

**Yahya Al-Khatatbeh^{1,*}, Khaldoun Tarawneh¹,
Ahmad M. Alsaad²**

¹Department of Basic Sciences,
Princess Sumaya University for Technology, Amman, Jordan

²Department of Physical Sciences,
Jordan University of Science and Technology, Irbid, Jordan

*y.alkhatatbeh@psut.edu.jo

Прогноз поведінки повторного фазового переходу котунніту в діоксиді цирконію та гафнію за високих тисків

Розрахунки з перших принципів в рамках теорії функціоналу густини реалізовано для дослідження поведінки фаз надвисокого тиску сполук цирконію (ZrO_2) і гафнію (HfO_2). Досліджено фазові співвідношення між фазами надвисокого тиску цих діоксидів: раніше спостережувану фазу ОІІ (котунніт), фази типу Fe_2P і нещодавно передбачену фазу типу Ni_2In . З використанням узагальненої градієнтної апроксимації розраховано передбачено незвичайний перехід фази ОІІ у фазу Fe_2P . В обох діоксидах розрахунки ентальпії показали, що фаза ОІІ перетворюється на фазу Fe_2P за тиску 96 ГПа (122 ГПа) для ZrO_2 (HfO_2), де фаза Fe_2P залишається стабільною до 254 ГПа (310 ГПа) у ZrO_2 (HfO_2), перш ніж перетвориться знову у фазу ОІІ, що вказує на повторний перехід фази ОІІ. Розрахунки показали, що переходи $OII \rightarrow Fe_2P$ і $Fe_2P \rightarrow OII$ пов'язані з незначною зміною як об'єму, так і ентальпії. Зроблено висновок, що перехід до фази Ni_2In відбувається з фази ОІІ, а не з фази Fe_2P , і тому надано оновлену послідовність фазових переходів високого тиску для цирконію та гафнію за таких екстремальних тисків. Передбачено, що перехід $OII \rightarrow Ni_2In$ відбудеться за тиску 302 та 372 ГПа у цирконію та гафнію відповідно. Для отримання глибшого розуміння механізму фазових переходів у ZrO_2 і HfO_2 було ретельно досліджено вплив компонентів різниці ентальпії на передбачені фазові переходи.

Ключові слова: фазові переходи, компоненти різниці ентальпії, рівняння стану, перші принципи, стабільність фази.

ВСТУП

Діоксиди перехідних металів цирконію та гафнію мають велике промислове та технологічне застосування [1–16], що охоплюють широкий спектр використання, включаючи, поміж іншими, оптичні покриття, фотокаталіз, ізолятори затворів і носії інформації. Завдяки їхнім структурним, механічним та оптичним властивостям вивчення поведінки ZrO_2 та HfO_2 за високого тиску викликає великий інтерес протягом останніх кількох десятиліть і може розглядатися як важливий напрямок як експериментальних, так і теоретичних досліджень [17–45].

Для зрозуміння поведінки високого тиску/температури та зміни фазових співвідношень між різними поліморфами ZrO_2 та HfO_2 було проведено багато експериментальних, а також теоретичних досліджень із загальним узго-

дженням між вимірюваннями та розрахунками [17–45]. Як для цирконію, так і для гафнію встановлена експериментально спостережувана (і теоретично передбачена) така послідовність фазових переходів за високого тиску: моноклінний бадделейт \rightarrow орторомбичний ОІ \rightarrow орторомбичний ОІІ \rightarrow гексагональний Fe_2P (рис. 1) [22, 36, 38]. Отже, донедавна структуру типу Fe_2P експериментально спостерігали як найбільш стабільну фазу діоксиду цирконію [22] і гафнію [38] до максимальних тисків, досягнутих відповідно до теоретичних прогнозів за допомогою розрахунків за теорією функціоналу густини (ТФГ) [22, 36–38]. Більш детально проведені експерименти з алмазною коміркою (АК) для дослідження стабільності Fe_2P показали, що ця фаза є стабільною в умовах екстремальних тиску p і температури T : > 175 ГПа і 3000 К для ZrO_2 [22] та > 125 ГПа і ~ 3000 К для HfO_2 [38], тоді як дослідження за ТФГ передбачили, що він буде стабільним за тиску, що перевищує ~ 100 ГПа для ZrO_2 і HfO_2 [22, 36–38]. Крім того, до нещодавнього експериментального підтвердження Fe_2P – HfO_2 [38], повідомляли про експериментальний доказ переходу ОІІ \rightarrow Fe_2P на HfO_2 за тиску ~ 105 ГПа і температури ~ 1800 К [36].

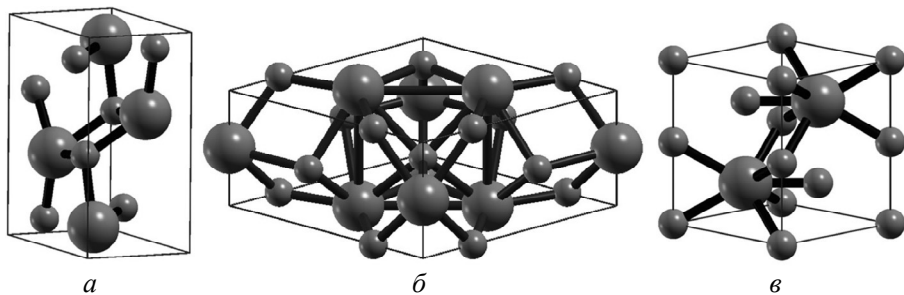


Рис. 1. Кристалічні структури фаз ZrO_2 і HfO_2 [46], більші сфери – атом Hf/Zr, менші сфери – атом O: *a* – ОІ, орторомбична кристалічна структура, просторова група – $Pnma$, координаційне число – 9; *b* – тип Fe_2P , гексагональна кристалічна структура, просторова група – $P\bar{6}2m$, координаційне число – 9; *v* – тип Ni_2In , гексагональний кристалічна структура, просторова група – $P6_3/mmc$, координаційне число – 11.

