

DEPENDENCIA CON LA PRESION DE LOS PARAMETROS DE RED DE LAS FASES $P2_1/c$ y $Pnma$ DEL HAFNIA

M.A. CARAVACA⁽¹⁾ y Ricardo A. CASALI⁽²⁾

RESUMEN: En este trabajo se presenta un estudio teórico de variaciones de parámetros estructurales del Hafnia en la fase normal $P2_1/c$ (monoclínica) y de alta densidad $Pnma$ (cotunnita), mediante la aplicación de presiones hidrostáticas de hasta 30 GPa. Para tal fin se utiliza el código SIESTA, basado en la Teoría Local de la Funcional de la Densidad, pseudopotenciales Troullier-Martins con correcciones parciales de carozo para el Hf y orbitales pseudo atómicos tipo Sankey-Nik1ewsky generalizados para incluir funciones múltiple zeta en la representación de las funciones de onda de valencia. Las relajaciones estructurales y posicionamientos atómicos son alcanzados mediante la técnica de aplicación de presiones "target" en la celda y relajación de coordenadas atómicas y parámetros de red con gradientes conjugados. En la fase monoclínica $P2_1/c$, se halla un quiebre evidente a $P=12$ GPa en las derivadas con la presión de los parámetros de red a , b , c , mientras b permanece prácticamente constante por encima de 12 GPa. Estos resultados, se comparan con observaciones de experimentos de rayos X llevados a cabo a presiones de hasta 20 GPa, en donde similares efectos en los parámetros de red y volumen son medidos a $P=11.7$ GPa, y que fueron atribuidos a transiciones de fases estructurales. Dependencia de los parámetros de red con la presión y constantes elásticas para la estructura ortorrómbica de la fase densa de alta dureza $Pnma$, son asimismo estimados.

ABSTRACT: In this work, a theoretical study on structural parameters of Hafnia in the normal phase $P2_1/c$ (monoclinic) and the high density phase $Pnma$ (cotunnite), by the application of pressures up to 30 GP, is presented. We utilize the SIESTA code, which is based on the Local Density Functional Theory, Troullier-Martins pseudopotentials with partial core corrections for the Hf atom case and pseudo-atomic orbitals of the Sankey-Nik1ewsky type, generalized to include valence wave functions represented with multiple zeta decays. Structural relaxations and atomic positions are found by means of the applications of a target pressures to the cell, and the relaxations of lattice parameters and atomic coordinates, by means of conjugate gradients. In the monoclinic phase, a sudden changes of the pressure derivatives of lattice parameters a , b , c are found, where b remains almost constant for pressures above 12 GPa. These results are well compared with X-ray experiments carried out at pressures up to 20 GPa, where similar effects were found on the lattice parameters and volume, at $P=11.7$ GPa, and that were assigned to structural phase transitions. The dependence of the lattice parameters with pressure and elastic properties for the high density, high toughness $Pnma$ orthorrombic phase are estimated, too.

INTRODUCCIÓN

Experimentos de difracción de rayos X en hafnia bajo presión (Adamis *et al.*, 1991) encontraron trazas de las fases iniciales monoclínicas, que podían ser identificadas aún a presiones mayores de 10 GPa, además de una transición de fase de la fase normal $P2_1/c$, a la fase $Pbca$, que se iniciaba a 2,6 GPa. En el mismo se halló que los parámetros de celda de la fase monoclínica tenían un comportamiento anisotrópico con

(1) Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Nordeste (UNNE). Av. Las Heras 727 (3500) Resistencia, Chaco.

