

## Атомарный механизм трансформации между ОЦК и ГПУ фазами в цирконии под давлением

Р. И. Синяков,<sup>1,\*</sup> М. П. Белов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
кафедра теоретической физики и квантовых технологий,  
лаборатория моделирования и разработки новых материалов  
Россия 119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4

(Поступила в редакцию 14.05.2024; после доработки 29.08.2024; подписана в печать 19.11.2024)

С использованием первопринципных методов расчета энергии кристаллов исследован атомарный механизм трансформации между ОЦК ( $\beta$ ) и ГПУ ( $\alpha$ ) фазами циркония при низкой температуре. Разработан точный двухпараметрический геометрический способ описания трансформации кристаллической решетки по механизму Бюргерса. Представленный способ описания учитывает изменения атомного объема и формы кристаллической решетки при трансформации. При использовании предложенного описания трансформации были построены поверхности потенциальной энергии циркония при ОЦК-ГПУ трансформации в интервале давления от 0 до 25 ГПа с шагом 5 ГПа. Методом градиентного спуска были определены пути минимальной энергии вдоль поверхностей потенциальной энергии. Анализ полученных результатов показал сильную зависимость формы энергетических поверхностей и пути минимальной энергии от давления. При увеличении давления до 25 ГПа форма поверхности потенциальной энергии циркония меняется критически, а на поверхности появляется структура с энергией меньше, чем у ГПУ, на 10.5 мэВ. Сравнение результатов расчетов, произведенных с помощью разработанного двухпараметрического метода описания трансформации с однопараметрическими аналогами из литературы, показало несостоятельность последних в качестве инструмента исследования атомарных механизмов фазовых переходов.

PACS: 31.50.-x, 31.15.-p, 61.50.-f, 64.60.-i УДК: 538.9

Ключевые слова: цирконий, фазовые переходы, атомарный механизм трансформации, мартенситное превращение, давление.

DOI: [10.55959/MSU0579-9392.80.2520503](https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.80.2520503)

### ВВЕДЕНИЕ

Цирконий — металл 4-й подгруппы, в твердом состоянии имеет три аллотропные модификации. При нормальном давлении и низкой температуре цирконий существует в ГПУ-модификации ( $\alpha$ ), которая остается стабильной вплоть до 1135 К [1], выше которой происходит фазовый переход в ОЦК-модификацию ( $\beta$ ). Температура плавления циркония 2128 К. При повышении давления температура  $\beta$ - $\alpha$  перехода понижается [2], а при низкой температуре цирконий образует гексагональную  $\omega$ -фазу с тремя атомами в элементарной ячейке [2–6]. Zr имеет большое соотношение прочности к весу, отличную стойкость к коррозии и окислению, а также низкое сечение захвата нейтронов. Благодаря своим свойствам цирконий играет важную роль в аэрокосмической, атомной и химической промышленности [7–9].

Бюргерс в 1934 г. в своей работе описал микроскопический механизм фазового перехода из ОЦК в ГПУ на примере циркония [10]. В своей работе Бюргерс проанализировал ориентационные кристаллографические соотношения между

ОЦК и ГПУ решетками при фазовом переходе, а также предложил механизм, описывающий данную трансформацию. Согласно Бюргерсу ОЦК- и ГПУ-решетки связаны как  $(011)_{\text{bcc}} \parallel (0001)_{\text{hcp}}$  и  $[\bar{1}\bar{1}1]_{\text{bcc}} \parallel [1\bar{2}10]_{\text{hcp}}$ , а перестройка решетки может быть разделена на два связанных процесса. Первый процесс включает в себя длинноволновый сдвиг в кубической решетке вдоль направления  $[\bar{1}\bar{1}1]$  в плоскости (112), что изменяет угол между  $[\bar{1}\bar{1}1]$  и  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  от  $109.5^\circ$  до  $120^\circ$  и приводит к появлению в плоскостях (011) правильных гексагонов. Второй процесс — это попеременное смещение в противоположных направлениях  $[01\bar{1}]$  атомных слоев параллельных (011), что приводит атомы в правильные позиции идеальной ГПУ-решетки. В данной работе мы условно обозначаем эти процессы символами  $\eta$  и  $\epsilon$  соответственно. Механизм Бюргерса является общепринятой моделью  $\beta$ - $\alpha$  трансформации в цирконии и был подтвержден в экспериментальных и теоретических работах [11–13].

