

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Füüsika Instituut

Uku Andreas Reigo
Masinõpitud jõuvälja optimeerimine
tsirkooniumdioksiidi polüморfide kirjeldamiseks
Bakalaureusetöö (12 EAP)
Materjaliteadus

Juhendajad: Juhan Matthias Kahk, PhD
Taivo Jõgiaas, PhD

Tartu 2025

Masinõpitud jõuvälja optimeerimine tsirkooniumdioksiidi polümorfide kirjeldamiseks

Majanduslikult ja keskkonnasäästlikkuse perspektiivist oluliste kõvade katete materjaliks on välja pakutud legeeritud tsirkooniumdioksiidi (ZrO_2). Kuna optimaalsete kompositsioonide eksperimentaalselt leidmine on aja- ja ressursimahukas, on otstarbekas arvutuslikult ennustada ZrO_2 mehaanilisi ja termodünaamilisi omadusi. Seda võimaldab jõukohaselt 0 K juures tihedusfunktsionaalteooria (DFT). Käesolev töö optimeerib masinõpitud jõuvälja MatterSim kirjeldama ZrO_2 tahkeid faase DFT täpsusega, ent vähemate arvutuslike ressursidega. Optimeeritud jõuväli reprodutseerib Perdew-Burke-Ernzerhofi (PBE) funktsionaali kasutatavate DFT arvutuste tulemusi suure täpsusega ja suudab muuhulgas prognoosida erinevate polümorfide suhtelisi stabiilsusi, ruumelastsusmooduleid ja võrevõnkumiste sagedusi. Käesolev töö ja saadud mudel on alus edasiseks ZrO_2 omaduste uurimiseks.

Märksõnad: ZrO_2 , tihedusfunktsionaalteooria, masinõpitud jõuväli

CERCS kood ja nimetus: P250 - struktuur, termilised ja mehhaanilised omadused, kristallograafia, faasitasakaal

Fine-Tuning a Machine-Learned Forcefield for Property Prediction in Zirconia

Doped zirconia (ZrO_2) is a proposed material for economically and environmentally relevant hard coatings. Investigations into such a doped material require resource intensive experiments, the amount of which can be reduced by theoretical input from computational studies. Density functional theory (DFT) can provide such input about solids at 0 K. The present work aims to fine-tune a machine-learned forcefield (MLFF), MatterSim, to describe ZrO_2 at the DFT level with fewer computational resources. The optimized MLFF can reproduce DFT results calculated with the PBE exchange correlation functional. Due to lower computational load, the optimized MLFF also allows for investigations into lattice vibrations leading to estimations of the relative stability of ZrO_2 phases at elevated temperatures. The present work, and the MLFF developed herein, is a foundation for future endeavours in modelling ZrO_2 .

Keywords: ZrO_2 , density functional theory, machine-learned forcefield

CERCS codes and names: P250 - Condensed matter: structure, thermal and mechanical properties, crystallography, phase equilibria

Sisukord

Lühendid ja tähised	4
1. Sissejuhatus	5
2. Kirjanduse ülevaade	6
2.1. Tsirkooniumdioksiid	6
2.2. Aine kirjeldamine elektronstruktuuri alusel	8
2.2.1. Kvantmehaaniline taust	8
2.2.2. Tihedusfunktsionaaliteooria lühitutvustus	10
2.2.3. Varasemad DFT tööd	11
2.3. Masinõpitud jõuväljad ja MatterSim	12
2.3.1. Varasemad MLFF tööd	12
3. Meetodid	13
4. Tulemused	14
4.1. ZrO_2 polümorfide struktuuride optimeerimine DFT abil	15
4.2. DFT arvutuste koondumine	16
4.3. ZrO_2 omadused 0 K juures DFT arvutuste põhjal	17
4.4. ZrO_2 vibratsioonilised omadused	20
4.5. MLFF arendamine	23
4.6. MLFF võrdlus DFT tulemustega	25
4.6.1. Kontroll 1: siseenergiad võõras andmestikus	26
4.6.2. Kontroll 2: ZrO_2 ruumelastsusmoodul ja 0 K üleminekurõhud	26
4.6.3. Kontroll 3: m- ZrO_2 foonondispersioon	28
4.7. ZrO_2 faaside suhteline stabiilsus kõrgendatud temperatuuril	29
5. Kokkuvõte	31
6. Allikad	33
7. Tänuavaldused	35
8. Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	36

Lühendid ja tähised

5M	üldotstarbeline 5 miljoni parameetriga masinõpitud jõuväli
BFGS	Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno algoritm
DFT	tihedusfunktsionaalteooria
HSE06	Heyd–Scuseria–Ernzerhofi vahetuskorrelatsiooni funktsionaal
MLFF	masinõpitud jõuväli
OPT	ZrO ₂ jaoks optimeeritud masinõpitud jõuväli
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhofi vahetuskorrelatsiooni funktsionaal
SCAN	Strongly Constrained and Appropriately Normed vahetuskorrelatsiooni funktsionaal
c-ZrO ₂	kuubiline ZrO ₂
m-ZrO ₂	monokliinne ZrO ₂
O1-ZrO ₂	rombiline ZrO ₂ , esimene vorm
O2-ZrO ₂	rombiline ZrO ₂ , teine vorm
t-ZrO ₂	tetragonaalne ZrO ₂

1. Sissejuhatus

Töötlev tööstus kannab märkimisväärset rolli ülemaailmses majanduses ning kaasab endaga seega ka olulisi keskkonnamõjusid, mis tulenevad muuhulgas kasutatavate töövedelike suurest kogusest [1]. Keskkonnamõju vähendaks kuiv ehk määrdeainevaba töötlemine, mis aga nõuab tavapärasest suurema kõvadusega tarvikuid ning otsikuid [1]. Tööriistade vastupidavuse tõstmiseks kasutatakse kõvasid katteid, mis võimaldavad vähendada kasutatavat töövedelike kogust ning pikendada töötarvikute eluiga [2].

Tetragonaalses või kuubilises faasis tsirkooniumdioksiid (ZrO_2) on huvipakkuv materjal lõikeriistade katmiseks [3]. Toatemperatuuril on ZrO_2 stabiilne monokliinses faasis m- ZrO_2 . Kõvade katete valmistamisel soovitava tetragonaalse või kuubilise ZrO_2 stabiliseerimiseks kasutatakse ZrO_2 legerimist ehk erinevate lisandite lisamist puhtale ZrO_2 -le [4]. ZrO_2 faasidiagrammi modifitseerimine lisandite toimele on seega huvipakkuv valdkond.

Praktiliste rakenduste jaoks on oluline teada, kuidas mõjutavad lisandid erinevate ZrO_2 faaside termilist stabiilsust ja nende mehaanilisi omadusi, nagu jäikus ja soojuspaisumistegur. Iga üksiku defektse (sh legeritud) võre omaduste eksperimentaalselt määramine nõuab paratamatult antud süsteemi ette valmistamist ja detailset karakteriseerimist. Kuna erinevate lisandaatomite kombinatsioonide kõikvõimalikes kontsentratsioonides on äärmiselt palju, on ainult eksperimentidele tuginedes konkreetse rakenduse jaoks optimaalse kompositsiooni leidmine väga aja- ja ressursimahukas töö. Seetõttu pakub huvi, kas ZrO_2 polümorfide suhtelisi stabiilsusi ja mehaanilisi omadusi saaks ka arvutuslikult prognoosida.

Tihedusfunktsionaalteooria (DFT – *density functional theory*) on hea täpsuse ja ressursikulu suhtega arvutusmeetod, mis võimaldab ennustada ainete füüsikalisi omadusi lähtudes nende elektronstruktuurist. Tavapärasel DFT rakenduses viiakse esmalt läbi geomeetria optimeerimine ehk teisisõnu leitakse järjestikuste elektronstruktuuriarvutuste abil aatomituumade sellised asukohad, kus struktuuri energia on minimaalne ja igale aatomile mõjuv summaarne jõud on null. Füüsikaliselt vastab see aine kirjeldamisele temperatuuril null kelvinit. Kõvade katete töötemperatuurid võivad aga märkimisväärselt ületada toatemperatuuri. Sel põhjusel on oluline, et valitud metoodika võimaldaks saavutada füüsikalisi tulemusi ka kõrgematel temperatuuridel.

DFT meetodiga saab uurida materjali käitumist kõrgematel temperatuuridel siis, kui võtta arvesse kristalli võrevõnkumisi, näiteks foononstruktuuri arvutuste või *ab initio* molekulaardünaamika simulatsioonide abil. Selliste arvutuste ressursikulu on aga oluliselt suurem

võrreldes geomeetria optimeerimisega [5]. Seetõttu oleks vajalik leida alternatiivseid meetodeid materjalide arvutuslikuks kirjeldamiseks, mis annaksid DFTga sarnaseid tulemusi väiksema ressursikulu juures. Üks lahendus on masinõpitud jõuvälja (MLFF – *machine learned forcefield*) kasutuselevõtt [6].

DFT andmetel treenitud MLFF ennustab aatomitele mõjuvaid jõudusid ning struktuuri suhtelist energiat DFTst mitu suurusjärku väiksemate ressurssidega, kusjuures suur parameetrite arv mudelis võimaldab jäljendada samadel sisendandmetel tehtud DFT arvutuste tulemusi küllaltki hea täpsusega. Üks taoline mudel on MatterSim [7], mis on arendatud universaalseks MLFFiks ehk on algselt treenitud perioodilisuse tabeli esimest 89 elementi sisaldavatel andmetel. MatterSim'i arendajad on näidanud, et üldotstarbelise MatterSimi mudeli edasine kalibreerimine konkreetse süsteemi jaoks parandab märkimisväärselt mudeli ennustusvõimet ka siis, kui kalibreerimiseks kasutatav treeningandmestik on suhteliselt väike – DFT järgi arvutatud jõud, pinged ja energiad mõnekümne struktuuri jaoks.

Käesoleva töö eesmärk on uurida, kas MatterSim'i mudel sobiks ka ZrO_2 füüsikaliste omaduste ennustamiseks kõrgendatud temperatuuridel. Töös luuakse treeningandmestik MatterSim'i kalibreerimiseks, viiakse vastav kalibreerimine läbi, ning uuritakse, kuivõrd heas vastavuses on kalibreeritud MLFFi poolt arvutatud jõud ja koguenergiad DFT arvutustega erinevate ZrO_2 struktuuride puhul. Lisaks leitakse DFT ja MLFF meetoditega üleminekute tingimused erinevate ZrO_2 faaside vahel ning võrreldakse saadud tulemusi varasemate teoreetiliste tööde ja eksperimentaalsete andmetega. Selles töös teostatud uuringud puhta ZrO_2 arvutusliku modelleerimise kohta saavad olla aluseks järgnevatele töödele, kus käsitletakse ka defektset või lisanditega ZrO_2 .

2. Kirjanduse ülevaade

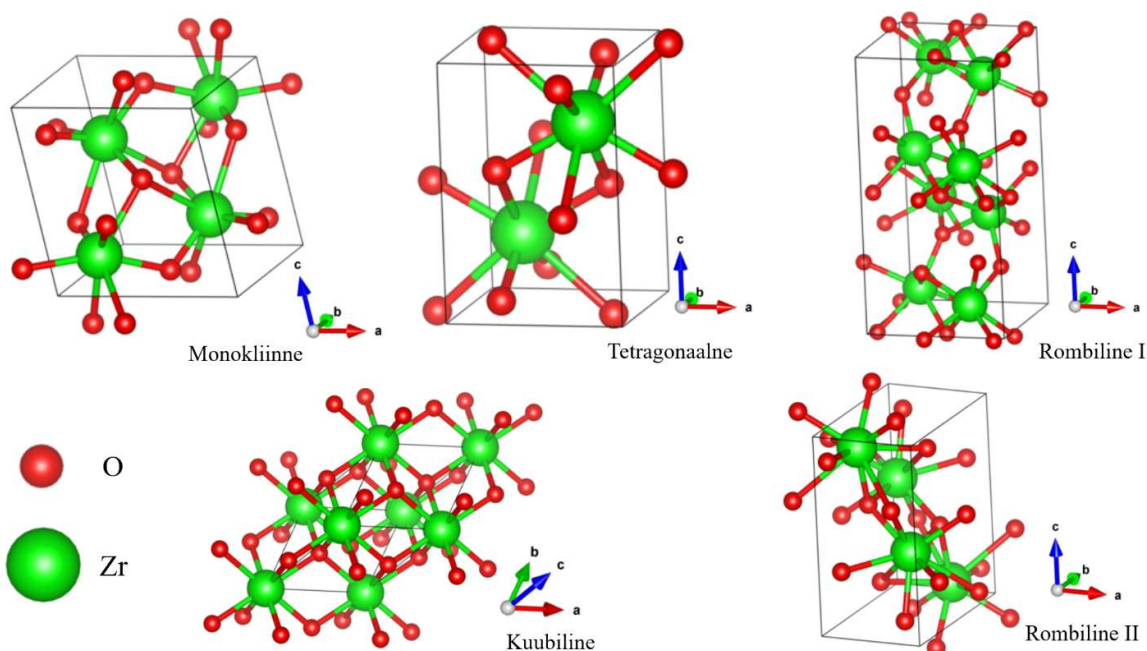
2.1. Tsirkooniumdioksiid

Tsirkooniumdioksiid (ZrO_2) on keraamiline materjal, millel on laialdaselt rakendusi. ZrO_2 leiab kasutust muuhulgas katalüsaatormaterjalides, tahkeoksiidkütuseelementides, hambaravis, lõikeriistade katetes ning elektroonikaseadmetes [3], [8]. Mitmekesisest kasutust toetavad ZrO_2 keeruline faasidiagramm ning huvipakkuvad omadused. Muuhulgas on ZrO_2 purunemissitkus silmapaistev võrreldes teiste keraamiliste materjalidega [9].