(2) Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura (UNNE). Av. Libertad 5470 (3400) Corrientes, Argentina.

respecto a la presión y que la variación del parámetro de celda más pequeño presentaba un claro quiebre a 11,7 GPa. El parámetro de celda b de 5,15 Å era insensible a la presión hasta presiones de 20 GPa, pero a (5,118 Å) y c (5,297 Å) disminuían con una diferencia en la compresibilidad uniaxial respecto del parámetro b de dos órdenes de magnitud. Experimentos a presiones de hasta 70 GPa realizadas por Desgreniers *et al.*, determinaron un alto valor del módulo de bulk para la fase monoclinica (MI): 284 ± 30 GPa (con dB/dP : 5 ± 2) respecto a otros de menor valor, 185 (Jayaraman *et al.*, 1993) y 233 GPa (Wang *et al.*, 1992) que habían sido estimados con anterioridad. Hallaron además que un tercera fase aparecía por encima $Pnma$ de las presiones ensayadas por Adams. Esta era una fase ortorrómbica tipo cotunita llamada OII para diferenciarla de la fase que Adams había encontrado entre 2.6 y 10 GPa. La fase tipo cotunita era altamente incompresible como lo indica el alto módulo de bulk 340 ± 10 GPa (con $dB/dP = 2.6 \pm 0.3$) y "quencheable" en condiciones normales (Desgreniers *et al.*, 1999). También podía ser estimado por medio de un ajuste lineal entre presiones de 0 y 13 GPa un alto módulo de bulk 400 ± 100 GPa en procesos de compresión y recompresión de muestras "quenched" (Jayaraman *et al.*, 1993). Estos resultados estimularon el inicio del estudio de la dependencia con la presión de los parámetros de celdas unitarias del hafnia de estas fases con comportamientos extremos. También nos propusimos realizar el estudio de las constantes elásticas de la estructura ortorrómbica de alta dureza $Pnma$, dentro de un modelo de distorsiones ortorrómbicas.

Aproximaciones teóricas

El código SIESTA (Ordejon *et al.*, 1996) es usado en este trabajo para calcular las energías y fuerzas atómicas resolviendo ecuaciones mecánico cuánticas para electrones dentro de la Teoría de la Funcional de la Densidad en la aproximación Local, parametrizando el intercambio y correlación mediante la aproximación Ceperley-Alder (Ceperley y Alder, 1980). La interacción entre electrones e iones son simulados mediante pseudopotenciales conservadores de la norma, tipo Troullier-Martins. Se realizaron numerosos estudios de convergencia referidos a la calidad de la grilla de puntos k en espacio recíproco, el corte de energía en las funciones de onda y la localización de las funciones de onda PAO. Se ha hallado conveniente la utilización de puntos k entre 16 ($P2_1/c$) y 28 ($Pnma$), distribuidos en una grilla uniforme del espacio recíproco. El corte de energía cinética (valor comúnmente usado para comparar con los cálculos de ondas planas y que se refieren a la grilla usada en las transformadas rápidas de Fourier) ha sido de 90 Ryd. Por último, el parámetro de localización de las funciones PAO fue fijado a lo largo de todo el cálculo en 70 meV. En nuestros cálculos, la energía total en función del volumen de la celda $E(V)$ es estimada aplicando presiones hidrostáticas. En cada fase, después que la presión "target" es aplicada, las coordenadas atómicas, longitudes de ejes y los ángulos de los vectores de red de la celda son permitidos relajar mediante la técnica de gradientes conjugados. Este procedimiento, parece ser más realista porque la sola aplicación de presiones "target" como única restricción simula correctamente las condiciones experimentales, y asimismo no impone ninguna condición sobre la forma ni ángulos ni longitudes de los ejes y el volumen de la celda.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En las Figs. 1 son mostradas las celdas unitarias de las fases $P2_1/c$ y $Pnma$ usadas en los cálculos. En la Fig. 2 se muestra la dependencia de la energía electrónica con el volumen, después de relajar las coordenadas atómicas, habiéndose agregado otras fases al cálculo como la $Pbca$ (estable para presiones entre aprox. 3 y 12 GPa), $P4_2nmc$ (tetragonal, estable a temperaturas entre 1400 y 2640 K), la $Fm3m$ (estable para hafnia pura por encima de 2640K) y la hipotética $Pa3$. Notar la relativamente poca diferencia de energía mínimas entre las fases $P2_1/c$, $Pbca$ y $Pnma$. Estas tres fases son por las que transita el compuesto a temperatura ambiente cuando son aplicadas presiones en el rango 0-50 GPa (Desgreniers *et al.*, 1999). Al retirar las presiones por encima de 30 GPa, la fase estable es la $Pnma$ (quenching). La Fig. 3 muestra la dependencia del volumen normalizado con la presión hidrostática teórica aplicada, diagrama que fue usado en trabajos previos (Desgreniers *et al.*, 1999) para la determinación de presiones de transición entre fases. En la Tabla 1, se muestran los valores de las energías totales por fórmula unidad relativa a la fase monoclinica, y las brechas de energía E_g entre el tope de banda de valencia y fondo de banda de conducción para las fases $P2_1/c$ y $Pnma$. Se agrega en dicha Tabla 1, valores teóricos calculados recientemente por otros autores.

