

CALCULO AB-INITIO DE LAS CONSTANTES ELASTICAS DE LAS FASES CUBICAS DEL Si, Al, HfO₂, ZrO₂

Claudio A. PONCE⁽¹⁾; Ricardo A. CASALI⁽¹⁾ y María de los A. CARAVACA⁽²⁾

RESUMEN: Mediante el método ab-initio all-electron NFP-LMTO, se han calculado las constantes de rigidez elásticas C_{11} , C_{12} y C_{44} para los compuestos Si, Al, ZrO₂ y HfO₂. Mediante las teorías de Voigt y Reuss, se han estimado para los policristales el módulo de rigidez para deformaciones cortantes, el módulo de Young, el coeficiente de Poisson y el módulo de Bulk. Por último se han estimado las velocidades de propagación de ondas sonoras y temperaturas de Debye de policristales construidos a partir de los elementos y compuestos mencionados.

ABSTRACT: By means of the all-electron ab-initio NFP-LMTO method, stiffness constants C_{11} , C_{12} and C_{44} corresponding to the compounds Si, Al, ZrO₂ and HfO₂ have been calculated. By means of Voigt and Reuss theories, isotropic stiffness constants: shear modulus G , Young modulus E , bulk modulus B , are estimated. Properties as sound propagation speeds and Debye temperatures for the constituted isotropic polycrystals formed from the mentioned elements and compounds are estimated.

ANTECEDENTES

Los cerámicos HfO₂ y ZrO₂ son óxidos de interés industrial que poseen no sólo un alto módulo de bulk y una gran estabilidad química, sino que al ser depositados sobre silicio muestran interesantes propiedades como ser constantes dieléctricas relativas entre 20 y 30, apropiados band-offsets, y estabilidad térmica para ser seriamente considerados como dieléctricos de compuerta en futuros dispositivos CMOS sub-micrométricos. La aplicación de presiones hidrostáticas (hasta 70 GPa) permite a estos compuestos transitar, a partir de la fase normal monoclinica P21/c, a las fases ortorrómbica Pbcn (OI) y luego a la Pnma (OII). La aplicación de temperaturas, o el agregado de bajas a medianas concentraciones de itrio en la forma Y₂O₃, da origen a fases normales con estructura tetragonal y cúbica como la Fm3m. Presiones por encima de 31 GPa dan origen a transformaciones de fase irreversible (quenching) en la que la fase OII aparece estable después de liberar dichas presiones.

Las propiedades elásticas de los sólidos son importantes porque las mismas dan información acerca de los potenciales de interacción interatómicos y por tanto de las propiedades fundamentales del estado sólido. Estas constantes están también relacionadas termodinámicamente al calor específico y la expansión térmica. Las constantes elásticas determinan la respuesta del cristal a fuerzas aplicadas externamente, y por tanto definen el módulo de bulk, el módulo cortante, el módulo de Young, y el coeficiente de Poisson del material. Pugh (Musgrave, 1970) introdujo el cociente entre los módulos de bulk y cortante, B/G , para fases policristalinas como una medida del cociente ductilidad/rigidez en metales. Un alto (bajo) valor del cociente B/G

(1) Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, UNNE. Av. Libertad 5470 (3400) Corrientes, Argentina. e-mail: rac@exa.unne.edu.ar

(2) Departamento Físico-Química, Facultad de Ingeniería, UNNE. Av. Las Heras 727 (3500) Resistencia (Chaco), Argentina

esta asociado con la ductilidad (rigidez). Los esfuerzos realizados para calcular las constantes elásticas de estos materiales en sus distintas fases son relativamente escasos. El mayor problema en el cálculo de dichas constantes elásticas por métodos ab-initio es el hecho de requerirse una gran exactitud en el cálculo de las energías totales del bulk y poder resolver con precisión las pequeñas variaciones de dichas energías (del orden de 1/10 de mRyd por átomo del compuesto) al ser éste sometido a deformaciones uniaxiales, biaxiales y cortantes, todas estas dentro del rango lineal.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las constantes de rigidez elásticas C_{ij} definen la dureza de un cristal cuando una tensión externa es aplicada. Para pequeñas deformaciones (isotérmicas) se espera que la energía elástica (energía del cristal deformado menos la energía del cristal sin deformar) presente una dependencia cuadrática con el tensor de deformación (Ley de Hooke). El tensor de las constantes elásticas C_{ij} se representa (en forma abreviada) por medio de una matriz cuadrada de 6x6, que contiene 36 componentes. Debido a la simetría del tensor ($C_{ij} = C_{ji}$), el número máximo de componentes independientes se reduce a 21, lo cual es aplicable al caso de cristales triclinicos, cuya única operación de simetría es la identidad. Para otros cristales de mayor simetría, el número de constantes independientes se reduce aún más. Para el caso extremo de cristales altamente simétricos, con simetría cúbica (como el aluminio-fcc, el silicio estructura diamante y la estructura fluorita), el número de constantes independientes se reduce a sólo tres: C_{11} , C_{12} , C_{44} (Kittel, 1975-1976).

