

# Studium mřížkových kmitů $\text{ZrO}_2$

Veronika Deketová<sup>1</sup>, Aneta Dušková<sup>2</sup>, John Richard Ritter<sup>3</sup>  
Gymnázium Velké Meziříčí<sup>1</sup>, Gymnázium Nad Štolou<sup>2</sup>,  
Gymnázium Třebíč<sup>3</sup>  
veronikadeketova@seznam.cz<sup>1</sup>, aneta97@seznam.cz<sup>2</sup>,  
john.richard.ritter@gmail.com<sup>3</sup>

## Abstrakt

Při prudkém ochlazování, či oteplování žáruvzdorných nádob z oxidu zirkoničitého dochází ke vzniku obrovského napětí a může dojít i k popraskání. Příčinou vzniku napětí je fázový přechod v  $\text{ZrO}_2$  mezi jeho jednotlivými alotropickými modifikacemi, který je způsoben, jak jsme zjistili, "zamrznutím" tzv. měkkého módu.

## 1 Úvod

Oxid zirkoničitý ( $\text{ZrO}_2$ ) se používá jako žáruvzdorný materiál v tavicích nádobách a pecích. V čisté látce však při velmi vysokých teplotách dochází dvakrát po sobě ke změně alotropické modifikace a jejím vlivem může materiál prasknout. Experimentální studium této problematiky by bylo velmi pracné a nákladné, proto se nejdříve použije matematický model, jehož cílem je výpočet a zhodnocení fononové struktury  $\text{ZrO}_2$ . Můžeme tak zpřesnit údaje o průběhu dané fázové změny, upozornit na rizika tohoto materiálu a podat návrh na provedení experimentu.

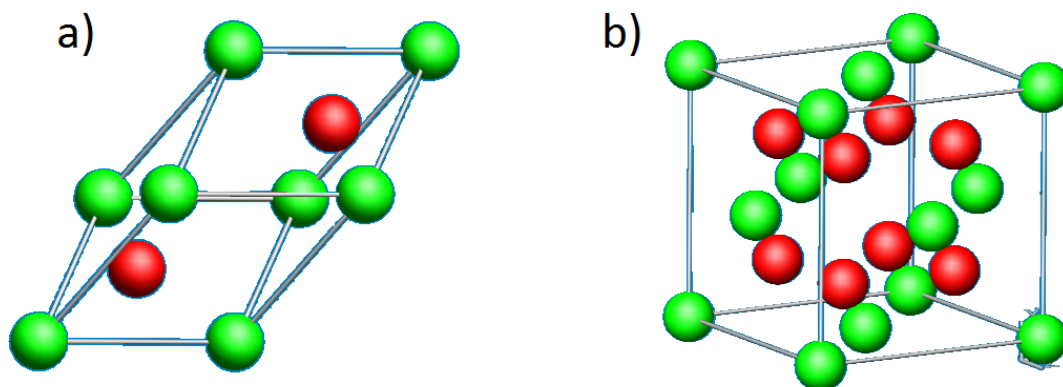
## 2 Teoretická část

### Struktura

Oxid zirkoničitý je bílá krystalická látka, která se v závislosti na teplotě vyskytuje ve třech alotropických modifikacích: do  $1170^\circ\text{C}$  monoklinické (značí se  $\alpha$ ), do  $2370^\circ\text{C}$  tetragonální ( $\beta$ ) a při vyšších teplotách přechází v kubickou ( $\gamma$ ) [1]. Kubická buňka je plošně centrovaná, obsahuje tedy 4 strukturní jednotky  $\text{ZrO}_2$ , v elementární buňce se však nachází pouze jedna strukturní jednotka (obrázek 1).