Крім того, деякі теоретичні дослідження передбачили, що структура типу Ni_2In буде більш стабільною, ніж Fe_2P для ZrO_2 [32, 35] і HfO_2 [34, 38] за мегабарного тиску. Однак, хоча експериментальні та теоретичні дані доводять, що фаза Fe_2P є фазою після ОІІ, прогнозований перехід до нової запропонованої фази Ni_2In все ще є суперечливим [32, 34, 35, 38]. Іншими словами, перехід до фази Ni_2In відбувається безпосередньо з ОІІ для ZrO_2 [32] і HfO_2 [38], тоді як передбачали, що це відбувається з Fe_2P в обох діоксидах [34, 35]; фази найвищого тиску, що спостерігали експериментально. Фактично, це не є несподіваним через дуже малу різницю в ентальпії між фазами ОІІ та Fe_2P , що, ймовірно, призводить до подібних тисків переходу між фазовими переходами ОІІ \rightarrow Ni_2In та $\text{Fe}_2\text{P} \rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$ в обох діоксидах.

Отже, якщо перехід ОІІ \rightarrow Ni_2In є енергетично кращим порівняно з переходом $\text{Fe}_2\text{P} \rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$, це потребує повторного фазового переходу ОІІ з фази Fe_2P , який, як нещодавно передбачили, ймовірно відбувається в HfO_2 [38]. Наскільки відомо, така поведінка була вперше передбачена для гафнію [38] і не була ні підтверджена для HfO_2 , ні передбачена (або перевірена) для випадку діоксиду цирконію. Тому в цьому дослідженні автори використали розрахунки за ТФГ, щоб перевірити можливість такого повторного переходу ОІІ

для ZrO_2 і HfO_2 з метою кращого розуміння стабільності фази високого тиску двох запропонованих діоксидів перехідних металів.

ДЕТАЛІ ОБЧИСЛЕННЯ

Для дослідження стабільності фази та рівнянь стану (РС) ZrO_2 та HfO_2 використали статичні обчислення з перших принципів, виконані в рамках ТФГ [47]. Формалізм посиленої хвилі проектора (ПХП) [48, 49] використовували для розгляду взаємодій між атомами, які мають радіус ядра як 2600 бороських атомів для гафнію, 2500 – для цирконію і 1520 – для кисню, з валентною конфігурацією $5p^6 6s^2 5d^2$ для Hf, $4s^2 4p^6 5s^2 4d^2$ для Zr та $2s^2 2p^4$ для O. Після попередніх теоретичних досліджень поведінки TiO_2 , ZrO_2 та HfO_2 за високого тиску [17, 19, 34–36, 50] електронний обмін і кореляційні ефекти розглядали в рамках узагальненої градієнтної апроксимації (УГА) [51]. Автори виконали розрахунки з використанням програмного пакету VASP [52–55] з енергетичним обрізанням 600 еВ і Γ -центрованими k -точковими сітками [56]. Розрахунки показали достатню конвергенцію до значення, яке перевищує $\sim 0,1$ меВ/атом у загальних енергіях для обох фаз, а тиски були наближені до значення, що перевищує 0,1 ГПа. Інтегрування зони Бріллюена виконано з використанням наступних k -точок для фаз ZrO_2 і HfO_2 : $4 \times 8 \times 4$ для ОП, $6 \times 6 \times 10$ для Fe_2P і $10 \times 10 \times 8$ для Ni_2In . Скалярно-релятивістські ефекти враховують в потенціалах ПХП [48, 57]. Для фіксованого об'єму всі внутрішні ступені свободи та параметри елементарної комірки конструкції було оптимізовано одночасно з оптимізацією геометрії. Діапазон тисків розрахунків перевищував 400 ГПа. Енергію основного стану для кожної фази було визначено для 12–16 об'ємів, а параметри РС для кожної фази було отримано шляхом підгонки повної енергії як функції об'єму до рівняння стану Берча-Мурнагана другого порядку (БМ-РС) [58] (табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Рівняння стану Берча-Мурнагана

У БМ-РС третього порядку [58] тиск p як функцію об'єму V визначають наступним чином:

$$P(V) = \frac{3}{2} K_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} \right] \left[1 + \frac{3}{4} \left(K_0' - 4 \right) \left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \right], \quad (1)$$

де V_0 – об'єм за нульового тиску; K_0 – об'ємний модуль за нульового тиску; K_0' – перша похідна від об'ємного модуля за нульового тиску. З використанням термодинамічного співвідношення $P(V) = -\frac{\partial E}{\partial V}$ повну енергію E , що є функцією об'єму у формі БМ-РС третього порядку, визначають як

$$E(V) = \frac{9K_0V_0}{2} \left[\frac{1}{2} \left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 \right] \left[1 + (K_0' - 4) \left(\frac{1}{2} \left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \right) \right] + E_0, \quad (2)$$

де E_0 – повна енергія за нульового тиску. БМ-РС другого порядку можна отримати шляхом прийняття K_0' рівним 4 у рівняннях (1) і (2), що дає такі вирази для тиску та енергії як функції об'єму:

$$P(V) = \frac{3}{2} K_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{7}{3}} \right]; \quad (3)$$

$$E(V) = \frac{9K_0V_0}{4} \left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 + E_0. \quad (4)$$

Для кожної фази розрахували параметри РС шляхом підгонки повної енергії як функції об'єму до БМ-РС другого порядку [58] (див. табл. 1).

Таблиця 1. Розраховані за допомогою рівняння стану параметри фаз OII, Fe₂P та Ni₂In ZrO₂ і HfO₂