La energía elástica por unidad de volumen de un cristal arbitrario deformado, en función de las deformaciones u_i , se expresa de la siguiente manera (Landau y Lifshitz, 1969):

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} C_{ij} u_i u_j \quad (1)$$

donde $U=(E-E_0)$ es la energía de deformación elástica por unidad de volumen, C_{ij} y u_i son las componentes del tensor de las constantes elásticas y del tensor de las deformaciones, respectivamente. Nótese que los subíndices de las ecuaciones (1) están en la notación de Voigt (Beckstein, 1999), en la cual las etiquetas 1, 2, 3, 4, 5 y 6 reemplazan a los subíndices xx, yy, zz, yz, xzy y xy , respectivamente. Teniendo en cuenta todo lo anterior y aplicando las operaciones de simetría del cristal, la energía elástica U para cristales cúbicos toma la forma simple:

$$U = \frac{1}{2} C_{11} (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) + C_{12} (u_1 u_2 + u_1 u_3 + u_2 u_3) + 2 C_{44} (u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) \quad (2)$$

El método ab-initio New-Full-Potential Linear-Muffin-Tin-Orbitals NFP-LMTO (Methfessel *et al.*, 2000), basado en funciones de Hankel suavizadas y la teoría de la funcional de la densidad local, es usado para el cálculo de la energías totales del cristal con y sin deformaciones. Las posiciones atómicas para cada configuración son relajadas minimizando las componentes de las fuerzas atómicas resolviendo la ecuaciones de movimiento amortiguado del átomo mediante coeficientes de rozamiento viscosos. Las funciones de onda base del H_f y O fueron optimizadas individualmente para conseguir energías totales convergidas en unos pocos mRyd/átomo, tomando

como ejemplo el *Hf* en la estructura monoclinica del óxido. Todos los átomos son relajados hasta conseguir fuerzas atómicas menores a 0,01 eV/Ångs. Después de obtener el volumen de equilibrio, se realizaron deformaciones relativas a éste en el rango $\pm 2\%$ aproximadamente, de la siguiente manera:

- 1) Para calcular las constantes C_{11} se aplicaron deformaciones en el eje primitivo \mathbf{a}_1 (dirección [100]) del cristal, conservando intactas las direcciones \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 ($u_4 = u_5 = u_6 = u_2 = u_3 = 0$). Así, la energía del cristal queda determinada sólo por el término que contiene a la constante elástica C_{11} . Esta constante se determina numéricamente a partir del ajuste, por cuadrados mínimos, de los términos de energía calculados a la ecuación (Energía en función de la deformación) $U = \frac{1}{2} C_{11} u_1^2$ correspondiente a la deformación denominada uniaxial.
- 2) Para el cálculo de la constante elástica C_{44} se realizaron deformaciones según la diagonal principal de la celda ($u_1 = u_2 = u_3 = 0$), y el valor numérico de la misma se obtiene de realizando un ajuste a la ecuación $U = 2 C_{44} (u_4^2 + u_5^2 + u_6^2)$.
- 3) Para el cálculo de la constante elástica C_{12} se realizaron deformaciones según las direcciones X e Y de la celda respectivamente ($u_4 = u_5 = u_6 = u_3 = 0$, o deformación biaxial). El cálculo de esta constante elástica se realiza a partir del ajuste a la ecuación: $U = \frac{1}{2} C_{11} (u_1^2 + u_2^2) + C_{12} (u_1 u_2)$. Donde es necesario conocer previamente el valor de la constante elástica C_{11} .

