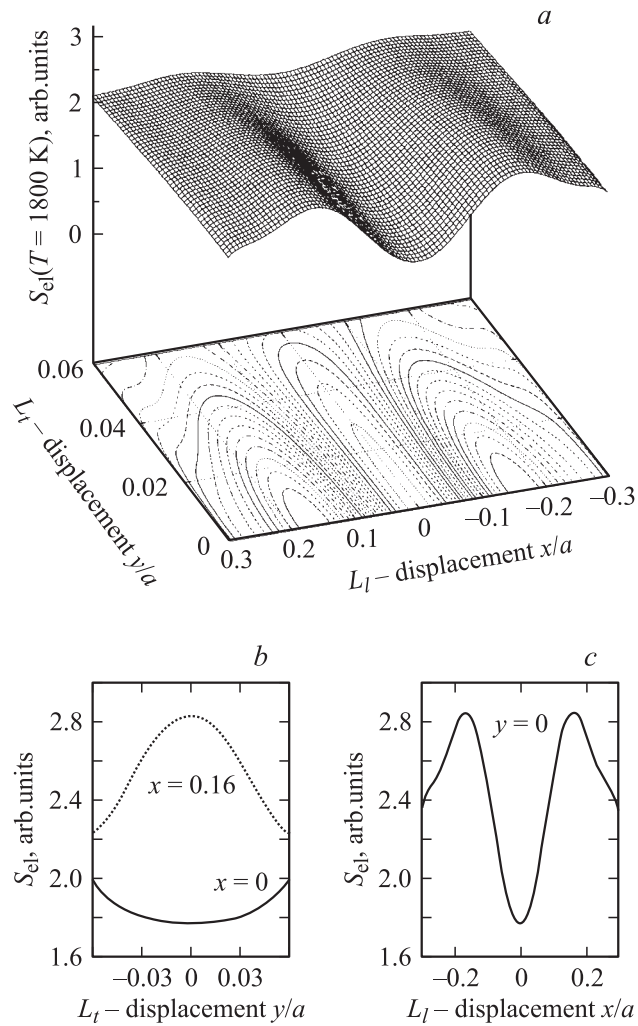
$$f(E) = \{\exp[\beta(e - \mu)] + 1\}^{-1}, \quad (3)$$

$\beta = 1/(k_B T)$ ;  $\mu(T)$  — химический потенциал, определяемый из условия сохранения полного числа электронов  $z$

$$z = \int n(E) f(E) dE. \quad (4)$$

На рис. 2 приведена электронная энтропия, вычисленная при  $T = 1800$  К для смещений атомов, соответствующих при поперечным  $L_t$  и продольным  $L_l$  колебаниям с волновым вектором  $\mathbf{k} = 2/3(1, 1, 1)$  в  $\beta$ -Zr. Из рис. 2 видно, что энтропия является сложной функцией смещения атомов. Она имеет минимальное значение при нулевых смещениях, соответствующих расположению атомов в узлах  $\omega$ -структуры (рис. 2, *c*). На рис. 2, *b* приведены изменения энтропии при поперечных смещениях атомов для  $\omega$  (сплошная линия) и ОЦК (штриховая линия) конфигурации атомов. Как видно из этого рисунка, энтропия увеличивается при атомных смещениях около  $\omega$ -узлов и уменьшается, когда атомы находятся вблизи ОЦК-узлов.

На рис. 3, *a* изображена электронная энтропия  $S_{el}(x, 0)$ , рассчитанная при различных температурах. Видно, что с ростом температуры увеличивается разность между энтропиями  $\omega$ - и ОЦК-решеток. При этом максимум энтропии сдвигается от  $x = 0.10$  к  $x = 0.166$ . Поскольку энтропия входит в свободную энергию (1) с обратным знаком, при повышении температуры такое изменение энтропии должно приводить к уменьшению разности между свободными энергиями фаз  $\beta$  и  $\omega$  и как следствие к изменению формы эффективного



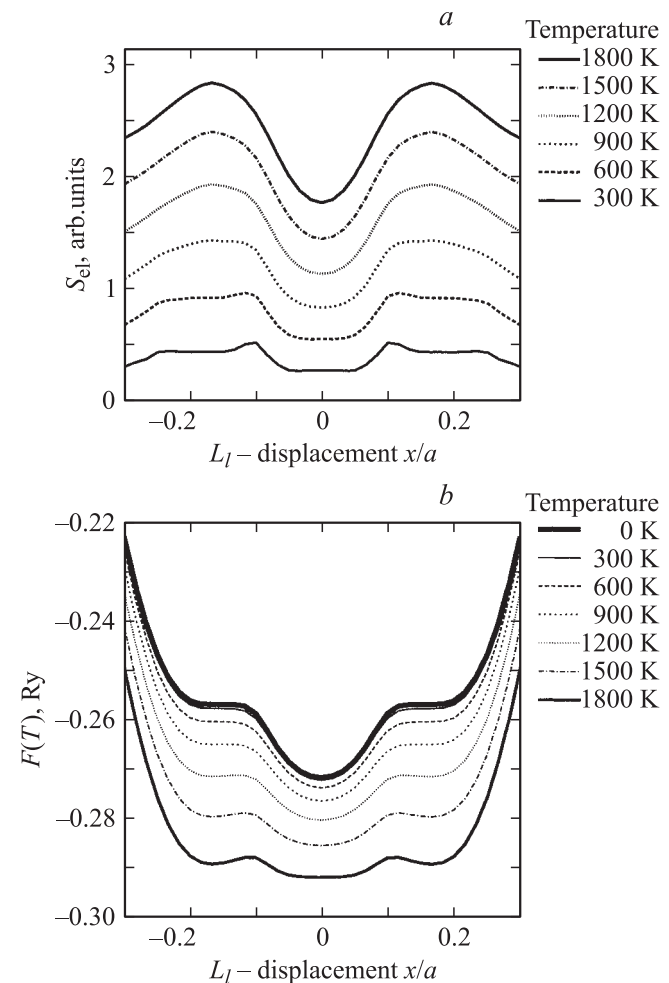
**Рис. 2.** Электронная энтропия при  $T = 1800$  К для поперечных и продольных смещений атомов, соответствующих колебаниям с волновым вектором  $\mathbf{k} = 2/3(1, 1, 1)$  в  $\beta$ -Zr.

