

La₂Zr₂O₇ 弹性常数及最低热导率的第一性原理计算

项建英^{1,2}, 黄继华¹, 陈树海¹, 梁文建¹, 赵兴科¹, 张华¹

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 环境保护部华南核与辐射安全监督站, 广东 深圳 518034)

摘要: 采用基于第一性原理的赝势平面波法计算了新型热障涂层陶瓷材料 La₂Zr₂O₇ 的弹性常数和热力学性质。计算结果表明: 优化后的 La₂Zr₂O₇ 的晶格常数为 1.0934 nm, 当 O(48f) 的位置参数为 0.329 时其晶胞总能量最低; 由计算得到的三个弹性刚度张量 C_{11} , C_{12} , C_{44} , 体弹性模量 B 和剪切模量 G 可知 La₂Zr₂O₇ 的结构非常稳定; La₂Zr₂O₇ 的杨氏模量 $E = 201.50$ GPa, 泊松比为 0.274, 同性系数为 0.733, 具有一定的脆性; 计算得到的 La₂Zr₂O₇ 德拜温度为 619.4 K, 等容比热为 $274.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 最低热导率为 $1.31 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 与利用激光脉冲法在 1473 K 测得的热导率 $1.55 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 相比, 相差 15.48%。

关键词: 第一性原理; La₂Zr₂O₇; 弹性常数; 最低热导率

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5053.2012.5.001

中图分类号: TB174.4

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2012)05-0001-06

热障涂层(Thermal Barrier Coatings TBCs)是指由金属黏结层和隔热性好的陶瓷热保护功能层组成的“层合型”金属陶瓷复合涂层系统。利用陶瓷材料低热导率、良好的抗氧化、耐腐蚀和耐高温等特性制备的热绝缘陶瓷涂层,能够有效阻止外部环境的热量向基体金属传递,提高基体的工作温度,减少高温氧化、腐蚀、磨损。近年来,随着航空燃气轮机向高推重比方向发展,燃烧室中的燃气温度已接近 1500℃,而目前广泛使用的 8YSZ 在 1200℃ 以上使用时会发生相变,烧结现象严重,难以满足涡轮进口温度进一步升高的需要,新型热障涂层材料的开发迫在眉睫^[1-3]。然而在选择 TBCs 材料时,如何选择具有较低热导率的材料是目前遇到的主要困难之一^[4], David R. Clarke 通过综合不同的热导率计算模型,提出了基于德拜模型的最低热导率原理,认为如果一种材料的最低热导率 κ_{\min} 低,则这种材料就符合热障涂层陶瓷材料的要求,并计算了一些氧化物的热导率,对筛选新型热障涂层材料具有很好指导意义。

稀土锆酸盐中的 La₂Zr₂O₇ 是目前研究较多的一

种陶瓷材料,其具有烧绿石结构,空间群为 Fd-3m (No. 227),可以看成是由缺少 1/8 格位氧的萤石结构(空间群为 Fm-3m (No. 255))衍生而来,其中 1/8 单胞如图 1 所示, +3 价的镧离子占据晶体学位置 16d (1/2, 1/2, 1/2) (A 位), +4 价的锆离子占据 16c (0, 0, 0) (B 位);氧离子占据 48f ($x, 1/8, 1/8$) 和 8b (3/8, 3/8, 3/8) 2 种不同位置,因此烧绿石结构也常写成 A₂B₂O₆O'。很多研究人员^[5-8]对其进行了相关的计算,但这些计算也仅是对结构的描述和修正, Liu 等人^[5]虽然也计算了 La₂Zr₂O₇ 的热导率,但其并没有结合最低热导率原理计算高温的理论热导率值,没能对实际陶瓷材料的筛选和应用有所帮助。本工作采用基于第一性原理的赝势平面波方法,对 La₂Zr₂O₇ 的弹性常数和热力学性质等进行了计算,得到其最低热导率 κ_{\min} , 并和利用激光脉冲法测试得到的值相比较,对选取较低热导率陶瓷材料具有一定的参考意义。

