第 54 卷第 3 期
2026 年 3 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 3
March，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250175

氧化锆四方到单斜相变的原子弛豫机制

孙雨萌[1]，罗文东[2]，张思岩[3]，孙鲁超[4]，王杰民[4]，王京阳[4]

(1. 沈阳化工大学，沈阳 110142；2. 中国航空制造技术研究院，北京 100024；
3. 辽宁材料实验室燃氢防护技术研究所，沈阳 110167；4. 中国科学院金属研究所，沈阳 110016)

摘　要：抑制氧化锆在高温时从四方相到单斜相的相变过程是其作为热障涂层等高温结构材料领域应用的核心需求。目前，实验上广泛采用掺杂的方法实现这一目标，但是对于抑制相变的动力学原理尚不清楚。基于第一性原理计算和过渡态搜索的方法，系统研究了氧化锆从四方相向单斜相转变的可能路径和不同相变路径对应的能垒和原子弛豫机制。计算结果表明，单斜相中 3 配位和 4 配位氧原子混合的结构比四方相全 4 配位氧原子结构具有更高的平均键合强度，是其低温下热力学稳定的根源。四方相向单斜相转变有 2 条路径：第 1 条路径以原子面切变方式一步转变为单斜相，对应能垒低(2.4 meV/f.u.)、动力学阻力小；第 2 条路径以一个亚稳相过渡，经历配位数改变和不同配位氧原子空间分布重构 2 步完成，相变过程最高能垒达 27.03 meV/f.u.。不同配位氧原子空间分布重构对应的能垒远大于配位数改变的能垒，是阻碍四方相向单斜相转变的重要动力学机制。

关键词：氧化锆；相变；第一性原理
中图分类号：TB32　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)03–1052–11
网络出版时间：2026–02–10



氧化锆具有高熔点(约为 2700 ℃)、与高温合金匹配的热膨胀系数(约为 $1\times10^{-6}\,K^{-1}$)、低热导率、低密度和耐腐蚀性等优良性能，是燃气轮机中高温合金表面热障涂层的首选材料[1]。然而，纯氧化锆在高温时会发生复杂的多型相变现象，这对其热机械稳定性构成根本性挑战。随着温度的升高，氧化锆会在 1170 ℃时(降温过程相变温度为 900 ℃)发生马氏体相变，从室温稳定的单斜相(m-ZrO_2)变为四方相(t-ZrO_2)，温度继续升高到 2370 ℃时四方相会转变为具有萤石结构的高温立方相(c-ZrO_2)[2]。其中四方相–单斜相相变的温度点处于热障涂层的服役温度范围内。由于四方相和单斜相相变伴随约 4%的体积膨胀，会诱发各向异性应变引发微裂纹网络，最终导致涂层剥落失效[3]。为此，普遍采用氧化钇掺杂[8%±1%(摩尔分数)Y_2O_3，即 8YSZ]抑制氧化锆相变，使亚稳四方相在服役温度范围(<1200 ℃)内保持稳定[4–6]。随着燃气轮机的进一步发展，对热端部件的服役温度和寿命都提出了更高的要求。8YSZ 在长时应用下会发生烧结致密化，提高热导率和弹性模量，损害隔热性能和降低损伤容限[7]。针对这个问题，目前，已经开展了多元素共掺杂的方法进一步改善 YSZ 的性能[8]。由于共掺杂改性可选元素众多、掺杂成分配比十分复杂，而抑制四方相到单斜相的相变是掺杂改性首先要考虑的难题，亟须提出抑制相变相关的掺杂选材理论以加速新热障涂层体系的开发。从纯氧化锆及 YSZ 体系的相图可知，降温过程四方相到单斜相转变的热力学驱动力始终存在，四方相能够稳定到室温的关键是相变动力学阻力的增加。为此，有必要对氧化锆四方相–单斜相相变的动力学过程进行仔细分析，以揭示相变动力学阻力的原子弛豫机制，提出抑制相变、稳定四方相的理论策略。

关于氧化锆四方相和单斜相的稳定性已经有大量的理论研究。Zhang 等[9]通过对电子结构的详细

收稿日期：2025–03–13。　修订日期：2025–04–02。
基金项目：中国科学院 C 类先导专项(XDC0160203)；中国航发集团产学研合作项目(HFZL2023CXY022)。
第一作者：孙雨萌(2000—)，女，硕士研究生。
通信作者：罗文东(1989—)，男，硕士，高级工程师；
王杰民(1984—)，男，博士，副研究员。

Received date: 2025–03–13.　**Revised date:** 2025–04–02.
First author: SUN Yumeng (2000–), female, Master candidate.
E-mail: 2191982605@qq.com
Correspondent author: LUO Wendong (1989–), male, Senior Engineer.
WANG Jiemin (1984–), male, Associate Professor.
E-mail: lwd524057@163.com; jieminwang@imr.ac.cn

分析对比了四方相和单斜相成键的差别。Kuwabara 等[10]结合第一性原理和晶格动力学，计算了氧化锆四方相和单斜相的热力学参数随温度的变化，获得了理论的相变温度。Verdi 等[11]基于机器学习原子间势函数，采用分子动力学模拟再现了四方相和单斜相的转变。

关于 YSZ 体系的相稳定性也有大量的研究。在掺杂的 Y_2O_3 含量 2%~6%(摩尔分数)时，会形成部分稳定的四方相 ZrO_2，Y_2O_3 含量约大于 8%的时候，会形成完全稳定的立方结构。热障涂层材料最常用的是掺杂 8%(质量分数)[约为 4.5%(摩尔分数)]的 8YSZ。由于电荷平衡，掺杂的 Y^{3+}会在晶格中引进额外的氧空位。目前，主流观点认为 Y^{3+}较大的离子半径和氧空位引起的晶格畸变是四方相稳定的主要原因。Stefano Fabris 等[12]的理论模拟证实了氧空位周围原子弛豫引起的局部结构变化可以提高四方相氧化锆稳定性。Guan 等[13]基于机器学习势函数的理论模拟发现氧化锆相稳定性与氧空位浓度和位置均有关联。

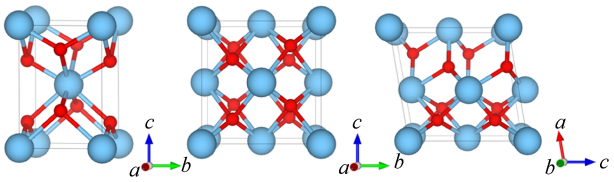
目前的研究工作大部分都是从热力学角度分析氧化锆四方相和单斜相结构稳定性以及掺杂原子和氧空位对热力学稳定性的影响，但对于相变的动力学过程研究很少。鉴于此，本工作借助第一性原理计算和过渡态搜索对 ZrO_2从四方相到单斜相的动力学过程进行了系统的研究，对相变路径、相变过程中原子成键状态的改变以及关键的相变动力学阻力展开了详细探讨。计算结果揭示了氧化锆从四方相到单斜相不同相变路径的相变阻力来源，提出了高相变阻力的相变动力学原子弛豫机制，为提高四方相动力学稳定性的材料设计提供了理论支撑。