потенциала. В двумерном случае свободная энергия как функция смещений  $(x, y)$  имеет вид, подобный приведенному на рис. 1. Следует отметить, что каждой фиксированной температуре соответствует свой эффективный потенциал  $W_T(x, y)$ . На рис. 3, *b* для наглядности и удобства обсуждения приведен только одномерный потенциал  $W(T)(x, 0)$   $L$ -моды при различных температурах, как наиболее значимый. Видно, что при высоких температурах влияние электронной энтропии приводит к значительному изменению эффективного потенциала, тем не менее он остается сильно ангармоническим, а свободные энергии ОЦК- и  $\omega$ -решеток становятся сравнимыми.

Таким образом, при повышении температуры происходит уменьшение величины потенциального барьера между  $\omega$ - и  $\beta$ -фазами циркония. Эти изменения оказывают влияние как на частоту колебаний, так и на взаимодействие мод  $L_l$  и  $L_t$ . Эффективный потенциал  $W(x, 0)$  для продольных смещений  $L_l$ , рассчитанный при

различных температурах и четырех значениях объема ( $V = V_0, V = 0.9V_0, V = 0.8V_0, V = 0.7V_0$ , здесь  $V_0$  — равновесный объем), приведен на рис. 4.

Изменение потенциала при уменьшении объема качественно совпадает с его изменением при повышении температуры. А именно сначала при небольших изменениях объема ( $V = 0.9V_0$ ) уменьшается разность между энергиями ОЦК- и  $\omega$ -структур. Затем при  $V = 0.8V_0$  вблизи положения равновесия  $\omega$ -структуры появляется плато, т.е. энергия кристалла остается почти неизменной при небольших смещениях атомов. Но уже при этом объеме энергетически более выгодной становится ОЦК-структура. Дальнейшее уменьшение объема ( $V = 0.7V_0$ ) приводит к полному изменению формы эффективного потенциала, он становится двухъямным. В результате  $\omega$ -фаза оказывается неустойчивой относительно бесконечно малых смещений атомов и, следовательно, при  $V = 0.7V_0$  стабильной может быть только ОЦК-решетка Zr. Следует отметить, что, несмотря на качественное сходство изменений эффективного потенциала, к которым приводит и уменьшение объема, и повышение температуры, причины, вызывающие эти изменения, со-