ZrO_2 on valge isolaator, mille eksperimentaalselt määratud keelutsooni laius on vahemikus 5,7-7,1 eV, sõltuvana konkreetsest polümorfist [10]. Tuntumad ZrO_2 polümorfid on monokliinne,

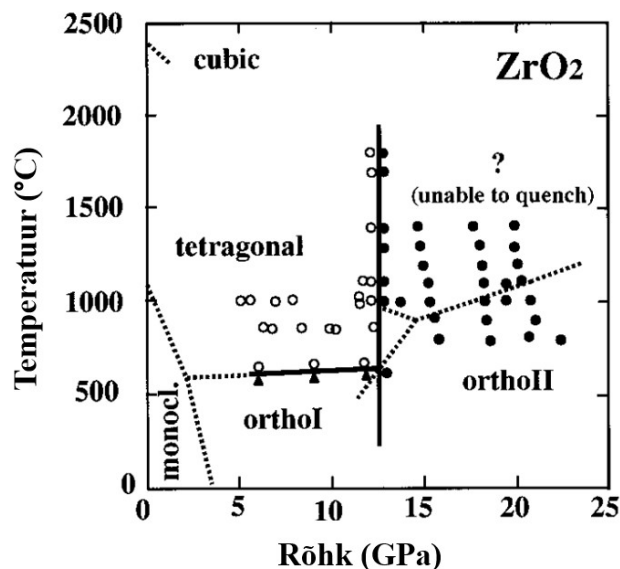
tetragonaalne, kuubiline, rombiline I ja rombiline II. Vormidel on märgatavalt erinevad omadused. Näiteks varieerub nende 5 faasi *ab initio* ennustatud ruumelastsusmoodul vahemikus 172 – 235 GPa [11].

Standardtingimustel kristalliseerub ZrO_2 monokliinsesse süngooniasse, faasi ruumigrupiga $P2_1/c$ (m- ZrO_2). Kõrgendatud temperatuuridel toimub puhta ZrO_2 puhul üleminek tetragonaalsesse faasi $P4_2/nmc$ (t- ZrO_2) ligikaudu 1400 K juures, millele järgneb üleminek kuubilisse faasi $Fm\bar{3}m$ (c- ZrO_2) temperatuuril 2600 K ning sulamine 2980 K juures [12]. Rõhu suurenedes nähakse üleminekuid rombilistesse faasidesse: toatemperatuuril 3-4 GPa juures stabiliseerub rombiline I (Pbca, O1- ZrO_2) ning 12,5 GPa juures rombiline II (Pnma, O2- ZrO_2) [13]. Ülalmainitud 5 faasi on kujutatud joonisel 1.



Joonis 1. Viie teadaoleva ZrO_2 faasi ühikrakud. Suuremad rohelised kerad vastavad Zr aatomitele, väiksemad punased kerad O aatomitele. Visualiseeritud programmis Vesta [14].

Joonisel 2 on kujutatud ZrO_2 faasidiagrammi. Tavatingimustel on stabiilne m- ZrO_2 , ent kõigi teiste polümorfide ruumelastsusmoodulid on kõrgemad võrreldes m- ZrO_2 -ga ehk teisisõnu on need polümorfid jäigemad. Sestap pakuvad suurt huvi meetodid, millega oleks võimalik teisi ZrO_2 faase stabiliseerida. Selleks kasutatakse legerimist madalama valentselektronide arvuga metallioksiididega: CaO, MgO, La_2O_3 , Y_2O_3 ja Al_2O_3 . Selliste ainetega legerimine toob kaasa ka hapnikuvakantside tekke ZrO_2 võres, et säilitada aine laenguneutraalsus. Sõltuvalt legerimise määrast stabiliseerub standardtingimustel tetragonaalne või kuubiline faas, vastavalt madalamatel ja kõrgematel dopandi doosidel. [4], [15]



Joonis 2. ZrO₂ eksperimentaalne faasidiagramm. Reprodutseeritud viitest [16]. Telgede pealkirjad lisanud autor. Tähisted *monocl.*, *tetragonal*, *cubic*, *orthoI* ja *orthoII* viitavad vastavalt faasidele: monokliinne, tetragonaalne, kuubiline, rombiline I ja rombiline II. Täidetud kolmnurgad, tühjad ringid ja täidetud ringid viitavad vastavalt faasidele rombiline I, tetragonaalne ja rombiline II. Küsimgärgiga tähitud piirkond vastab piirkonnale, milles proovid muutuvad karastamisel tagasi monokliinseks.

2.2. Aine kirjeldamine elektronstruktuuri alusel

2.2.1. Kvantmehaaniline taust

Paljud aine omadused on ennekõike määratud elektronide käitumisega. Kvantmehaaniliselt teame me elektronide olekuid (elektronstruktuuri) ning mõõdetavaid suursi (nt energia) parajasti siis, kui teame neid kirjeldavat lainefunktsiooni. Süsteemi põhiseisundi lainefunktsioon on ajast sõltumatu Schrödingeri võrrandi lahend, mis vastab madalaimale energia omaväärtusele:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1)$$

kus $\hat{H}$ on koguenergia operaator ehk hamiltoniaan, E on energia omaväärtus, ja ψ on lainefunktsioon. Aatomituumadest ja elektronidest koosnevas süsteemis (molekul, tahkis) võtab hamiltoniaan kuju

$$\hat{H} = \hat{K}_T + \hat{K}_e + \hat{V}_{TT} + \hat{V}_{Te} + \hat{V}_{ee}, \quad (2)$$

kus T ja e viitavad tuumadele ja elektronidele ning $\hat{K}$ ja $\hat{V}$ vastavad kineetilise ja elektrostaatiliselt potentsiaalse energia operaatoritele. Schrödingeri võrrand kirjeldab

elektronide liikumist mitterelativistlikus lähenduses. Osakesespetsiifiliste energiakomponentide operaatorid avalduvad kui

$$\hat{K}_T = - \sum_A^{tuumad} \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\mathbf{R}_A}^2, \quad (3)$$

$$\hat{K}_e = - \sum_i^{elektronid} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2, \quad (4)$$

$$\hat{V}_{TT} = \sum_{A>B}^{tuumad} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{R}_{AB}}, \quad (5)$$

$$\hat{V}_{Te} = - \sum_A^{tuumad} \sum_i^{elektronid} \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{R}_{Ai}} \text{ ja} \quad (6)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{j>i}^{elektronid} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{R}_{ij}}. \quad (7)$$

Valemites 3-7 on M_A , $\mathbf{R}_A$ ja Z_A vastavalt tuuma indeksiga A mass, asukohavektor ja prootonite arv. $\mathbf{R}_i$ on elektroni i asukohavektor ning m_e ja e on vastavalt elektroni mass ja laeng. Kahe indeksiga $\mathbf{R}_{AB}$ vastab osakeste indeksitega A ja B vahelisele kaugusele.

Mitme elektroniga süsteemi korral ei ole Schrödingeri võrrand kunagi analüütiliselt lahendatav, seega tuleb kasutada lähendusi. Born-Oppenheimeri lähenduses eeldatakse, et elektronidest tuhandeid kordi raskemad tuumad on elektronide liikumise ajaskaalal ligikaudu paigal. Selle tulemusel võime hamiltoniaanist välja jätta tuumade kineetilise energia. Allesjääv elektronide liikumist kirjeldav ajast sõltumatu Schrödingeri võrrand avaldub kui

$$\hat{H}_{elec} \psi_{elec} = E_{elec} \psi_{elec}, \quad (8)$$

$$\text{kus } \hat{H}_{elec} = V_{TT} + \hat{K}_e + \hat{V}_{Te} + \hat{V}_{ee}. \quad (9)$$

Tähelepanuväärselt on nüüd V_{TT} elektronide lainefunktsioonist ψ_{elec} sõltumatu suurus. Kõige üldisemal kujul on ψ_{elec} mingisugune funktsioon kõikide elektronide asukohtadest. Elektronide Schrödingeri võrrandi (8) lahendamisel kasutatakse variatsioonilist printsiipi, mis väidab, et mistahes ligikaudne lainefunktsioon ei saa anda madalamat energia keskväärtust, kui süsteemi põhioleku täpne energia. Oletades, et ψ_{elec} on ligikaudselt esitatav funktsioonina,

milles esinevad parameetrid c_i , saame antud lähenduses lahendada elektronide Schrödingeri võrrandit, kui leiame c_i väärtused, mis minimeerivad energia keskvaartust $\langle \psi_{elec} | \hat{H}_{elec} | \psi_{elec} \rangle$.

Hartree-Focki teoorias esitatakse N elektroniga süsteemi lainefunktsioon Slateri determinandina

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \approx \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1) & \chi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \chi_n(\mathbf{r}_1) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2) & \chi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \chi_n(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{r}_N) & \chi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \chi_n(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (10)$$

Siin tähistab χ_i ühe elektroni lainefunktsiooni, mis on esitatud baasfunktsioonide ϕ_n lineaarse kombinatsioonina: $\chi_i = \sum_n c_{ni} \phi_n$. Slateri determinant on kasulik kuju mitme elektroniga süsteemi lainefunktsioonile, mis tagab vahetussümmeetria rahuldamise maatriksi omaduste tõttu, kuid ei kirjelda täielikult elektronide omavahelise liikumise korreleeritust.

2.2.2. Tihedusfunktsionaalteooria lühitutvustus

Tihedusfunktsionaalteooria ehk DFT on kvantmehaaniline meetod ainete elektronstruktuuri ja sellest tulenevate omaduste kirjeldamiseks, mis on rakendatav mitmesugustele süsteemidele ning käsitleb teatud lähenduses ka elektronide korreleeritud liikumist. DFT lihtsustab aines olevate elektronide vahelist vastastikmõju läbi selle, et käsitleb vaid iga elektroni interakteerumist kõigi elektronide poolt tekitatud keskmistatud potentsiaaliga.

Muutmaks süsteemi energia mingiks elektrontiheduse funktsionaaliks, peab energia komponendid valemist (9) ümber kirjutama elektrontiheduse suhtes:

$$E[\rho] = V_{tt} + K_e[\rho] + V_{eT}[\rho] + V_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (11)$$

$$V_{eT}[\rho] = k \sum_i^{tuumad} \int \frac{Z_i \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}, \quad (12)$$

$$V_{ee}[\rho] = \frac{k}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (13)$$

Valemities 12-13 on $k \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$, ρ on elektronide arvtiheduse funktsioon ruumis ja Z_T on tuumaarv. Kohn-Shami teooria käsitleb probleemi, et elektronide kineetilist energiat sõltuvana tihedusfunktsioonist $K_e[\rho]$ on keeruline leida. Kohn-Shami teooria kohaselt liiguvad mitteinterakteeruvad elektronid fikseeritud välises potentsiaalis ning nende tihedusjaotus vastab päris elektronide tihedusjaotusele. Seda mitteinterakteeruvate osakestega süsteemi kirjeldab taaskord Slateri determinant, millest saab kineetilise energia operaatori rakendamise

kaudu kineetilise energia, mis seatakse vastavusse reaalsete (interakteeruvate) elektronide kineetilise energiaga.

$E_{xc}[\rho]$ viitab vahetuskorrelatsiooni energiale, parandusliikmele, mis lisab teistele valemi (11) liikmetele energiapanused efektidest, mis on mudelis täpse esitusega. Vahetuskorrelatsiooni funktsionaal (edaspidi “funktsionaal”) vastab seega vahetusinteraktsioonile, elektronide korreleeritud liikumise mõjule ning Kohn-Shami teooria veale reaalsete elektronide kineetilise energia suhtes. Selleks paranduseks puudub analüütiliselt täpne valem ning funktsionaali hinnatakse ligikaudselt.

Iteratiivselt leitakse Kohn-Shami osakeste lainefunktsioonid vastavalt algsele elektronide tihedusele ning konstrueeritakse uus elektrontihedus leitud lainefunktsioonidest. Kui järjestikulistel taolistel sammudel ei muutu elektrontihedus rohkem kui mingi eelseatud arvutuslik piirväärtus, on saavutatud kooskõlaline väli, mis vastab vähimale energiale ning seega põhiseisundile. Antud lähenemise suurim ebatäpsus on tingitud sellest, et vahetuskorrelatsiooni $E_{xc}[\rho]$ energeetilise panuse määramiseks valitakse ligikaudne funktsionaal. Lihtsustuse tulemusel on DFT Hartree-Focki teooriaga võrreldes kiirem ning paremate skaleerumisomadustega, kui kasutatakse tavapäraseid „semilokaalseid“ funktsionaale. [17]

Funktsionaalide hulgas eristatakse kahte suuremat alamjaotust: LDA (*local density approximation* – funktsionaalid, mille väärtus lähtub vaid elektrontihedusest ruumi punktis) ja GGA (*Generalized gradient approximation* – funktsionaalid, mis lisaks lokaalsele elektrontihedusele arvestavad ka selle gradienti punkti ümbruses). Eristatakse ka hübriidfunktsionaale, mis sisaldavad Hartree-Focki teooriast arvutatavat vahetusinteraktsiooni panust ühe liikmena. Käesolevas töös võetakse kasutusele veel mGGA ehk meta-GGA funktsionaal, mis võtab sisendparameetrikaks ka elektrontiheduse teise tuletise ruumis.