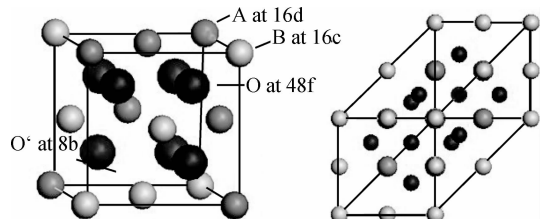


图1 La₂Zr₂O₇ 烧绿石结构晶胞

Fig. 1 Crystal structure of La₂Zr₂O₇ pyrochlore

收稿日期: 2011-10-29; 修订日期: 2012-07-12

基金项目: 国家重大研究发展计划(937 计划)(61311203C)

作者简介: 项建英(1985—), 男, 博士研究生, 主要从事新型热障涂层材料方面的研究(E-mail) xjy1985233@163.com

通讯作者: 黄继华, 男, 教授, (E-mail) jihua Huang47@sina.com。

1 计算方法和模型

本工作的计算是基于密度泛函理论的第一性原理方法,利用了美国 Accelrys 公司 Material Studios 5.0 软件中的量子力学模块 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) 软件包完成。CASTEP 软件是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序。利用总能量的平面波赝势方法,将离子势用赝势替代,电子-电子相互作用的交换和相关势由广义梯度近似 (GGA) 中的 PW91 (Perdew Wang (1991)) 形式进行校正,它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法。赝势取倒易空间表征中的超软 (ultrasoft) 赝势。采用周期边界条件, K 点网格数取 $4 \times 4 \times 4$, 晶体中电子波函数通过平面波基组展开,平面波数目由动能截断点来决定,计算 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 超胞所选取的能量截断值 (cut-off) 为 380 eV。在进行各项计算之前都用 BFGS (Broyden Fletcher Goldfarb Shanno) 方法对超胞进行几何优化,以求得他们的局域处于最稳定结构。自洽计算的收敛精度为 10^{-6} eV/atom, 每个原子上的力要求低于 0.05 eV/atom, 公差偏移小于 2.0×10^2 nm, 应力偏差小于 0.1 GPa。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的晶体结构参数中有两个可变量,分别为晶格常数 a 和 O-48f 位置参数 x , 每个原胞的能量会随着这个参数的变化而变化,当能量达到最低时系统处于平衡结构。几何优化后 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的晶格常数为 $a = 1.0934$ nm, 表 1 列出 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 平衡结构的计算结果并与文献报道的结果进行了比较。

理论上认为烧绿石结构 ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) 的 x 值变化范围为 0.3125 ~ 0.375^[5], 因为配位多面体的形状会随着 x 值的变化而发生扭曲。当 $x = 0.3125$ 时, B 位阳离子形成理想的配位八面体, A 位配位数为 6 配位体高度扭曲; 而当 $x = 0.375$ 时 A 位阳离子正好处于理想的配位立方体中心, 配位数为 8, 此时 B 位阳离子则处于高度扭曲的八面体中心, x 值为 0.3125 和 0.375 时体系均处于能量较高状态, 根据计算, 当 $x = 0.329$ 时 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 体系总能量最低为 -14734.1 eV。图 2 为结构参数优化后的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系统总能量值在不同位置参数 x 的变化情况。

表 1 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶体结构参数的计算结果

Table 1 Calculated lattice parameters for $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	a/nm	x
This work	1.0934	0.329
Calc. [6]	1.0724	0.3314
Expt. [7]	1.0737	0.331
Expt. [8]	1.0805	0.333
Theory [9]	1.0986	0.330

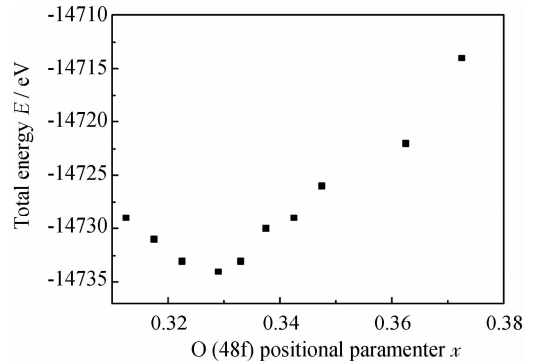


图 2 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 总能量随 O(48f) 位置参数 x 的变化

Fig. 2 Effect of positional parameter x of O(48f) on the total energy of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