1　计算方法

采用第一性原理计算软件包(VASP)[14–15]进行密度泛函理论(DFT)[16–19]的相关计算。电子–离子实相互作用采用投影缀加平面波(PAW)势函数[20]描述。电子交换关联能采用广义梯度近似(GGA)[21]。对于元素 Zr 和 O，分别设定其价电子组态为 $4s^2$、$4p^6$、$5s^1$、$4d^3$以及 $2s^2$、$2p^4$。平面波基组的截止能量值设置为 600 eV，基于 Monkhorst–Pack 方法的 k 点网格划分密度为 4 × 4 × 4。结构优化过程中能量收敛判据为 1×10^{-6} eV，力收敛判据为 1×10^{-4} eV/Å。在进行相变过渡态搜索之前，首先对四方相和单斜相 ZrO_2的晶格参数(a, b, c, β)及所有原子坐标进行了全自由度优化。

图 1 为氧化锆晶体结构。由图 1a 可见，其空间群为 $P4_2/nmc$，包含 2 个 Zr 原子和 4 个 O 原子，每个 Zr 原子与 8 个 O 原子形成配位，而每个 O 原子与 4 个 Zr 原子配位。单斜相晶胞结构如图 1c 所示，其空间群为 $P2_1/c$，包含 4 个 Zr 原子和 8 个 O 原子，所有的 Zr 原子均与 7 个 O 原子配位，而一半的 O 原子保持与四方相相同的 4 配位模式，另一半 O 原子则为 3 配位。

四方相到单斜相的相变过渡态搜索采用 VTST 工具包[22–24]中的固态微动弹性带(SSNEB)算法。为获得原子可以一一匹配的始态和终态结构，以四方相晶胞和[011]晶向为新晶胞的[010]和[001]方向构建超胞。构建的四方相超胞如图 1b 所示，超胞内含 12 个原子，可以与单斜相单胞(图 1c)的原子互相配对。以四方相超胞为初始结构、单斜相单胞为最终结构，在相变路径上插入 12 个节点进行过渡态搜索，通过原子位置与晶格参数的协同优化，追踪相变过程中晶格畸变与原子位移的演化规律。过渡态搜索过程中，弹性带每个节点结构优化的最大作用力阈值设为 0.03 eV/Å、能量收敛判据为 1×10^{-7} eV，关闭晶胞对称性约束，允许原子位置与晶格参数自由弛豫，以精确捕捉相变诱导的剪切应变与氧亚晶格重构特征。通过计算原子迁移路径及晶胞旋转过程中的总能量变化，绘制能量–反应坐标曲线，分析验证过渡态的鞍点特性，最终确定相变势垒与最低能量路径。



(a) t-ZrO_2 unit cell　(b) t-ZrO_2 supercell with 12 atoms　(c) m-ZrO_2 unit cell

图 1　氧化锆晶体结构

Fig. 1　Crystal structure of zirconia

采用 LOBSTER 软件包[25]对氧化锆四方相和单斜相的电子结构进行轨道分解，通过计算晶体轨道哈密顿布居函数(COHP)深入分析晶体中的化学键性质。基于密度泛函理论计算获得的波函数，COHP 的积分(ICOHP)可以定量评估键强，ICOHP 的绝对值越大，键越强。这种方法不仅能了解 Zr—O 键在不同晶相中的轨道贡献，还通过比较 ICOHP 数值，从电子层面上解释了四方相和单斜

相结构稳定性的差异。为了进一步说明氧化锆四方相、单斜相以及相变过程中过渡态和亚稳态结构的成键变化，采用 VTST 工具包通过对 Zr、O 原子 Bader 电荷的计算定量分析了 Zr—O 原子之间的电荷转移情况[22–24]。

2 结果与讨论

2.1 四方相和单斜相 ZrO_2 的成键特征

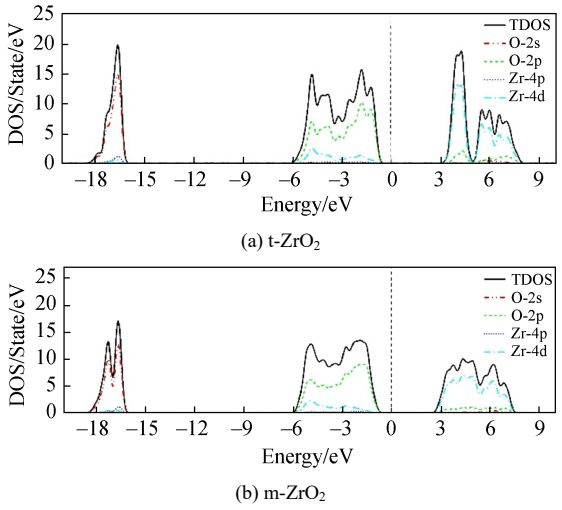
首先对 ZrO_2的四方相和单斜相的单胞进行了结构优化。优化后的晶胞参数见表 1，并且将其与现有的数据和计算结果进行对比分析。由表 1 可知，计算的四方相晶格参数与实验值和计算值比最大误差分别只有 0.7%和 1.4%，单斜相的晶格参数与实验值和计算值比误差分别为 0.6%和 0.8%。计算的能量与其他计算值相比误差 0.1%，结构优化后单斜结构能量更低，与 ZrO_2 体系相稳定性结果相符，这表明，本工作使用的计算参数可以获得足够精确的晶体结构和能量，确保后续相关计算结果的可靠性。

表 1 四方和单斜相 ZrO_2 的晶格参数、能量差的计算值和实验值

Table 1 Calculated and experimental values of lattice parameters and energy difference for tetragonal and monoclinic ZrO_2

Phase	Lattice constant	This work	Calculated values [26]	Experimental values [27]
Tetragonal	*a*/Å	5.121	5.160	5.050
	c/Å	5.276	5.318	5.182
	c/*a*	1.030	1.031	1.062
	V/Å^3	34.60	35.39	33.04
	E/eV	0.111	0.110	
Monoclinic	*a*/Å	5.189	5.221	5.151
	b/Å	5.243	5.31	5.212
	c/Å	5.377	5.373	5.317
	β/deg	99.64	99.80	99.23
	V/Å^3	36.06	34.16	35.22