Tabla 1: Energías totales por fórmula unidad relativa a la fase $P2_1/c$ y valores del gap de energía E_g . E_t está en unidades de eV/fórmula unitaria.

Fase	E_t^{th} (eV) ^(a)	E_t (eV) ^(b)	E_g^{th} (eV) ^(a)	E_g^{th} (eV) ^(c)	E_g^{th} (eV) ^(d)
$P2_1/c$ (M)	0	0	3.54	3.45	3.48
$Pnma$ (OII)	0.07	0.06	2.85	2.94	-

(a) Trabajo presente (Siesta)

(b) J.E. Lowther, J.K. Dewhurst, J.M. Leger and J. Haines, Phys. Rev. B 60, 14485 (1999)

(c) Xinyuan Zhao and David Vanderbilt (Proceedings of the 2002 MRS Fall Meeting).

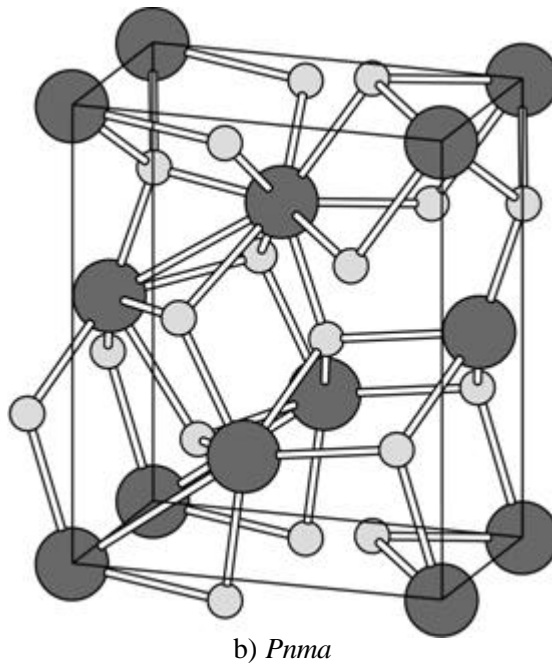
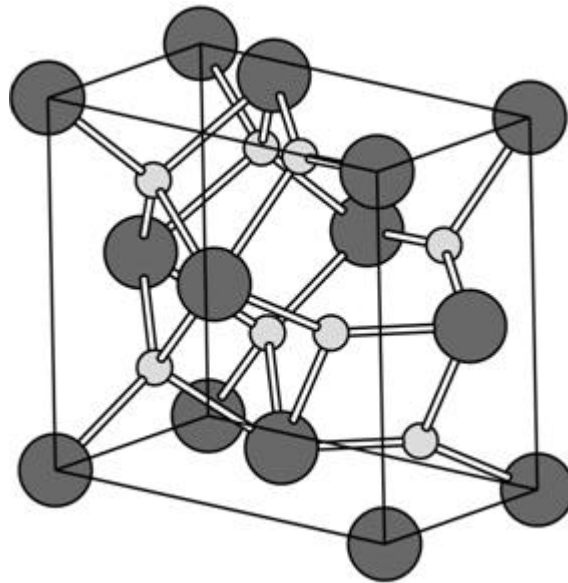
(d) A.A. Demkov, Phys. Stat. Solidi, B 226, 57 (2001).