Діоксид	Фаза	Рівняння стану			Посилання	
		V ₀ , Å ³	K ₀ , ГПа	K ₀ '		
ZrO ₂	OII	31,35 (0,04)	251 (3)	4 (фіксоване)	[19]	
		30,66	258	4 (фіксоване)	[22]	
		30,78	242	4,24	[22]	
		30,88	211	4,01	[32]	
		31,28 (0,04)	257 (2)	4 (фіксоване)	[35]	
	Fe ₂ P	31,19 (0,03)	263 (2)	4 (фіксоване)	Дана робота	
		30,34	272	4 (фіксоване)	[22]	
		30,43	260	4,18	[22]	
		30,17	248	3,76	[32]	
		30,94 (0,03)	272 (2)	4 (фіксоване)	[35]	
		30,98	255	4,38	[37]	
		30,86 (0,03)	277 (2)	4 (фіксоване)	Дана робота	
		29,21	239	3,86	[32]	
		Ni ₂ In	31,81 (0,13)	200 (5)	4 (фіксоване)	[35]
31,58 (0,13)	205 (5)		4 (фіксоване)	Дана робота		
HfO ₂	OII	30,06 (0,06)	271 (3)	4 (фіксоване)	[36]	
		30,12 (0,05)	260 (4)	4 (фіксоване)	[17]	
		29,96 (0,04)	277 (3)	4 (фіксоване)	Дана робота	
	Fe ₂ P	29,69 (0,03)	288 (2)	4 (фіксоване)	[36]	
		29,73 (0,02)	282 (2)	4 (фіксоване)	[34]	
		29,66	273	4,35	[37]	
		29,80	284	4,20	[38]	
		29,61 (0,03)	293 (2)	4 (фіксоване)	Дана робота	
		Ni ₂ In	30,49 (0,14)	213 (6)	4 (фіксоване)	[34]
			30,34 (0,14)	218 (6)	4 (фіксоване)	Дана робота

Примітка. Рівняння стану визначено з розрахунків УГА з використанням БМ-РС другого порядку [58]. Для порівняння наведено розраховані параметри за іншими рівняннями стану. Середньоквадратичні похибки наведено в дужках.

Розраховані параметри РС для трьох фаз ZrO₂ і HfO₂ і раніше зареєстровані значення підсумовано в табл. 1, а на рис. 2 показано залежність нормованого об'єму від тиску. Можна відзначити, що значення РС загалом добре узгоджуються з попередніми розрахунками [17, 19, 22, 32, 34–37]. Розрахований об'ємний модуль для фази Fe₂P на 5,3 % (5,8 %) вищий, ніж для фази OII, і на 35 % (34 %) вищий, ніж для фази Ni₂In для ZrO₂ (HfO₂), тоді як K₀ для OII на 28 % (27 %) вищий, ніж для фази Ni₂In для ZrO₂ (HfO₂). Отже, фази OII і Fe₂P мають близькі значення стисливості, і обидві фази явно на-

багато більш нестисливі порівняно з фазою Ni_2In (див. табл. 1, рис. 2). Проте варто зазначити, що така різка зміна стисливості пов'язана зі збільшенням координаційного числа (КЧ) центрального атома від 9 (для ОІІ та Fe_2P) до 11 (для Ni_2In).

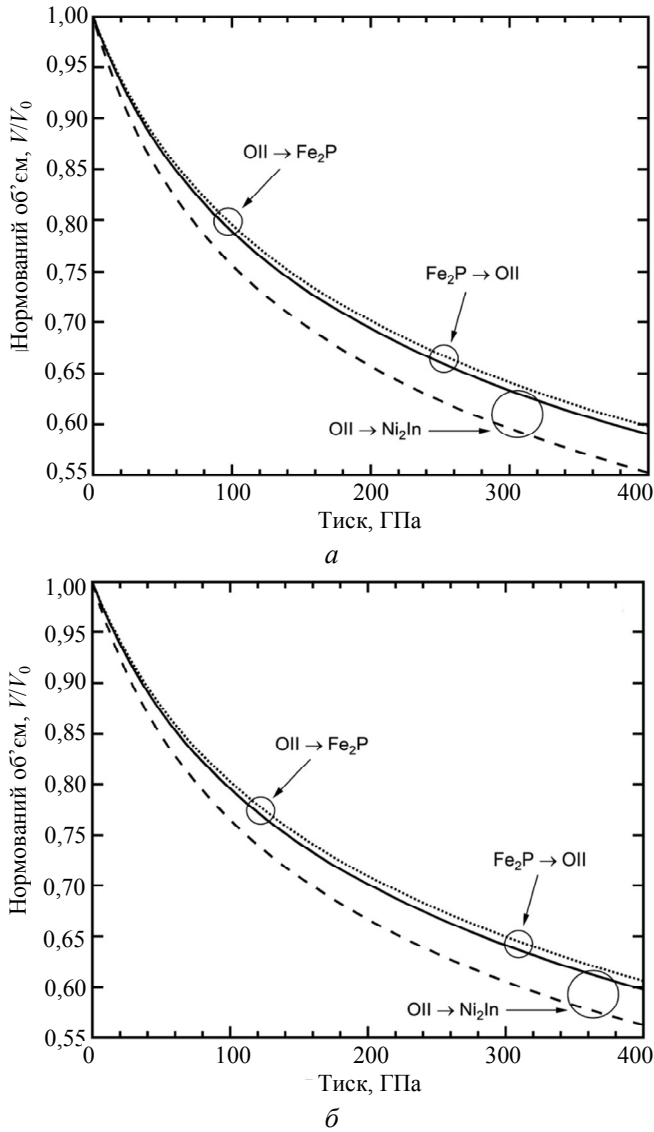


Рис. 2. Залежність нормованого об'єму (V/V_0) від тиску: ОІІ (суцільна крива), Fe_2P (точкова крива) та Ni_2In (пунктирна крива), визначена розрахунками УГА за допомогою БМ-РС для ZrO_2 (а) та HfO_2 (б); за тисків переходу розрахунки передбачають невелику зміну об'єму через фазові переходи ОІІ \rightarrow Fe_2P і Fe_2P \rightarrow ОІІ, тоді як чітко показано значну зміну об'єму через фазовий перехід ОІІ \rightarrow Ni_2In .

Фазові співвідношення та повторний перехід ОІІ

Відносну стабільність трьох досліджуваних фаз перевірено для ZrO_2 та HfO_2 . Розраховані тиски переходу в обох діоксидах наведено на рис. 3 і в табл. 2. Розрахунки ентальпії передбачають, що перехід ОІІ \rightarrow Fe_2P відбудеться за тиску 96 і 122 ГПа для ZrO_2 і HfO_2 відповідно. Прогнозовані тиски

для цього переходу добре узгоджуються з попередніми розрахунками [35–38] для обох діоксидів; однак розрахований авторами тиск переходу для ZrO_2 (96 ГПа) значно менший, ніж інші раніше зареєстровані значення (143 ГПа [22] і 134 ГПа [32]), але добре узгоджується з іншими попередніми роботами (94–99 ГПа і 102 ГПа) [35, 37] (див. табл. 2). Крім того, у порівнянні з експериментально спостережуваним фазовим перетворенням $OII \rightarrow Fe_2P$, зазначимо, що статичні розрахунки DFT авторів передбачають тиск переходу, який ближче до вимірювань HfO_2 (> 125 ГПа та ~ 3000 К) [38] порівняно з ZrO_2 (175 ГПа та 3000 К) [22]. Однак, незважаючи на різницю між експериментальними [22] і теоретичними [22, 32, 35, 37] даними щодо тиску переходу для ZrO_2 , експериментальні спостереження [22, 38] узгоджуються з прогнозом авторів для перетворення $OII \rightarrow Fe_2P$ у разі надвисоких тисках для обох діоксидів.