Путь моделирующий механизм Бюргерса может быть описан разными способами. Например, для описания могут быть использованы два параметра, описывающих сдвиг и попеременное смещение атомных слоев кристаллической решетки. Примерами могут служить работы [14–17]. При таком способе описания механизма Бюргерса энергия си-

\* E-mail: [sinyakov999@mail.ru](mailto:sinyakov999@mail.ru)

стемы во время трансформации задается поверхностью, а конкретный путь трансформации решетки может быть определен как путь минимальной энергии вдоль этой поверхности. Другой способ описания механизма Бюргерса — это однопараметрические пути трансформации, при которых два параметра перехода заменяются одним [18–20]. Такой подход снижает размерность задачи, однако требует предписать конкретный путь, проходимый кристаллической системой, что как будет показано в данной работе не всегда дает верное представление об атомных механизмах трансформации. Кроме того, при описании трансформации не всегда учитывается изменение объема фаз во время перехода и отличие величины  $c/a$  ГПУ фазы от идеального  $\sqrt{8/3}$ , что чаще обнаруживается в реальных системах. Причем эта неточность наблюдается как для двух-, так и для однопараметрических методов [15, 20].

В настоящей работе проведено исследование атомного механизма  $\beta$ - $\alpha$  трансформации в цирконии. Проанализировано влияние давления на путь трансформации в пределах от 0 до 25 ГПа с шагом 5 ГПа. Показана некорректность использования однопараметрических способов описания трансформации решетки при фазовых переходах ОЦК–ГПУ на примере циркония.

## 1. МЕТОДЫ

В данной работе использовался двухпараметрический метод описания трансформации ОЦК–ГПУ кристаллической решетки. Трансформация, описанная данным методом, следует механизму Бюргерса [10]. В явном виде трансформация описывается ячейкой с векторами решетки  $\left[\frac{\sqrt{3}}{2}a_{bcc}, 0, 0\right]$ ,  $\left[\frac{\sqrt{3}}{2}a_{bcc} \cos \theta, \frac{\sqrt{3}}{2}a_{bcc} \sin \theta, 0\right]$ ,  $\left[0, 0, \sqrt{2}a_{bcc}\right]$ , где направление  $[001]$  соответствует направлению  $[011]$  в ОЦК-ячейке, и атомным базисом, состоящим из двух атомов в позициях  $(0, 0, 0)$  и  $(1/2, 1/2, 1/2)$ . Деформация  $\eta$  вдоль направления  $[\bar{1}\bar{1}1]$  параметризована углом  $\theta$  между векторами  $\left[-\frac{\sqrt{3}}{2}a_{bcc}, \frac{\sqrt{3}}{2}a_{bcc}, -\frac{\sqrt{3}}{2}a_{bcc}\right]$  и  $\left[-\frac{\sqrt{3}}{2}a_{bcc}, -\frac{\sqrt{3}}{2}a_{bcc}, \frac{\sqrt{3}}{2}a_{bcc}\right]$ , а попеременное перемещение  $\epsilon$  атомных плоскостей  $(011)$  — относительным смещением  $\delta$  атома  $(1/2 + \delta, 1/2 - \delta, 1/2)$  в позиции соответствующие ГПУ-ячейке. При этом угол  $\theta$  меняется от  $109.47^\circ$  до  $120^\circ$ , а смещение  $\delta$  меняется от 0 до  $1/6$ , что соответствует изменению величин  $\eta$  и  $\epsilon$  от 0 до 1 соответственно. Для учета изменения объема на атом и получения правильной величины  $c/a$  параметры решетки линейно скалировались от значений соответствующих ОЦК до ГПУ. В данной работе мы связываем изменение объема с величиной деформации  $\eta$ , поэтому скалирование констант решетки производилось только в направлении изменения этого параметра. Схематическая иллюстрация метода представлена

на рис. 1.