**Рис. 3.** Энтропия (*a*) и свободная энергия (*b*) для продольных смещений при различных температурах.

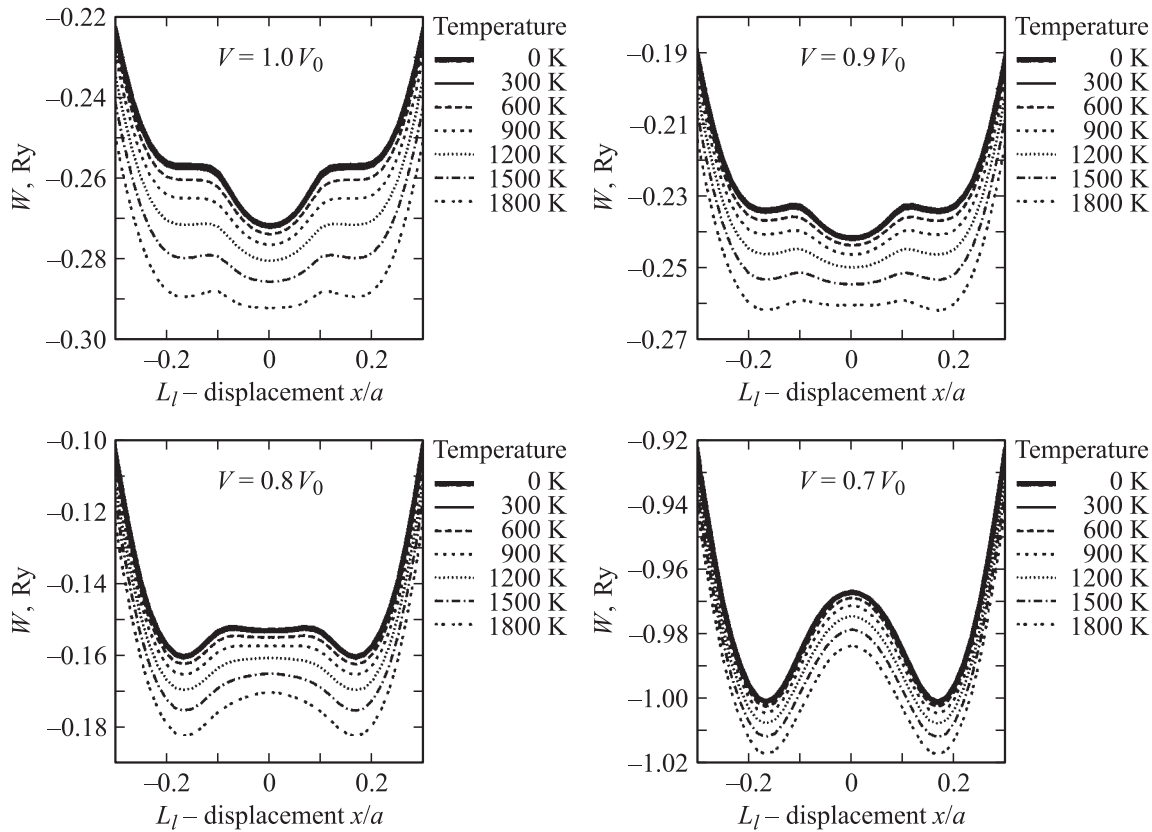


Рис. 4. Эффективный потенциал  $W(x, 0)$  при различных значениях объема и температуры.

вершено различны. Так, при повышении температуры изменения потенциала целиком обусловлены вкладом электронной энтропии, тогда как при уменьшении объема изменения  $W$  полностью связаны с изменением электронной структуры в основном состоянии. На рис. 4 изображен потенциал только для продольных смещений атомов. Для поперечных колебаний эффективный потенциал имеет параболическую форму (рис. 1, b).

Полученный температурно-зависимый эффективный потенциал  $W_T^Y(x, y)$  использован при решении системы стохастических дифференциальных уравнений типа Ланжевена

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\partial W(x, y)}{\partial x} + \gamma_x \frac{dx}{dt} &= F_x(t), \\ \frac{d^2y}{dt^2} + \frac{\partial W(x, y)}{\partial y} + \gamma_y \frac{dy}{dt} &= F_y(t), \end{aligned} \quad (5)$$

где  $F_x(t)$ ,  $F_y(t)$  — случайные силы с корреляторами

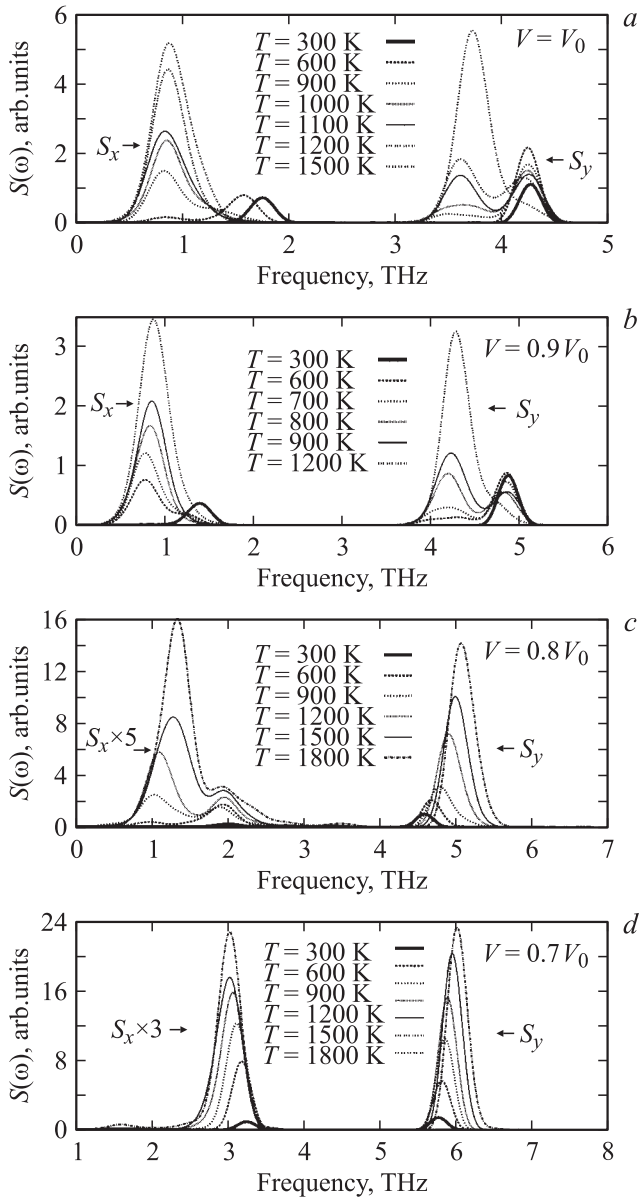
$$\langle F_i(t) \rangle = 0, \quad (6)$$

$$\langle F_i(t)F_j(t') \rangle = 2T\gamma\delta_{ij}\delta(t-t'), \quad (7)$$

$\gamma$  — коэффициенты затухания колебаний,  $T$  — температура термостата.