2.2 弹性常数

弹性性质与晶体的许多固态性质都紧密相关,如状态方程、比热容、德拜温度和熔点等。从弹性常数,我们能获得关于晶体各向异性特点以及晶体结构的稳定性等方面的重要信息,利用弹性常数也是计算德拜温度的方法之一^[10]。 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶格的弹性刚度张量 C_{ij} 有 3 个独立的分量 C_{11} (表示抗 $\{100\} <100>$ 变形的刚度)、 C_{12} 和 C_{44} (表示抗 $\{010\} <001>$ 变形的刚度) ($C_{11} = C_{22} = C_{33}$; $C_{12} = C_{23} = C_{31}$; $C_{44} = C_{55} = C_{66}$)^[11]。计算出的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的弹性常数 C_{11} , C_{12} , C_{44} , 体弹性模量 B 和剪切模量 G 如表 2 所示。

表 2 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的弹性常数

Table 2 Calculated elastic constants for $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Elastic constant	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa	Bulk modulus/ GPa	Shear modulus/ GPa
This work	297.68	130.09	114.29	185.95	98.67
Calc. [6]	290	156	200	200	
Calc. [9]	336	120	101	192	
Calc. [5]	289	124	100	179	
Expt. [12]				217.77	110.68

晶体的机械稳定性标准为:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0 \quad (1)$$

从表中可以看出 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料符合此

标准。

根据 Voigt^[13] 近似, 剪切模量 G_V 与晶体的弹性常数 C_{ij} 之间有如下关系:

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (2)$$

据 Reuss^[14] 近似, 剪切模量 G_R 与晶体的弹性常数 C_{ij} 之间有如下关系:

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (3)$$

Hill^[10] 证明, Voigt 和 Reuss 的方程描绘的分别是真正的晶体常数的上限和下限, 他指出, 多晶体模量刚好是 Voigt 和 Reuss 所给出的算术平均值如下:

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (4)$$

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (5)$$

杨氏模量和泊松比可以由体弹性模量 B 和剪切模量 G 得出, 如下:

$$E = \frac{9GB}{3B + G} \quad (6)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (7)$$

根据式 (6) (7) 可以计算出 La₂Zr₂O₇ 的杨氏模量 $E = 201.50 \text{ GPa}$, 而 Liu^[5] 计算得到的值为 214 GPa , 两者相差 12.5 GPa , Keiichi S 等人^[12] 测试得到的数值为 282 GPa , 两者相差 80.5 GPa 。计算得到的泊松比为 0.274 , 与 Keiichi S 等人^[12] 采用超声脉冲发射法 (Ultrasound Pulse-echo Measurement) 计算得到的 0.281 较为接近。

材料的各向同性系数可如下式由 (8) 求得:

$$S = \frac{C_{11} - C_{12}}{2C_{44}} \quad (8)$$

由式 (8) 及表 1 可以求得 La₂Zr₂O₇ 的各向同性系数计算出为 0.733 。

体弹性模量与剪切模量分别表征了材料抵抗断裂与塑性变形的能力, 因而它们的比值 B/G 可作为延性或脆性的量度^[15]。 B/G 比值大表示延性高, 比值 B/G 小表示脆性高, 对各向同性立方晶体的计算给出 $B/G = 1.67$ 作为参考, 可将 1.67 作为表明材料延性与脆性的临界值^[16]。对 La₂Zr₂O₇ 而言, B/G 为 0.733 , 表示该化合物具有一定的脆性。

2.3 La₂Zr₂O₇ 的德拜温度和比热容

根据计算出的杨氏模量、体弹性模量和剪切模量可以计算德拜温度, 德拜温度是一个基本参数, 与很多物理性质有关, 例如比热容和熔点等。利用弹性常数 La₂Zr₂O₇ 的德拜温度可由 (2) ~ (4), (9) ~ (11) 式计算得到。压缩波速 v_p 和剪切波速 v_s , 可以表示为:

$$v_p = \sqrt{\frac{(B + \frac{4}{3}G)}{\rho}}, \quad v_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (9)$$