2.2.3. Varasemad DFT tööd

Mitmed DFT tööd on uurinud tsirkooniumdioksiidi, selle polümorfe ning nende mehaanilisi omadusi. Mayr-Schmölzer jt. [8] uurisid valitud funktsionaalidega (sealhulgas ka PBE, HSE06 ja SCAN abil) ülalmainitud viit ZrO_2 polümorfi. Töös leiti polümorfide ruumelastsusmoodulid ja keelutsooni laiused erinevate funktsionaalide alusel. Samas publikatsioonis uuriti ka vibratsioonilisi omadusi harmoonilises lähenduses, mille raames leiti kinnitust, et antud lähendus ei ole sobiv ZrO_2 polümorfide üleminekutemperatuuride ennustamiseks.

Fadda jt. [11] uurisid samuti ZrO_2 vibratsioonilisi ja muid omadusi viiel ZrO_2 polümorfil. Viidatud töös oli kasutusel kvaasiharmooniline lähendus. Antud publikatsioonis õnnestus saada parem vastavus eksperimentaalandmetega $m\text{-ZrO}_2$ ja $t\text{-ZrO}_2$ vahelise üleminekutemperatuuri osas võrreldes Mayr-Schmölzer jt. uurimusega, kuigi ka Fadda tulemus on eksperimentaalandmetest ligikaudu 50 K võrra madalam. Töös kasutati PBE (GGA) ja Perdew-Zunger (LDA) funktsionaale.

2.3. Masinõpitud jõuväljad ja MatterSim

Jõuväli atomistliku simulatsiooni kontekstis üldiselt kirjeldab potentsiaalse energia sõltuvust osakeste asukohtadest ruumis. Klassikaline jõuväli võib kombineerida tuntud osakestevahelisi interaktsioone, näiteks elektriline potentsiaalne energia ning Lennard-Jonesi potentsiaal. Asjakohased konstandid leitakse empiiriliselt iga elemendi-paari jaoks.

DFT andmetel treenitud MLFF kasutab kõrge parameetrite arvuga masinõppe arhitektuuri (näiteks närvivõrk), et osakeste keskkonna alusel ennustada samadel andmetel tehtud DFT arvutuse tulemusi võimalikult suure täpsusega. MatterSim teisendab sisendgeomeetria graafiks, mille tipud vastavad konkreetse elemendi aatomite asukohale võres ning erinevate kaaludega servad ühendavad aatomeid, mille vahemaa on 5 Å või vähem. Sellega on mudelile vahetult kättesaadavaks muudetud kaugused ja sidemetevahelised nurgad aatomite vahel. Representatsiooni seotakse ka teised aine omadused, näiteks koguenergia ning igale osakesele rakenduv jõuvektor. Saadud graafi töötleb M3GNet, mis modifitseerib õpitud parameetrite alusel graafi tippude ja servade omadusi. Töötluskihi väljundist loetakse struktuurile vastav energia ning muud omadused tuletatakse sellest. Selles töös võeti aluseks MatterSimi versioon, milles M3GNet närvivõrgul on ligikaudu 4,5 miljonit parameetrit. [7]

2.3.1. Varasemad MLFF tööd

Varasemad tööd on kasutanud masinõpitud jõuväljasid ZrO_2 omaduste arvutamiseks ja faasidevaheliste ($m\text{-ZrO}_2$, $t\text{-ZrO}_2$ ja $c\text{-ZrO}_2$) üleminekute uurimiseks. Liu jt. [18] kasutasid konvolutsioonimaatriksil põhinevat MLFFi, mida nad treenisid nii DFT kui ka juhusliku faasi lähendusega (DFTst kallim ning täpsem meetod) saadud andmetel, kusjuures treenimiseks kasutati 168 juhusliku faasi arvutust, mis on mõõdukalt kallid. Kvaasiharmoonilises lähenduses erines $m\text{-ZrO}_2$ ja $t\text{-ZrO}_2$ vahelise ülemineku jaoks arvutatud temperatuur eksperimentaalkäitumisest 111 K võrra. Eksperimentidega parema vastavuse, 30 K sees nii

tetragonaalse kui ka kuubilise faasi üleminekute juures, said autorid siis, kui kombineerisid oma treenitud jõuväljaga molekulaardünaamikat (MD) termodünaamilise integreerimisega.

Deng jt. [19] uurisid 2023. aastal sarnastel eesmärkidel MLFFi kasutamist ZrO_2 modelleerimisel. Nende närvivõrgul põhinev jõuväli määras MD kaudu faasidevahelised üleminekutemperatuurid, saades $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$ üleminekupiirkonna mõõdukalt hea vastavusega. Tetragonaalse-kuubilise ülemineku arvutatud temperatuur oli ligikaudu 300 K võrra väiksem eksperimentaalsest ning sulamistemperatuur umbes 40 K võrra kõrgem eksperimentaalsest. Selle töö autorid leidsid, et graafina kujutatavatel andmetel põhinevat närvivõrku kasutava MLFFi rakendamine oleks ilmselt tõhusam alternatiiv. Kumbki ülalmainitud töödest ei uurinud rõhu mõju üleminekutemperatuuridele ning ei puudutanud rombilisi faase.

3. Meetodid

Selles töös kasutatakse DFT arvutuste läbiviimiseks FHI-aims [20] ja Quantum Espresso [21], [22] tarkvarasid. Arvutuste sisendfailide ette valmistamiseks kasutati keskkonda *Graphical Interface for Materials Simulations* (GIMS) [23]. Tulemuste visualiseerimiseks on kasutatud programmi Vesta [14].

Programmis FHI-aims konstrueeritakse Kohn-Sham'i orbitaalid iga aatomi ümbruskonda katvatest lokaalsetest baasfunktsioonidest, mille täpne kuju on defineeritud kolmemõõtmelisel võrel. Konkreetseid baasid ja integreerimisvõred, mida erinevates arvutustes kasutatakse, on valitud FHI-aims tarkvarakomplektis sisalduvatest aatomtüübi kirjeldustest (*species defaults*). Töö tulemuste peatükis on täpsemalt kirjeldatud seda, millal ja kuidas on kontrollitud arvutustulemuste koondumist kasutatud baaside ja integreerimisvõrede suuruse suhtes.

Quantum Espresso tarkvaras esitatakse Kohn-Sham'i orbitaalid kõikide selliste tasalainete summana, mille lainearvule vastab mingist läviväärtusest väiksem kineetiline energia. Tõhusamaks lainefunktsioonide kirjeldamiseks rakendatakse pseudopotentsiaale, mille kaudu asendatakse sisekihtide elektronide mõju ligikaudse potentsiaaliga, mis ühtib reaalse potentsiaaliga kaugustel, mis on suuremad teatud ländist. See tähendab, et ainult valentselektrone käsitletakse kvantmehaaniliselt ning seega on võimalik kasutada väiksemat tasalainete hulka süsteemi täpseks kirjeldamiseks. Töös kasutati PBE funktsionaali alusel genereeritud PAW (*projector augmented wave*)-tüüpi pseudopotentsiaale [24].

Võrdluseks kasutatakse FHI-aims arvutustes kolme funktsionaali, mis erinevad nii arvutuslikult keerukuselt kui ka üldpõhimõtelt. Neist esimene on Perdew-Burke-Ernzerhofi (PBE) funktsionaal, mis kuulub GGA funktsionaalide hulka [25]. Lisaks kasutatakse hübriidfunktsionaali HSE-06, milles edasiarendusena hinnatakse väiksema ulatusega interaktsioone täpse Hartree-Fock vahetuskorrelatsiooni abil [26]. Kolmanda funktsionaalina on kasutusel mGGA funktsionaal SCAN [27].

MatterSim on MLFF, mis viib aatomite omadused ja nende lähedalasuvate naabrite kaugused ja nurgad üle graafiks, nagu on kirjeldatud osas 2.3 Seda, kuidas mingi graafi serva või tipu parameetreid muuta naabrite põhjal, on mudelile õpetatud suure PBE andmestiku abil [7]. MatterSimi arendamiseks ehk ZrO_2 jaoks kalibreerimiseks valmistati ligikaudu 40 erinevat ZrO_2 näidisstruktuuri. Treeningandmestik sisaldab erinevaid ZrO_2 faase, ühtlaselt skaleeritud struktuure ja struktuure kus aatomitele on rakendatud nihkeid võrevõnkumiste jäljendamiseks. Treeningandmestiku struktuuridel arvutati FHI-aimsi kaudu PBE funktsionaaliga koguenergia, aatomitele mõjuvad jõud ning pinge ühikrakul. Treenimiseks valiti andmestikust 30 näidet, jättes ülejäänud validatsioonandmeteks. MatterSimi kalibreeriti vaikimisi seatud parameetritega, välja arvatud treeningpundi suurus, mis muudeti väiksema andmestikuga arvestades väärtusele 10.

Mehaaniliste omaduste määramiseks võeti aluseks Birch-Murnaghani olekufunktsioon, mis kirjeldab läbi ruumelastsusmooduli seost tahkisele avaldatava rõhu ja tema ruumala vahel [28]. Vibratsiooniliste omaduste uurimiseks, sealhulgas foononite tsoonstruktuuri arvutamiseks, kasutati Phonopy tarkvara [29], [30]. Perioodiliste süsteemide modifitseerimiseks, simuleerimiseks ning MatterSimiga liidestamiseks kasutati teeki Atomic Simulation Environment [31].

DFT arvutusi viidi läbi Füüsika Instituudi röntgenspektroskoopia labori arvutusserveril ning superarvutil LUMI.

4. Tulemused

ZrO_2 polümorfide arvutuslikku uurimist alustati DFT abil struktuuride optimeerimisest. See on hädavajalik edaspidiste arvutuste jaoks, sealhulgas eriti võrevõnkumiste uurimiseks.

Alustades optimeeritud struktuurist uuriti ZrO_2 võre käitumist välisrõhku varieerides. Välisrõhu toime muutub ühikraku tasakaaluline ruumala ning vastav siseenergia, mille omavahelisest seosest saab tuletada antud polümorfi ruumelastsusmooduli. Lähtudes samast

optimeeritud struktuurist on lisaks võimalik uurida võrevõnkumiste panust energiasse, läbi mille avalduvad vastavas lähenduses aine foonondispersioon ning seotud termodünaamilised omadused.

DFT arvutuste andmestiku najal optimeeriti MatterSimi MLFF mudel ning võrreldi optimeeritud mudeli võimekust üldotstarbelise mudeliga. Lisaks võrreldi MLFFiga saadud tulemusi DFT arvutustega ning teostati põhjalikum termodünaamiliste omaduste uurimine, mida lubas märgatavalt lühem arvutusaeg.

Elektronstruktuuri arvutustel kasutati Brillouini tsooni katmiseks pöördvõre sammuga ligikaudu $0,025 \text{ \AA}^{-1}$, välja arvatud koondumise uurimisel. Programmis FHI-aims tehtud DFT arvutustes arvestati relativistlike efektidega *ZORA (zero order regular approximation) scalar* lähenduses [20]. Kuna ZrO_2 -s on kõik elektronid paardunud, siis arvutustes eeldati, et iga spinn-üles elektroni kohta on spinn-alla elektron ning nende lainefunktsioonide ruumiosad on samad.

4.1. ZrO_2 polümorfide struktuuride optimeerimine DFT abil

Iga tuntud faasi korral alustati algsest geometriast avalikust andmebaasist *Crystallography Open Database* [32]. Geomeetriat koondati programmiga FHI-aims kõikide vabadusastmete suhtes usaldusraadiuse meetodiga täiendatud BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) algoritmiga. Jõudude koondumispriiriks oli $5 \text{ meV/\AA}$ – struktuur loeti tasakaaluliseks, kui kõikidele aatomitele mõjuvad jõud olid sellest väärtusest väiksemad.

PBE ja HSE06 funktsionaalide korral kasutati tarkvaraga pakitud *intermediate* komplekti integreerimisvõre ning baasfunktsioonide parameetritest. SCAN funktsionaal on tundlik integreerimisvõre suhtes, kuna kasutab sisendina elektrontiheduse teist tuletist ruumis. Seega osutus SCAN funktsionaali kasutades vajalikuks kasutada *tight* komplekti baasfunktsioone ning *really tight* komplekti võret, milles *radial multiplier* on 2 asemel 8.

Tabelis 1 on esitatud ZrO_2 geomeetria optimeerimise tulemused kõikidele polümorfidele. PBE-ga optimeeritud võred on näidatud joonisel 1. HSE06 ja SCAN koondusid veidi väiksematele ühikrakkudele võrreldes PBE funktsionaaliga. See on tuntud ja eeldatav käitumine [33]. Lisaks olid HSE06 ja SCAN funktsionaaliga tehtud arvutuste tulemused läbivalt paremas kooskõlas eksperimentaalsete tulemustega.

Tabel 1. 5 ZrO₂ polümorfi relakseeritud ühikraku struktuuri parameetrid a, b, c (Å) ja β (°) DFT arvutuste tulemusel võrreldes COD sisendandmetega.

	m-ZrO ₂ [34]				t-ZrO ₂ [35]		c-ZrO ₂ [36]	O1-ZrO ₂ [37]			O2-ZrO ₂ [38]		
	a	b	c	β	a	c	a	a	b	c	a	b	c
Eksperiment*	5,15	5,21	5,31	99,1	3,60	5,18	3,60	5,09	5,26	10,09	3,34	5,54	6,36
PBE	5,19	5,24	5,38	99,5	3,62	5,28	3,62	5,13	5,30	10,16	3,38	5,60	6,55
HSE06	5,16	5,20	5,34	99,3	3,60	5,21	3,59	5,10	5,26	10,10	3,35	5,57	6,49
SCAN	5,14	5,22	5,31	99,3	3,60	5,21	3,60	5,09	5,26	10,08	3,35	5,57	6,49

* m-ZrO₂, t-ZrO₂ ja c-ZrO₂ struktuurid leitud avalikust andmebaasist [32]. Struktuuri tähiste juures on viited eksperimentaalsetele algallikatele.