Система уравнений (5) решалась методом численно-го интегрирования, предложенным в работе [15]. Этот метод представляет собой обобщение схемы Рунге–Куты для стохастических дифференциальных уравнений. Нами использовалась четырехшаговая схема третьего порядка с параметрами, приведенными в работе [15]. Решая систему стохастических дифференциальных уравнений (5), для каждой заданной в (7) температуры  $T$  мы строили соответствующий эффективный потенциал  $W_T$ . Расчет проводился с временным шагом  $\Delta t = 1.57 \cdot 10^{-16}$  s, число шагов в реализации равнялось  $N_{sh} = 3 \cdot 10^8$ . Таким образом, общий интервал времени моделирования составлял  $t_r \approx 5 \cdot 10^{-8}$  s. Это значение много больше периода колебаний. Увеличение времени моделирования до  $N_{sh} = 9 \cdot 10^8$  в тестовых расчетах не изменило результат. Полученные таким образом стохастические динамические переменные (координаты  $X$ ,  $Y$  и скорости  $v_x$ ,  $v_y$ ) использовались для вычисления автокорреляционных функций скоростей  $\Theta_i(\tau) = \langle v_i(0)v_i(\tau) \rangle$  ( $i = (x, y)$ ). Общее число реализаций, по которым проводилось усреднение при расчете корреляторов, равнялось 3000. Спектральная плотность колебаний  $S_i(\omega)$  вычислялась из автокорреляционной функции скорости  $\Theta_i(\tau)$

$$S_i(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \cos(\omega\tau) \Theta_i(\tau) d\tau. \quad (8)$$



**Рис. 5.** Спектральная плотность колебаний при различных значениях температуры и объема кристалла.

На рис. 5 приведены спектральные плотности  $S_i(\omega)$  колебаний при различных значениях объема и температуры. Первый максимум спектральной плотности  $S_x(\omega)$  на низких частотах ( $\omega \approx 1.5$  GHz) связан с продольными колебаниями, второй максимум  $S_y(\omega)$  при  $\omega > 3$  GHz — с поперечными.

Как видно из рисунка, повышение температуры приводит почти к одинаковым изменениям  $S(\omega)$  при  $V = V_0$  и  $0.90V_0$ . Это и неудивительно, так как эффективный потенциал в обоих случаях имеет одну и ту же форму и отличается только глубиной потенциальной ямы (рис. 4).

С уменьшением объема частоты колебаний  $S_x(\omega)$  и  $S_y(\omega)$  ведут себя по-разному. При низких температурах наблюдается уменьшение частоты продольных колебаний и увеличение частоты поперечных. При высоких

температурах частота продольных колебаний меняется незначительно, а поперечных — увеличивается с  $\omega \approx 3.9$  GHz при  $V = V_0$  до  $\omega \approx 4.5$  GHz при  $V = 0.9V_0$ .

Также можно заметить, что с уменьшением объема снижается температура, при которой на кривой спектральной плотности появляются два одинаковых по интенсивности пика как в области продольных, так и в области поперечных колебаний. Появление „двугорбой“ структуры свидетельствует о возникновении неустойчивости решетки, связанной с данным типом колебаний. Для поперечных колебаний температура, при которой  $S(\omega)$  имеет два почти одинаковых по интенсивности пика,  $-T \approx 1200$  при  $V = V_0$  и  $\approx 900$  K при уменьшенном объеме  $V = 0.90V_0$ . Для продольных колебаний эта же температура немного ниже  $T = 700$  K при равновесном и  $T = 500$  K при уменьшенном объеме.

Появление двойного пика на кривой плотности  $S_x(\omega)$  обусловлено наличием продольных колебаний с энергией меньше и больше высоты барьера, разделяющего ОЦК- и  $\omega$ -фазы (рис. 4). Равная интенсивность значений плотности колебаний свидетельствует о том, что доля колебаний с энергией больше высоты барьера (надбарьерные колебания) равна доле колебаний с энергией меньше высоты барьера (колебания около  $\omega$ -„центра“). Однако наличие надбарьерных продольных колебаний не дает непосредственной информации о том, какую часть времени система находится в ОЦК-, а какую в  $\omega$ -фазе. Эту информацию можно извлечь из расчетов спектральной плотности поперечных колебаний, так как их частота непосредственно зависит от того, вблизи какого „центра“ (ОЦК или  $\omega$ ) атомы проводят большую часть времени. Таким образом, анализ изменений  $S_y(\omega)$  дает возможность определить температуру, при которой вероятность нахождения системы в обеих фазах одинакова.

На левой нижней панели рис. 5, с приведена спектральная плотность колебаний при сжатии кристалла до  $V = 0.80V_0$ . В целом изменение  $S_x$  с температурой при этом объеме совпадает с рассмотренным выше случаем. При высоких температурах основное отличие сводится к существованию дополнительного пика колебаний в области частот  $\omega \approx 2$  GHz. Этот пик является основным при низких температурах  $T < 600$  K и его положение почти не изменяется и при высоких температурах. Несмотря на внешнее сходство спектральной плотности  $L_l$ -моды при  $V = V_0$  и  $0.80V_0$ , динамика решетки в этих двух случаях совершенно различна. А именно если в первом случае колебания при низких температурах происходят около  $\omega$ -„центров“, то во втором — пик в области частот  $\omega \approx 2$  GHz связан с колебаниями вблизи ОЦК-„центров“. Это обусловлено тем, что при  $V = 0.8V_0$  свободная энергия ОЦК-фазы меньше энергии  $\omega$ -фазы (рис. 4) и, следовательно, при низких температурах основную часть времени атомы находятся вблизи узлов ОЦК-решетки ( $x \approx 0.16$ ). При повышении температуры возникают надбарьерные колебания с более низкой частотой, что приводит к появлению пика  $S_y(\omega)$  в области частот  $\omega \approx 1$  GHz.