RESULTADOS Y DISCUSIONES

La metodología usada por otros autores en la determinación de las constantes elásticas se basa en la aplicación simultanea de deformaciones uniaxiales combinadas de tal manera de mantener constante el volumen del cristal. Dado que en el presente trabajo nos basamos en la aplicación de deformaciones uni y biaxiales que implican variaciones de volúmenes, hemos chequeado el método arriba descrito aplicándolo en primer lugar al *Si* estructura diamante (semiconductor) y al *Al* fcc (metal), ambos elementos ampliamente caracterizados experimentalmente ó estudiados desde el punto de vista teórico. Al comprobarse que la precisión de los valores de las constantes de silicio aquí obtenidas mejoran los valores teóricos de referencia hallados en la literatura (ver tabla 1), hemos extendido el método en el cálculo de las constantes correspondientes al *HfO₂* y el *ZrO₂*.

Con estos valores de las constantes elásticas de monocristales es posible calcular (Mayer *et al.*, 2003) el módulo de bulk, el módulo cortante, el módulo de Young, el cociente de Poisson, la temperatura de Debye, y las velocidades de transmisión del sonido, longitudinal, transversal y media de muestras del mismo material pero policristalinas. Según Kittel, el módulo de bulk es definido como:

$$B_0 = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12})$$

Tabla 1: constantes elásticas calculadas para el *Si-estructura diamante*, *Al-fcc* y *ZrO₂* y las del *HfO₂* en la fase *Fm3m*, comparados con valores experimentales y teóricos obtenidos en otros trabajos. Los valores de *ZrO₂* y *HfO₂* son aquí extrapolados a porosidad (Pp = 0) cero.

Compuestos	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Si ^(a)	164.0	67.4	76.6
Si ^(b)	167.5	65	80.1
Si ^(c)	159	61	85
Al ^(a)	119.0	65.5	31.9
Al ^(d)	114.3	61.9	31.6
HfO ₂ ^(a)	578.2	120.9	82.6
HfO ₂ ^(e)	477	113	100
ZrO ₂ ^(a)	513.9	122.7	72.3
ZrO ₂ ^(e)	508	132	78

(a) Presente trabajo

(b) Valor experimental a T=73 K (McSkimin, 1964)

(c) Valor calculado mediante LDA y pseudopotenciales ab-initio (Nielsen y Martin, 1985)

(d) Valor experimental obtenidos por extrapolación a 0 °K (Kittel, 1975-1976)

(e) Extrapolados a Pp = 0, según datos de Wang *et al.* (1992)

El módulo cortante G_0 es un promedio de los módulos cortantes G_{Reuss} y G_{Voigt}

$$G_0 = 1/2[G_{Reuss} + G_{Voigt}]$$

$$5G_{Voigt} = C_{11} - C_{12} + 3C_{44}$$

$$5/G_{Reuss} = 4(S_{11} - S_{12}) + 3S_{44}$$

donde las S_{ij} son los elementos de la inversa de la matriz de las constantes elásticas.

Con B_0 y G_0 se determinan el coeficiente de Poisson (ν), el módulo de Young (E) y los valores de la velocidades longitudinal (v_l), transversal (v_t) y media (v_m) del sonido.

$$\nu = 1/2(B_0 - 2/3 G_0)/(B_0 + 1/3 G_0)$$

$$E = 9B_0/(1 + 3B_0/G_0)$$

$$v_l = (G_0/\rho)^{1/2}; v_t = ((B_0 + 4/3 G_0)/\rho)^{1/2}; v_m = (1/3(2v_l^3 + 1/v_l^3))^{-1/3}$$

La estimación de las constantes elásticas experimentales a porosidad nula, es posible realizar usando las siguientes ecuaciones mostradas por Wang *et al.* (1992) y los datos de E , G y B a una dada porosidad Pp :

$$E = E(Pp=0) \exp(-4.17 Pp) \text{ (GPa)}$$

$$G = G(Pp=0) \exp(-3.93 Pp) \text{ (GPa)}$$

$$B = B(Pp=0) \exp(-5.48 Pp) \text{ (GPa)}$$

La porosidad tiene como origen la aparición de vacancias en el cristal. Estas vacancias pueden ser suministradas agregando en solución una componente atómica distinta al Hf o Zr. Para estabilizar las fases cúbicas y tetragonales, es usual el agregado de itrio en la forma Y_2O_3 de tal manera que cada mol de este compuesto agrega un mol de vacancias de oxígeno. Se conocen los datos $C_{11} = 380$ GPa, $C_{12} = 90$ GPa, $C_{44} = 80$ GPa (McSkimin, 1964) para la aleación $HfO_2-x\%Y_2O_3$, donde $x=12\%$. La formula 12%