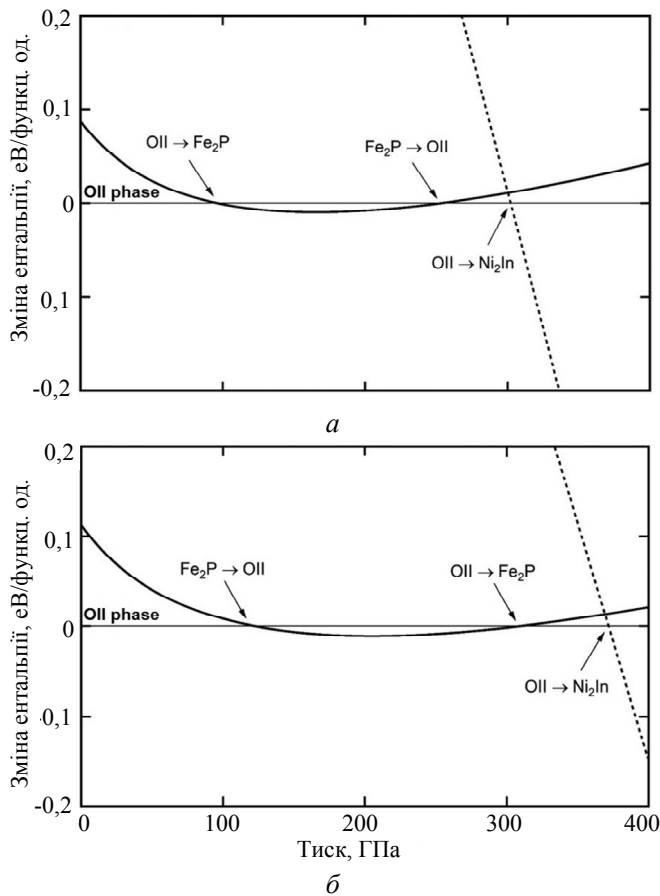


Рис. 3. Різниця ентальпій відносно фази ОІІ залежно від тиску однієї формульної одиниці, визначена розрахунками УГА для ZrO_2 (а) та HfO_2 (б).

На рис. 3 проілюстровані перехідні тиски між різними фазами, чітко показано поведінку зворотного переходу ОІІ для обох діоксидів з дуже невеликою зміною ентальпії через фазові переходи $OII \rightarrow Fe_2P$ або $Fe_2P \rightarrow OII$.

Цікаво, що зміна кривих залежності ентальпії від тиску (див. рис. 3) демонструє очевидний і незвичайний фазовий перехід, коли фаза Fe_2P знову перетворюється на початкову фази ОІІ за надвисоких тисків в обох діоксидах. Було

передбачено, що фазовий перехід $\text{Fe}_2\text{P} \rightarrow \text{OII}$ відбудеться за тиску 254 ГПа для цирконію та 310 ГПа для гафнію. Слід зазначити, що такий повторний перехід було раніше передбачено для HfO_2 [38] за тисків 305–314 ГПа, що чудово узгоджується з розрахунками авторів. Отже, дослідження не тільки підтверджує передбачення такого повторного фазового переходу в HfO_2 , але також підтверджує його появу в ZrO_2 . Зауважимо, що діапазон стабільності тиску для фази Fe_2P у HfO_2 (188 ГПа) на $\sim 19\%$ більший у порівнянні з ZrO_2 (158 ГПа). Цей передбачуваний широкий діапазон стабільності в обох діоксидах підтверджується експериментальними результатами, в яких Fe_2P вважається найбільш стабільною фазою, де найвищі тиски, експериментально досягнуті в обох перехід фази OII. Крім того, слід зазначити, що передбачені переходи $\text{OII} \rightarrow \text{Fe}_2\text{P}$ і $\text{Fe}_2\text{P} \rightarrow \text{OII}$ пов'язані з незначними змінами як об'єму, як і ентальпії в двох діоксидах.

Таблиця 2. Розраховані тиски у разі фазових переходів $\text{OII} \rightarrow \text{Fe}_2\text{P}$, $\text{Fe}_2\text{P} \rightarrow \text{OII}$ та $\text{OII} \rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$ для ZrO_2 та HfO_2 .

Діоксид	Фазовий перехід	Тиск переходу		Посилання
		Експеримент (АК)	Теорія (УГА)	
ZrO_2	$\text{OII} \rightarrow \text{Fe}_2\text{P}$	175 ГПа, 3000 К	143 ГПа	[22]
			134 ГПа	[32]
			94–99 ГПа	[35]
			102 ГПа	[37]
			96 ГПа	Дана робота
	$\text{Fe}_2\text{P} \rightarrow \text{OII}$	НЗ	254 ГПа	Дана робота
HfO_2	$\text{OII} \rightarrow \text{Fe}_2\text{P}$	~ 105 ГПа, ~ 1800 К > 125 ГПа, ~ 3000 К	120–140 ГПа	[36]
			111–128 ГПа	[38]
	$\text{Fe}_2\text{P} \rightarrow \text{OII}$	НЗ	305–314 ГПа	[38]
			310 ГПа	Дана робота
$\text{OII} \rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$	НЗ	390–411 ГПа	[38]	
		372 ГПа	Дана робота	

Примітка. Для порівняння наведено інші розрахункові та вимірні значення, невідомі значення позначено НЗ.