4.2. DFT arvutuste koondumine

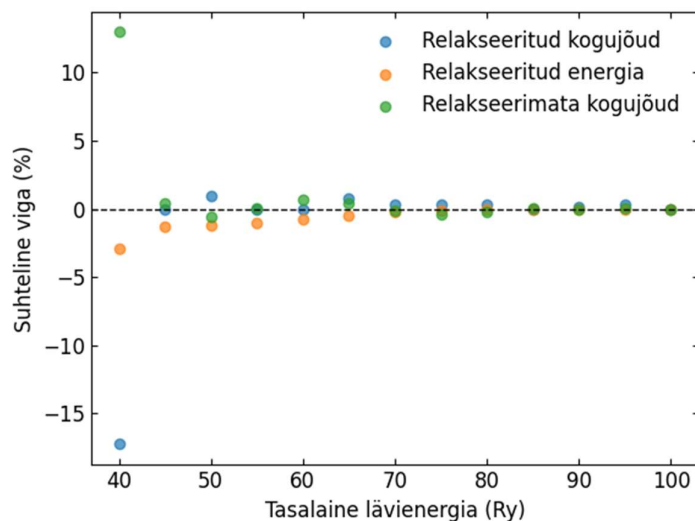
Programmis FHI-aims tehtud DFT arvutuste jaoks on peamised numbrilised parameetrid k-punktide vaheline samm pöördruumis, baasfunktsioonide hulk ning integreerimisvõre tihedus. Tulemuste koondumist nende parameetrite suhtes kontrolliti c-ZrO₂ näitel ning tulemused PBE funktsionaali jaoks on toodud tabelis 2.

Tabel 2. DFT arvutuste koondumine programmis FHI-aims c-ZrO₂ näitel. E_{c-m} on c-ZrO₂ ja m-ZrO₂ relakseeritud struktuuride siseenergiate vahe ZrO₂ ühiku kohta.

	0,025 Å ⁻¹ , <i>intermediate</i>	0,0125 Å ⁻¹ , <i>intermediate</i>	0,025 Å ⁻¹ , <i>tight</i>
c-ZrO ₂ võre parameeter (Å)	3,225	3,225	3,222
Siseenergiate vahe E _{c-m} (meV)	200	200	212

Koondumisarvutuste alusel veenduti k-punktide sammu 0,025 Å⁻¹ sobivuses, kuna kahekordne tiheduse suurendamine ei mõjutanud tulemusi märkimisväärselt. Tähelepanuväärselt erines *tight* seadistusega saadud võreparameeter vaid 0,1% võrra ning siseenergiate vahe 6% võrra *intermediate* seadistusega saadud tulemustest. See minimaalne muutus ei põhjenda *tight* seadistusega kaasnevat märgatavalt suuremat arvutusaega.

Programmis Quantum Espresso kasutatakse baasfunktsioonidena tasalaineid. Seega baasfunktsioonide hulga määrab maksimaalne kasutatud tasalainete energia. See parameeter määrab, kui lähedal saab olla variatsioonilise printsiibiga leitud põhiseisund reaalsele põhiseisundile. Quantum Espresso arvutuse koondumist maksimaalse tasalaine energia suhtes on näidatud joonisel 3.



Joonis 3. Quantum Esspressoga arvatud DFT arvutuste tulemuste koondumine. Suhteline viga on lävienergiaga 100 Ry arvatud tulemuste suhtes. Relakseeritud kogujõud ja energia viitavad relakseeritud struktuurile, relakseerimata kogujõud arvutati skaleeritud struktuuril.

Edaspidi kasutati geomeetria optimeerimiseks esialgu lainefunktsiooni moodustavate tasalainete energia piirväärtust 55 Ry, foononarvutusteks nende raskema koondumise tõttu väärtust 85 Ry. Täiendavalt tuleb Quantum Espresso arvutustes sätestada ka elektroniheduse konstrueerimiseks kasutatavate tasalainete energia piirväärtus. Antud töös on selle parameetri väärtuseks valitud alati lävienergia, mis on lainefunktsiooni moodustavate tasalainete lävienergia korrutatuna konstandiga 5,88.

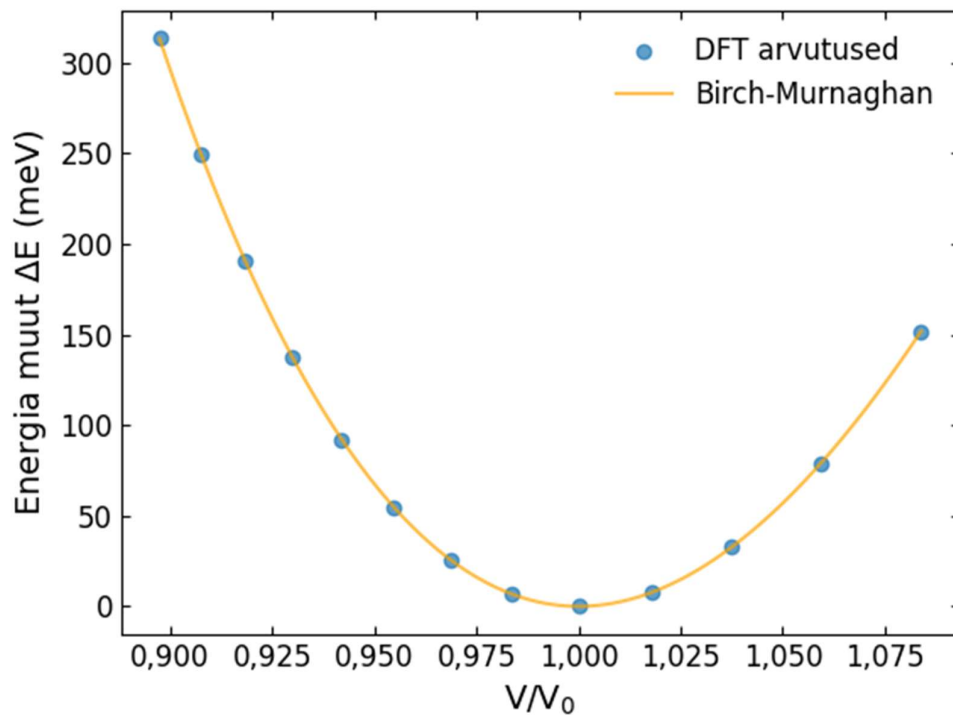
4.3. ZrO₂ omadused 0 K juures DFT arvutuste põhjal

Relakseeritud ühikrakkudele teostati taas geomeetria optimeerimine välise rõhu tingimustes, kusjuures välist rõhku varieeriti vahemikus $-0,1$ kuni $0,2$ eV/Å³. Neist tingimustest leiti vähemalt 6 sellist punkti, milles võre sümmeetria ei muutu algolekuga võrreldes ehk ei toimu relakseerumist mingisse teise faasi. Iga sellise välise rõhu juures viidi relakseerumine lõpuni ning viimase struktuuri alusel leiti võre siseenergia ning ruumala ZrO₂ ühiku kohta.

Energia ja ruumalamuudu andmetele sobitati Birch-Murnaghani olekufunktsioon

$$E(V) = E(V_0) + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}, \quad (14)$$

kus V ja V_0 on relakseerunud struktuuri ruumalad vastavalt välisrõhul ja selle puudumisel ning B_0 ja B'_0 on ruumelastsusmooduli väärtus ja selle tuletis ruumala suhtes välisrõhu puudumisel. Funktsiooni sobitamisest leiti ruumelastsusmooduli väärtused kõikidele faasidele ning FHI-aimsiga kasutatud funktsionaalidele PBE, HSE06 ja SCAN. Sobitatud funktsiooni näide c-ZrO₂ ning PBE funktsionaali jaoks on toodud joonisel 4. Hea vastavus olekufunktsiooni ja DFT arvutuste vahel toetab mudeli usutavust.



Joonis 4. Ruumelastsusmooduli leidmine c-ZrO₂ näitel PBE funktsionaali arvutuste najal. V_0 viitab relakseeritud struktuuri ruumalale. Energia muut on antud relakseeritud struktuuri suhtes.

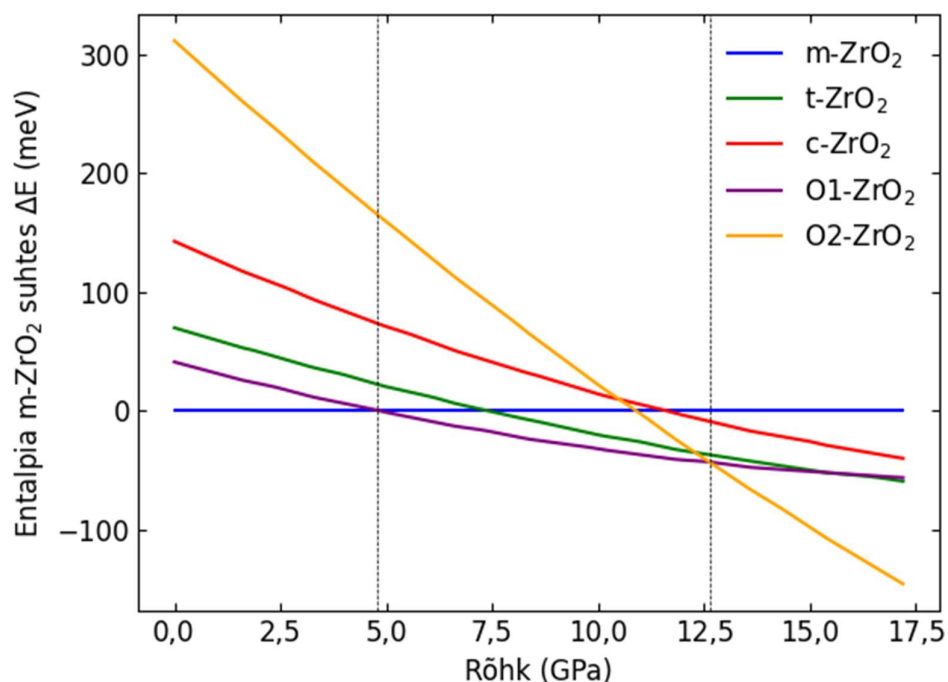
ZrO₂ ruumelastsusmooduli leidmise tulemused kõigile faasidele on näidatud tabelis 3. Enamiku faaside puhul on HSE06 ja SCAN funktsionaaliga saadud ruumelastsusmoodul lähemal eksperimentaalsele väärtusele võrreldes PBE funktsionaaliga saadud tulemustega. c-ZrO₂ puhul on oluline märkida, et eksperimentaalandmed on saadud legeeritud ainest ent DFT arvutused eeldavad puhast ZrO₂. Ruumelastsusmooduli tulemustest leidis kinnitust väide, et c-ZrO₂ ja rombiline faasid on märkimisväärselt suurema jäikusega kui m-ZrO₂.

Tabelis 3 on esitatud ka varasemalt PBE funktsionaaliga leitud ruumelastsusmoodulid Liang jt. tööst [39]. Asjaolu, et käesoleva töö PBE arvutuse tulemused ei lange Liang jt. leitud tulemustega ideaalselt kokku, tuleneb sellest, et ruumelastsusmooduli leidmiseks on kasutatud kahes töös erinevat lähenemist. Täpsemalt on käesolevas töös kasutatud Birch-Murnaghani olekufunktsiooni samas kui viidatud töös tuletati polükristalse ZrO_2 ruumelastsusmoodul elastsuskonstantidest. Viites [39] oli samuti käesolevaga võrreldes nõrgem tingimus geomeetria koondumiseks.

Tabel 3. 5 ZrO_2 polümorfi ruumelastsusmoodulid (GPa) kõigi töös kasutatud funktsionaalidega tehtud DFT arvutuste najal. Toodud on ka võrdlused DFT tööst ning eksperimentaalsetest allikatest. Kõik eksperimentaalsed tulemused on saadud toatemperatuuril.

	m-ZrO₂	t-ZrO₂	c-ZrO₂	O1-ZrO₂	O2-ZrO₂
Eksperiment	160 [40]	198 [35]	235 [41]	243 [35]	278 [13]
PBE	153	155	236	206	203
HSE06	161	185	263	231	237
SCAN	163	186	262	225	236
PBE, Liang jt. [39]	180	197	229	202	190

Erinevate faaside suhtelist stabiilsust null kelvini juures rõhu muutumisel kirjeldati entalpia $H = E + PV$ kaudu. Lähtudes valemist (14) saab leida iga faasi jaoks $P(V)$ ja $E(V)$ funktsioonid. Iga faasi entalpia erinevus m-ZrO₂ entalpiast samal rõhul, lähtudes HSE06 funktsionaaliga tehtud arvutustest, on näidatud joonisel 5. Igal rõhul on termodünaamiliselt kõige stabiilsem see faas, mille entalpia on kõige madalam. Järelikult prognoosivad käesolevas töös tehtud arvutused, et rõhkudel alla ligikaudu 5 GPa on kõige stabiilsem faas m-ZrO₂. Rõhul 4,8 GPa toimub üleminek faasi O1-ZrO₂ ning kui välisrõhk on suurem kui 12,6 GPa, muutub kõige stabiilsemaks faas O2-ZrO₂. Need tulemused on väga heas vastavuses eksperimentaalsete tulemustega, mille alusel toimuvad üleminekud vastavalt rõhkudel 4-5 GPa ja 12,5 GPa [13]. Teiste funktsionaalidega saadud üleminekurõhud olid ülimalt 2 GPa võrra erinevad.