Y_2O_3 puede expresarse como $Y_{0.24} O_{0.36}$. Si no hubiera vacancias, esta fórmula debería ser escrita como $Y_{0.24} O_{0.48}$ por lo tanto la parte restante de HfO_2 en la aleación debería ser $Hf_{0.76} O_{1.52}$. Finalmente llegamos a la fórmula estequiométrica $Hf_{0.76} Y_{0.24} O_{1.88}$ lo que da a lugar a $(2-1.88)/3$ vacancias de oxígeno por átomo de la red ó 0.48 vacancias por celda de 12 átomos. La porosidad aquí calculada es de 0.0415%, definida como 0.48 veces el porcentual del cociente entre el volumen de la vacancia del átomo de O extraído (0.796 au^3) respecto al volumen de una celda de referencia de 12 átomos, en este caso la cúbica Fm3m con 9.73 au de constante de red. Los valores C_{11} , C_{12} y C_{44} calculados para porosidad cero en el HfO_2 son, suponiendo que cada C_{ij} se correlaciona como el módulo de bulk:

$$\begin{aligned} C_{11} &= 380 * \exp(5.48*Pp) = 477 \text{ GPa} \\ C_{12} &= 90 * \exp(5.48*Pp) = 113 \text{ GPa} \\ C_{44} &= 80 * \exp(5.48*Pp) = 100 \text{ GPa} \end{aligned}$$

Tablas de constantes elásticas para el $ZrO_2-12\%Y_2O_3$ (poseyendo la misma porosidad 0.0415% del caso anterior) dan $C_{11}=405.1 \text{ GPa}$, $C_{12}=105.3 \text{ GPa}$, $C_{44}= 61.80 \text{ GPa}$ por lo tanto los valores a porosidad cero son de nuevo un 25.5% mayor:

$$\begin{aligned} C_{11} &= 508 \text{ GPa} \\ C_{12} &= 132 \text{ GPa} \\ C_{44} &= 78 \text{ GPa} \end{aligned}$$

estos valores muestran un muy buen acuerdo con los aquí calculados para el ZrO_2 mediante el FP-LMTO (ver Tabla 1). Hay que tener en cuenta que el volumen aquí usado para la vacancia del átomo de oxígeno es aproximado y es tomado a partir del radio iónico del mismo extraído de un mapa de densidad de carga electrónica en el óxido.

Tabla 2: Módulos de bulk, módulo cortante, módulos de Young, coeficientes de Poisson, temperatura de Debye, y velocidades de transmisión del sonido, longitudinal, transversal y media, usando la teoría de Voigt y Reuss (Mayer *et al.*, 2003).

Const	Comp	Si ^(a)	Si ^(b)	Al ^(a)	Al ^(c)	HfO ₂ ^(a)	ZrO ₂ ^(a)
B ₀ (GPa)		99.647	99.166	83.235	76.333	273.341	253.164
G ₀ (GPa)		63.677	66.969	29.769	25.880	125.970	109.121
E(GPa)		157.486	163.992	79.795	69.756	327.578	286.238
ν		0.236	0.224	0.340	0.347	0.300	0.311
v_t (m/s)		5159.59	5361.18	3320.5	3096.00	3444.59	4190.20
v_l (m/s)		8800.79	8993.54	6747.51	6407.17	6447.20	8009.05
v_m (m/s)		5730.33	5934.49	3728.40	3479.79	3847.66	4687.28
θ_D (K)		633.028	650.580	492.984	460.112	358.858	435.403

- (a) Presente trabajo
- (b) Ref. [7] (Experimental)
- (c) Ref. [10] (Experimental)

En la Tabla 2 se muestran los valores calculados correspondientes al módulo de bulk B, módulo cortante G, módulo de Young E, coeficiente de Poisson ν , temperatura

de Debye λ_D y velocidades de propagación del sonido transversal v_t , longitudinal v_l y la velocidad media v_m para muestras policristalinas, calculadas a partir de los datos de la Tabla I usando las aproximaciones de Voigt y Reuss (Mayer *et al.*, 2003). Los valores de B calculados para el HfO_2 y el ZrO_2 determinados en esta tabla, son análogos a los calculados pero a través de deformaciones mayores y usando para la determinación de B la ecuación de estado de Birch-Murnaghan.