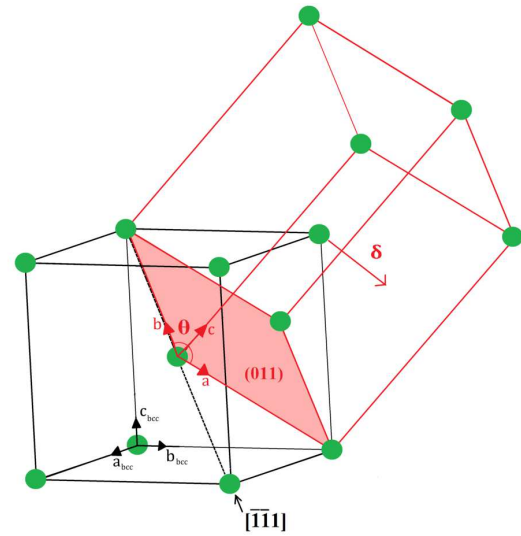


Рис. 1. Иллюстрация к предложенному методу описания трансформации по Бюргерсу. Зеленые сферы — атомы циркония. Черными линиями обозначена элементарная ОЦК-ячейка, красными — ячейка, которая используется в данной работе

Для расчета пути трансформации использовались методы в рамках теории функционала электронной плотности реализованные при помощи программного пакета VASP [21–23] с использованием базиса плоских волн для представления волновой функции электронов и PAW-потенциалов [24, 25] для задания потенциала ионного остова кристалла. Критерий для выхода из электронного цикла самосогласования — разница в энергии между двумя последними итерациями  $10^{-5}$  эВ. Обмен и корреляция в электронном газе описывались методом обобщенного градиента в параметризации PBE [26]. Величина энергии обрезания базиса плоских волн составляла 500 эВ. Для создания сетки  $k$ -точек в данной работе использовалась предусмотренная в VASP автоматическая генерация с использованием метода Монкхорста–Пака [27] с плотностью разбиения сетки интегрирования  $18 \times 18 \times 10$ .

Для анализа поверхности потенциальной энергии методом сплайнов второго порядка была построена интерполяционная функция на основе данных, полученных в первопринципных расчетах. Пути минимальной энергии вдоль энергетических поверхностей при разных давлениях были найдены методом градиентного спуска. Интерполяция и поиск путей были осуществлены в программном пакете MATHEMATICA [28].

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ

Для описания трансформации по представленному в данной работе методу сначала первопринципными методами были проведены расчеты релаксации кристаллических структур ОЦК- и ГПУ-фаз