Tabla 2: Valores teóricos correspondientes a propiedades estructurales elásticas del HfO_2 en diferentes fases. Los volúmenes están referidos a la fórmula unidad. V_0 B_0 y B' son hallados ajustando las curvas $E(V)$ a la ecuación de estado de Birch-Murnaghan. V_0 está en unidades de Å³/fórmula unitaria, a , b , c y β están en unidades de Å y grados, respectivamente.

$P2_1/c$ (Monoclinica)	V_0 (Å ³ /mol)	B_0 (GPa)	B'	a	b	c	β
SIESTA	34.3	279 ? 2	4.4	5.10	5.17	5.26	99.12
PP-PW (Lowther, 1999)	34.56	251	4.4	5.12	5.17	5.29	99.25
VASP (A.S. Foster, 2002)	34.81	-	-	5.13	5.31	5.30	99.78
CASTEP (Demkov, 2001)	33.92	-	-	5.08	5.19	5.22	99.77
Exp. (Wang et al., 1992)	35.02	233	-	5.11	5.17	5.29	99.18
Exp. (Jayaraman <i>et al.</i> , 1993)	34.57	185 ? 20 ^{b)}	-	-	-	-	-
Exp. (Desgreniers, 1999)	34.91	284 ? 10	5 ? 2	-	-	-	-

(a) Cerámico policristalino

(b) Estimado en analogía al ZrO_2



Figs. 1a y 1b Unidades de celdas del compuesto HfO_2 en los volúmenes de equilibrio alcanzados con relajaciones completas de los parámetros de red y posiciones atómicas. Los círculos oscuros representan a átomos de hafnio, mientras que los círculos grises claros a los átomos de oxígeno.

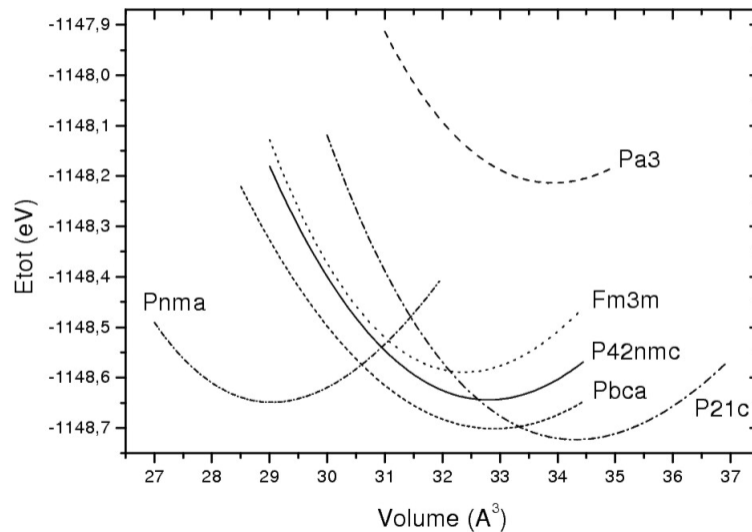


Fig. 2: Curvas de energías totales ajustadas a la ecuación de Birch-Murnaghan en función del volumen de las fases conocidas y la Pa3 del Hafnia. Tanto E_{tot} como el volumen son normalizados a la fórmula unitaria HfO_2 , de 3 átomos