Joonis 5. ZrO₂ faaside entalpia m-ZrO₂ suhtes HSE06 funktsionaali alusel. Välisrõhu puudumisel on stabiilne m-ZrO₂. Alates rõhust ligikaudu 4,8 GPa on kõige madalam entalpia faasil O1-ZrO₂. Viimane üleminek toimub rõhul 12,6 GPa, mil O2-ZrO₂ muutub kõige stabiilsemaks.

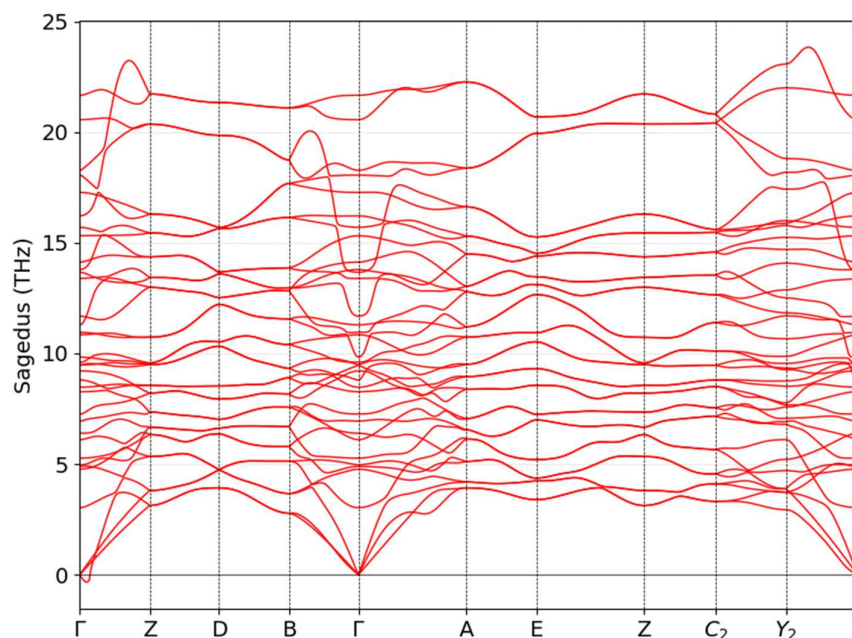
4.4. ZrO₂ vibratsioonilised omadused

Selleks et uurida ZrO₂ omadusi kõrgematel temperatuuridel, on vaja teada termodünaamilisi omadusi, muuhulgas näiteks soojusmahtuvust. Viimane tuleneb tahkistes peamiselt võrevõnkumistest, mille tõttu on faasidiagrammi kirjeldamiseks vaja teostada foonondispersiooni arvutusi. Foonondispersioonikõver kirjeldab erinevate võnkemoodide sageduse sõltuvust lainearvust. Selle arvutamiseks võimaldab programm FHI-aims kasutada lõpliku nihke meetodit. Quantum Espresso toetab lisaks ka häiritusteoorial põhinevat meetodit DFPT (*Density functional perturbation theory*). Käesolevas töös teostati mõlemad.

Foonondispersioonikõverate kontekstis keskendume m-ZrO₂ dispersioonikõverale kahel põhjusel. Esiteks, sümmeetriateisenduste suhteline vähesus ning ühikraku suur aatomite arv teeb koondunud m-ZrO₂ dispersioonikõvera saavutamise kõigist ZrO₂ faasidest kõige keerulisemaks. Teiseks, kuna antud faas on nii eksperimentaalselt kui arvutuslikult kõige stabiilsem, siis on teada, et koondunud arvutuse korral peaksid kõik nihked relaxeeritud geomeetriast tõstma struktuuri energiat – seega koondunud arvutuse korral ei ole pehmeid ehk imaginaarsete sagedustega võrevõnkumisi.

Lõpliku nihke meetodiga PBE funktsionaaliga foonondispersioonikõvera arvutamiseks genereeriti programmiga Phonopy m-ZrO₂ relakseeritud geomeetria 4x4x4-kordses rakus kahesuunalised nihked amplituudiga 0,01 Å. Kuna foononarvutused on väga tundlikud relakseeritud geomeetria täpsuse suhtes, siis kasutati siin karmimaid koondumisparameetreid võrreldes varasemate struktuuride relakseerimisega. Jõudude lävendit BFGS algoritmis vähendati 10-kordselt väärtuseni 0,5 meV/Å ning kooskõlalise välja tuvastamise tingimusi (maksimaalne omaduse muut kahel järjestikulisel sammul) vähendati järgnevalt: elektrontiheduse koondumine väärtuseni 10⁻⁸ elektroni/a₀³, jõudude koondumine väärtuseni 10⁻⁵ eV/Å ja energia omaväärtuste koondumine väärtuseni 10⁻⁴ eV. Siin a₀ vastab Bohri raadiusele.

Peale võimalike sümmeetriaeisenduste rakendamist jääb alles 18 eristatavat nihet, millele teostati DFT arvutus vaikimisi seatud parameetritega. Phonopy tarkvaraga analüüsiti arvutuste tulemusi ning jõuti foonondispersioonikõverani, mis on kujutatud joonisel 6.



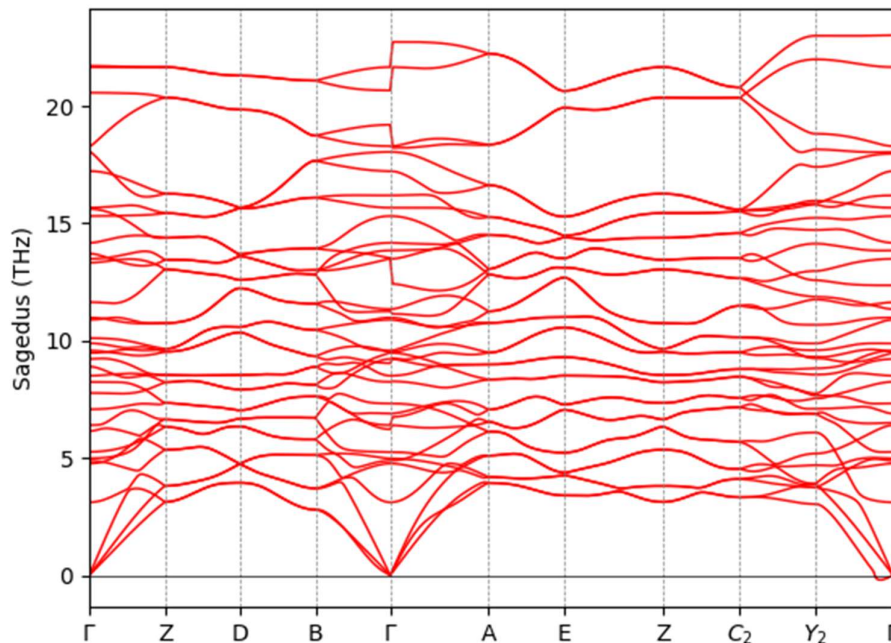
Joonis 6. m-ZrO₂ foonondispersioonikõver lähtuvalt PBE funktsionaaliga tehtud lõpliku nihke meetodiga arvutustest 4x4x4-kordsel rakul. Katkemised on artefaktid visualiseerimisest. Rajal Γ-Z on üks akustiline mood imaginaarse sagedusega, mis viitab energia vähenemisele struktuuri nihutamisel.

Joonisel 6 kujutatud 36 pidevat kõverat vastavad täpselt võnkemoodide arvule, mis on 12 aatomiga m-ZrO₂ ühikrakus kolmes mõõtmes. On ka näha, et kõige madalamate sagedustega võnkemoodid, 3 akustilist moodi, on Γ-punkti ehk lainearvu (0,0,0) juures, mis vastab kogu

võre nihutamisele, sagedusega 0. See on oodatud tulemus, kuna kogu struktuuri nihutamine ei mõjuta selle energiat.

Lisaks ilmneb m-ZrO₂ foonondispersioonikõveralt (joonis 6), et üks akustiline mood on rajal Γ -Z imaginaarse sagedusega. See viitab asjaolule, et arvutused ei ole lõplikult koondunud. Kõige suurema efekti annaks ühikraku korduste arvu suurendamine 4x4x4 korduselt kõrgemale väärtusele lähtudes muutustest, mida nägime liikudes 2x2x2 korduselt 4x4x4 kordusele. Siiski ei ole see lahendus kättesaadav, kuna antud DFT arvutuste seeria koos ettevalmistustega nihutatud m-ZrO₂ ühikraku kordustel kasutas ligikaudu 80 000 protsessoritundi superarvutil LUMI.

Häiritusteooria on arvutuslikult soodsam lähenemine võrreldes lõpliku nihke meetodiga, sest foonondispersioonikõverat saab leida ühes ühikrakus, ilma hulkrakke konstrueerimata. Seega teostati m-ZrO₂ näitel ka selle lähenemisega foonondispersioonikõvera tuletamine programmis Quantum Espresso. Algse geomeetria tuletamiseks kasutati täiendavaid koondumisparameetreid: kooskõlalise välja koguenergia jaoks $5 \cdot 10^{-10}$ Ry ning jõududele $5 \cdot 10^{-7}$ Ry/ a_0 . Lisaks seati elektronide koondumisparameetriks 10^{-12} Ry. Antud meetodiga leitud dispersioonikõver on esitatud joonisel 7.



Joonis 7. m-ZrO₂ foonondispersioonikõver lähtuvalt PBE funktsionaaliga tehtud häiritusteooria arvutustest programmis Quantum Espresso. Järsud sammud viitavad lõhenemisele piki- ja risti asetsevate optiliste moodide vahel. Rajal Y₂- Γ on üks akustiline mood imaginaarse sagedusega, mis viitab energia vähenemisele struktuuri nihutamisel.

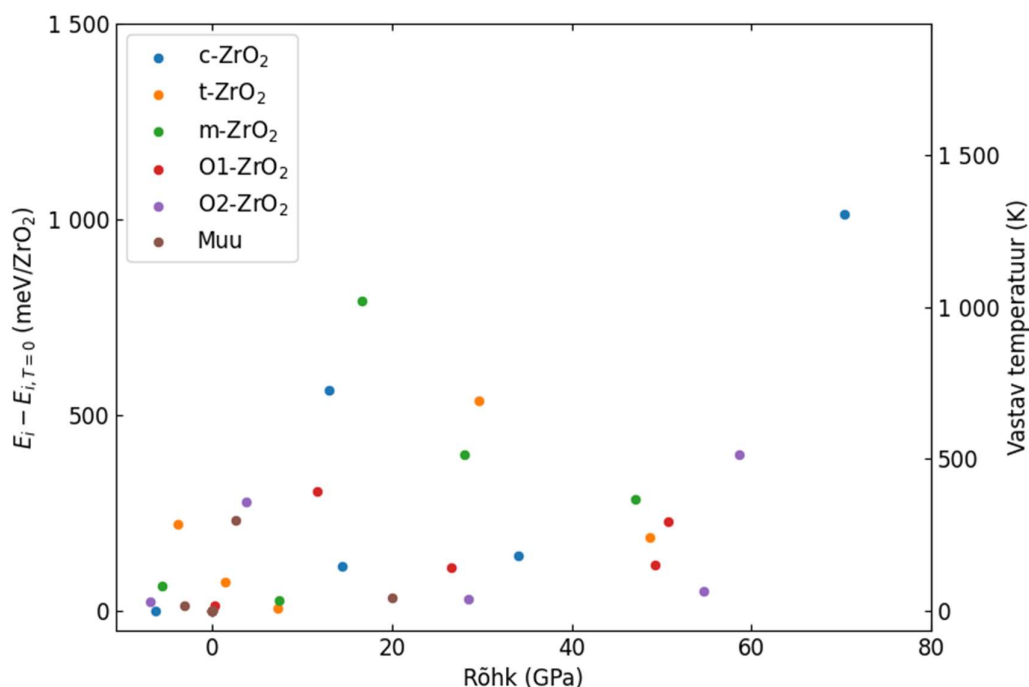
Häiritusteooria rakendamise saadud foonondispersioonikõver (joonis 7) erineb eelnevast märkimisväärselt. Selles arvutuses olid kõikides pöördruumi punktides, milles DFTga vahetult võnkumise sagedus arvutati, saadud sagedused reaalsed ja positiivsed. Siiski on säilinud interpoleerimisest imaginaarse sagedusega võnkemood, kuid see on nüüd rajal $Y_2-\Gamma$. Teiseks on näha Γ punkti lähistel piki- ja ristlainete vahelist eristumist. Selle efekti avaldumist lõpliku nihke meetodiga piirab uuritava ühikraku suurus. Taaskord on kättesaadava arvutusliku ressursi piiri juures siiski olemas imaginaarsete sagedustega akustilised võnkemoodid. Kuna arvutused olid ressursimahukad, siis ZrO_2 faasidiagrammi põhjalikumaks uurimiseks oli selles töös tarvilik leida soodsam lähenemine.

4.5. MLFF arendamine

Foononarvutused DFT programmidega on kallid ja aeganõudvad. ZrO_2 võrevõnkumiste arvutuslikult soodsamaks kirjeldamiseks kasutati järgnevalt masinõpitud jõuvälja (MLFF) MatterSim. DFTga lähedasemate tulemuste saavutamiseks optimeeriti MatterSimi üldostarbelist mudelit kirjeldama ZrO_2 . MatterSimi eeltreenitud 5M mudeli arendamiseks koostati ZrO_2 struktuuride andmestik.