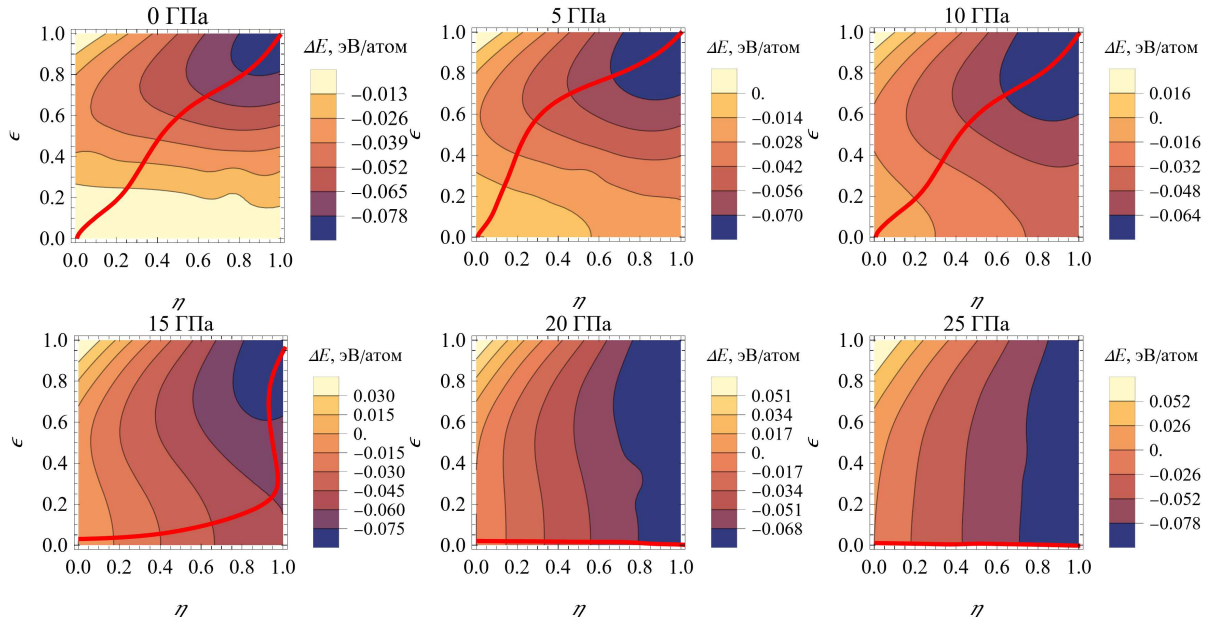


Рис. 2. Контурные карты энергетической поверхности  $\Delta E$  Zr в координатах сдвига ( $\eta$ ) и относительного смещения атомных плоскостей ( $\epsilon$ ) при трансформации ОЦК-ГПУ при разной величине давления.  $\Delta E = E_{(\eta,\epsilon)} - E_{(0,0)}$  — изменение энергии структуры в точке  $(\eta, \epsilon)$  относительно ОЦК. Точка  $(0,0)$  — ОЦК,  $(1,1)$  — ГПУ. Красной линией обозначен путь минимальной энергии

на 0 К и определены равновесные значения параметров решеток при заданных давлениях 0, 5, 10, 15, 20, 25 ГПа. Удельный объем ОЦК и ГПУ фаз рассчитывался из полученных значений равновесных параметров решеток как  $(abc \sin \theta)/2$ , где  $a, b$  и  $c$  — это параметры решетки, используемой в данной работе, ячейки,  $\alpha$  — угол между направлениями  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  (см. рис. 2). Сравним равновесные величины удельных объемов на атом и форм ( $c/a$ ) ГПУ-ячейки при различных давлениях, рассчитанных в данной работе с доступными теоретическими и экспериментальными данными из литературы. Наибольшее отличие величин объема и  $c/a$  ГПУ циркония, полученные в данной работе, от теоретических результатов Wang et al. [31] составляет менее одного процента. С экспериментальными данными для  $\alpha$ -Zr максимальное расхождение при любой величине давления около 2% и 1% для удельных объемов и  $c/a$  соответственно. Сравнивая рассчитанные величины объема ОЦК фазы с литературой, видим, что максимальное отличие на всем отрезке давлений не превышает двух процентов. Из данных в таблице бросается в глаза разница объемов ОЦК-фазы циркония при 0 ГПа, рассчитанных в данной работе при нулевой температуре и измеренных экспериментально Zhao et al. [32] при  $T = 973$  К. Отличие составляет 5% и может быть объяснено эффектом термического расширения.

Далее, используя полученные равновесные параметры решеток при различных давлениях, первопринципными методами была рассчитана зависимость полной энергии кристалла Zr при изменении параметров  $(\eta, \epsilon)$  на сетке  $10 \times 10$ . Используя полученные данные была построена поверхность из-

менения энергии  $\Delta E$  Zr при трансформации из  $\beta$  в  $\alpha$  модификацию, ее контурная карта и путь минимальной энергии при давлениях 0, 5, 10, 15, 20 и 25 ГПа, все результаты представлены на рис. 2.