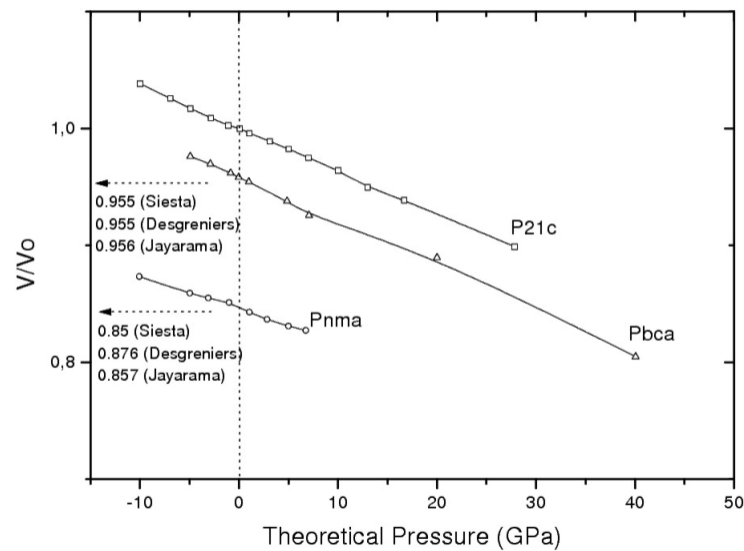


Fig. 3: Valores teóricos de volúmenes normalizados en función de la presión hidrostática externa correspondiente a las fases $P2_1/c$, $Pbca$ y $Pnma$ ($T = 0K$). $Pbca$ representa a la fase intermedia entre la monoclinica y la cotunita. Los volúmenes aquí calculados (SIESTA) son comparados con los valores experimentales (Desgreniers, 1999; Jayaraman, 1993).

En la Tabla 2 son mostrados los parámetros de red de equilibrio aquí calculados: longitudes de ejes, ángulos de celda $P2_1/c$ y las propiedades estructurales B_0 (módulo de Bulk o de rigidez) y su derivada, B_0' . Como se puede ver, existe un buen acuerdo, igualando resultados previos realizados con métodos ab-initio de gran precisión como son los basados en ondas planas y pseudopotenciales. Los volúmenes de equilibrio calculados, así como la longitud de los ejes y ángulos de equilibrio, muestran una excelente correlación con los valores experimentales recientes (Desgreniers *et al.*, 1999). Algo parecido ocurre con las propiedades estructurales (B_0 y B_0'). Parece ser que la incorporación de correcciones no lineales (interacción electrones de valencia con el core) en la generación de los pseudopotenciales del Hafnio, juega un importante papel en este sentido. Cabe mencionar que cálculos anteriores realizados con ondas planas (Lowther *et al.*, 1999) dan una mayor dispersión de B_0 y B_0' con respecto a los valores experimentales de Desgreniers *et al.*; asimismo, volúmenes de equilibrio ligeramente mayores a los experimentales. Esta tendencia es contraria a lo que cabría de esperar de cálculos realizados mediante la Teoría de la Funcional de la Densidad, donde se verifica "over-binding" que se traduce en constantes de red y volúmenes de equilibrio ligeramente por debajo de los experimentales.

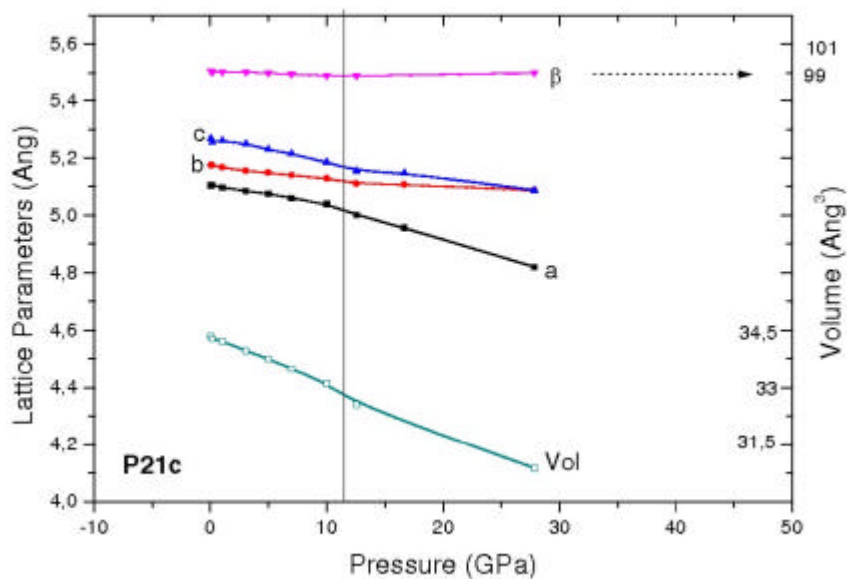


Fig. 4: Dependencia de los parámetros de red (a , b , c , escala de la izquierda; β , escala superior derecha) y volumen (Vol , escala inferior derecha) de la fase $P2_1/c$ bajo presiones hidrostáticas. Se muestra también la presión de quiebre, 12 GPa.