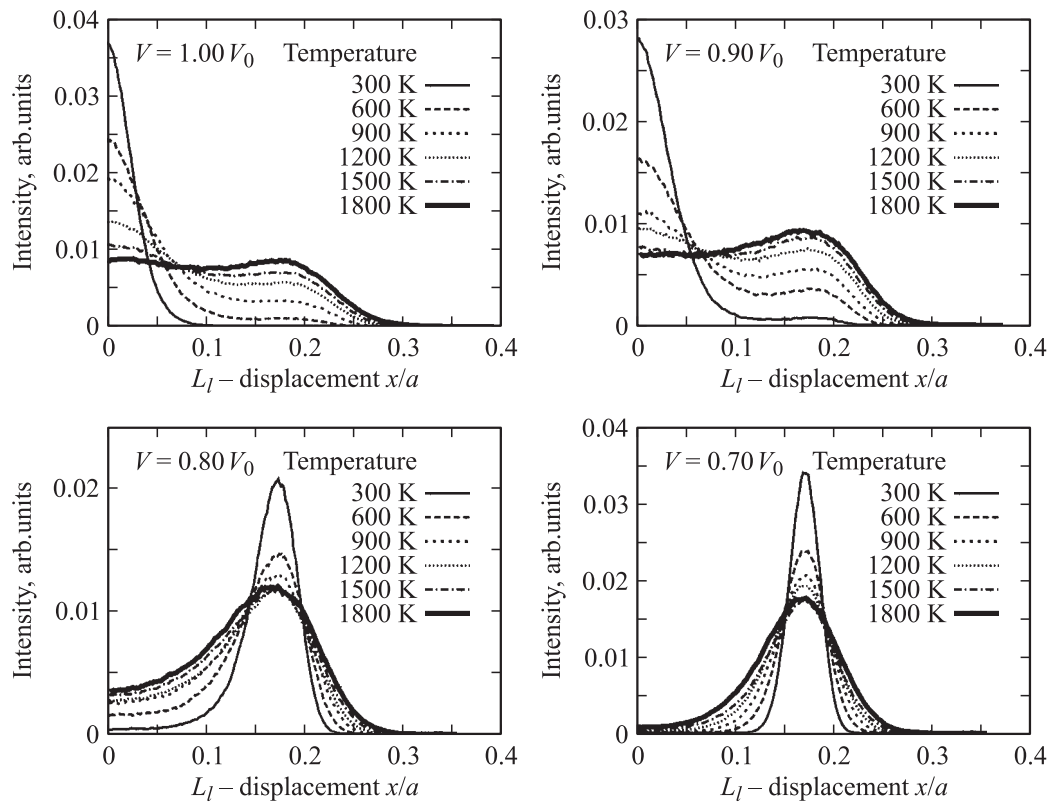


Рис. 6. Плотность вероятности среднеквадратичного смещения для  $L_t$ -моды при различных температурах и объемах.

Также видно, что при  $V = 0.80V_0$  максимум спектральной плотности поперечных колебаний с ростом температуры немного смещается в сторону высоких частот и полностью отсутствует второй пик на кривой  $S_y(\omega)$ . Такой характер изменений спектральной плотности с температурой свидетельствует о том, что поперечные колебания происходят преимущественно вблизи узлов, соответствующих ОЦК-структуре.

Более наглядно процесс перехода  $\omega \rightarrow \beta$  в Zr демонстрирует рис. 6, где приведены плотности вероятности среднеквадратичных продольных смещений атомов при различных температурах и объемах кристалла. Как видно из рисунка, при  $V = 0.80V_0$  вероятность обнаружить атомы системы вблизи узлов, соответствующих ОЦК-решетке, достаточно велика. Тем не менее при высоких температурах атомы все еще значительную часть времени находятся вблизи  $\omega$ -„центров“ ( $x = 0$ ). Уменьшение объема до  $V = 0.70V_0$  приводит к тому, что колебания происходят только около ОЦК-„центров“. Изменение характера колебаний системы полностью определяется формой соответствующего эффективного потенциала (рис. 4). Превращение эффективного потенциала из трехъямного в двухъямный приводит к тому, что на кривой спектральной плотности при  $V = 0.70V_0$  (рис. 5, d) отсутствуют вторые пики как для продольных, так и для поперечных колебаний. С повышением температуры наблюдается лишь смещение максимумов  $S(\omega)$  и  $S_y(\omega)$ , следовательно, в этом случае стабильной является ОЦК-фаза циркония при всех рассмотренных температурах.