Крім того, можна припустити, що за більшого стиснення (до мегабарного тиску) повторно введена фаза OII перетвориться на фазу Ni_2In за тиску 302 та 372 ГПа для ZrO_2 та HfO_2 відповідно. Порівняно з попередніми прогнозами переходу $\text{OII} \rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$ прогнозований тиск переходу для HfO_2 дуже добре узгоджується з попередньо передбаченим значенням (390–411 ГПа [38]). З іншого боку, тиск переходу $\text{OII} \rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$ для ZrO_2 занижений порівняно з попереднім повідомленням (380 ГПа [32]). Однак слід зазначити, що ця занижена оцінка тиску переходу в ZrO_2 порівняно з [32], ймовірно, є тенденцією, оскільки це також стосується переходу $\text{OII} \rightarrow \text{Fe}_2\text{P}$, але можна припустити, що OII перетворюється на Fe_2P за значно нижчого тиску порівняно з переходом $\text{OII} \rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$. Важливо підкреслити, що в [32] глибоко дослідили перехід

ОП \rightarrow Ni₂In і для порівняння також дослідили перехід ОП \rightarrow Fe₂P, але не обговорювали можливість повторного переходу ОП (тобто Fe₂P \rightarrow ОП).

Крім того, діапазон стабільності тиску для повторно введеної фази ОП до її перетворення на фазу Ni₂In становить 48 ГПа (62 ГПа) у ZrO₂ (HfO₂). Отже, завдяки передбаченню такої повторної поведінки можна зробити висновок, що послідовність перехідного тиску за надвисоких тисків, ймовірно, буде ОП \rightarrow Fe₂P \rightarrow ОП \rightarrow Ni₂In на відміну від попередньої послідовності ОП \rightarrow Fe₂P \rightarrow Ni₂In.

Зміна об'єму та компоненти різниці ентальпій під час переходів

На рис. 3 і в табл. 3 узагальнено прогнози щодо зміни об'єму через усі переходи в ZrO₂ і HfO₂. Переходи ОП \rightarrow Fe₂P і Fe₂P \rightarrow ОП пов'язані з невеликою (~0,2–0,3 %) зміною об'єму за відповідних тисків переходу. Однак ця незначна зміна не є необґрунтованою, оскільки КЧ центрального атома (Zr або Hf) в обох діоксидах залишається незмінним, де КЧ = 9 для Zr або Hf у фазах ОП та Fe₂P. З іншого боку, фазовий перехід ОП \rightarrow Ni₂In в обох діоксидах пов'язаний із великою (~ 4,4–4,6 %) зміною об'єму за тисків переходу, де ця зміна пов'язана з очевидним збільшенням КЧ центрального атома від 9 для фази ОП до 11 для фази Ni₂In.

Для подальшого дослідження поведінки переходу в різних фазах ZrO₂ і HfO₂, а також для кращого розуміння прогнозу повторного фазового переходу ОП вивчали внесок двох компонентів різниці ентальпій у ці переходи. Ентальпія для однієї фази визначається як $H = E + pV$, отже, різниця ентальпій між двома фазами є простою: $\Delta H = \Delta E + \Delta(pV)$ і тому оцінювали вплив наступних двох складових на кожен перехід: посилення електронної енергії (ΔE) і зменшення об'єму ($\Delta(pV)$). На рис. 4 і в табл. 3 узагальнено висновки щодо внеску кожного компонента різниці ентальпій у всіх переходах в обох діоксидах.

Незважаючи на те, що послідовність переходів ОП \rightarrow Fe₂P \rightarrow ОП пов'язана з незначною зміною ентальпії, можна зробити висновок, що перехід ОП \rightarrow Fe₂P в обох діоксидах швидше за все зумовлений збільшенням електронної енергії, ніж зменшенням об'єму (див. рис. 4, табл. 3). На противагу цьому, коли фаза ОП формується знову (фазовий перехід Fe₂P \rightarrow ОП), можна припустити, що зменшення об'єму (хоча й незначне) матиме більший вплив на цей перехід порівняно з внеском електронного приросту енергії (див. рис. 4, табл. 3). Отже, останній висновок про ефект зменшення об'єму за екстремальних тисків, ймовірно, пояснює можливу поведінку фазового переходу ОП у цирконію та гафнію.

Отже, можна зробити висновок, що фазовий перехід ОП \rightarrow Ni₂In, очевидно, буде досягнуто шляхом зменшення об'єму, тоді як зміна компонента електронної енергії має мінімальний вплив на такий перехід в обох діоксидах. Крім того, ймовірно, за надвисоких тисків фазові переходи в ZrO₂ і HfO₂ будуть набагато більше пов'язані зі зміною об'єму через фазові переходи порівняно з приростом електронної енергії, який явно більш виражений для фазового переходу ОП \rightarrow Ni₂In.

Нарешті, зауважимо, що прогнозовані значення різниці ентальпії відносно тиску ($\Delta H/\Delta p$) для переходів ОП \rightarrow Fe₂P і Fe₂P \rightarrow ОП у ZrO₂ та HfO₂ (див. табл. 3) можна порівняти з тими, про які раніше повідомляли для переходу ОП \rightarrow Fe₂P в ZrO₂ (~ -0,016 кДж·моль⁻¹·ГПа⁻¹) [22], HfO₂ (~ -0,032 кДж·моль⁻¹·ГПа⁻¹) [36] та TiO₂ (~ -0,032 кДж·моль⁻¹·ГПа⁻¹) [59]. Отже, малі значення $\Delta H/\Delta p$ (див. табл. 3) можуть вказувати на повільні переходи між ОП \rightarrow Fe₂P і Fe₂P \rightarrow

ОП в обох діоксидах через кінетику, яка експериментально підтверджена співіснуванням двох фаз за екстремальних тисків і температур [38].