В первую очередь можно отметить, что результаты, представленные на рис. 2, показывают неустойчивость  $\beta$ -модификации циркония к флуктуациям сдвига  $\eta$  и смещения плоскостей  $\epsilon$ , что полностью соответствует тому факту, что  $\beta$  Zr динамически нестабилен на низких температурах, т. к. в его фононном спектре присутствуют мнимые частоты [34]. Представленные данные демонстрируют сильную асимметрию энергии по параметрам  $(\eta, \epsilon)$  при каждом значении давления. Заметно, что при низких величинах давления деформация  $\eta$  и связанное с ней изменение объема элементарной ячейки относительно слабо влияют на величину энергии в нижней полуплоскости  $\epsilon < 0.5$ . При низком давлении энергия системы меняется больше всего в направлении смещения плоскостей  $\epsilon$ , а функция  $\Delta E(\epsilon)$  при любом  $\eta$  имеет минимум, который смещается в сторону ГПУ с увеличением  $\eta$ . В дополнение при низком давлении путь минимальной энергии проходит преимущественно в направлении  $\epsilon$  в начале трансформации, а затем, когда система не может больше понижать свою энергию за счет сдвига атомных плоскостей, заметно меняет свое направление в сторону  $\eta$ . Изменение энтальпии при фазовом переходе при нулевом давлении равно разнице энергий между ОЦК- и ГПУ-фазами, что в данной работе равно значению функции  $\Delta E$  в точке  $(1,1)$  поверхности, представленной на рис. 2, и составляет  $\Delta E_{(1,1)} = 85$  мэВ/атом. Это хорошо согласуется с величинами, рассчитанными *ab initio*

Таблица. Сравнение удельных объемов фаз циркония и величины  $c/a$  ГПУ Zr при различных давлениях (давления указаны в скобках), полученных в данной работе и некоторых предыдущих

ОЦК Zr	Теоретические данные ( $T = 0$ K)				Экспериментальные данные ( $T = 973$ K)	
	Настоящая работа	Anzellini et al. [29]	Stavrou et al. [30]	Wang et al. [31]	Zhao et al. [32]	
$V$ , $\text{\AA}^3/\text{атом}$	22.6 (0 ГПа)	22.65 (0 ГПа)		22.83 (0 ГПа)	23.87 (0 ГПа)	
	21.65 (5 ГПа)		21.87 (3.96 ГПа)	21.62 (5.35 ГПа)	21.93 (6.38 ГПа)	
	20.71 (10 ГПа)		20.83 (8.94 ГПа)	20.73 (10 ГПа)	21.04 (10.54 ГПа)	
	19.88 (15 ГПа)		19.52 (16.74 ГПа)	20.00 (14.5 ГПа)	20.29 (14.49 ГПа)	
	19.16 (20 ГПа)			19.20 (20 ГПа)		
	18.53 (25 ГПа)	18.48 (25 ГПа)	18.48 (25 ГПа)	18.63 (24.61 ГПа)		
$a$ , A	3.562 (0 ГПа)	3.565 (0 ГПа)		3.574 (0 ГПа)	3.627 (0 ГПа)	
	3.511 (5 ГПа)		3.523 (3.96 ГПа)	3.510 (5.35 ГПа)	3.526 (6.38 ГПа)	
	3.460 (10 ГПа)		3.447 (8.94 ГПа)	3.461 (10 ГПа)	3.478 (10.54 ГПа)	
	3.413 (15 ГПа)		3.392 (16.47 ГПа)	3.420 (14.5 ГПа)	3.436 (14.49 ГПа)	
	3.371 (20 ГПа)			3.374 (20 ГПа)		
	3.334 (25 ГПа)	3.331 (25 ГПа)	3.331 (25 ГПа)	3.340 (25 ГПа)		
ГПУ Zr	Теоретические данные ( $T = 0$ K)			Экспериментальные данные ( $T = 300$ K)		
	Настоящая работа	Wang et al. [31]	Stavrou et al. [30]	Akahama et al. [33]	Anzellini et al. [29]	Zhao et al. [32]
$V$ , $\text{\AA}^3/\text{атом}$	23.26 (0 ГПа)	23.43 (0 ГПа)	23.33 (0.74 ГПа)	23.37 (0 ГПа)	23.13 (0.69 ГПа)	23.29 (0 ГПа)
	22.23 (5 ГПа)	22.27 (5.35 ГПа)	22.28 (5.57 ГПа)	22.41 (4.33 ГПа)	22.08 (5.71 ГПа)	22.11 (4.93 ГПа)
	21.24 (10 ГПа)		21.61 (10 ГПа)	21.71 (7.82 ГПа)	21.39 (9.5 ГПа)	
	20.50 (15 ГПа)		21.05 (13.88 ГПа)		20.45 (15.5 ГПа)	
	19.79 (20 ГПа)				19.82 (20.22 ГПа)	
	19.18 (25 ГПа)				19.59 (21.97 ГПа)	
$c/a$	1.602 (0 ГПа)	1.597 (0 ГПа)				1.592 (0 ГПа)
	1.615 (5 ГПа)	1.603 (5.35 ГПа)				1.594 (4.93 ГПа)
	1.623 (10 ГПа)					
	1.629 (15 ГПа)					
	1.645 (20 ГПа)					
	1.656 (25 ГПа)					
$c$ , A	5.167 (0 ГПа)	5.168 (0 ГПа)				5.146 (0 ГПа)
	5.116 (5 ГПа)	5.093 (5.35 ГПа)				5.063 (4.93 ГПа)
	5.055 (10 ГПа)					
	5.010 (15 ГПа)					
	4.983 (20 ГПа)					
	4.953 (25 ГПа)					
$a$ , A	3.225 (0 ГПа)	3.236 (0 ГПа)				3.233 (0 ГПа)
	3.168 (5 ГПа)	3.178 (5.35 ГПа)				3.176 (4.93 ГПа)
	3.115 (10 ГПа)					
	3.074 (15 ГПа)					
	3.029 (20 ГПа)					
	2.991 (25 ГПа)					