从以上两个公式可以得到平均声速 v_m ^[17]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_p^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (10)$$

而德拜温度和平均声速 v_m ^[18] 的关系如下:

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (11)$$

式中 h 是普朗克常数, k_B 是波耳兹曼常数, N_A 是阿伏伽德罗常数, n 是每个原胞中原子个数, M 是原胞中分子的质量, ρ ($\rho = M/V$) 是晶胞密度。根据以上公式可以计算出压缩波速 v_p 和剪切波速 v_s 以及在零压, 温度为 298 K 得到德拜温度, 如表 3 所示。实验测试值^[12] 为 582.7 K , 两者相差 36.4 K 。

表 3 La₂Zr₂O₇ 的声速和德拜温度

Table 3 Calculated sound velocity and Debye temperature for La₂Zr₂O₇

Compressive wave velocity $v_p / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	Shear wave velocity $v_s / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	Average sound velocity $v_m / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	Debye temperature Θ_D / K
5673.8	3696.6	4052.8	619.1

等容比热可以通过准谐德拜模型计算出, 准谐德拜模型做了如下假定^[4]: (1) 在低温, 长波声子起主导作用, 因而可略去 ω - q 曲线的色散, 令 $\omega = v_s q$; (2) 如晶体由 N 个原子组成, 则三支振动模各自可允许有 N 个振动状态。等容比热的计算公式:

$$C_V(T) = k \int \frac{(h\omega/kT)^2 \exp(h\omega/kT)}{[\exp(h\omega/kT) - 1]^2} F(\omega) d\omega \quad (12)$$

$$C_V^D(T) = 9Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} d\omega \quad (13)$$

在 $T \leq \Theta_D$ 的低温区, 等容比热可以写成

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (14)$$

在 $T \geq \Theta_D$ 的高温区, 可推导出杜隆-帕替定律, 即

$$C_V = 3R \quad (15)$$

即在低于德拜温度时, 比热容与 T 的三次方成

正比,而在高于德拜温度时,其值趋于一个常数。图3所示为 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在常压下的等容比热随温度的变化,从图3可得出,在低温时 ($T \leq \Theta_D$), C_V 与 T^3 成正比,随温度的升高而增大,在高温时 ($T > \Theta_D$), 随温度的升高 C_V 趋于杜隆-帕替定值,即 $C_V = 3Nk_B \approx 274.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,说明选用的具有烧绿石结构的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 是较为理想的材料,在较高的使用温度下,其等容比热不随温度的变化而变化。Lutique S 等人^[19] 计算得到的值如图4所示,其值在 242.8K 左右,两者相差 31.5K,而本次实验测试值为 280.4J $\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$,两者相差 6.1K。其他锆酸盐陶瓷材料的比热容与温度的变化情况如图4所示。

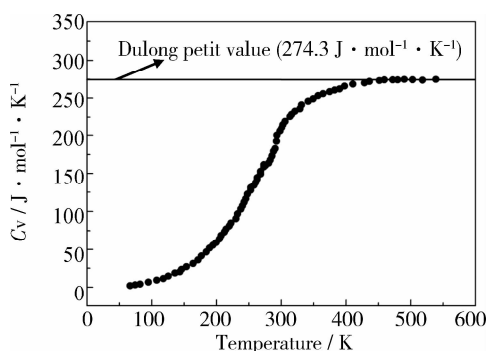


图3 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 比热容 D 的计算值

Fig. 3 Calculated heat capacity for $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

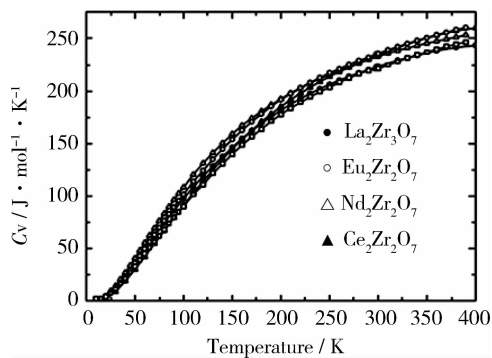


图4 其他几种锆酸盐的比热容^[20]