Loodud andmestiku eesmärk on toetada MLFF optimeerimist nii, et ta suudab kirjeldada kõigi ZrO_2 faaside omadusi nii null kelvini juures välisrõhu puudumisel kui ka kõrgendatud temperatuuril ning välisrõhu olemasolul. Selleks lisati andmestikku: 1) relakseeritud struktuurid 5 ZrO_2 eksperimentaalse tõestusega faasi jaoks, 2) optimeeritud hüpoteetilised ZrO_2 struktuurid kvartsi ja ilmendiidi sümmeetriatega, 3) skaleeritud ühikrakud jäljendamaks rõhu mõju ning 4) amplituudi jaotusega nihutatud ja skaleeritud aatomite asukohtadega kordsed rakud. Treeningandmestikus sisalduvate struktuuride suhtelisi energiasid ning nende sisemisi rõhkusid on kujutatud joonisel 8.

Andmestikus on kaetud rõhuvahemik -7 kuni 70 GPa ning siseenergia kasvu temperatuuripanusele vastavad temperatuurid kuni 1300 K. Siseenergia muutuse $E_i - E_{i,T=0}$ leidmiseks võrreldi moonutatud struktuuri siseenergiat sama faasi jaoks Birch-Murnaghani olekufunktsiooni (valem 14) põhjal arvutatud siseenergiaga samal ruumalal. Sellega eraldati ligikaudselt rõhu ja temperatuuri energetilised panused. Siseenergia muutuse temperatuuripanusele vastav temperatuur leiti valemiga $T = \frac{\Delta E}{9k_B}$, kus ΔE on siseenergia muutus ZrO_2 valemihiku kohta ning k_B on Boltzmanni konstant. Valem tuleneb sellest, et ZrO_2 valemihiku kohta on 9 vabadusastet – 3 vabadusastet iga aatomi kohta.



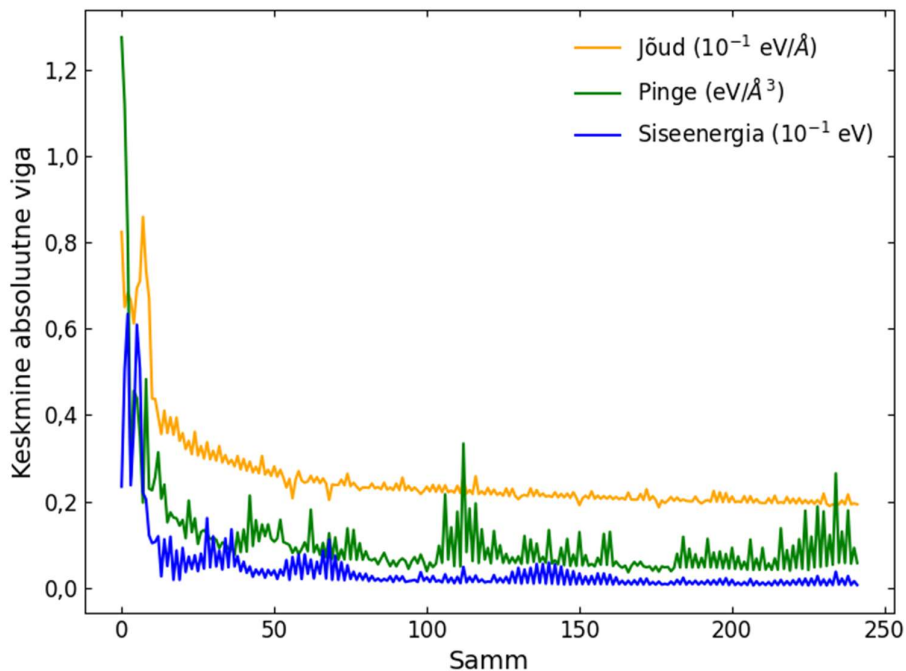
Joonis 8. MatterSimi treenimise andmestik rõhu-suhtelise energia ruumis. Igale punktile vastab struktuur, millele teostati DFT arvutus. Temperatuuril 0 K ja välisrõhu puudumisel on esindatud kõik faasid. Suhteline siseenergia on hinnang temperatuuri energeetilisele efektile.

Treeningandmestiku struktuuridele arvutati FHI-aims tarkvaraga PBE funktsionaali ja „intermediate“ seadistusega struktuuride energia, pinge ja aatomitele mõjuvad jõud. Andmestik jagati kaheks – valideerimiseks juhuslikult valitud 5 struktuuri ning 31 struktuuri alusel reaalselt muudeti parameetreid. Null kelvini juures ning välisrõhu puudumisel relakseeritud c-ZrO₂ struktuur esines mõlemas andmestiku jaotises.

MatterSimi 5M versiooni optimeerimiseks kasutati tarkvaraga kaasa pakitud peenhäälestusprogrammi, arvestades struktuuride siseenergiat, mõjuvat pinget ning aatomitele rakendunud jõudusid. Standardparameetritest muudeti vaid korraga analüüsitava andmete hulka (partii suurus) algväärtuselt 16 väärtusele 20 ning õppimiskiirust algväärtuselt $2 \cdot 10^{-4}$ väärtusele $1,5 \cdot 10^{-4}$.

Närvivõrgu treenimise protsessi käigus väheneb keskmine absoluutne hälve mudeli ennustuse ja DFT validatsioonandmete vahel. Seda võimaldab mudeli parameetrite modifitseerimine soovitud tulemuse suunas. MLFF optimeerimisel võrreldi validatsioonandmestikuga struktuuride siseenergiat, pinget ning igale aatomile rakendatavaid jõudusid. Igal optimeerimise sammul arvutati närvivõrgu keskmine absoluutne viga validatsioonandmestiku suhtes. Saadud keskmise absoluutse vea vähenemine on kujutatud joonisel 9. On näha, et kõik

parameetrid lähenesid treenimise käigus nullile, kusjuures jõudude täpsusel kulus kõige enam samme platooni jõudmiseks.



Joonis 9. MatterSimi treenimise kõver optimeeritud versiooni parameetrite täiendamisel. Kõikide uuritud struktuuriparameetrite keskmine absoluutne viga vähenes treenimisega.

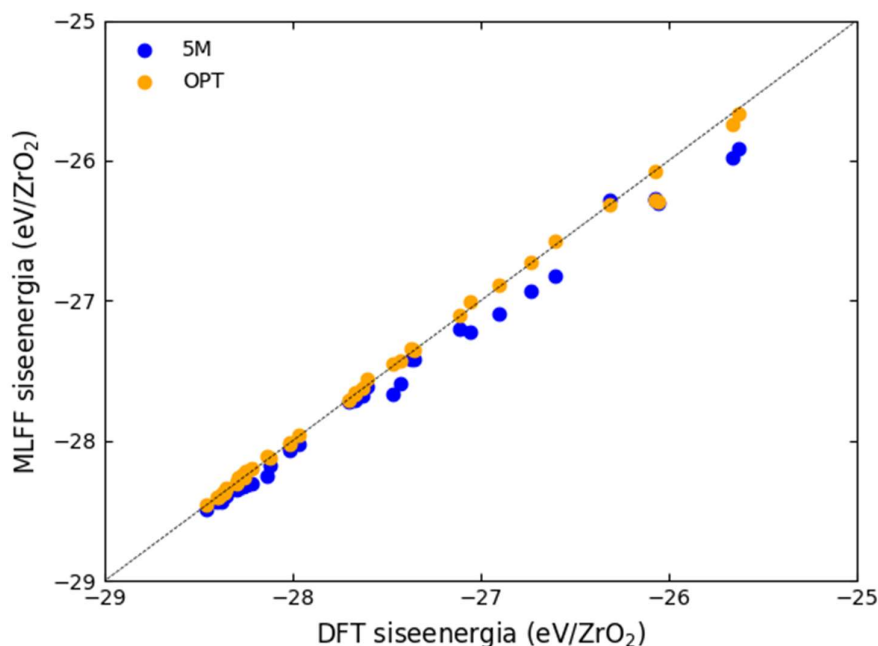
Teostati ka peenhäälestus vaikimisi seatud kõrgema õppimiskiiruse ning väiksema partii suurusega. Sel moel optimeeritud MLFF jõudis kiiremini optimeerimisprotsessi lõppu, kuid peenhäälestuse protsess oli pingete suhtes oluliselt mürarikkam ning lõplik mudeli keskmine absoluutne viga oli kõigis parameetrites suurem. Edasises töös oleks huvipakkuv põhjalikumalt uurida optimeerimisparameetrite ning kasutatava andmestiku mõju saadud MLFFi omadustele.

4.6. MLFF võrdlus DFT tulemustega

Edaspidi võrdleme kolme arvutuslikku meetodit: üldotstarbeline Mattersim (5M), ZrO_2 andmestikule optimeeritud MatterSim (OPT) ning FHI-aims tarkvara ning PBE funktsionaaliga tehtud arvutused (DFT). Võrdluseks kontrollime MLFFide tulemusi kolmes kategoorias. Hindame optimeerimisprotsessi tulemuslikkust siseenergiate arvutamisel, ruumelastsusmooduli ning 0 K juures üleminekurõhkude ennustamisel ja viimaks võrevõnkumiste sageduste arvutamisel.

4.6.1. Kontroll 1: siseenergiad võõras andmestikus

Veendumaks MLFFi täpsuses ka võõra andmestiku korral, loodi kontrollandmestik, mis sisaldab 48 erinevat hüpoteetilist ZrO_2 struktuuri, millest enamik on märkimisväärselt erinevad stabiilsetest ZrO_2 faasidest. Teistest AB_2 tüüpi ainetest tuletatud hüpoteetilisi struktuure lisaks skaleeriti ning moonutati. Kontrollandmestikuga veenduti optimeerimise tulemuslikkuses. Kõigile struktuuridele määrati siseenergia DFT kaudu ning kahe MLFF mudeliga, mille vastavust DFT andmetega on näha joonisel 10.



Joonis 10. MLFF põhjal arvutatud struktuuri siseenergia võrdlus sama struktuuri DFT arvutuse tulemusega. Ükski uuritud struktuur ei sisaldunud treeningandmestikus. Optimeeritud model OPT on märgatavalt lähemal DFT tulemuste täpse reprodutseerimiseni.

Joonisel 10 toodud tulemuste põhjal jõuab optimeeritud model märkimisväärselt lähedamale DFT tulemusele kui üldotstarbeline MLFF hoolimata sellest, et enamus kontrollandmestikus esinevatest struktuuridest on oluliselt erinevad treeningandmestikus sisalduvatest struktuuridest. Kooskõla DFT ja OPT mudeli tulemuste vahel on kõige suurem just madala energiaga struktuuride jaoks, mis on üldiselt kõige huvipakkuvad.

4.6.2. Kontroll 2: ZrO_2 ruumelastsusmoodul ja 0 K üleminekurõhud

Kuna optimeeritud model ennustab üldotstarbelisest paremini DFT alusel arvutatud struktuuride siseenergiat, on otstarbekas võrrelda ka teisi omadusi. MatterSimi mõlema versiooniga leiti iga ZrO_2 faasi relakseeritud geomeetria BFGS algoritmiga ning jõudude

koondumisparameetriga $0,1 \text{ meV}/\text{\AA}^3$. Seejärel relakseeriti sama koondumisparameetriga aatomite asukohad skaleeritud ühikrakkudes konstantsel välisrõhul - vaadeldi 10 struktuuri ruumalaga V_i vahemikus $0,9V_0 \leq V_i \leq 1,05V_0$, kus V_0 on vastava faasi välisrõhu puudumisel relakseeritud struktuuri ruumala. Ruumelastsusmooduli leidmiseks sobitati andmepunktid Birch-Murnaghani olekufunktsiooniga (valem 14).

Viie ZrO_2 faasi ühikraku ruumala ZrO_2 ühiku kohta ning ruumelastsusmoodul on toodud tabelis 4. Selgub, et üldotstarbelise mudeliga võrreldes leiab optimeeritud mudel ühikraku ruumalad, mis on oluliselt lähemal DFT arvutustega saadud väärtustele. Samuti parandas optimeerimine oluliselt MLFFi ennustust m- ZrO_2 ruumelastsusmoodulile ning viis jäikuse kvalitatiivse järjekorra vastavusse PBE tulemustega. Summaarselt on selge, et MLFFi peenhäälestuse protsess on viinud mudeli ennustused märgatavalt paremasse kooskõlla DFT arvutustega.