в предыдущих работах: 84 мэВ/атом Liu et al. [13] и 80 мэВ/атом Wang et al. [31]. Однако литературные данные об экспериментально измеренном тепловом эффекте фазового перехода ОЦК–ГПУ

в цирконии очень скудны. В работе [35] приводится значение энтальпии перехода 40 мэВ/атом, что в два раза меньше теоретически рассчитанной величины.

Форма энергетической поверхности и путь минимальной энергии сильно меняются при увеличении давления. Видно, как при увеличении давления с 0 ГПа до 5 ГПа энергия системы начинает сильнее откликаться на деформацию в направлении  $\eta$ , что заметно в изменении наклона пути минимальной энергии в начале трансформации. При увеличении давления до 10 ГПа путь минимальной энергии становится практически диагональным и переход характеризуется одновременным изменением величин деформации ячейки смещения атомных плоскостей. При дальнейшем увеличении давления поверхность энергии системы меняется критически. При давлении 15 ГПа трансформация сначала идет преимущественно за счет деформации  $\eta$  и затем при  $\eta = 1$  относительное смещение атомных плоскостей завершает переход при изменении  $\epsilon$  от 0.25 до 1. При давлении 20 ГПа практически происходит вырождение по энергии структур, находящихся на отрезке пути трансформации от (1,0) до (1,1). При 25 ГПа вырождение исчезает, и в точке (1,0) появляется структура с энергией меньше, чем у ГПУ, на 10.5 мэВ/атом. Как известно, при высоком давлении энергетически выгодной становится  $\omega$  фаза Zr. Это наводит на мысль о том, что атомная конфигурация в точке (1,0) является некоей промежуточной структурой на пути трансформации в  $\omega$ -фазу. Для более детального исследования данного вопроса требуется построение отдельного механизма трансформации.