为了揭示四方相和单斜相相变的原子结合演化过程，首先计算了四方相和单斜相的电子结构，从而阐述两者之间原子结合的差异。图 2 为四方氧化锆和单斜氧化锆的态密度。由图 2 可以看出，四方相和单斜相氧化锆的能带结构非常相似。费米能级以下有 2 个分立的能带，其中–18 至–16 eV 主要由 O-2s 轨道主导，–6 至–0.5 eV 的能带主要由 O-2p 和 Zr-4d 轨道电子占据。在费米能级以上的导带区域(3 至 7.5 eV)则以 Zr-4d 轨道为主。从能带结构可知，氧化锆中的氧原子与锆原子之间存在比较强的共价/离子混合键合，参与键合作用的主要为 O—Zr 之间的 p–d 电子杂化，2 种相的成键范围均在–6 至–0.5 eV 的范围内，成键强度相差不大。



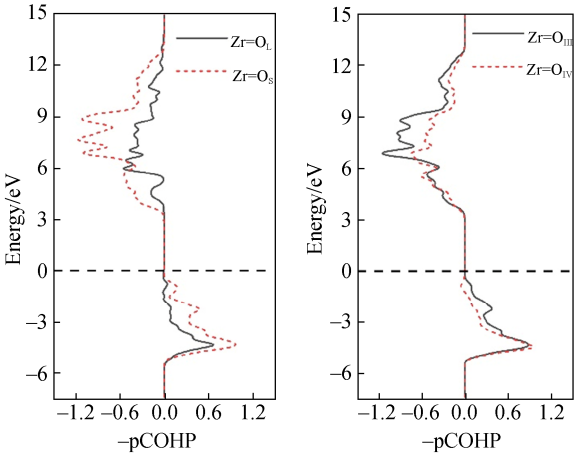
(a) t-ZrO_2

(b) m-ZrO_2

图 2 氧化锆态密度

Fig. 2 Density of states of zirconia

氧化锆中原子之间的键合特点可以通过进一步分析图 3 中的投影晶体轨道哈密顿布居函数(pCOHP)来揭示。由图 3a 可见，有 2 类 Zr—O 键：一种键长稍长，为 2.426 Å，记为 Zr—O_L；另一种较短，为 2.080 Å，记为 Zr—O_S。由图 3b 可见，依据 O 配位数的不同进行划分，分别用 Zr—O_{III} 和 Zr—O_{IV} 标记与 3 配位和 4 配位氧原子对应的 2 类 Zr—O 键。Zr—O_{III} 的键长在 2.06 Å 和 2.17 Å 之间，Zr—O_{IV} 键长稍长，分布在 2.17 Å~2.30 Å 范围内。Zr—O 成键态分布在费米能级以下。四方相 2 种 Zr—O 键键



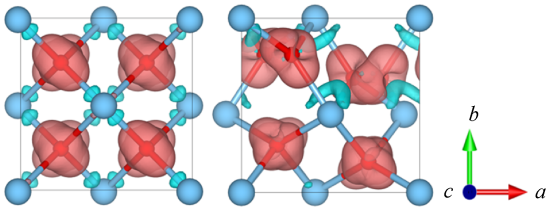
(a) t-ZrO_2 (b) m-ZrO_2

图 3 氧化锆中 Zr—O 原子之间的 pCOHP

Fig. 3 Zr—O Hamiltonian occupancy function (pCOHP) distribution of zirconia

合差异较大，Zr—O_S 对应的峰值明显高于 Zr—O_L，对应的–ICOHP 分别为 4.57 和 1.81，因此 Zr—O_S 键明显强于 Zr—O_L 键。单斜相中 Zr—O_{III} 对应的–pCOHP 峰值略高于 Zr—O_{IV}，其平均–ICOHP 分别为 4.33 和 3.13。从 COHP 分析可知，单斜相中 Zr—O 键的强度介于四方相中 2 种键之间，单斜相所有 Zr—O 键的–ICOHP 平均值为 3.65，大于四方相中 Zr—O 键的值 3.19。因此，单斜相中 Zr—O 键的平均强度高于四方相。

图 4 为氧化锆四方相和单斜相差分电荷密度。由图 4 可见，红色表示得电子区域，蓝色表示失电子区域，等值面均为 0.013 e/Bohr^3，四方相电荷分布对称性较高，Zr—O_L 和 Zr—O_S 连线方向电荷转移情况差别明显，前者等高面空间延展度更小，说明电荷转移更少。单斜相中 3 配位和 4 配位 O 原子电荷分布形状差别较大，且 Zr 原子在向着 3 配位 O 原子一侧失电子更多。四方相中 Zr 原子和 O 原子的 Bader 电荷分别为–2.57 和 1.29。单斜相中 Zr 原子的平均 Bader 电荷为–2.58，3 配位和 4 配位 O 原子的平均 Bader 电荷分别为 1.26 与 1.32。从离子键分析可知，单斜相 4 配位 O—Zr 键离子性强于 3 配位 O—Zr 键。离子性的强弱和–ICOHP 反映的键强次序相反。如果以 Zr—O 键长作为判据，相比 Bader 电荷，–ICOHP 的值与键强的关联更直接。因此，后面相变过程采用–ICOHP 的变化来分析化学键的变化。



(a) t-ZrO_2　　(b) m-ZrO_2

图 4　氧化锆四方相和单斜相差分电荷密度

Fig. 4　Differential density of charge of zirconia tetragonal zirconia and monoclinic zirconia

2.2　ZrO_2 四方相和单斜相的相变过渡态搜索

使用 G-SSNEB 方法计算出的 ZrO_2 四方相向单斜相转变过程如图 5 所示。由图 5 可见，获得了 2 条不同的相变路径：路径 1 为直接相变，仅存在 1 个过渡态(TS1)，对应相变能垒为 2.4 meV/f.u.；路径 II 为 2 步相变，包含正交相(o-ZrO_2)亚稳态，其两侧能垒分别为 6.33 meV/f.u. (TS2：t→o)和 27.03 meV/f.u. (TS3：o→m)，预测的不同路径的势垒与文献中的结果一致[26]。对于路径 2 中出现的 o-ZrO_2亚稳相，也有相关文献报道。Zhang 等[28]在 8YSZ 热障涂层高温时效处理时在涂层表面发现了正交相中间相。另外，Suyama 等[29]在 Hf 掺杂 ZrO_2、Cumbrera 等[30]在 Ta 掺杂 ZrO_2 体系均成功制备出正交相。由结构关系，o-ZrO_2可视为 t-ZrO_2的对称破缺畸变，其与高压 o-ZrO_2晶体结构相似。因此，在氧化锆四方相到单斜相转变的过程中，正交相作为亚稳相的存在是合理的。