### Mřížkové kmnity

Jednotlivé atomy vázané v krystalické mřížce kmitají určitým způsobem. Jejich kolektivní kmit (mód) se dá rozložit na módy základní. Nejmenší kvantum energie, kterou je tento základní mód realizován, označujeme jako fonon [2]. Počet základních módů se řídí pravidlem  $3NZ$ , kde  $N$  je počet bází v jedné elementární buňce krystalické mřížky (skutečný počet strukturních jednotek, který buňce přísluší),  $Z$  je počet atomů na jedné bázi (atomy patřící jedné poloze v mřížce) a číslo 3 odráží počet možných směrů v trojdimenzionálním



Obrázek 1: Struktura  $\text{ZrO}_2$ , zelené body znázorňují zirkon, červené kyslík: a) Elementární buňka kubické fáze  $\text{ZrO}_2$ ; b) Kubická plošně centrovaná buňka  $\text{ZrO}_2$ .

prostoru. Elementární buňka v našem případě obsahuje jednu bázi tvořenou třemi atomy (1x zirkon a 2x kyslík), očekáváme tedy celkem  $3 \cdot 1 \cdot 3 = 9$  fononů.

Kmity mřížky můžeme již od pohledu rozdělit na akustický, kdy se pohybuje celá buňka (s ní i její těžiště) a optický, kdy je těžiště buňky stacionární. Počet akustických módů podléhá pouze počtu možných směrů v trojdimenzionálním prostoru, počet módů optických bude tedy  $3NZ - 3$ , v našem případě 6 optických fononů.

### Fázové přechody

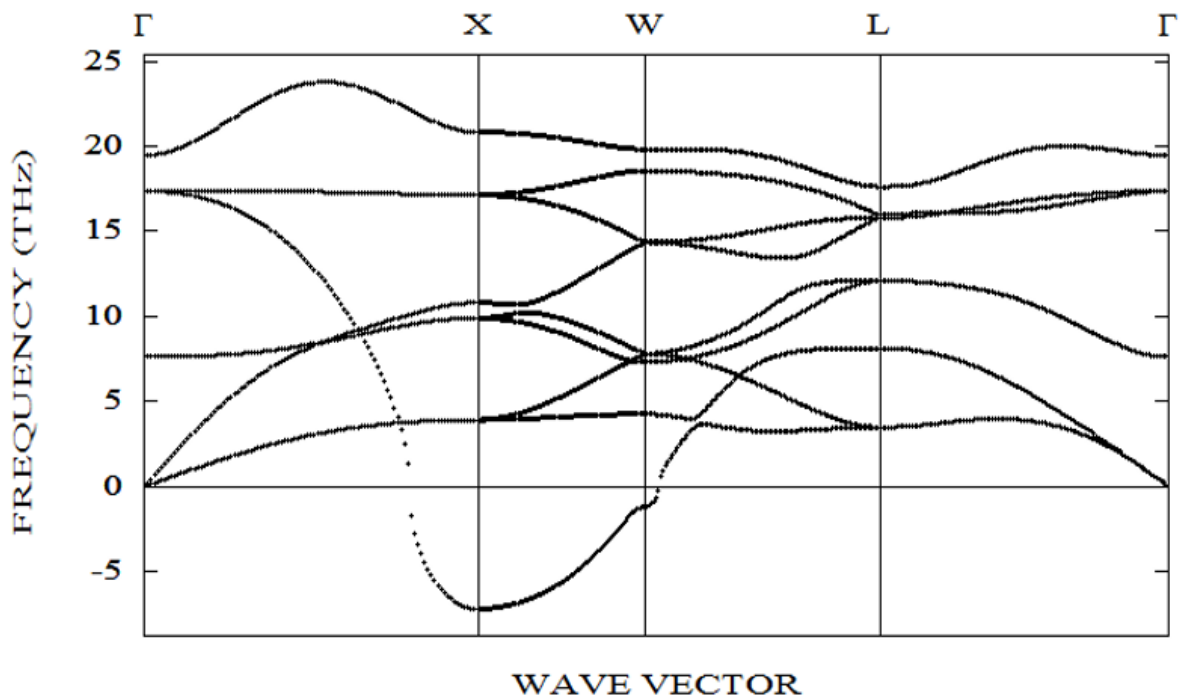
Fáze můžeme vnímat jako jednotlivá skupenství, přičemž v rámci skupenství pevného i jako alotropické modifikace. V případě  $\text{ZrO}_2$  jsme se zabývali výhradně fázovým přechodem mezi kubickou a tetragonální mřížkou z pohledu snižující se teploty. Se snižující se teplotou výrazně klesá frekvence jednoho ze základních módů. Takový mód nazýváme měkký [3]. Jeho vznik obecně ovlivňuje síla a typ interakce mezi jednotlivými atomy. Mód nakonec "zamrzne", tedy se frekvence sníží až k nule, a dojde ke změně alotropické modifikace.