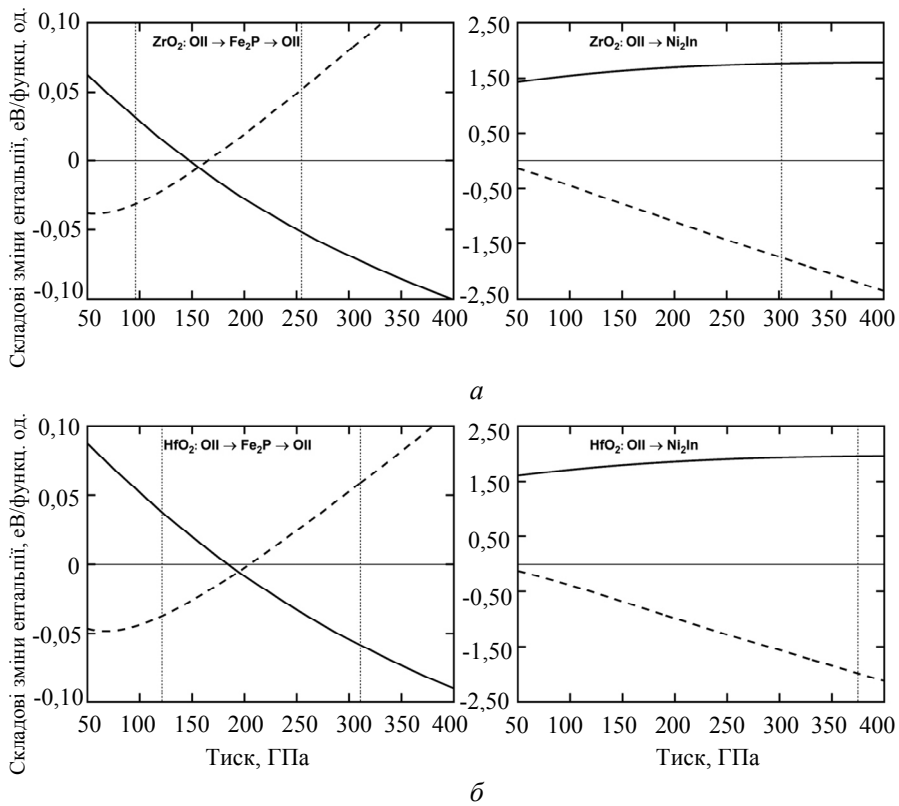


Рис. 4. Компоненти різниці ентальпії (ΔE – суцільна крива; $\Delta(pV)$ – пунктирна крива) для фази ОП залежно від тиску однієї формульної одиниці, визначені за розрахунками УГА для ZrO_2 (а) і HfO_2 (б); вертикальні лінії – розраховані тиски переходу в послідовності фазових переходів $OII \rightarrow Fe_2P \rightarrow OII \rightarrow Ni_2In$.

Таблиця 3. Різниця ентальпії та її компоненти щодо зміни тиску та об'єму в послідовності фазових переходів $OII \rightarrow Fe_2P \rightarrow OII \rightarrow Ni_2In$ у ZrO_2 та HfO_2

Діоксид	Фазовий перехід	$\Delta H/\Delta P$		$\Delta E/\Delta P$		$\Delta(PV)/\Delta P$		Зміна об'єму, %
		еВ·ГПа ⁻¹ , ×10 ⁻⁴	кДж·моль ⁻¹ ·ГПа ⁻¹	еВ·ГПа ⁻¹ , ×10 ⁻⁴	кДж·моль ⁻¹ ·ГПа ⁻¹	еВ·ГПа ⁻¹ , ×10 ⁻⁴	кДж·моль ⁻¹ ·ГПа ⁻¹	
ZrO ₂	OII → Fe ₂ P	-3,333	-0,03216	-6,545	-0,06315	+3,212	+0,03099	0,2
	Fe ₂ P → OII	+2,010	+0,01939	-4,105	-0,03961	+6,115	+0,05900	0,3
	OII I → Ni ₂ In	-58,500	-0,56444	+4,000	+0,03859	-62,500	-0,60303	4,6
	Ni ₂ In							

Таблиця 3. (Продовження)

HfO ₂	OII →	-3,108	-0,02999	-6,495	-0,06267	+3,387	+0,03268	0,2
	Fe ₂ P							
	Fe ₂ P →	+1,873	+0,01807	-3,930	-0,03792	+5,803	+0,05599	0,3
	OII							
	OII →	-52,500	-0,50655	+2,000	+0,01930	-54,500	-0,52585	4,4
	Ni ₂ In							

ВИСНОВКИ

Обчислення ТФГ, що проводили для дослідження фазової стабільності ZrO₂ і HfO₂ за екстремальних тисків, і розрахунки ентальпії підтвердили перетворення OII → Fe₂P, передбачено повторний перехід фази котунніту OII (тобто, Fe₂P → OII) в обох діоксидах. Однак послідовність переходу OII → Fe₂P → OII пов'язана як з невеликими змінами об'єму, так і змінами ентальпії за відповідних тисків переходу.

Завдяки такому повторному переходу зроблено висновок, що фаза Ni₂In, ймовірно, перетворюється з OII, а не з Fe₂P із великою зміною об'єму та очевидною різницею ентальпії.

Визначено оновлену послідовність фазових переходів за високого тиску, яка має відбуватися в діоксидах цирконію та гафнію: OII → Fe₂P → OII → Ni₂In. Було досліджено компоненти різниці ентальпій в останній послідовності переходів для кращого розуміння їхніх внесків в кожний фазовий перехід.

Результатів роботи пояснюють першу частину послідовності фазового переходу під тиском у цирконію та гафнію та прогнозують поведінку повторного переходу фази котунніту OII.

Yahya Al-Khatatbeh¹, Khaldoun Tarawneh¹, Ahmad M. Alsaad²

¹Department of Basic Sciences,

Princess Sumaya University for Technology, Amman, Jordan

²Department of Physical Sciences,

Jordan University of Science and Technology, Irbid, Jordan

Prediction of a reentrant phase transition behavior of cotunnite in zirconia and hafnia at high pressures

First-principles calculations within the framework of density-functional theory (DFT) are implemented to investigate the high-pressure behavior of ultrahigh high-pressure phases of zirconia (ZrO₂) and hafnia (HfO₂) compounds. We have studied the phase relations among the highest-pressure phases of these dioxides: The previously observed OII (cotunnite) phase, Fe₂P-type phases, and the recently predicted Ni₂In-type phase. Our calculations, using the generalized gradient approximation (GGA), predict unusual phase transition of OII phase with respect to Fe₂P phase. In both dioxides, our enthalpy calculations show that OII phase transforms to Fe₂P phase at 96 GPa (122 GPa) for ZrO₂ (HfO₂), where Fe₂P phase remains stable up to 254 GPa (310 GPa) in ZrO₂ (HfO₂) before it transforms back to OII phase, indicating a reentrant transition behavior of OII phase. Our calculations show that OII → Fe₂P and Fe₂P → OII transitions are associated with a slight change in both volume and enthalpy. Consequently, we have concluded that the transition to Ni₂In phase likely occurs from OII phase rather than Fe₂P phase, and thus we provide an updated high-pressure phase transition sequence for zirconia and hafnia at such extreme pressures. The OII → Ni₂In transition is predicted to occur at 302 GPa and 372 GPa in zirconia and hafnia, respectively. Furthermore, to obtain a deeper insight into the mechanism of phase transitions in ZrO₂ and

HfO₂, the effect of the components of the enthalpy difference across our predicted phase transitions has been thoroughly investigated.