La Fig. 4 muestra la dependencia de los parámetros de red de la fase $P2_1/c$ con la presión hidrostática calculada. Se puede notar, que en el rango de presiones 0-30 GPa, el ángulo β es prácticamente constante y muy próximo a los 99 grados. Sin embargo,

para presiones cercanas a los 12 GPa, los ejes a , b , c muestran un quiebre en su derivada con respecto a la presión. Por debajo de esta presión, todos los ejes muestran una dependencia análoga, mientras que por encima de 12 GPa, el eje b se vuelve sumamente rígido, y el c también, aunque en menor grado. Por el contrario, el eje a muestra una mucha mayor dependencia con la presión (compresibilidad) a partir de 12 GPa. Este comportamiento en el eje a también fue notado en experimentos XRD (Adams *et al.*, 1991). Sin embargo, dichos autores reportaron que sólo el eje b era prácticamente insensible con la presión en el rango 0-17 GPa. A su vez, el eje c mostraba una dependencia experimental constante en el mencionado rango de presiones. Hay que aclarar que en dicho trabajo, si bien se muestran cerca de 17 mediciones por debajo de los 12 GPa, se realizaron sólo 4 por encima de dicha presión y esto originaría cierta imprecisión que impide sacar conclusiones definitivas referidas al comportamiento exacto con la presión de los ejes b y c . Sin embargo, no cabe dudas respecto a la discontinuidad experimental mostrada por el eje a , a $P_{exp} = 11.7$ GPa (Adams *et al.*, 1991). De nuestra Fig. 4 se obtiene una dependencia teórica de las longitudes de los ejes con la presión de 0.0062, 0.0045 y 0.008 Å/GPa para a , b y c respectivamente, en el rango 0-12 GPa mientras que los valores 0.012, 0.0013 y 0.0043 Å/GPa para a , b y c respectivamente son obtenidos para el intervalo 12-28 GPa. Los valores determinados a partir de los gráficos publicados por Adams *et al.* resultan ser de 0.00246(a), 0.00458(a'), 0(b) y 0.006(c) Å/GPa. El valor primado a' corresponde al rango 12-20 GPa. La discontinuidad hallada por Adams *et al.* en el eje a en $P = 11.7$ GPa fue de 0.08 Å. Es de notar que estos experimentos tienen una amplia dispersión en sus valores (algunos puntos experimentales poseen un error del orden de 0.05 Å respecto a la recta ajustada) atribuible al hecho que parte de la fase monoclinica a altas presiones se hallaba transicionando a otra fase como la $Pbca$ (rango 2.6-11 GPa) o la $Pnma$ (por encima de los 11 GPa). Estos autores reportaron un quiebre evidente sólo en el eje a , probablemente en el eje b y evidente en la dependencia del volumen con la presión a $P = 11.7$ GPa. Es de notar que estos experimentos fueron realizados en celdas de yunques de diamante utilizando una arandela de acero inoxidable como compartimiento, de sólo 0.3 mm de diámetro, para alojar los cristales de HfO_2 y rubí, usando un haz de rayos-X sincrotrón incidente de 0.1 mm de diámetro.

Tabla 3: Valores teóricos correspondientes a propiedades estructurales elásticas del HfO_2 en la fase ortorrómbica II $Pnma$. Los volúmenes están referidos a la fórmula unidad. V_0 , B_0 y B' son hallados ajustando las curvas $E(V)$ a la ecuación de estado de Birch-Murnaghan. V_0 está en unidades de Å³/fórmula unitaria, a , b , c y β están en unidades de Å y grados, respectivamente.