Отметим, что при описании трансформации однопараметрическими методами, как, например, в работе Friak et al. [20], путь минимальной энергии должен быть простой прямой линией на контурной карте — диагональ (0,0)–(1,1). Однако, как видно из представленных на рис. 2 данных, путь минимальной энергии не является прямой линией из ОЦК в ГПУ при любой величине давления. При использовании однопараметрических методов можно попытаться учесть особенности поверхности потенциальной энергии исследуемой системы при формулировании пути трансформации в явном виде, но поиск такого атомного механизма является дале-

ко не тривиальной задачей для большинства реальных систем даже без учета давления. Учет влияния давления может сделать проблему существенно более сложной. Вышесказанное позволяет нам утверждать, что однопараметрические методы описания трансформации являются некорректными и дают неверное представление об атомных механизмах фазовых переходов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе в рамках теории функционала электронной плотности проведено исследование атомарного механизма трансформации ОЦК-ГПУ фаз Zr под давлением по модифицированному механизму Бюргерса. Для этого были проведены расчеты релаксации кристаллических структур и определены равновесные параметры ОЦК и ГПУ фаз на низкой температуре при величинах давлений от 0 ГПа до 25 ГПа. Проведены расчеты энергетической поверхности фаз циркония при трансформации ОЦК-ГПУ в координатах  $(\eta, \epsilon)$  и определен путь минимальной энергии. Используя полученные результаты, в работе проведен анализ влияния давления на атомный механизм трансформации. Показано, что давление сильно меняет ландшафт энергетической поверхности, что приводит к изменению последовательности промежуточных кристаллических состояний вдоль пути минимальной энергии. Показано, что путь трансформации не является простой прямой линией на контурной карте энергетической поверхности, что вместе с обнаруженной сильной зависимостью формы поверхности от давления делает описание трансформации ОЦК-ГПУ структур кристаллов с помощью однопараметрических методов некорректным.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 21-72-10105). Расчеты выполнены на вычислительном кластере НИТУ «МИСиС».

- 
- [1] Vogel R., Tonn W. // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **202**, N 1. 292 (1931).  
 [2] Zhang J., Zhao Y., Pantea C. et al. // *J. Phys. Chem. Solids* **66**, N 7. 1213 (2005).  
 [3] Sikka S., Vohra Y., Chidambaram R. // *Prog. Mater. Sci.* **27**, N 3-4. 245 (1982).  
 [4] Xia H., Duclos S.J., Ruoff A.L., Vohra Y.K. // *Phys. Rev. Lett.* **64**, N 2. 204 (1990).  
 [5] Song S.G., Gray III G.T. // *Phil. Mag. A* **71**, N 2. 275 (1995).  
 [6] Zhao Y., Zhang J., Pantea C. et al. // *Phys. Rev. B* **71**, N 18. 184119 (2005).  
 [7] Northwood D.O. // *Mater. Des.* **6**, N 2. 58 (1985).  
 [8] Kalavathi V., Bhuyan R.K. // *Mater. Today: Proceed.* **19**. 781 (2019).  
 [9] Krishnan R., Asundi M.K. // *Mater. Des.* **6**, N 2. 58 (1985).  
 [10] Burgers W.G. // *Physica* **1**, N 7-12. 561 (1934).  
 [11] Akhtar A. // *Metallurg. Transact.* **7**, N 11. 1735 (1976).  
 [12] Willaime F., Massobrio C. // *Phys. Rev. Lett.* **63**, N 20. 2244 (1989).  
 [13] Liu P., Verdi C., Karsai F., Kresse G. // *Phys. Rev. Mater.* **5**, N 5. 053804 (2021).  
 [14] Chen Y., Ho K.M., Harmon B.N. // *Phys. Rev.* **37**, N 1. 283 (1988).  
 [15] Ekman M., Sadigh B., Einarsson K., Blaha P. // *Phys. Rev.* **58**, N 9. 5296 (1998).  
 [16] Liu J.B., Johnson D.D. // *Phys. Rev. B* **79**, N 13. 134113 (2009).  
 [17] Feng B., Widom M. // *Phys. Rev. B* **98**, N 17. 174108 (2018).