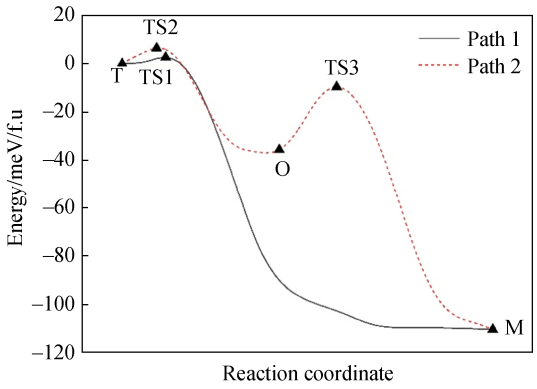


图 5　ZrO_2 从四方相到单斜相 2 个相变路径的能垒

Fig. 5　Energy barriers of two phase transition paths from tetragonal to monoclinic ZrO_2

图 6 为路径 1 初始四方相、过渡态和单斜相的晶体结构对比图。由图 6 可以看出，路径 1 的相变是滑移与键合重构同步完成的，符合经典马氏体相变的原子切变机制。马氏体相变联系的 2 个结构具有特定的晶体学取向关系，即马氏体相变所涉及的 2 相应该具有晶格对应和取向关系(OR)，或具有应变不变平面，以及原子与原子之间的一一对应关系。对比过渡态搜索获得的相变路径 1 上过渡态的晶体结构，可知此路径上四方相和单斜相遵循的取向关系为(100)m//(110)t、[001]m//[001]t，此取向关系与 Bailey[31]、Bansal[32]、及 Smith[33]通过原位 X 射线衍射与透射电镜观察的实验结果一致。因此，该路径即为实验中观察到的四方相原子通过晶格连续剪切形变直接转变为单斜相的马氏体相变过程。由于相变能垒极低，此路径下相变动力学阻力很低，在热力学驱动下可快速完成。

为了从统计角度评估这 2 条路径的竞争性与实际可行性，引入玻尔兹曼统计函数。在一定温度 T 下，某一相变路径出现的概率 P 与该路径的能垒 ΔE 之间满足玻尔兹曼分布关系，即：

$$P=\frac{e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\Delta E_i}{kT}}} \tag{1}$$

式中：k 为玻尔兹曼常数($k=8.617\times10^{-5}$ eV/K)；ΔE_i 为不同相变路径的能垒。2 条相变路径原子匹配后所有原子的位移均不超过最近邻原子之间的距离，是典型的位移型相变。如果改变原子匹配关系，还有很多其他可能的相变路径，但是这些路径都必然包含一系列原子在晶格上的扩散过程，具有很高的能垒，从玻尔兹曼统计可知，能垒越高概率越低。本工作考虑的路径是概率最高的 2 条。虽然没有计算所有可能路径的能垒，无法给出某个路径相变的具体概率值，但是可以用玻尔兹曼统计比较不同路径的概率比。取与四方相和单斜相相变温度相近的 $T=1000$ K，可以计算出路径 1 和路径 2 发生的概率比 P_1/P_2 约为 142。这表明路径 1 发生的概率约为路径 2 的 142 倍，在相变过程中占据绝对的主导地位，这与实际情况中氧化锆相变在低温下倾向于快速的马氏体相变(路径 1)，而在高温下会出现更复杂的相变情况相符合。

图 6 为路径 1 相变过程中的结构变化。由图 6a 可见，相变过程中四方相氧化锆一半的(010) Zr 原子平面沿[001]方向发生了切变，导致晶格参数中的角 α 的连续变化；越过过渡态之后，晶格膨胀导致[010]方向上的面间距也发生明显变化，从等间距变为长短间距相间出现。由图 6b 可以看出，结构越过过渡态之后，除了切变和面间距变化以外，相邻(010)面内的部分 Zr 原子沿(100)方向还发生了方向相反的位移。具体到图 6b 中表现为 Zr4 原子向右、Zr2 原子向左的移动，这种相对位移进一步加剧了 Zr 八面体的畸变。原本处于八面体中心的氧原子随着八面体的畸变发生非对称弛豫，部分 Zr—O 键发生断裂，最终所有 Zr 原子从八配位变为 7 配位，一半的氧原子从 4 配位变为 3 配位。路径 2 的相变过程与路径 1 不同，存在 1 个类似正交结构的亚稳相 o-ZrO_2。结构优化后的亚稳相晶体结构空间群为 *Pbc*2/1，其体积与四方相接近。虽然初始能垒也比较低，但由于亚稳正交相的在存及其带来的极高的 2 次能垒，因此，显著提高了整体相变阻力，路径 2 的动力学过程比路径 1 会困难许多，相变速度会大幅下降。实际的纯相 ZrO_2 四方相和单斜相的相互转变过程不会沿着路径 2 进行。但是路径 2 的相变过程同样具有相变模式简单、无须原子长程扩散的特点，对于理解抑制马氏体相变的原子尺度机理具有重要参考意义。

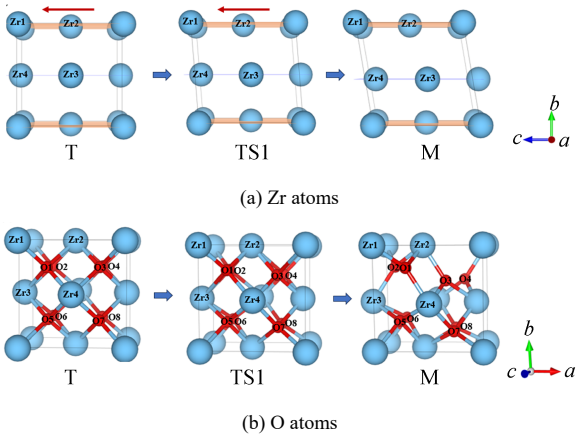


图 6 路径 1 相变过程中的结构变化

Fig. 6 Structural changes during the phase transition of Path 1

图 7 为路径 2 相变过程中的结构变化。由图 7 可见，以亚稳相过渡的两步相变过程中，其取向关系为(100)m//(001)o、[001]m//[100]o 和(001)o//(110)t、[100]o//[001]t。与路径 1 的晶面切变与原子弛豫同步进行不同，路径 2 的相变由晶格体积变化和晶格切变 2 个步骤组成。四方相到正交亚稳相的转变主要是 c 轴拉伸造成 Zr 八面体畸变，八面体中心的 O 原子发生非对称的弛豫，造成部分 Zr—O 键断裂。原子弛豫后 o-ZrO_2 局部配位环境与单斜相高度相似，Zr 均为 7 配位，O 原子半数为 4 配位、半数 3 配位。正交亚稳相到单斜相的转变过程晶格发生了明显的切变，切变过程伴随着 Zr—O 键的断裂和重组，原本处于垂直切变方向(O1，O3，O5，O7)的 3 配位氧原子转变为平行切变方向分布(O1，O2，O3，O4)，但 3 配位氧原子的数量保持不变。