$Pnma$ (OII)	V_0(Å³/mol)	B_0	B'(GPa)	a	b	c
SIESTA	28.95	328 ? 15	4.57	3.26	6.39	5.56
PP-PW (Lowther, 1999)	30.65	306	4.57	3.35	6.68	6.68
Exp. (Jayaraman, 1993)	29.65	-	-	-	-	-
Exp. (J. Haines, 1997)	30.19	-	-	3.37	6.46	5.55
Exp. (Ohtaka, 2001)		312				
Exp. (Desgreniers, 1999)	30.58	340 ? 10	-	3.347	6.503	5.62

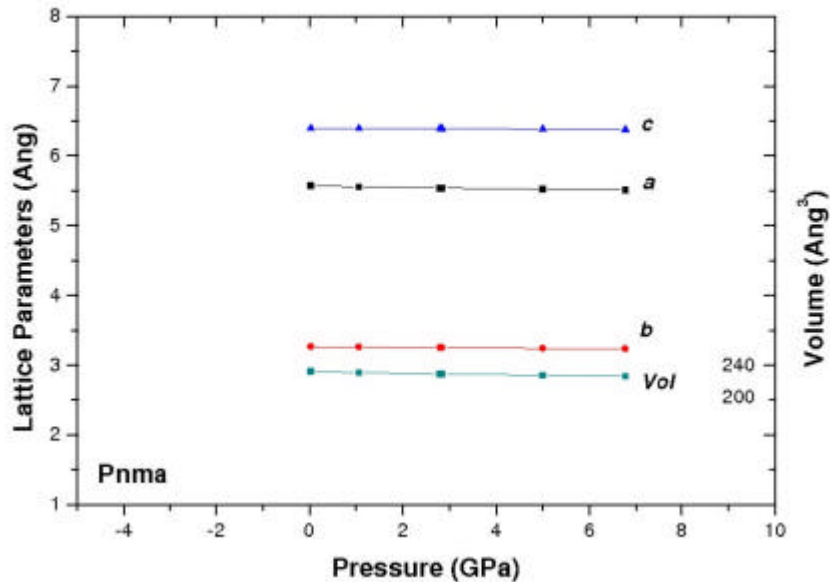


Fig. 5: Dependencia de los parámetros de red (a , b , c , escala a la izq.) y el volumen (Vol , escala a la derecha) de la fase $Pnma$ (OII) bajo presiones hidrostáticas.

La dependencia de los parámetros de red mostrada por la fase densa $Pnma$ (ver tabla 3 y Fig. 5) muestran un comportamiento normal (sin quiebres) y evidencian un material de mayor dureza, es decir poca dependencia de los parámetros de red con la presión. El módulo de bulk $B_0 = 328$ GPa calculado muestra un excelente acuerdo con el valor experimental 340 GPa medido por Desgreniers *et al.* (1999), aún un buen acuerdo con el valor $B_0 = 312$ GPa medido por Ohtaka *et al.* (2001). El valor $B_0^{th} = 306$ GPa calculado por Lowther *et al.* (1999), muestra un acuerdo inferior al presente. Esta disminución puede ser asignada a los pseudopotenciales de Hf usados en ese trabajo, que carecían de correcciones de carozo (comunicación privada mantenida con el autor).

El estudio de las constantes elásticas C_{ij} del monocristal y los módulos de Young y de corte del policristal (usando las teorías de Voigt y Reuss, ver Ponce *et al.* (2004)), fueron estudiadas en detalle en otro trabajo, mediante el método NFP-LMTO ver Ponce *et al.*, 2004), y permitieron prever que estos policristales presentan excelentes propiedades mecánicas.