- [18] Craievich P.J., Sanchez J.M., Watson R.E., Weinert M. // *Phys. Rev.* **55**, N 2. 787 (1997).
- [19] Paidar V., Wang L.G., Sob M., Vitek V. // *Mod. Simul. Mater. Sci. Eng.* **7**, N 3. 369 (1999).
- [20] Friák V.M., Šob M. // *Phys. Rev. B* **77**, N 17. 174117 (2008).
- [21] Kresse G., Hafner J. // *Phys. Rev. B* **47**, N 1. 558 (1993).
- [22] Kresse G., Furthmüller J. // *Comput. Mater. Sci.* **6**, N 1. 15 (1996).
- [23] Kresse G., Furthmüller J. // *Phys. Rev. B* **54**, N 16. 11169 (1996).
- [24] Blochl P.E. // *Phys. Rev. B* **50**, N 24. 17953 (1994).
- [25] Kresse G., Joubert D. // *Phys. Rev. B* **59**, N 3. 1758 (1999).
- [26] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* **77**, N 18. 3865 (1996).
- [27] Methfessel M., Paxton A.T. // *Phys. Rev. B* **40**, N 6. 3616 (1989).
- [28] Wolfram Research, Inc., Mathematica. Version 13.3, Champaign, IL. (2023). <https://www.wolfram.com/mathematica>
- [29] Anzellini S., Bottin F., Bouchet J., Dewaele A. // *Phys. Rev.* **102**, N 18. 184105 (2020).
- [30] Stavrou E., Yang L., Söderlind P. et al. // *Phys. Rev. B* **98**, N 22. 220101(R) (2018).
- [31] Wang B.-T., Zhang P., Liu H. et al. // *J. Appl. Phys.* **109**, N 6 (2011).
- [32] Zhao Y., Zhang J., Pantea C. et al. // *Phys. Rev. B* **71**, N 18. 184119 (2005).
- [33] Akahama Y., Kobayashi M., Kawamura H. // *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, N 10. 3211 (1991).
- [34] Souvatzis P., Eriksson O., Katsnelson M.I., Rudin S.P. // *Phys. Rev. Lett.* **100**, N 9.095901 (2008).
- [35] Kaufmann A.R., Magel T.T. // *Metallurgy Zirconium.* 377 (1955)..

## Atomic mechanism of transformation between BCC and HCP phases in zirconium under pressure

R. I. Sinyakov<sup>a</sup>, M. P. Belov

*National University of Science and Technology «MISIS»*

*Department of Theoretical Physics and Quantum Technologies, Materials Modeling and Development Laboratory*

*Moscow 119049, Russia*

*E-mail: <sup>a</sup> [sinyakov999@mail.ru](mailto:sinyakov999@mail.ru)*

Using first-principles crystal energy calculation methods, the atomic mechanism of transformation between the bcc ( $\beta$ ) and hcp ( $\alpha$ ) phases of zirconium at low temperatures was studied. An accurate two-parameter geometric method has been developed to describe the transformation of a crystal lattice according to the Burgers mechanism. The presented description method takes into account changes in the atomic volume and shape of the crystal lattice during transformation. Using the proposed description of the transformation, the potential energy surfaces of zirconium were constructed during the bcc-hcp transformation in the pressure range from 0 GPa to 25 GPa with a step of 5 GPa. The gradient descent method was used to determine minimum energy paths along potential energy surfaces. Analysis of the results obtained showed a strong dependence of the shape of the energy surfaces and the path of minimum energy on pressure. When the pressure increases to 25 GPa, the shape of the potential energy surface of zirconium changes critically, and a structure appears on the surface with an energy lower than that of the hcp by 10.5 meV. A comparison of the calculation results made using the developed two-parameter method for describing the transformation with one-parameter analogues from the literature showed the inconsistency of the latter as a tool for studying the atomic mechanisms of phase transitions

PACS: 31.50.-x, 31.15.-p, 61.50.-f, 64.60.-i.

*Keywords:* zirconium, phase transitions, atomic transformation mechanism, martensitic transformation, pressure.

*Received 14 May 2024.*

English version: *Moscow University Physics Bulletin.* 2025. **80**, No. . Pp. .

### Сведения об авторах

1. Синяков Роман Игоревич — лаборант-исследователь; . e-mail: [sinyakov999@mail.ru](mailto:sinyakov999@mail.ru).
2. Белов Максим Павлович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: [m.belov@isis.ru](mailto:m.belov@isis.ru).