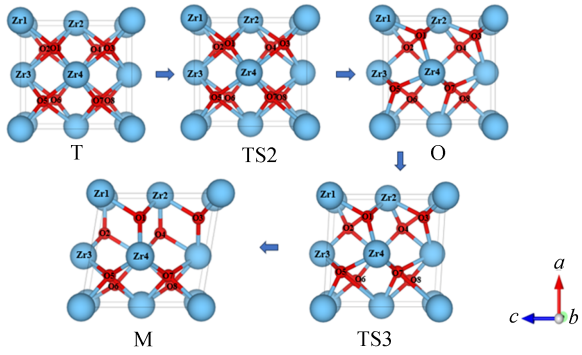


图 7 路径 2 相变过程中的结构变化

Fig. 7 Structural changes during the phase transition of Path 2

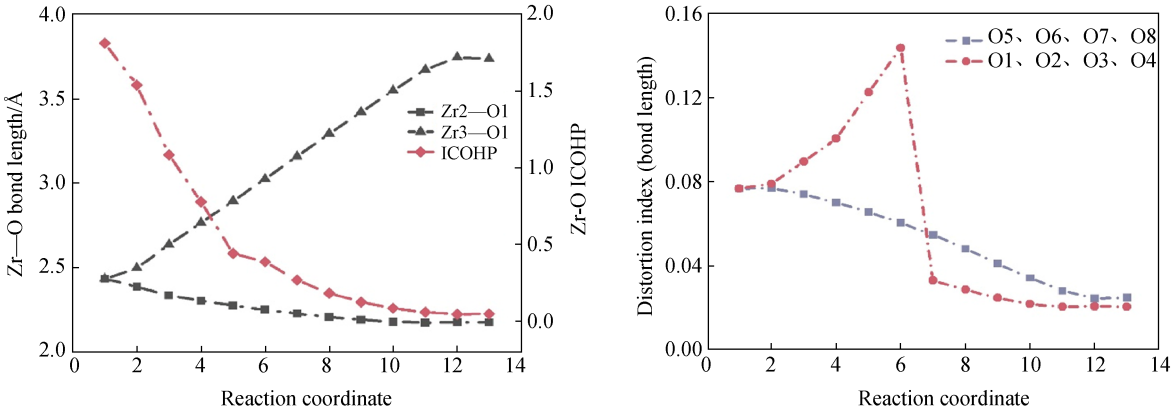
2.3 ZrO_2 四方相向单斜相转变的动力学过程

作为热障涂层材料，氧化锆 1 个核心的改性目

标是抑制四方相和单斜相的相变，使四方相能够稳定到室温状态，避免升降温过程引发相变带来体积变化。而抑制相变的过程，本质上就是抑制四方相与单斜相之间的马氏体相变。从过渡态搜索结果可知，马氏体相变能垒低，相变过程简单，相变阻力很小；但另一条相变路径因为存在中间相以及中间相所伴随的高能垒，所以，具有更大的相变阻力。通过对比分析 2 条相变路径中具体的动力学过程，从原子尺度揭示 ZrO_2四方相→单斜相低阻力相变和高阻力相变的结构演变差异，提出抑制氧化锆相变的物理机制。

在对图 6b 所示的马氏体相变过程进行分析时，若以 O 原子作为研究对象，可发现 O5、O6、O7 和 O8 在相变前后均保持[OZr_4]四面体构型，而 O1、O2、O3 和 O4 经历了[OZr_4]四面体到[OZr_3]平面三角构型的转变。以 O1 为中心的[$O1Zr_4$]四面体为例，键长较长的 2 个 Zr—O_L(2.426 Å)分别是 Zr2—O1 和 Zr3—O1，它们的键长随相变过程的变化如图 8a 所示。Zr3—O1 的键长在相变过程中持续增大，对应的–ICOHP 也从 1.81 降到几乎为 0，可确定相变过程 Zr3—O1 键发生了断裂。相对的 Zr2—O1 键长在相变过程中逐渐减小，从 2.426 Å 变为 2.169 Å。四面体中另外 2 个较短的 Zr—O_S(2.080 Å)键(Zr1—O1 和 Zr4—O1)主要发生了化学键的扭转，长度变化较小，单斜相中分别为 2.060 Å 和 2.082 Å。O2、O3 和 O4 为中心的四面体结构变化与 O1 相似，均表现为其中 1 个 Zr—O_L 逐渐伸长断裂；另一个 Zr—O_L 变短，而 2 个 Zr—O_S 基本保持不变。

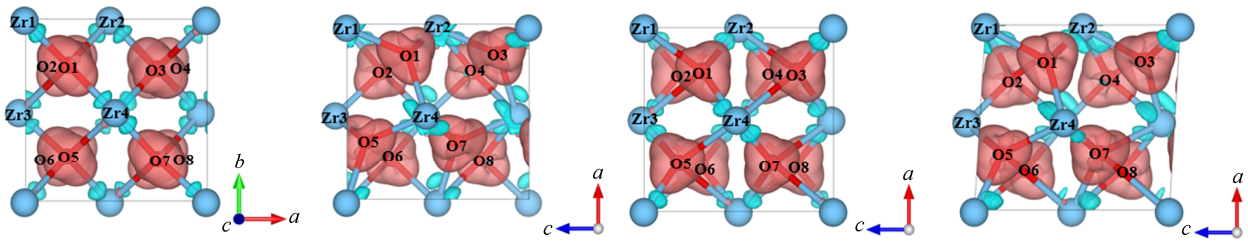
图 9 为相变过程中氧化锆 TS1、正交亚稳相、TS2 和 TS3 结构的差分电荷密度。由图 9a 可见，TS1 的差分电荷密度及其等值面均为 0.013 e/Bohr^3。对比图 4 中氧化锆四方相的差分电荷密度分布，TS1 状态下，由于 Zr3—O1 键长持续增大，导致 Zr 与 O 之间的电荷转移逐渐减少，O1 周围的差分电荷分布在向着 Zr3 原子一侧明显减弱，这与键长和–ICOHP 的变化是一致的，进一步证明了相变过程伴随 Zr—O 弱键的断裂。统计了四方相中所有[OZr_4]四面体畸变度随相变过程的变化，如图 8b 所示。由图 8b 可以看出，以 O1、O2、O3 和 O4 为中心的[OZr_4]四面体畸变度先随着其中一个 Zr—O 键变长而迅速



(a) Selected Zr—O bond lengths and–ICOHP　　(b) Distortion degree of [OZr] polyhedron