Fig. 4 Calculated heat capacity for some zirconates

2.4 最低热导率

热导率表示在一个温度梯度内通过声子传输而传递的热量,影响它的主要因素有平均相对原子质量、杨氏模量、密度、晶体中的缺陷和孔隙率等。作为 TBCs 陶瓷材料的一个重要指标,是选择材料时必须考虑的因素。不仅要考虑什么样的材料的热导率很低,也要考虑材料在什么温度下热导率最低,即材料的最低热导率 κ_{\min} 。如图5所示为单晶 Ge 的热导率与温度的关系,它代表了多数晶体物质的热导率随温度的变化规律。从低温到

熔点,材料的热导率的变化可以分为4个区间^[4, 20]。在很低的温度下 ($< 20\text{K}$, 即温区 I), 热导率取决于材料的物理尺寸、晶粒尺寸和位错距离,该温区内的热导率随温度增长很快,呈 T^3 指数关系。当热导率达到最高点,然后下降(即温区 II)。下降到一定程度时,热导率与温度基本呈 $1/T$ 线性关系,为温区 III 内,这一温区的热导率是由声子的非借散射决定的,并且对缺陷浓度非常敏感。在很高温度即接近晶体的熔点时,热导率不受温度的影响,即图5中的温区 IV, 此时热导率接近材料最低热导率。

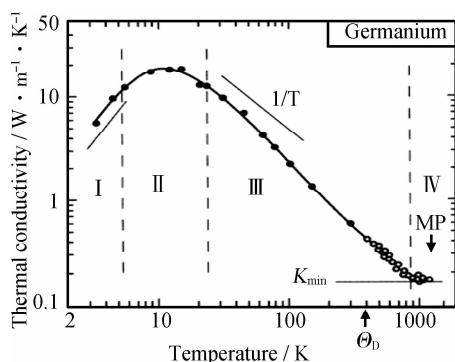


图5 单晶 Ge 的热导率与温度的关系^[21]

Fig. 5 The temperature dependence of the thermal conductivity of single crystal germanium^[21]

在高温下,材料的最低热导率为:

$$\kappa_{\min} = \kappa_B v_m \lambda = \kappa_B v_m \lambda_{\min} \quad (15)$$

式中: λ_{\min} 为最小声子平均自由程,近似于晶胞的尺寸, κ_B 为波尔兹曼常数。综合式(9)~(11)和(15),可以得到最低热导率的计算公式^[21]:

$$\kappa_{\min} = 0.87 \kappa_B N_A^{2/3} \frac{n^{2/3} \rho^{1/6} E^{1/2}}{M^{2/3}} \quad (16)$$

式中 N_A 为阿伏伽德罗常数。

由式(16)可以看出, κ_{\min} 随平均相对原子质量的降低、密度的增大和杨氏模量的增大而增大。根据前面计算出的晶格常数和力学数据,可计算出 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的最低热导率为 $1.31 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,而本次采用激光脉冲法测试并根据相关公式计算出的热导率如图6所示,1473K 时的热导率为 $1.55 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,误差为 15.48%,这主要是由于实测的温度最高为 1473K,远未接近材料的熔点 ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 熔点在 2573K 左右),因此测试得到的并不一定是材料的最低热导率,但由于实验设备的局限性,无法测试更高温度时的热导率,还有可能的原因是计算选取的是理想模型,而实测时有各种无法避免的误差,

因此得到的数值较实际的低。另外采用此模型我们还计算了 Gd₂Zr₂O₇ 和 Yb₂Zr₂O₇ 两种锆酸盐的热力学参数和最低热导率, 分别是 $1.21 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $1.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 可以看到将 La 替换成更大原子的稀土元素 Gd 和 Yb 时, 其最低热导率下降了近 10% 左右, 这和 Clarke^[4] 等人的研究成果是一致的, 即大原子的掺杂使得声子散射增加, 从而导致了平均自由程的降低, 使得掺杂后的物质具有更低的热导率。