### Výpočetní metody

K výpočtu fononové struktury jsme použili programový balík Phonon [4], který pracuje na základě výpočtů z prvních principů (*ab-initio*) stojících na základních rovnicích kvantové fyziky (oproti výpočtům z empirických dat, který využívá primárně data z experimentů). *Ab-initio* tedy znamená dobrat se k výsledkům pouze teoretickou cestou.

## 3 Výsledky a diskuze

Program Phonon vytvoří model struktury a z výpočtu fononů  $\text{ZrO}_2$  odvodí disperzní křivku. Disperzní křivka ukazuje závislost energie kmitů na vlnovém vektoru (prostorová změna fáze vlnění) uvažovaném v tzv. reciprokém prostoru. Reciproký prostor je matematická konstrukce pro popis symetrie krystalu, ve kterém se (v našem případě) pohybujeme po bodech  $\Gamma$ , X, W, L (obrázek 2). V nich se mód ustaluje do určité symetrie.



Obrázek 2: Dispersní křivka pro  $\text{ZrO}_2$  při fázovém přechodu mezi alotropickými modifikacemi  $\beta$  a  $\gamma$ .

Kmitové větve (čáry v grafu) symbolizují jednotlivé základní módy. Těch může být maximálně 9, protože jejich počet podléhá pravidlu  $3NZ$ . Kmitová větev vycházející z počátku souřadnic symbolizuje akustický fonon. Program Phonon umožňuje pro každou část křivky zobrazit animaci kmitání krystalové mřížky příslušné k danému bodu.

Předmětem našeho zájmu bylo hledání měkkého módu, jehož energie prudce klesá až "zamrzne". Na obrázku 2 ho můžeme zřetelně vidět jako jednu z křivek přecházející do oblasti záporných frekvencí s minimem v bodě X. Právě v tu chvíli dochází ke změně alotropické modifikace z kubické na tetragonální. Atomy kyslíku se zpomalují, až se ve vychýlených polohách zcela zastaví.

## 4 Závěr

Oxid zirkoničitý se v závislosti na teplotě vyskytuje ve třech alotropických modifikacích: monoklinické, tetragonální a kubické. Zkoumali jsme přechod z tetragonální do kubické fáze. Ze všech devíti základních módů jsme byli schopni určit měkký mód. Tento měkký mód při jisté teplotě ve struktuře "zamrzne" a způsobí tak změnu rovnovážné polohy atomů. Měkký mód je tedy příčinou fázového přechodu. K zamezení změny modifikace se používají různé oxidy jako příměsi.

## Poděkování

Předně děkujeme Ing. Zuzaně Dočkalové, která nás do problematiky uvedla a dále jí nás prováděla. Naše díky patří i všem organizátorům TV@J 2016 a FJFI ČVUT – bez nich bychom si akci nikdy tak neužili.

## Reference

- [1] A. Kuwabara, T. Tohei, T. Yamamoto, I. Tanaka. *Ab initio lattice dynamics and phase transformations of  $ZrO_2$* . Physical Review B. 2005: 71(6), 064301.
- [2] C. Kittel. *Úvod do fyziky pevných látek*. John Wiley&Sons. 1966
- [3] K. Parlinski, Z.Q. Li, Y. Kawazoe (1997). *First-principles determination of the soft mode in cubic  $ZrO_2$* . Physical Review Letters. 1997: 78(21), 4063.
- [4] K. Parlinski. *PHONON software – demo verze*. Krakov. 2014.