图 8　路径 1 中键长和多面体畸变度的变化

Fig. 8　Changes of bond length and polyhedral distortion degree in Path 1



(a) TS1　　(b) Orthogonal phase　　(c) TS2　　(d) TS3

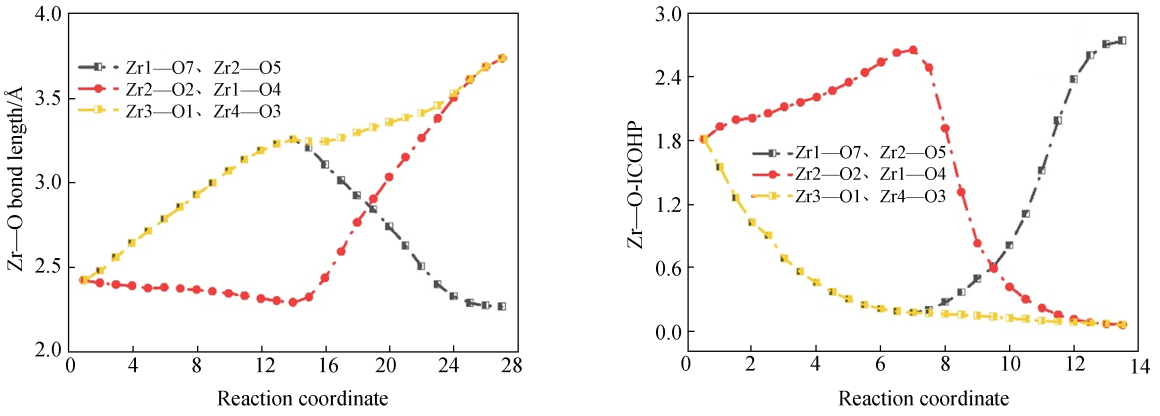
图 9　相变过程中结构的差分电荷密度

Fig. 9　Differential charge density of structure during phase transition process

增大，随后其畸变度急剧下降。其中，急剧下降的过程对应着 Zr—O 键断裂(以 3 Å 为断键判据)后，畸变度的统计对象从[OZr_4]变为[OZr_3]。O5、O6、O7、O8 为中心的四面体在相变过程中配位数没有发生改变，但是由于(010)Zr 原子面间距的变化以及面内 Zr 原子的相对位移造成了四面体形状发生改变，以 O5、O6、O7、O8 为中心的四面体畸变度随相变过程逐渐下降。总之，路径 1 对应的马氏体相变过程可以描述为每 2 层的(010)Zr 原子面发生切变，导致 1 层的[OZr_4]四面体因其中 1 个最弱的 Zr—O 键断裂变为[OZr_3]近平面三角构型，[OZr_3]结构的 Zr—O 键收缩且局部畸变度降低；另一层[OZr_4]四面体通过 Zr—O 键长度和角度的调整使得局部畸变度降低，同时，Zr—O 键平均长度稍有下降。因此，四方相转变为单斜相很低的相变阻力(能垒 2.4 *m*eV/f.u.)主要来源于四方相中相对较弱的 Zr—O 键的断裂，且断裂的 Zr—O 键只占所有键总数的 1/8。

路径 2 的相变需要 1 个亚稳正交相的过渡。从四方相到亚稳相的转变主要来源于(100)Zr 原子面间距的改变以及面内原子沿[001]方向的相对运动。由于没有明显的原子面切变，晶格只有长度变化没有角度变化。相转变结果与路径 1 的马氏体相变有相似之处，在相转变过程中，一半[OZr_4]四面体中的一个 Zr—O_L 键发生断裂，所有 Zr 原子变为 7 配位，一半 O 原子(O1、O3、O5、O7)从 4 配位变成 3 配位，形成与单斜相相似的局域配位环境。

图 10 为路径 2 中特定 Zr—O 键长和–ICOHP 的变化。以[$O1Zr_4$]为例，由图 10a 可以看出，Zr3—O1 键在相变过程中逐渐伸长，从 2.426 Å 变为 3.255 Å，其在图 10b 中对应的–ICOHP 从 1.81 逐渐降到接近 0，证明化学键已完全断裂，O1 从 4 配位变为 3 配位；另 1 个 Zr—O_L(Zr1—O1)键从 2.426 Å 逐渐减小至 2.181 Å，2 个 Zr—O_S 键长变为 2.046 Å 和 2.162 Å。



(a) Zr—O bond lengths (b) –ICOHP

图 10 路径 2 中键长的变化

Fig. 10 Variation in bond lengths during the phase transition in Path 2

由图 9b 可以看出，与图 4 中四方相差分电荷密度分布相比，Zr3—O1 连线方向差分电荷密度分布大幅减弱，O1 周围差分电荷密度分布形状已经同单斜相 3 配位 O 原子十分相似，对应 Zr3—O1 键的断裂。图 9c 所示的 TS2 状态差分电荷密度分布是四方相和正交相的过渡状态，如图 11 所示，以 O1 为中心的[OZr_4]四面体的畸变度持续增加，直至变为[OZr_3]而急剧下降。没有配位数变化的[OZr_4]四面体单元中，Zr—O_L 键长变短，Zr—O_S 键长变长，四面体的畸变度逐渐下降(图 11 中的 O2、O4、O6、O8)。因此，四方相到亚稳正交相的转变阻力主要来源于占总数 1/8 的较弱的 Zr—O 键断裂，对应的相变能垒也很低(6.33 meV/f.u.)。路径 2 从正交相到单斜相转变的能垒远高于四方相到正交相，其对应的结构变化更加复杂。以(100) Zr 原子面的切变为主要特征，同时伴随着 O 原子配位数的 2 次调整。结构变化过程中不仅有 O2、O4 配位数从 4 下降到 3，还有 O5、O7 由 3 配位变回 4 配位，同时 O1、O3 的配位数保持 3 不变，O6、O8 配位数保持 4 不变。首先，由[$O2Zr_4$]四面体单元，可知 Zr2—O2 键从 2.295 Å 增加到 3.733 Å，对应的–ICOHP 也从 2.65 逐渐减小到接近 0，证明其在相变过程发生断裂。[$O2Zr_4$]中的其他 Zr—O 键长均稍有减小。正交相中[$O5Zr_3$]单位中的 Zr3—O5、Zr1—O5 和 Zr4—O5

键分别从 2.046、2.162、2.181 Å 增长到了 2.166、2.177 Å 和 2.271 Å。Zr2 与 O5 在相变过程中互相靠近，距离从 3.255 Å 减小到了 2.295 Å，结合图 10 中的–ICOHP 变化可知，它们生成了新的化学键。在图 9d 所示的 TS2 结构中，Zr2—O2 连线和 Zr2—O5 连线方向差分电荷密度分布与图 9b 中正交相比较接近，说明过渡态发生在 Zr2—O2 键断裂和 Zr2—O5 键产生之前。其他 4 个配位数不变的 O 原子相关的 Zr—O 键键长变化不大，但是相关的畸变度在相变过程中先增大后减小。因此，四方相到单斜相的相变阻力有多个来源，占比 1/4 的 O 原子配位数下降需要断裂 1 个 Zr—O 键，1/4 的 O 配位数上升需要原有的 3 个 Zr—O 键伸长，另外，1/2 的 O 原子配位数不变但是局域环境畸变度增加，这种多重的相变阻力机制带来了很高的相变能垒(27.03 meV/f.u.)。