Keywords: *reentrant behavior, phase transitions, enthalpy difference components, equation of state, first-principles, phase stability.*

1. Panda, D., Tseng T. Y. Growth, dielectric properties, and memory device applications of ZrO₂ thin films. *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 531. P. 1–20.
2. Wu Y.H., Chen L.L., Chen W.C., Lin C.C., Wu M.L., Wu J.R. MOS devices with tetragonal ZrO₂ as gate dielectric formed by annealing ZrO₂/Ge/ZrO₂ laminate. *Microelectron. Eng.* 2011. Vol. 88, no. 7. P. 1361–1364.
3. Zhu H., Tang C., Fonseca L.R.C., Ramprasad R. Recent progress in ab initio simulations of hafnia-based gate stacks. *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47, no. 21. P. 7399–7416.
4. Robertson J., Wallace R.M. High-K materials and metal gates for CMOS applications. *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 2015. Vol. 88. P. 1–41.
5. Bersuker G., Gilmer D.C., Veksler D., Kirsch P., Vandelli L., Padovani A., Larcher L., McKenna K., Shluger A., Iglesias V., Porti M., Nafria M. Metal oxide resistive memory switching mechanism based on conductive filament properties. *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 110, no. 12. art. 124518.
6. Privitera S., Bersuker G., Butcher B., Kalantarian A., Lombardo S., Bongiorno C., Geer R., Gilmer D.C., Kirsch P.D. Microscopy study of the conductive filament in HfO₂ resistive switching memory devices. *Microelectron. Eng.* 2013. Vol. 109. P. 75–78.
7. Lin K.L., Hou T.H., Shieh J., Lin J.H., Chou C.T., Lee Y.J. Electrode dependence of filament formation in HfO₂ resistive-switching memory. *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 109, no. 8, art. 084104.
8. Lee J.S., Chang S., Koo S.M., Lee S.Y. High-performance a-IGZO TFT with ZrO₂ gate dielectric fabricated at room temperature. *IEEE Electron Device Lett.* 2010. Vol. 31, no. 3. P. 225–227.
9. Berlin I.J., Joy K. Optical enhancement of Au doped ZrO₂ thin films by sol-gel dip coating method. *Phys. B Condens. Matter*. 2015. Vol. 457. P. 182–187.
10. Lee B., Choi K.J., Hande A., Kim M.J., Wallace R.M., Kim J., Senzaki Y., Shenai D., Li H., Rousseau M., Suydam J. A novel thermally-stable zirconium amidinate ALD precursor for ZrO₂ thin films. *Microelectron. Eng.* 2009. Vol. 86, no. 3. P. 272–276.
11. Sato A.G., Volanti D.P., Meira D.M., Damyanova S., Longo E., Bueno J.M.C. Effect of the ZrO₂ phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion. *J. Catal.* 2013. Vol. 307. P. 1–17.
12. Van Gestel T., Sebold D., Kruidhof H., Bouwmeester H.J.M. ZrO₂ and TiO₂ membranes for nanofiltration and pervaporation: Part 2. Development of ZrO₂ and TiO₂ toplayers for pervaporation. *J. Memb. Sci.* 2008. Vol. 318, no. 1-2. P. 413–421.
13. Siddiquey I.A., Furusawa T., Sato M., Bahadur N.M., Uddin M.N., Suzuki N.A rapid method for the preparation of silica-coated ZrO₂ nanoparticles by microwave irradiation. *Ceram. Int.* 2011. Vol. 37, no. 6. P. 1755–1760.
14. Khoshman J.M., Khan A., Kordesch M.E. Amorphous hafnium oxide thin films for antireflection optical coatings. *Surf. Coatings Technol.* 2008. Vol. 202, no. 11. P. 2500–2502.
15. Torchio P., Gatto A., Alvisi M., Albrand G., Kaiser N., Amra C. High-reflectivity HfO₂/SiO₂ ultraviolet mirrors. *Appl. Opt.* 2002. Vol. 41, no. 16. P. 3256–3261.
16. Choi J.H., Mao, Y., Chang, J.P. Development of hafnium based high-k materials - A review, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 2011. Vol. 72, no. 6. P. 97–136.
17. Al-Khatatbeh Y., Lee K.K.M., Kiefer B. Phase diagram up to 105 GPa and mechanical strength of HfO₂. *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 82, art. 144106.
18. Haines J., Léger J.M., Hull S., Petitet J.P., Pereira A.S., Perottoni C.A., da Jornada J.A.H. Characterization of the cotunnite-type phases of zirconia and hafnia by neutron diffraction and Raman spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. Vol. 80, no. 7. P. 1910–1914.
19. Al-Khatatbeh Y., Lee K.K.M., Kiefer B. Phase relations and hardness trends of ZrO₂ phases at high pressure. *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 81, art. 214102.
20. Haines J., Leger, J.M., Atouf A. Crystal structure and equation of state of cotunnite-type zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. Vol. 78, no. 2. P. 445–448.
21. Leger J.M., Tomaszewski P.E., Atouf A., Pereira A. S., Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure. *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 47, no. 21. P. 14075–14083.