#### 4. Температурная зависимость частоты колебаний $L_t$ -моды ОЦК-циркония и $P-T$ фазовая диаграмма

Как было показано в предыдущем разделе, относительная интенсивность спектральной плотности поперечных колебаний может быть использована для определения вероятности нахождения системы в той или иной фазе. На рис. 7 приведены частоты колебаний  $\omega_{\max}$  поперечной  $L_t$ -моды, при которых значение спектральной плотности  $S_y(\omega)$  максимально для данной температуры. Как видно из рисунка, при  $V/V_0 > 0.85$  с повышением температуры сначала наблюдается незначительное уменьшение  $\omega_{\max}$ . Затем при некоторой температуре  $T_{tr}$  частота колебаний  $\omega_{\max}$  резко уменьшается, что приводит к разрыву соответствующей линии. Далее с повышением температуры частота  $L_t$ -колебаний увеличивается. Анализ изменений  $S_y(\omega)$  показывает, что области температур с высокой частотой колебаний (до разрыва) соответствуют  $\omega$ -решетке, а с более низкой частотой (после разрыва) — ОЦК-решетке. Скачок частоты  $\omega_{\max}$ , приведенной на рис. 7, происходит как раз при температурах, при которых  $S_y(\omega)$  (рис. 5) имеет два одинаковых по интенсивности пика. Температуру  $T_{tr}$  в данном случае можно считать температурой структурного  $\omega \rightarrow \beta$  фазового перехода при постоянном объеме. На рисунке вертикальными штриховыми линиями отмечены температуры  $T_{tr}$  для различных значений объема. Как

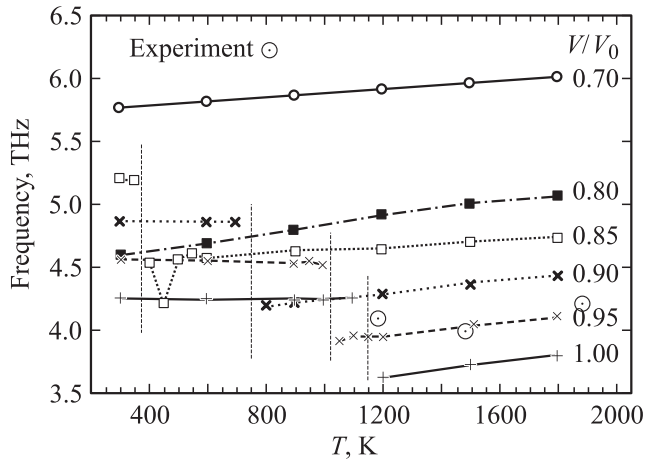


Рис. 7. Частота  $\omega_{\max}$  поперечных колебаний  $L_t$  как функция температуры при различных значениях объема.

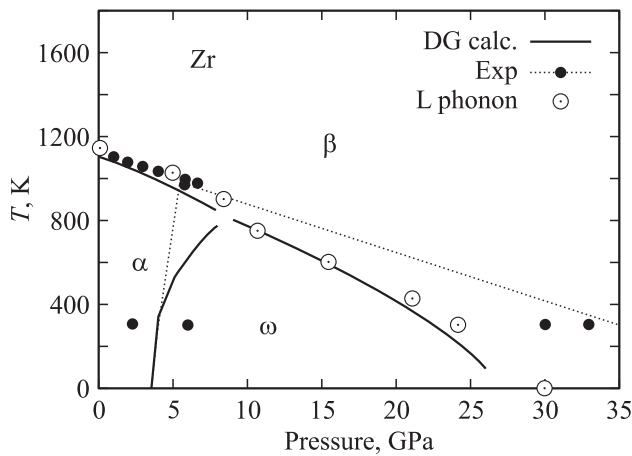


Рис. 8.  $P$ – $T$  фазовая диаграмма циркония. Темные кружки — экспериментальные данные [7,8,16,17]; светлые кружки — вычисленные в настоящей работе  $T_{tr}$ ; сплошная линия — рассчитанные из теории функционала электронной плотности и модели Дебая–Грюнайзена [18].

видно из рисунка, с уменьшением объема величина  $T_{tr}$  также уменьшается. При  $V/V_0 < 0.85$  частота  $\omega_{\max}$  растет монотонно с температурой в полном соответствии с рис. 5. Такое поведение свидетельствует о том, что при указанных объемах ОЦК-структура остается стабильной при всех температурах и фазового перехода, связанного с данной колебательной модой, не происходит.

Используя определенные таким образом температуры  $T_{tr}$  при различных  $V/V_0$  и рассчитанную в рамках теории функционала электронной плотности зависимость объема от давления  $P(V)$ , можно найти область стабильности ОЦК-фазы циркония на  $P$ – $T$ -плоскости. На рис. 8 светлыми кружками нанесены полученные значения  $T_{tr}$ ,  $P_{tr}$ . Темные кружки соответствуют известным экспериментальным данным [7,8,16,17]. Штриховые линии, проведенные через экспериментальные точки, нанесены на рисунок, чтобы схематично выделить различные фазы

циркония. Сплошные линии соответствуют линиям равновесия между фазами, вычисленным в рамках теории функционала электронной плотности и модели Дебая–Грюнайзена [18].