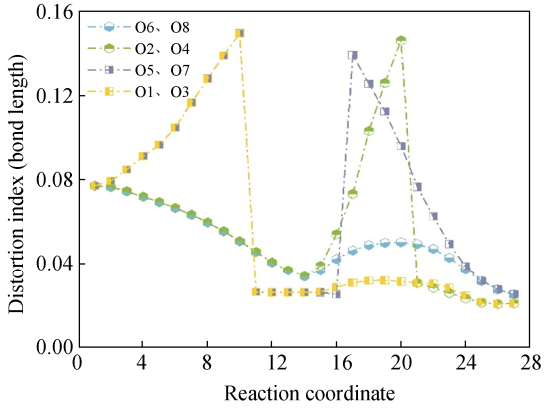


图 11　路径 2 相变过程中以 O 原子为中心的[OZr]多面体畸变度的变化

Fig. 11　Variation of [OZr] polyhedron distortion degree during phase transition in Path 2

总之，降温过程氧化锆四方到单斜相变的热力学驱动力是单斜相中 Zr—O 键更短的平均键长、更强的平均相互作用和更低的局部畸变度，快速的马氏体相变(路径 1)低的相变阻力只来源于 Zr 原子面切变过程中引起的 1/8 的 Zr—O 弱键的断裂。过渡态搜索到的另一条路径以亚稳正交相为过渡，需要两步相变才能完成完整的四方到单斜相转变。正交亚稳相与单斜相有相似的配位关系，因此，热力学稳定性优于四方相，同时具有较低的相变能垒，相变阻力机制与马氏体相变类似，均是由于占比 1/8 的较弱 Zr—O 键发生断裂导致的。但是正交亚稳相到单斜相的转变能垒很高，几乎是路径 1 能垒的 9 倍。正交相到单斜相的转变过程原子配位整体情况不变，主要是 3 配位和 4 配位 O 原子在空间的重新分布过程，这个过程关联有 4 配位 O 原子周围较弱的 Zr—O 键断裂、3 配位 O 原子周围 Zr—O 键的伸长，以及 O 原子周围局部畸变度的增加。几乎所有的 Zr—O 键变化均是朝着增加相变阻力的方向进行，因此，产生了极高的相变能垒。对比路径 2 和路径 1 的相变过程可知，如果要提高降温过程 ZrO_2 从四方相到单斜相相变的动力学阻力，需要增加类单斜相配位亚稳相的热力学稳定性，尽量让相变经历 O 原子 3 配位和 4 配位在空间重新分布的结构转变过程。目前实验上广泛采用的掺杂 Y 元素稳定四方 ZrO_2 的方法也与上述分析相吻合。因为 Y 元素与 O 相结合倾向于形成 O 的 3 配位结构，且 Y 相对 Zr 具有较低的化学价，在 ZrO_2 结构中引入的 O 空位可以进一步降低整体配位数。这 2 个因素综合作用下，足够量的 Y 掺杂可以让 ZrO_2 在四方相的晶格中出现足够多的类单斜相配位环境的随机分配，这种结构的出现使得 ZrO_2 不能通过简单的晶格切变完成相转变，必须经历同类配位环境的空间有序化重构，从而大大地增加相变阻力，四方相在低温状态下的动力学稳定性得以提高，从而抑制了四方相向单斜相的相变过程。

Y^{3+}半径与 Zr^{4+}相近，Y 掺杂后可替代 Zr^{4+}进入晶格。对于路径 1，Y 的存在会干扰原子面的切变过程。由于 Y 倾向于形成 O 的 3 配位结构，使得局部配位环境发生改变，原本简单的马氏体相变切变机制受到阻碍，增加了相变难度。对于路径 2，Y 掺杂可能会影响亚稳正交相的稳定性。一方面，Y 的引入可能改变亚稳相的形成能，使其更容易或更难形成；另一方面，在正交相到单斜相的转变过程中，Y 的存在会影响 3 配位和 4 配位 O 原子的空间分布重构，改变该步骤的能垒。如果 Y 掺杂使得亚稳相稳定性增加，那么路径 2 相对路径 1 的竞争性可能会增强，因为更多的相变过程会倾向于通过亚稳相过渡来完成。

由于掺杂产生的氧空位会改变晶体的电子结构和原子间的相互作用，对于路径 1，氧空位的存在可能导致局部电荷不平衡，影响 Zr—O 键的强度和稳定性。在马氏体相变过程中，氧空位周围的 Zr—O 键更容易断裂或发生重构，这会加速路径 1 的相变过程，也可能改变相变的原子弛豫机制；对于路径 2，氧空位可能在四方相到正交亚稳相的转变过程中，促进(100)Zr 原子面间距的改变以及面内原子的相对运动，降低这一步的相变能垒。同时，在正交相到单斜相的转变中，氧空位可能参与 O 原子

配位数的调整过程，影响相变的最终能垒和路径的可行性。

3 结论

通过第一性原理计算结合广义固态弹性带方法，系统揭示了氧化锆(ZrO_2)从四方相(t-ZrO_2)向单斜相(m-ZrO_2)马氏体相变的动力学原子弛豫机制，分析了不同相变路径对应的相变阻力微观机制与动力学特征，主要结论如下：

1) 过渡态搜索发现四方相(t-ZrO_2)向单斜相(m-ZrO_2)相变有 2 条路径：路径 1 为直接相变，一步即可完成，其能垒仅为 2.4 meV/f.u.；路径 2 包含 1 个亚稳正交相(o-ZrO_2)，相变需要 t→o→m 两步完成，两阶段能垒分别为 6.33 meV/f.u.和 27.03 meV/f.u.。

2) 路径 1 的相变过程原子弛豫主要机制是通过(010) Zr 原子面沿[001]方向的协同滑移切变，伴随滑移面内 Zr 原子的相对位移和 O 原子的非对称性弛豫。原子弛豫的结果使得所有 Zr 原子从 8 配位变为 7 配位，一半的 O 原子从 4 配位变为 3 配位，且 4 配位和 3 配位 O 原子层沿垂直切变方向交替分布。这种弛豫机制符合经典马氏体相变的剪切主导特性，相变阻力很低，仅需 1/8 的较弱的 Zr—O 键断裂所需能量即可实现快速相变，能垒仅为 2.4 meV/f.u.。该路径未出现中间相，符合经典马氏体相变的剪切主导特性，与实验观测的快速相变动力学一致。