CONCLUSIONES

Se muestra aquí que, a partir de la aplicación en un cálculo ab-initio con presiones "target" en combinación con la técnica de gradientes conjugados, y mediante la inspección de la dependencia de parámetros estructurales con la presión, es posible tener indicios de posibles transiciones de fase. Mediante el código SIESTA, las variaciones en los parámetros de red, el ángulo β y en el volumen de la celda del HfO_2 son calculados variando la presión hidrostática en la celda $P2_1/c$. En función de la presión, el eje b muestra una pequeña pendiente en el rango 0-12 GPa y escasa variación más allá de los 12 GPa. La dependencia de los ejes a , b y c muestran un claro quiebre en 12 GPa, lo que también es observado en la dependencia del volumen respecto a la presión en la celda. Es de destacar que a similares presiones ($P = 11.7$ -12 GPa) comportamientos parecidos en el parámetro de red a y el volumen fueron también hallados en experimentos de difracción de rayos X (XRD) bajo presiones. Este comportamiento estaría asociado a una transformación de fase muy lenta de la fase $P2_1/c$ a la $Pnma$, dado que trazas de la fase monoclinica fueron identificadas aún a 20 GPa. En el estudio de la dependencia con la presión de los parámetros de red de la fase ortorrómbica O-II ($Pnma$), en el rango 0 a 10 GPa, es observado que dichos parámetros dependen linealmente con la presión, aunque con pequeñas dependencias debido a la alta dureza de la fase. El buen acuerdo entre los parámetros estructurales calculados y los experimentales son asignados al buen tratamiento de las correcciones de carozo del pseudopotencial del Hf.

REFERENCIAS

- ADAMS, D.M.; S. Leonard and D.R. Russell, 1991. *J. Phys. Chem. Solids*, 52: 1181.
- DEMKOV, A.A., 2001. *Phys. Stat. Solidi*, B 226: 57.
- CEPERLEY, D.M. and B.J. ALDER, 1980. *Phys. Rev. Lett.*, 45: 566.
- DESGRENIERS, S. and K. LAGAREC, 1999. *Phys. Rev.*, B 59: 8467.
- FOSTER, A.S.; F. LÓPEZ GEJÓ; A.L. SHLUGER and R.M. NIEMINEN, 2002. *Phys. Rev.*, B 65:174117.
- HAINES, J.; J.L. LEGER; S. HULL; J.P. PETILET and T.O. PEREIRA, 1997. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80: 1910.
- JAYARAMAN, A.; S.Y. WANG; S.K. SHARMA and L.C. MING, 1993. *Phys. Rev.*, B 48: 9205.
- KUO, C.T.; R. KWOR and K.M. JONES, 1992. *Thin Solid Films*, 213: 257.
- LEGER, J.M.; A. ATOUF; P.E. TOMASZEWSKI and A.S. PEREIRA, 1993. *Phys. Rev.*, B 48: 93.
- LOWTHER, J.E.; J.K. DEWHURST; J.M. LEGER and J. HAINES, 1999. *Phys. Rev.*, B 60: 14485.
- ORDEJON, P.; E. ARTACHO and J.M. SOLER, 1996. *Phys. Rev.*, B 53: R10441.
- ORDEJON, P.; E. ARTACHO and J.M. SOLER, 1996. *J. Mat. Head. Soc. Symp. Proc.*, 408: 85.
- OHTAKA, O.; H. FUKUI; T. KUNISADA; T. FUJISAWA; W. UTSUMI; T. IRIFUNE; K. KURODA and T. KIKEGAWA, 2001. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84: 1369.
- PONCE, C.A.; R.A. CASALI y M.A. CARAVACA, 2004. *Facena*, 20: 83.
- PONCE, C.A.; R.A. CASALI y M.A. CARAVACA, 2004. *Anales de la AFA*, 16: 218.
- TROULLIER, N and J.L. MARTINS, 1991. *Phys. Rev.*, B 43: 1993.

WANG, J.; H.P. LI and R. STEVENS, 2002. *Journal of Material Science*, 27: 5397.

ZHAO, X. and D. VANDERBILT, 2002. *Phys. Rev.*, B 65: 233106.

ZHAO, X. and D. VANDERBILT. Proceedings of the 2002 MRS Fall Meeting.

Recibido/Received/: 07-Jun-06
Aceptado/Accepted/: 26-May-06