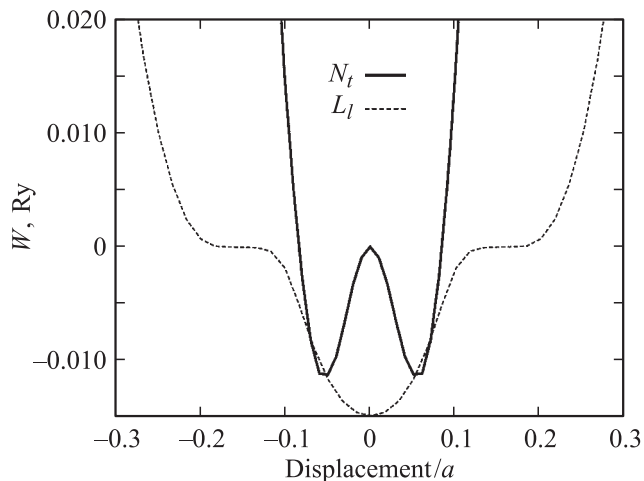
Как видно из рис. 8, при небольших давлениях  $P < 5$  GPa полученная температура, при которой ОЦК-решетка становится стабильной относительно смещений атомов, соответствующих  $L$ -фонону, хорошо согласуется с экспериментально измеренной температурой  $\beta \rightarrow \alpha$  перехода. Например, при атмосферном давлении эта температура равна  $T = 1136$  K [16]. Наш расчет дает при  $P = 0$  GPa значение температуры, ограничивающей область устойчивости ОЦК-решетки циркония, равное  $T = 1150 \pm 50$  K. Тройная точка, определенная в работе [17], имеет следующие координаты ( $P = 5.5$  GPa,  $T = 995$  K). Мы получили при давлении  $P = 5.0$  GPa температуру перехода, равную  $1025 \pm 50$  K. В работе [17] подробно измерена температура прямого  $\beta \rightarrow \alpha$  и обратного  $\alpha \rightarrow \beta$  переходов в области давлений от 1 до 5 GPa. Полученные экспериментальные точки очень хорошо аппроксимируются прямой с наклоном, равным  $-0.24$  K/GPa. В нашем расчете в этом интервале давлений имеется всего две точки при давлениях 0 и 5 GPa. Прямая, проведенная через них, имеет наклон, равный  $-0.25$  K/GPa, что идеально совпадает с экспериментальным значением.

В области высоких давлений при комнатной температуре из нашего расчета следует, что ОЦК-решетка становится стабильной при 24.2 GPa. В эксперименте при комнатной температуре  $\omega \rightarrow \beta$  переход наблюдается при давлении  $30 \pm 2$  [7] и 35 GPa [8]. Учитывая, что в нашем расчете нет подгоночных параметров, такой результат можно считать вполне удовлетворительным. К сожалению, нам неизвестны экспериментальные работы, в которых бы подробно исследовалась линия равновесия фаз  $\omega$  и  $\beta$  в цирконии. Поэтому на рис. 8 мы привели также фазовую диаграмму циркония, рассчитанную в модели Дебая–Грюнайзена [18] (сплошная линия). Как видно из рисунка, согласие двух теоретических расчетов, выполненных в разных моделях, вполне удовлетворительное. Следует обратить внимание на то, что в модели Дебая–Грюнайзена давление, при котором происходит  $\omega \rightarrow \beta$  переход, при  $T = 300$  K равно примерно 24 GPa, что почти совпадает с давлением, рассчитанным в настоящей работе.

Расхождения между теорией и экспериментом в области высоких давлений могут быть связаны с тем, что, во-первых, в расчете не учитывалось изменение отношения  $c/a$  в фазе  $\omega$  при изменении объема и температуры, а во-вторых, расчет проводился для идеальной структуры, тогда как в эксперименте под давлением получить идеальный монокристалл практически невозможно.

Как уже неоднократно говорилось, смещения, соответствующие  $L$ -моды колебаний, приводят к образованию гексагональной  $\omega$ -решетки, но в эксперименте при  $P < 5.0$  GPa с понижением температуры наблюдается образование ГПУ-решетки ( $\alpha$ -фаза). Структурный  $\beta \rightarrow \alpha$





**Рис. 9.** Эффективный потенциал для поперечной ( $N_t$ ) и продольной ( $L_t$ ) мод в  $\beta$ -Zr, рассчитанный в модели „замороженных фононов“.

фазовый переход в цирконии обычно связывают с аномальным смягчением поперечного фонона в точке  $N$  зоны Бриллюэна ОЦК-решетки. В работе [19] мы рассчитали эффективный потенциал  $N$ -фонона циркония при различных объемах. Анализ изменения формы этого потенциала с давлением позволяет сделать заключение о том, что с увеличением давления температура, при которой ОЦК-решетка становится неустойчивой по отношению к  $N$ -фонону, уменьшается. Таким образом, в области давлений от 0 до 5 GPa и интервале температур 1000–1200 K существуют по крайней мере два конкурирующих процесса, вызывающие нарушение стабильности ОЦК-решетки циркония.

На рис. 9 изображены эффективные потенциалы поперечной ( $N_t$ ) [20] и продольной ( $L_t$ ) мод в  $\beta$ -Zr, рассчитанные в модели „замороженных фононов“. За нуль отсчета энергии выбрана энергия ОЦК-фазы. Нуль на оси  $x$  для  $N_t$ -моды соответствует ОЦК-структуре, а для  $L_t$ -моды, как и ранее,  $\omega$ -структуре. Эффективный потенциал для  $N_t$ -фонона имеет двухъямный вид с центральным максимумом энергии, приходящимся на ОЦК-структуру. Такая форма потенциала приводит к тому, что при низких температурах ОЦК-решетка становится неустойчивой относительно смещений, соответствующих  $N_t$ -фонону. При повышении температуры, когда энергия в системе становится больше высоты барьера, возможно, происходит стабилизация ОЦК-структуры. Поскольку высота барьера для  $N_t$ -фонона меньше, чем для  $L_t$ -фонона, температура, при которой ОЦК-решетка циркония становится неустойчивой относительно смещений атомов, соответствующих  $N_t$ -моду, должна быть ниже, чем для  $L_t$ -моды.