Es de notar que el valor de G y E, a partir de la presente metodología, son estimados para el policristal. Los valores de B/G a su vez dan una medida de la fractura/dureza en metales. Un alto (bajo) valor de B/G es asociado con ductilidad (fragilidad), siendo 1.75 el valor crítico aproximado (Ravindran, *et al.*, 1998) que separa ambos comportamientos. En los presentes casos, podríamos decir que en esta fase nuestros cálculos LDA muestran que ambos materiales estarían mas en zona de ductilidad que fragilidad, con valores de $B/G = 2.18$ y 2.32 para el HfO_2 y el ZrO_2 respectivamente, lo cual les confiere interesantes propiedades mecánicas como materiales dúctiles, como por ejemplo para el recubrimiento antiscratch de superficies de materiales de interés tecnológico como aceros resistentes a la corrosión y lentes fotográficas.

CONCLUSIONES

Se han determinado ab-initio los coeficientes elásticos del HfO_2 y el ZrO_2 en fase cúbica, y a partir de éstos las propiedades mecánicas y termodinámicas de los mismos para policristales. Estos compuestos, que tienen un alto módulo de bulk, resultan ser materiales muy duros, prediciéndose aquí prevalencia de ductilidad sobre fragilidad. Estas propiedades corresponden a la fase cúbica, que dan origen al ser aleados con óxido de itrio, los hace importantes para la industria. Las constantes elásticas C_{ij} estimadas muestran un excelente acuerdo con los valores experimentales extrapolados a porosidad cero en el ZrO_2 aunque para el HfO_2 existe una discrepancia para C_{11} que debería ser investigada, en particular analizando mas en detalle otras medidas experimentales. Como continuación del trabajo nos hemos propuesto determinar las propiedades elásticas de estos compuestos en otras fases que podrían ser mas duras aún, como la Pnma del Hf, estos cálculos se están realizando actualmente con promisorios avances.

BIBLIOGRAFÍA

- BECKSTEIN, O., 1999. *Elastic Constants How-To*. Reporte del autor, Universitat Erlangen.
- HO, P. y A.L. RUOFF, J. 1969. Pressure dependence of the elastic constants for aluminium from 77 degrees to 300 degrees K. *Appl. Phys.* 40, 3.
- KITTEL, Ch. 1975-1976. *Introducción a la Física del Estado Sólido*. Ed. Reverté, Barcelona.
- LANDAU, L.D. y LIFSHITZ, 1969. *Teoría de la Elasticidad*. Ed. Reverté, Barcelona.
- MAYER, B. et al., 2003. *Ab- initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases*. *Intermetallics*, 11, 23.

- McSKIMIN, H.J. 1964. *Measurement of Elastic Constants at Low Temperatures by Means of Ultrasonic Waves-Data for Silicon and Germanium Single Crystals, and for Fused Silica*. Appl. Phys. 24, 988 (1953); H.J. McSkimin and P. Andreatch, Jr., *ibid.* 35, 3312.
- METHFESSEL, M.; M. VAN SCHILFGAARDE y R.A. CASALI, 2000. Electronic structure and physical properties of solids, the use of the LMTO method. *Lecture Notes in Physics*. Springer Verlag, Berlin: 114-149.
- MUSGRAVE, M.J.P. 1970. *Crystal acoustics, Introduction to the study of elastic waves and vibrations in crystals*. Holden-Day, San Francisco.
- NIELSEN, O.H. y R.M. MARTIN, 1985. *Stresses in semiconductors: Ab initio calculations on Si, Ge, and GaAs*. Physical Review B, 32, 3792.
- RAVINDRAN, P.; L. FAST; P.A. KORZHAVYI; J.M. WILLS; B. JOHANSSON y O. ERIKSSON, 1998. Calculated Elastic Properties of Orthorhombic TiSi_2 . *Phys. Rev. B*, 84, 4891.
- WANG, J.; H.P. LI y R. STEVENS, 1992. *Review Hafnia and Hafnia-toughened ceramics*, *Journal of Materials Science*, 27, 5397-5430.

Recibido/Received/: 23-dic-04
Aceptado/Accepted/: 25-feb-05