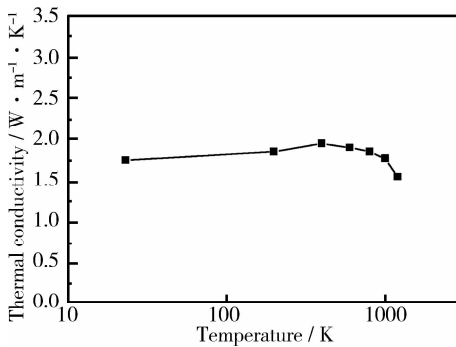


图 6 La₂Zr₂O₇ 实测热导率与温度的关系

Fig. 6 The relationship between temperature and tested thermal conductivity of La₂Zr₂O₇

3 结论

(1) 采用第一性原理计算了新型热障涂层陶瓷材料 La₂Zr₂O₇ 弹性常数、等容比热、德拜温度和最低热导率。计算得到的 La₂Zr₂O₇ 晶体结构的晶胞参数 $a = 1.0934 \text{ nm}$, 和其他计算值以及实测值有些差距, 但更接近理论值。当 O(48f) 的位置参数 $x = 0.329$ 时, 晶胞能量最低, 为 -14734.1 eV 。

(2) La₂Zr₂O₇ 的弹性常数 C_{11} , C_{12} , C_{44} , 体弹性模量 B 和剪切模量 G 分别为 297.68 GPa , 130.09 GPa , 114.29 GPa , 185.95 GPa 和 98.67 GPa , 并和文献计算结果进行了比较, 可知 La₂Zr₂O₇ 的结构非常稳定。La₂Zr₂O₇ 的杨氏模量 $E = 201.50 \text{ GPa}$, 泊松比为 0.274 , 同性系数为 0.733 , 具有一定的脆性。

(3) La₂Zr₂O₇ 在零压、温度为 300 K 的德拜温度为 619.1 K , 比热容在低于德拜温度时与 T^3 成正比, 高于德拜温度时趋于一个定值, 为 $274.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。综合各个已知参数, 计算出 La₂Zr₂O₇ 的最低热导率为 $1.31 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 实测的实验值为 $1.55 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 两者相差 15.48% , 这主要是由于实测温度不是非常的高和计算模型是理想模型。

参考文献:

- [1] NITIN P P, MAURICE G, ERIC H J, *et al.* Thermal barrier coatings for gas - turbine engine applications [J]. Science, 2002, 296(12): 280 - 284.
- [2] SOHN Y H, LEE E Y, NAGARAJ B A, *et al.* Microstructural characterization of thermal barrier coatings on high pressure turbine blades [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146/147: 132 - 139.
- [3] MILLER R A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1997, 6(1): 35 - 42.
- [4] CLARKE D R. Materials selection guideline for low thermal conductivity thermal barrier coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163/164: 67 - 74.
- [5] LIU B, WANG J Y, ZHOU Y C, *et al.* Theoretical elastic stiffness, structure stability and thermal conductivity of La₂Zr₂O₇ pyrochlore [J]. Acta Materialia, 2007, 55: 2949 - 2957.
- [6] PRUNEDA J M, EMILIO A. First-principles study of structural, elastic, and bonding properties of pyrochlores [J]. Physical Review B, 2005, 72(085107): 1 - 8.
- [7] LUMPKIN G R, WHITTLE K R, RIOS S, *et al.* Temperature dependence of ion irradiation damage in the pyrochlores La₂Zr₂O₇ and La₂Hf₂O₇ [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2004, 16(47): 8557 - 8562.
- [8] TABIRA Y, WITHERS R L, MINERVINI L, *et al.* Systematic structural change in selected rare earth oxide pyrochlores as determined by wide-angle CBED and a comparison with the results of atomistic computer simulation [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2000, 153(1): 16 - 25.
- [9] CHARTIER A, MEIS C, WEBER W J, *et al.* Atomistic modeling of displacement cascades in La₂Zr₂O₇ pyrochlore [J]. Physical Review B, 2003, 67(134116): 1 - 13.
- [10] 刘娜娜, 宋仁伯, 孙翰英, 等. Mg₂Sn 电子结构及热力学性质的第一性原理计算 [J]. 物理学报, 2008, 57(11): 7145 - 7149.
(LIU N N, SONG R B, SUN H Y, *et al.* The electronic structure and thermodynamic properties of Mg₂Sn from first-principles calculations [J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(11): 7145 - 7149.)
- [11] STADLER R, WOLF W, PODLOUCKY R, *et al.* Ab initio calculations of the cohesive, elastic, and dynamical properties of CoSi₂ by pseudopotential and all-electron techniques [J]. Physical Review B, 1996, 54(3): 1729 - 1734.
- [12] KEIICHI S, TATSUMI A, KAZUYA I, *et al.* Thermophysical properties of rare-earth-stabilized zirconia and zir-