Таким образом, если эти предположения верны, можно ожидать следующий сценарий  $\beta \rightarrow \alpha$  фазового перехода: при понижении температуры в  $\beta$ -Zr сначала возникает неустойчивость относительно  $L_t$ -колебаний, в результате чего образуется метастабильная  $\omega$ -фаза.

Поскольку в этом интервале температур и давлений  $\omega$ -фаза неустойчива, она в течение короткого промежутка времени преобразуется в  $\alpha$ -фазу. При давлениях выше тройной точки  $\omega$ -фаза становится стабильной и переход в  $\alpha$ -фазу с ГПУ-решеткой не происходит.

Мы не ставили в настоящей работе задачу доказать или опровергнуть такой возможный сценарий структурного  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения, так как это требует отдельного исследования частотной зависимости  $N_t$ -фонона и ее изменения с давлением, как это было сделано здесь для  $L$ -моды.

## 5. Заключение

В работе подробно рассмотрено влияние  $L$ -колебательной моды на структурную стабильность  $\beta$ -Zr в широком интервале давлений и температур. Для этого рассчитан двухмодовый эффективный потенциал продольных и поперечных колебаний ОЦК циркония с волновым вектором  $\mathbf{k} = 2/3(1, 1, 1)$ , а также его изменение с давлением и температурой. В результате установлено, что при уменьшении объема сначала уменьшается глубина энергетического барьера между ОЦК- и  $\omega$ -решеткой, а при объемах меньше  $0.8V_0$  потенциал приобретает двухъямную форму и энергетически более выгодной становится ОЦК-структура.

Полученные для различных значений температуры и объема эффективные потенциалы использованы при численном решении системы стохастических дифференциальных уравнений движения с термостатом типа „белого“ шума. С помощью анализа вычисленных из автокорреляционных функций скоростей, спектральных плотностей колебаний  $L$ -мод и их изменения с давлением были определены температуры, при которых  $\beta$ -Zr становится неустойчивым.

Рассчитанная область стабильности  $\beta$ -фазы циркония хорошо совпадает с имеющимися экспериментальными данными. Это позволяет предположить, что основной модой, с которой связана неустойчивость ОЦК-решетки циркония при понижении температуры, является продольная  $L$ -мода с волновым вектором  $\mathbf{k} = 2/3(1, 1, 1)$ . Конкретная форма линии равновесия  $\beta$ -фазы с  $\alpha$ - и  $\omega$ -фазами может определяться наличием других аномальных колебательных мод в  $\beta$ -Zr.

## Список литературы

- [1] A. Heiming, W. Petry, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H.R. Schober, G. Vogl. Phys. Rev. B **43**, 10 948 (1991).
- [2] A. Heiming, W. Petry, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, G. Vogl. Phys. Rev. B **40**, 11 425 (1989).
- [3] Y. Chen, C.-L. Fu, K.-M. Ho, B.N. Harmon. Phys. Rev. B **31**, 6775 (1985).
- [4] E.I. Salamatov. Phys. Stat. Sol. (b) **197**, 323 (1996).
- [5] S.A. Ostanin, E.I. Salamatov, V.Yu. Trubitsin. Phys. Rev. B **57**, 5002 (1998).

- [6] K.-M. Ho, C.L. Fu, B.N. Harmon. Phys. Rev. B **29**, 1575 (1984).
- [7] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura. J. Phys. Soc. Japan **59**, 3843 (1990).
- [8] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura. J. Phys. Soc. Japan **60**, 3211 (1991).
- [9] V. Trubitsin, S. Ostanin. Phys. Rev. Lett. **98**, 385503-1 (2004).
- [10] O. Eriksson, J.M. Wills, D. Wallace. Phys. Rev. B **46**, 5220 (1992).
- [11] Yu.N. Gornostyrev, M.I. Katsnelson, A.V. Trefilov, S.V. Tret'jakov. Phys. Rev. B **54**, 3286 (1996).
- [12] S.Yu. Savrasov, D.Yu. Savrasov. Phys. Rev. B **46**, 12 181 (1992).
- [13] S.Y. Savrasov. Phys. Rev. B **54**, 1640 (1996).
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Emzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [15] H.S. Greenside, E. Helfand, Bell Syst. Tech. J. **60**, 1927 (1981).
- [16] E.Yu. Tonkov. High pressure phase transformations. Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia (1992) Vol. 2.
- [17] A. Jayaraman, W. Klement, G.C. Kennedy. Phys. Rev. **131**, 644 (1963).
- [18] S.A. Ostanin, V.Yu. Trubitsin. Phys. Rev. B **57**, 13 485 (1998).
- [19] S.A. Ostanin, E.I. Salamatov, V.Yu. Trubitsin. High Pressure Research **17**, 385 (2000).
- [20] S.A. Ostanin, E.I. Salamatov, V.Yu. Trubitsin. Phys. Rev. B **57**, 5002 (1998).