22. Nishio-Hamane D., Dekura H., Seto Y., Yagi T. Theoretical and experimental evidence for the post-cotunnite phase transition in zirconia at high pressure. *Phys. Chem. Miner.* 2015. Vol. 42, no. 5. P. 385–392.
23. Ohtaka O., Andrault D., Bouvier P., Schultz E., Mezouar M. Phase relations and equation of state of ZrO₂ to 100 GPa. *J. Appl. Crystallogr.* 2005. Vol. 38. P. 727–733.
24. Ohtaka O., Fukui H., Funakoshi K., Utsumi W., Irifune T., Kikegawa T. Phase relations and EOS of ZrO₂ and HfO₂ under high-temperature and high-pressure. *High Press. Res.* 2002. Vol. 22. P. 221–226.
25. Terki R., Bertrand G., Aourag H., Coddet C. Cubic-tetragonal phase transition in HfO₂ from computational study. *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. P. 1484–1486.
26. Jaffe J.E., Bachorz R.A., Gutowski M. Low-temperature polymorphs of ZrO₂ and HfO₂: A density-functional theory study. *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72, art. 144107.
27. Lowther J. E., Dewhurst J. K., Leger J. M., Haines J. Relative stability of ZrO₂ and HfO₂ structural phases. *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 60, no. 21. P. 14485–14488.
28. Dewhurst J.K., Lowther J.E. Highly coordinated metal dioxides in the cotunnite structure. *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 64, art. 014104.
29. Desgreniers S., Lagarec K. High-density ZrO₂ and HfO₂: Crystalline structures and equation of state, *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 59, no. 13. P. 8467–8472.
30. Kang J., Lee E.-C., Chang K. J. First-principles study of structural phase transformation of hafnia under pressure. *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 68. art. 054106.
31. Fadda G., Colombo L., Zanzotto G. First-principles study of the structural and elastic properties of zirconia. *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 79, art. 214102.
32. Durandurdu M. Novel high-pressure phase of ZrO₂: An *ab initio* prediction. *J. Solid State Chem.* 2015. Vol. 230. P. 233–236.
33. Ozturk. H., Durandurdu M. High-pressure phases of ZrO₂: An *ab initio* constant-pressure study. *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 79, art. 134111.
34. Al-Khatatbeh Y., Tarawneh K., Hamad B. The prediction of a new high-pressure phase of hafnia using first-principles computations. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. Vol. 305, art. 012006.
35. Al-Taani H., Tarawneh K., Al-Khatatbeh Y., Hamad, B. The high-pressure stability of Ni₂In-Type structure of ZrO₂ with respect to OII and Fe₂P-Type phases: A first-principles study. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. Vol. 305, art. 012016.
36. Al-Khatatbeh Y., Tarawneh K., Al-Taani H., Lee K.K.M., Theoretical and experimental evidence for a post-cotunnite phase transition in hafnia at high pressures. *J. Superhard Mater.* 2018. Vol. 40, no. 6. P. 374–383.
37. Zhang J., Oganov A.R., Li X., Mahdi Davari Esfahani M., Dong H. First-principles investigation of Zr-O compounds, their crystal structures, and mechanical properties. *J. Appl. Phys.* 2017. Vol. 121, no. 15, art. 155104.
38. Dutta R., Kiefer B., Greenberg E., Prakapenka V.B., Duffy T.S. Ultrahigh-pressure behavior of AO₂ (A = Sn, Pb, Hf) compounds. *J. Phys. Chem. C.* 2019. Vol. 123, no. 45. P. 27735–27741.
39. Adams D.M., Leonard S., Russell D.R., Cernik R.J. X-ray diffraction study of hafnia under high pressure using synchrotron radiation. *J. Phys. Chem. Solids.* 1991. Vol. 52, no. 9. P. 1181–1186.
40. Leger J.M., Haines J., Blanzat B. Materials potentially harder than diamond: Quenchable high-pressure phases of transition metal dioxides. *J. Mater. Sci. Lett.* 1994. Vol. 13. P. 1688–1690.
41. Jayaraman A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Rev. Mod. Phys.* 1983. Vol. 55, no. 1. P. 65–108.
42. Ohtaka O., Yamanaka T., Kume S., Izumi, F. Synthesis and x-ray structural analysis by the Rietveld method of orthorhombic hafnia. *J. Ceram. Soc. Japan.* 1991. Vol. 99. P. 826–827.
43. Ohtaka O., Yamanaka T., Kume S., Hara N., Asano H. Structural analysis of orthorhombic hafnia by neutron powder diffraction. *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. Vol. 78, no. 1. P. 233–237.
44. Arashi H., Yagi T., Akimoto S., Kudoh Y. New high-pressure phase of ZrO₂ above 35 GPa. *Phys. Rev. B.* 1990. Vol. 41, no. 7. P. 4309–4313.
45. Leger J.M., Tomaszewski P.E., Atouf A., Pereira A.S. Pressure-induced phase transitions and volume changes in HfO₂ up to 50 GPa. *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 48, no. 1. P. 93–98.
46. Kokalj A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Comput. Mater. Sci.* 2003. Vol. 28, no. 2. P. 155–168.

47. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136, no. 38. P. B864–B871.
48. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 59, no. 3. P. 1758–1775.
49. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50, no. 24, art. 17953.
50. Al-Khatatbeh Y., Lee K.K.M., Kiefer B. High-pressure behavior of TiO₂ as determined by experiment and theory. *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 79, art. 134114.
51. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, no. 18. P. 3865–3868.
52. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* 1996. Vol. 6, no. 1. P. 15–50.
53. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54, no. 16. P. 11169–11186.
54. Kresse G., Hafner J. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *J. Phys. Condens. Matter.* 1994. Vol. 6, no. 40. P. 8245–8257.
55. Kresse G., Hafner J. *Ab initio* molecular dynamics for open-shell transition metals. *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 48, no. 17. P. 13115–13118.
56. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B.* 1976. Vol. 13, no. 12. P. 5188–5192.
57. Wang L.-L., Johnson D.D. Removing critical errors for DFT applications to transition-metal nanoclusters: Correct ground-state structures of Ru clusters. *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109, no. 49. P. 23113–23117.
58. Birch F. Elasticity and constitution of the Earth's interior. *J. Geophys. Res.* 1952. Vol. 57. P. 227–234.
59. Dekura H., Tsuchiya T., Kuwayama Y., Tsuchiya J. Theoretical and experimental evidence for a new post-cotunnite phase of titanium dioxide with significant optical absorption. *Phys. Rev. Lett.* 2011. Vol. 107, art. 045701.

Надійшла до редакції 25.07.22

Після доопрацювання 11.08.22

Прийнята до опублікування 12.08.22