Tabel 4. MLFF alusel saadud 5 ZrO_2 faasi relakseeritud ruumala ja ruumelastsusmooduli võrdlus DFT (PBE) arvutustega. V viitab relakseeritud ühikraku ruumalale ZrO_2 ühiku kohta ($\text{\AA}^3$) ja B vastab ruumelastsusmoodulile (GPa). PBE tulemused on leitud käesolevas töös.

	m-ZrO_2		t-ZrO_2		c-ZrO_2		O1-ZrO_2		O2-ZrO_2	
	V	B	V	B	V	B	V	B	V	B
PBE	36,11	153	34,66	155	33,55	236	34,54	206	30,97	203
5M	36,83	129	35,34	152	34,14	241	35,16	207	31,43	210
OPT	36,07	148	34,68	153	33,55	235	34,58	210	31,00	202

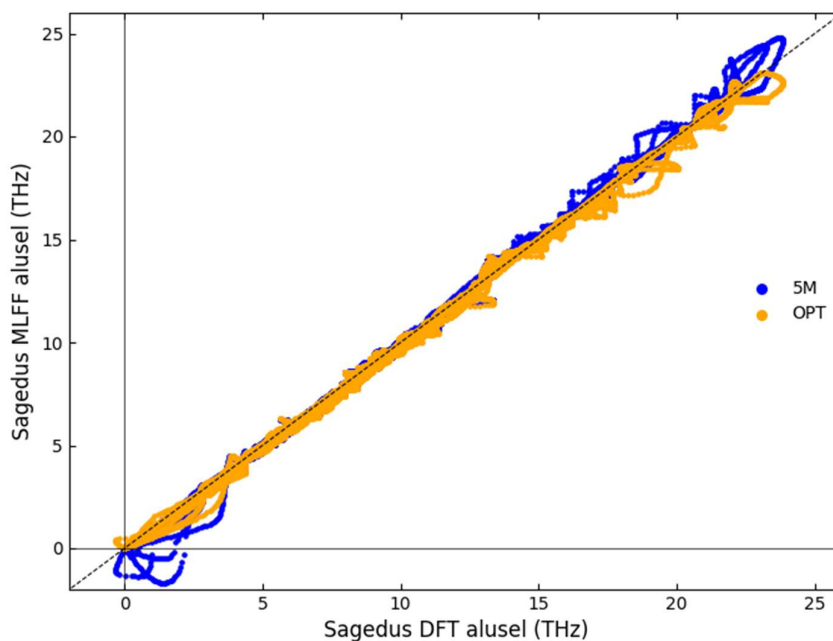
Olles sobitanud kõikidele faasidele ka MLFF alusel Birch-Murnaghani olekufunktsiooni, on võimalik leida igal rõhul kõige stabiilsem faas. Kvalitatiivselt on kõige stabiilsemate polümorfide järgnevus rõhu kasvamisel endiselt ootuspärane $\text{m-}\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{O1-}\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{O2-}\text{ZrO}_2$. Üleminekute rõhud on toodud tabelis 5. Taaskord on MLFFi optimeerimine viinud üleminekurõhud lähemale DFT arvutuste tulemustele.

Tabel 5. MLFF alusel saadud 0 K juures toimuvate faasisiirete rõhkude (GPa) võrdlus DFT (PBE) arvutustega. PBE tulemused on leitud käesolevas töös.

	m-ZrO₂ → O1-ZrO₂	O1-ZrO₂ → O2-ZrO₂
PBE	7,2	12,5
5M	6,6	11,2
OPT	6,7	12,7

4.6.3. Kontroll 3: m-ZrO₂ foonondispersioon

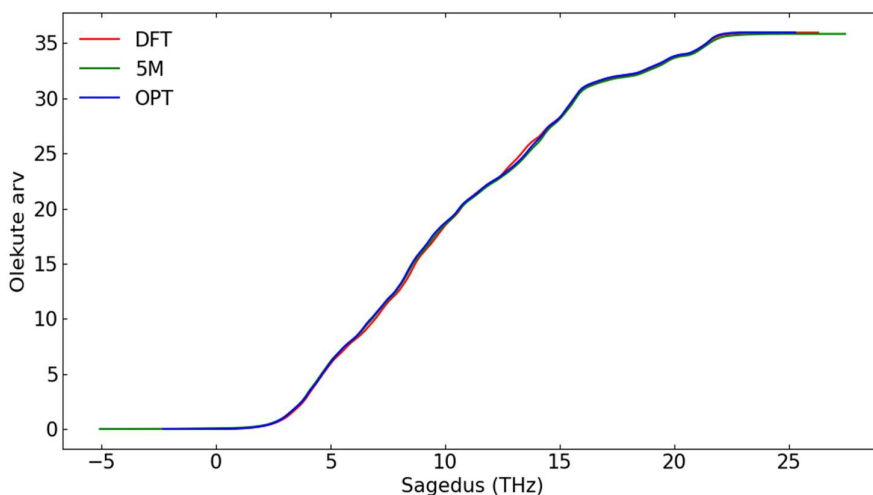
Vibratsiooniliste omaduste uurimiseks keskendume taas m-ZrO₂ faasile. Peenhäälestuse tulemuslikkuse hindamiseks võrreldi standardsel m-ZrO₂ Brillouini tsooni rajal (Γ -Z-D-B- Γ -A-E-Z-C₂-Y₂- Γ) kõikide võnkemoodide sagedusi igal raja lõigul 100 pöördruumis ühtlaselt jaotunud võrevektori jaoks. Joonisel 11 on kujutatud 5M ja OPT MLFFi poolt arvutatud sagedusi, kusjuures kõikide meetoditega on olnud kasutusel 4x4x4 kordne m-ZrO₂ ühikrakk ning lõpliku nihke meetod. MLFFide korral kasutati lõplikke nihkeid suurusega 0,09 Å.



Joonis 11. MLFF alusel arvutatud võrevõnkumiste sagedus võrreldes lõpliku nihke meetodiga tehtud DFT arvutustega. Optimeeritud mudel OPT on mitmes piirkonnas väiksema kõrvakaldega, eriti madalatel sagedustel, kus on parandanud DFT imaginaarse võnkemoodi reaalsele sagedusele. Üldotstarbelise mudeliga 5M on akustilised võnkemoodid muutunud rohkem imaginaarseks.

5M ja OPT mudeli tulemuste võrdlusest joonisel 11 on näha, et optimeeritud modelil on vähem intensiivsed kõrvalekalde DFT meetodil arvutatud võnkemoodide sagedustest. Tähelepanuväärne on ka mudelite käitumine madalsageduslike võnkemoodidega: üldotstarbeline MLFF on tuletanud, et m-ZrO₂ foonondispersioonikõveral on märkimisväärne imaginaarsus, viidates potentsiaalselt struktuuri ebastabiilsusele. Optimeeritud mudeli poolt leitud võnkesagedused on kõikides dispersioonikõvera punktides positiivsed.

Termodünaamiliste omadustega nagu soojusmahtuvus on lähemalt seotud foonondispersioonist tuletatav antud sagedusel olemasolevate vibratsiooniliste olekute arv. Joonisel 12 on kujutatud antud sõltuvus mõlema MLFF mudeli arvutuste alusel ning PBE arvutuste põhjal. On näha, et erinevused kumulatiivses olekutiheduses on väikesed.



Joonis 12. MLFF alusel arvutatud olekute arv etteantud sagedusel võrreldes lõpliku nihke meetodiga tehtud DFT arvutustega.

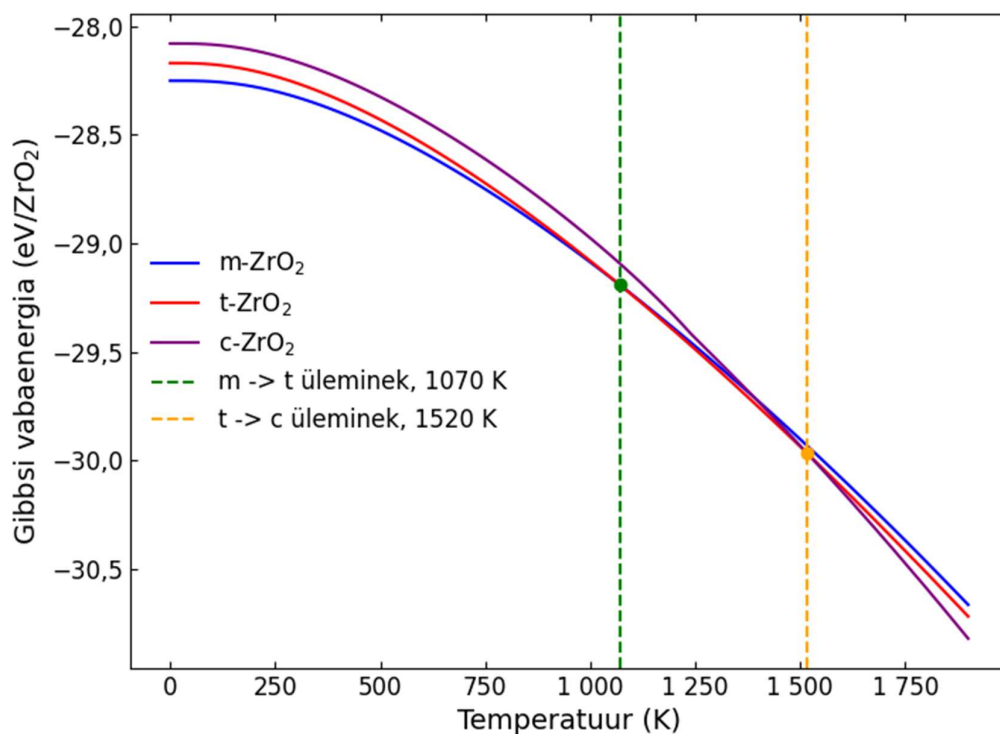
Kõikide arvutusmeetoditega leiame, et olekute arv jõuab maksimaalse väärtuseni 36, mis on kooskõlas oodatud võnkemoodide arvuga m-ZrO₂ struktuuris – 3 vabadusastet aatomi kohta, 3 aatomit ZrO₂ valemiühikus, ja 4 valemiühikut ühikrakus, ehk $3 \cdot 3 \cdot 4 = 36$.

4.7. ZrO₂ faaside suhteline stabiilsus kõrgendatud temperatuuril

Peenhäälestatud MLFFi olemasolu ja demonstreeritud soovitatavad omadused (hea ennustustäpsus, arvutuste kiirus ja odavus) võimaldavad liikuda edasi vahetuma tõlgendusega termodünaamiliste parameetriteni, näiteks Gibbsi vabaenergia. Phonopy tarkvara rakendab kvaasiharmonilises lähenduses võrevõnkumiste dünaamikat. See tähendab, et igal ruumalal eraldi peetakse võrevõnkumisi harmoonilisteks, aga arvestatakse sellega, et foononite sagedused muutuvad ühikraku ruumala muutumisel. Eelnevast lähtuvalt leitakse uuritaval

temperatuuril vähimale vabaenergiale vastav ühikraku ruumala ning see loetakse tasakaaluliseks.

Phonopy teegis toetatud arvutuskäik võimaldab tuletada etteantud struktuuri jaoks Gibbsi vabaenergia sõltuvuse temperatuurist, mida on m-ZrO₂, t-ZrO₂ ja c-ZrO₂ faaside jaoks OPT MLFF mudeli alusel kujutatud joonisel 13. Soojuspaisumise efekti arvestamiseks skaneeriti ruumalasid 3% ulatuses relakseeritud ruumalast. Kasutati 4x4x4 kordset rakku ning foononite energiatega arvutamiseks lõplikku nihet 0,09 Å.



Joonis 13. Optimeeritud MLFF alusel arvatud Gibbsi vabaenergia temperatuurisõltuvus faasidel m-ZrO₂, t-ZrO₂ ja c-ZrO₂. Madalatel temperatuuridel on kõige stabiilsem faas m-ZrO₂, üleminek faasi t-ZrO₂ toimub temperatuuril 1070 K ning üleminek faasi c-ZrO₂ temperatuuril 1520 K.

Joonisel 13 kujutatud andmetes on edukalt näidatud uuritavate faaside kvalitatiivset järgnevust temperatuuri kasvades. Lisaks saadi m-ZrO₂ → t-ZrO₂ üleminekutemperatuur ligikaudu 1070 K. See erineb eksperimentaalse mõõtmise tulemusest, 1370 K [12], mõnesaja kraadi võrra. Suur erinevus kvaasiharmoonilises lähenduses tuletatud t-ZrO₂ → c-ZrO₂ üleminekutemperatuuri 1520 ning selle eksperimentaalse väärtuse 2600 K vahel demonstreerib kvaasiharmoonilise lähenduse ebasobivust antud rakenduseks. Järeldame, et võrevõnkumiste iseloom c-ZrO₂ struktuuris on nii tugevalt anharmooniline, et seda ei ole võimalik käesoleva töö arvutuslike ressursside juures adekvaatselt kirjeldada kvaasiharmoonilises lähenduses.

Alternatiivideks saab välja pakkuda efektiivse potentsiaali tuletamist või molekulaardünaamilisi simulatsioone, mis on MLFFidega arvutuslikult jõukohased.

5. Kokkuvõte

Käesoleva töö algeesmärk oli arendada metoodika ZrO_2 faasidiagrammi arvutuslikuks uurimiseks. Puhta ZrO_2 kirjeldamine on eeldus selleks, et tulevikus uurida ka legeeritud ZrO_2 süsteeme, millel on potentsiaalseid rakendusi näiteks kõvade katetena. Töös teostati DFT arvutusi kolme vahetuskorrelatsiooni funktsionaaliga viiel ZrO_2 polümorfil, mille tulemused langesid hästi kokku eksperimentaalandmetega. Seejärel optimeeriti PBE funktsionaaliga tehtud arvutuste põhjal masinõpitud jõuvälja MatterSim, veenduti protsessi tulemuslikkuses ning tuletati kvaasiharmoonilises lähenduses üleminekutemperatuurid ZrO_2 monokliinse, tetragonaalse ja kuubilise polümorfi vahel.

DFT arvutusi teostati programmidega FHI-aims ja Quantum Espresso. Relakseeritud arvutustest saadud võreparameetrid ning struktuuride ruumelastsusmoodulid olid heas vastavuses eksperimentaalandmetega, kusjuures hübriidfunktsionaaliga HSE06 ja meta-GGA funktsionaaliga SCAN saadud tulemused olid üldiselt eksperimendile lähemal kui PBE andmed. Tähelepanuväärselt olid SCAN funktsionaaliga saadud tulemused ligilähedased HSE06 arvutuste tulemustega, sõltumata viimase pikemast arvutusajast. Elastsusomadustest ja relakseeritud struktuuride parameetritest tuletati ka ZrO_2 faaside üleminekurõhud, mille alusel välisrõhu puudumisel on kõige stabiilsem monokliinne faas. Rõhuvahemikus 4,8 GPa kuni 12,6 GPa on stabiilne faas rombiline I (O1- ZrO_2) ning kõrgematel rõhkudel rombiline II (O2- ZrO_2). Need tulemused on heas kooskõlas eksperimentidega.