- conate pyrochlores as surrogates for actinide-doped zirconia [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2007, 28: 1074 – 1084.
- [13] VOIGT W, EDUARDO P, FERNANDEZ, *et al.* Transformation of testosterone into 17 β -hydroxy -5 α -androstan-3-one by microsomal preparations of human skin [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1970, 245 (21): 5594 – 5599.
- [14] REUSS A, ANGREW Z. Optimal bounds and microgeometries for elastic two-phase composites [J]. *Mathematics and Mechanics of Solids*, 1929, 9: 45 – 58.
- [15] VASSEN R, CAO X, TIETZ F, *et al.* Zirconates as new materials for thermal barrier coatings [J]. *Journal of American Ceramic Society*, 2000, 83: 2023 – 28.
- [16] 宇霄, 罗晓光, 陈贵锋, 等. 第一性原理计算的 XHfO_3 ($x = \text{Br}, \text{Sr}$) 结构、弹性和电子特性 [J]. *物理学报*, 2007, 56(9): 5366 – 5370.
(YU X, LUO X G, CHEN G T, *et al.* First principle calculation of structural, elastic and electronic properties of XHfO_3 ($x = \text{Ba}, \text{Sr}$) [J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, 56(9): 5366 – 5370.)
- [17] LU T J, LEVI C G, WADLEY H, *et al.* Distributed Porosity as a control parameter for oxide thermal barriers made by physical vapor deposition [J]. *Journal of American Ceramic Society*, 2001, 84(12): 2937 – 2946.
- [18] ANDERSON O L. A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants [J]. *Journal of Physics Chemistry Solids*, 1963, 24(7): 909 – 917.
- [19] LUTIQUE S, JAVORSKY P, KONINGS R, *et al.* Low temperature heat capacity of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore [J]. *Journal of Chemistry Thermodynamics*, 2004, 35(6): 955 – 965.
- [20] GLASSBRENNER C J, SLACK G A. Thermal conductivity of silicon and germanium from 3K to the melting point [J]. *Physical Review*, 1964, 134(4A): 1058 – 1069.
- [21] ABELES B. Lattice Thermal conductivity of disordered semiconductor alloys at high temperatures [J]. *Physical Review*, 1963, 131(5): 1906 – 1911.

First Principle Calculation of Elastic Constant and Minimum Thermal Conductivity of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramic

XIANG Jian-ying^{1,2}, HUANG Ji-hua¹, CHEN Shu-hai¹, LIANG Wen-jian¹,
ZHAO Xing-ke¹, ZHANG Hua¹

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Southern Regional office of Nuclear and Radiation Safety, Ministry of Environment Protection, Shenzhen 518034, Guangdong China)

Abstract: Elastic constant and thermodynamic properties of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic which are used for thermal barrier coating have been calculated by using the first principle pseudopotential method. These results show that the lattice parameter of optimized crystal structure is 1.0934 nm, and the cell energy is the lowest when the x (positional parameter of O (48f)) is 0.329. The $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic have high structure stability from the results of elastic constant C_{11}, C_{12}, C_{44} , bulk modulus and shear modulus. The Young's modulus E is 201.50 GPa, and the Poisson's ratio is 0.274, the isotropy coefficient is 0.733 which means that $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic with some brittleness. The Debye temperature is 619.4K and the specific heat is $274.3\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. The minimum thermal conductivity of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic is $1.31\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, while the experiment value measured by laser pulse method is $1.55\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, its error is 15.48%.

Key words: first principle; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; elastic constant; minimum thermal conductivity