Järgmisena loodi DFT arvutustele tuginedes spetsiaalselt ZrO_2 kirjeldamiseks optimeeritud versioon MatterSimi jõuväljast. Optimeerimise tulemuslikkuse hindamiseks võrreldi saadud mudeli ning algse üldotstarbelise versiooni võimekust reprodutseerida PBE funktsionaaliga tehtud arvutusi kolmes kategoorias. Nendeks olid esiteks hüpoteetiliste ZrO_2 struktuuride siseenergia ennustamine, teiseks viie ZrO_2 polümorfi ruumelastsusmooduli ning 0 K üleminekurõhkude ennustamine ning kolmandaks monokliinse ZrO_2 võrevõnkumiste sageduste ennustamine. Kõigis kategooriates oli optimeeritud mudel oluliselt lähemal DFT arvutuste tulemustele kui üldotstarbeline mudel.

Masinõpitud jõuvälja oluliselt kiiremad arvutused võimaldavad uurida ka aine omadusi kõrgendatud temperatuuridel. Kvaasiharmoonilises lähenduses leiti Gibbssi vabaenergia

temperatuurisõltuvuse alusel monokliinse ja tetragonaalse faasi vaheline üleminekutemperatuur 1070 K. Saadud tulemus on ligikaudu 300 K võrra madalam eksperimentaalsest väärtusest. Leiti, et antud lähendus ei ole sobiv kirjeldama kõrgemal temperatuuril toimuvat üleminekut tetragonaalse ja kuubilise ZrO_2 vahel viimases esinevate tugevate anharmooniliste mõjude tõttu.

Edasises töös on plaanis jätkata ZrO_2 faasidiagrammi uurimist optimeeritud jõuvälja abil viies läbi molekulaardünaamilisi simulatsioone. Lisaks, jõuvälja parameetrite optimeerimise protsess sai käesolevas töös tähelepanu vaid metoodilise tõestuse tasemel – kasulik oleks uurida enam erinevaid treeningandmestikke ning protsessi parameetrite kombinatsioone. Töös arendatud ja kirjeldatud optimeeritud jõuväli ZrO_2 jaoks on alus edasisteks aine arvutuslikeks uurimisteks, milles võib arvestada ka lisandaatomite olemasoluga. Lisaks on põhjust arvata, et käesolevas töös kirjeldatud protsess jõuvälja optimeerimiseks on üldistatav ka muudele ainetele kui ZrO_2 . Seega on tehtud kättesaadavamaks DFT tasemel arvutustulemuste genereerimine nii ZrO_2 jaoks kõrgendatud temperatuuridel ja legeeritud kompositsioonidel kui ka muude ainete jaoks.

6. Allikad

- [1] V. P. Astakhov, „Improving Sustainability of Machining Operation as a System Endeavor“, *Sustainable Machining*, J. P. Davim, Toim, Cham: Springer International Publishing, 2017, lk 1–29. doi: 10.1007/978-3-319-51961-6_1.
- [2] K. R. Haapala *et al.*, „A Review of Engineering Research in Sustainable Manufacturing“, *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, kd 135, nr 4, juuli 2013, Vaadatud: 7. aprill 2025. [Online]. Available at: <https://escholarship.org/uc/item/8260n3t5>
- [3] A. K. Chitoria, A. Mir, ja M. A. Shah, „A review of ZrO₂ nanoparticles applications and recent advancements“, *Ceramics International*, kd 49, nr 20, lk 32343–32358, okt 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.06.296.
- [4] J. R. Kelly ja I. Denry, „Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview“, *Dental Materials*, kd 24, nr 3, lk 289–298, märts 2008, doi: 10.1016/j.dental.2007.05.005.
- [5] T. Hickel, B. Grabowski, F. Körmann, ja J. Neugebauer, „Advancing density functional theory to finite temperatures: methods and applications in steel design“, *J. Phys.: Condens. Matter*, kd 24, nr 5, lk 053202, dets 2011, doi: 10.1088/0953-8984/24/5/053202.
- [6] O. T. Unke *et al.*, „Machine Learning Force Fields“, *Chem. Rev.*, kd 121, nr 16, lk 10142–10186, aug 2021, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c01111.
- [7] H. Yang *et al.*, „MatterSim: A Deep Learning Atomistic Model Across Elements, Temperatures and Pressures“, 10. mai 2024, *arXiv*: arXiv:2405.04967. doi: 10.48550/arXiv.2405.04967.
- [8] W. Mayr-Schmölzer, J. Planer, J. Redinger, A. Grüneis, ja F. Mittendorfer, „Many-electron calculations of the phase stability of ZrO_2 polymorphs“, *Phys. Rev. Res.*, kd 2, nr 4, lk 043361, dets 2020, doi: 10.1103/PhysRevResearch.2.043361.
- [9] M. Guazzato, M. Albakry, S. P. Ringer, ja M. V. Swain, „Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics“, *Dental Materials*, kd 20, nr 5, lk 449–456, juuni 2004, doi: 10.1016/j.dental.2003.05.002.
- [10] R. H. French, S. J. Glass, F. S. Ohuchi, Y.-N. Xu, ja W. Y. Ching, „Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of three phases of ZrO_2 “, *Phys. Rev. B*, kd 49, nr 8, lk 5133–5142, veebr 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.49.5133.
- [11] G. Fadda, G. Zanzotto, ja L. Colombo, „First-principles study of the effect of pressure on the five zirconia polymorphs. I. Structural, vibrational, and thermoelastic properties“, *Phys. Rev. B*, kd 82, nr 6, 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.064105.
- [12] P. Aldebert ja J.-P. Traverse, „Structure and Ionic Mobility of Zirconia at High Temperature“, *Journal of the American Ceramic Society*, kd 68, nr 1, lk 34–40, 1985, doi: 10.1111/j.1151-2916.1985.tb15247.x.
- [13] O. Ohtaka, H. Fukui, K. Funakoshi, W. Utsumi, T. Irifune, ja T. Kikegawa, „Phase Relations and EOS of ZrO₂ and HfO₂ Under High-temperature and High-pressure“, *High Pressure Research*, kd 22, nr 1, lk 221–226, jaan 2002, doi: 10.1080/08957950211347.
- [14] Koichi Momma, „VESTA: A Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis“, *ResearchGate*, okt 2024, doi: 10.1107/S0021889808012016.
- [15] R. H. L. Garcia, V. Ussui, N. B. de Lima, E. N. S. Muccillo, ja D. R. R. Lazar, „Physical properties of alumina/yttria-stabilized zirconia composites with improved

- microstructure“, *Journal of Alloys and Compounds*, kd 486, nr 1, lk 747–753, nov 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.06.204.
- [16] O. Ohtaka *et al.*, „Phase relations and equations of state of ZrO₂ under high temperature and high pressure“, *Phys. Rev. B*, kd 63, nr 17, lk 174108, apr 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.174108.
- [17] W. J. Hehre, *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*. Irvine, CA: Wavefunction, 2003.
- [18] P. Liu, C. Verdi, F. Karsai, ja G. Kresse, „Phase transitions of zirconia: Machine-learned force fields beyond density functional theory“, *Phys. Rev. B*, kd 105, nr 6, lk L060102, veebr 2022, doi: 10.1103/PhysRevB.105.L060102.
- [19] Y. Deng, C. Wang, X. Xu, ja H. Li, „Machine learning potential for *Ab Initio* phase transitions of zirconia“, *Theoretical and Applied Mechanics Letters*, kd 13, nr 6, lk 100481, nov 2023, doi: 10.1016/j.taml.2023.100481.
- [20] V. Blum *et al.*, „*Ab initio* molecular simulations with numeric atom-centered orbitals“, *Computer Physics Communications*, kd 180, nr 11, lk 2175–2196, nov 2009, doi: 10.1016/j.cpc.2009.06.022.
- [21] P. Giannozzi *et al.*, „QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials“, *J. Phys.: Condens. Matter*, kd 21, nr 39, lk 395502, sept 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [22] P. Giannozzi *et al.*, „Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO“, *J. Phys.: Condens. Matter*, kd 29, nr 46, lk 465901, okt 2017, doi: 10.1088/1361-648X/aa8f79.
- [23] S. Kokott, I. Hurtado, C. Vorwerk, C. Draxl, V. Blum, ja M. Scheffler, „GIMS: Graphical Interface for Materials Simulations“, *Journal of Open Source Software*, kd 6, nr 57, lk 2767, jaan 2021, doi: 10.21105/joss.02767.
- [24] A. Dal Corso, „Pseudopotentials periodic table: From H to Pu“, *Computational Materials Science*, kd 95, lk 337–350, dets 2014, doi: 10.1016/j.commatsci.2014.07.043.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, ja M. Ernzerhof, „Generalized Gradient Approximation Made Simple“, *Phys. Rev. Lett.*, kd 77, nr 18, lk 3865–3868, okt 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [26] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, ja G. E. Scuseria, „Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals“, *The Journal of Chemical Physics*, kd 125, nr 22, lk 224106, dets 2006, doi: 10.1063/1.2404663.
- [27] J. Sun, A. Ruzsinszky, ja J. P. Perdew, „Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional“, *Phys. Rev. Lett.*, kd 115, nr 3, lk 036402, juuli 2015, doi: 10.1103/PhysRevLett.115.036402.
- [28] F. Birch, „Finite Elastic Strain of Cubic Crystals“, *Phys. Rev.*, kd 71, nr 11, lk 809–824, juuni 1947, doi: 10.1103/PhysRev.71.809.
- [29] A. Togo, L. Chaput, T. Tadano, ja I. Tanaka, „Implementation strategies in phonopy and phono3py“, *J. Phys.: Condens. Matter*, kd 35, nr 35, lk 353001, juuni 2023, doi: 10.1088/1361-648X/acd831.
- [30] Atsushi Togo, „First-principles Phonon Calculations with Phonopy and Phono3py | Journal of the Physical Society of Japan“. Vaadatud: 18. detsember 2024. [Online]. Available at: <https://journals.jps.jp/doi/10.7566/JPSJ.92.012001>
- [31] A. Hjorth Larsen *et al.*, „The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms“, *J. Phys.: Condens. Matter*, kd 29, nr 27, lk 273002, juuni 2017, doi: 10.1088/1361-648X/aa680e.

- [32] S. Gražulis *et al.*, „Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures“, *J Appl Cryst*, kd 42, nr 4, lk 726–729, aug 2009, doi: 10.1107/S0021889809016690.
- [33] R. Hussein, J. Schmidt, T. Barros, M. A. L. Marques, ja S. Botti, „Machine-learning correction to density-functional crystal structure optimization“, *MRS Bulletin*, kd 47, nr 8, lk 765–771, aug 2022, doi: 10.1557/s43577-022-00310-9.
- [34] D. Wang, Y. Guo, K. Liang, ja K. Tao, „Crystal structure of zirconia by Rietveld refinement“, *Sci. China Ser. A-Math.*, kd 42, nr 1, lk 80–86, jaan 1999, doi: 10.1007/BF02872053.
- [35] P. Bouvier, E. Djurado, G. Lucazeau, „Phys. Rev. B 62, 8731 (2000) - High-pressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline zirconia“. Vaadatud: 18. oktoober 2024. [Online]. Available at: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.62.8731>
- [36] G. Katz, „X-Ray Diffraction Powder Pattern of Metastable Cubic ZrO₂“, *Journal of the American Ceramic Society*, kd 54, nr 10, lk 531–531, 1971, doi: 10.1111/j.1151-2916.1971.tb12197.x.
- [37] O. Ohtaka, T. Yamanaka, S. Kume, N. Hara, H. Asano, ja F. Izumi, „Structural Analysis of Orthorhombic ZrO₂ by High Resolution Neutron Powder Diffraction“, *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, kd 66, nr 10, lk 193–196, 1990, doi: 10.2183/pjab.66.193.
- [38] A. Mondal ja S. Ram, „Formation of a new polymorph of ZrO₂ with orthorhombic crystal structure contained in a mesoporous structure“, *Chemical Physics Letters*, kd 382, nr 3, lk 297–306, dets 2003, doi: 10.1016/j.cplett.2003.10.060.
- [39] Z. Liang *et al.*, „Structural, mechanical and thermodynamic properties of ZrO₂ polymorphs by first-principles calculation“, *Physica B: Condensed Matter*, kd 511, lk 10–19, apr 2017, doi: 10.1016/j.physb.2017.01.025.
- [40] M. Fujimoto, Y. Akahama, H. Fukui, N. Hirao, ja Y. Ohishi, „Observation of the negative pressure derivative of the bulk modulus in monoclinic ZrO₂“, *AIP Advances*, kd 8, nr 1, jaan 2018, doi: 10.1063/1.5017774.
- [41] R. F. Sabirianov, F. Namavar, X. C. Zeng, J. Bai, ja W. N. Mei, „Mechanical Properties of Nanostructured hard coating of ZrO₂“, *MRS Online Proceedings Library*, kd 1224, nr 1, dets 2009, doi: 10.1557/proc-1224-ff05-11.

7. Tänuavaldused

Uurimistööd on kaasrahastatud Euroopa Liidu ja Eesti Teadusagentuuri poolt projekti TemTA-31 kaudu. Lisaks soovime tänada Johannes Lischnerit ning Thomas A.R. Purcelli kasulike vestluste eest.

8. Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Uku Andreas Reigo,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Masinõpitud jõuvälja optimeerimine tsirkooniumdioksiidi polümorfide kirjeldamiseks“, mille juhendajad on Juhan Matthias Kahk ja Taivo Jõgiaas, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Uku Andreas Reigo

29.05.2025