3) 路径 2 的相变过程分为两步，四方相到正交亚稳相通过(100)Zr 原子面面间距的变化及面内原子沿[001]方向的相对移动完成了原子配位数的改变，正交亚稳相到单斜相通过(100)Zr 原子面沿[001]方向的切变完成 3 配位和 4 配位 O 原子空间分布特征的改变。第一步原子配位数的变化相变阻力与路径 1 类似，都是主要与 1/8 的较弱的 Zr—O 键断裂相关；第二步不同配位 O 原子空间分布的变化关联较弱的 Zr—O 键断裂、较强 Zr—O 键的伸长和 Zr—O 多面体畸变度提高等多个相变阻力因素，对应路径 2 中很高的相变能垒(27.03 meV/f.u.)。

4) 对比四方相到单斜相不同转变过程的原子弛豫机制，发现提高低配位亚稳结构稳定性、在相变过程中引入不同配位 O 原子空间分布的重构过程可以作为设计抑制四方相到单斜相转变策略的动力学理论机制。

参考文献:

[1] CAO X Q, VASSEN R, STOEVER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(1): 1–10.

[2] Ricca C, Ringuedé A, Cassir M, et al. A comprehensive DFT investigation of bulk and low-index surfaces of ZrO_2 polymorphs[J]. Journal of computational chemistry, 2015, 36(1): 9-21.

[3] LAM L T, HUNG V V. Effects of temperature and dopant concentration on oxygen vacancy diffusion coefficient of yttria-stabilized zirconia[J]. J Phys: Conf Ser, 2019, 1274(1): 012005

[4] TOVAR-VARGAS D, TURON-VINAS M, ANGLADA M, et al. Enhancement of mechanical properties of ceria–calcia stabilized zirconia by alumina reinforcement[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(11): 3714–3722.

[5] COUSLAND G P, CUI X Y, SMITH A E, et al. Mechanical properties of zirconia, doped and undoped yttria-stabilized cubic zirconia from first-principles[J]. J Phys Chem Solids, 2018, 122: 51–71.

[6] GUPTA T K, LANGE F F, BECHTOLD J H. Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase[J]. J Mater Sci, 1978, 13(7): 1464–1470.

[7] LOGANATHAN A, GANDHI A S. Effect of phase transformations on the fracture toughness of t' yttria stabilized zirconia[J]. Mater Sci Eng A, 2012, 556: 927–935.

[8] BORIK M A, KULEBYAKIN A V, LOMONOVA E E, et al. Partially yttria-stabilized zirconia crystals Co-doped with neodymium, cerium, terbium, erbium or ytterbium oxides[J]. Crystals, 2021, 11(12): 1587.

[9] ZHANG Y, JI V, XU K W. The detailed geometrical and electronic structures of monoclinic zirconia[J]. J Phys Chem Solids, 2013, 74(3): 518–523.

[10] KUWABARA A, MATSUNAGA K, TANAKA I. Lattice dynamics and thermodynamical properties of silicon nitride polymorphs[J]. Phys Rev B, 2008, 78(6): 064104.

[11] VERDI C, KARSAI F, LIU P T, et al. Thermal transport and phase transitions of zirconia by on-the-fly machine-learned interatomic potentials[J]. NPJ Comput Mater, 2021, 7: 156.

[12] FABRIS S, PAXTON A T, FINNIS M W. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only[J]. Acta Mater, 2002, 50(20): 5171–5178.

[13] GUAN S H, ZHANG K X, SHANG C, et al. Stability and anion diffusion kinetics of Yttria-stabilized zirconia resolved from machine learning global potential energy surface exploration[J]. J Chem Phys, 2020, 152(9): 094703.

[14] KRESSE G, HAFNER J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals[J]. Phys Rev B Condens Matter, 1993, 48(17): 13115–13118.

[15] SHI X L, CAO M S, YUAN J, et al. Dual nonlinear dielectric resonance and nesting microwave absorption peaks of hollow cobalt nanochains composites with negative permeability[J]. Appl Phys Lett, 2009, 95(16): 163108.

[16] KRESSE G, HAFNER J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. Phys Rev B Condens Matter, 1993, 47(1): 558–561.

[17] KRESSE G, HAFNER J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid–metal-amorphous-semiconductor transition in germanium[J]. Phys Rev B Condens Matter, 1994, 49(20): 14251–14269.

[18] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Phys Rev B Condens Matter, 1996, 54(16): 11169–11186.

[19] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis

set[J]. Comput Mater Sci, 1996, 6(1): 15–50.
[20] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. Phys Rev B Condens Matter, 1992, 46(11): 6671–6687.
[21] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Phys Rev B, 1976, 13(12): 5188–5192.
[22] HENKELMAN G, JÓNSSON H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points[J]. J Chem Phys, 2000, 113(22): 9978–9985.
[23] HENKELMAN G, UBERUAGA B P, JÓNSSON H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J]. J Chem Phys, 2000, 113(22): 9901–9904.
[24] SHEPPARD D, XIAO P H, CHEMELEWSKI W, et al. A generalized solid-state nudged elastic band method[J]. J Chem Phys, 2012, 136(7): 074103.
[25] DRONSKOWSKI R, BLOECHL P E. Crystal orbital hamilton populations (COHP): Energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations[J]. J Phys Chem, 1993, 97(33): 8617–8624.
[26] GUAN S H, ZHANG X J, LIU Z P. Energy landscape of zirconia phase transitions[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(25): 8010–8013.
[27] AL-KHATATBEH Y, LEE K K M, KIEFER B. Phase relations and hardness trends of ZrO_2 phases at high pressure[J]. Phys Rev B, 2010, 81(21): 214102.
[28] ZHANG Y, GU H, QIAN P X, et al. Synergetic evolution of the ordered nanopores and stabilizer-controlled phase-separations for the columnar structures of 8YSZ thermal-barrier coatings through high-temperature aging[J]. Acta Mater, 2025, 285: 120640.
[29] SUYAMA R, TAKUBO H, KUME S. Synthesis of Hf_{1-x}, Zr_xO_2 (Ox_1) with orthorhombic symmetry[J]. J Am Ceram Soc, 1985, 68(9): C-237.
[30] CUMBRERA F L, SPONCHIA G, BENEDETTI A, et al. Some crystallographic considerations on the novel orthorhombic ZrO_2 stabilized with Ta doping[J]. Ceram Int, 2018, 44(9): 10362–10366.
[31] BAILEY J E, HIRSCH P B. The recrystallization process in some polycrystalline metals[J]. Proc R Soc Lond A, 1962, 267(1328): 11–30.
[32] BANSAL G K, HEUER A H. On a martensitic phase transformation in zirconia (ZrO_2): II. Crystallographic aspects[J]. Acta Metall, 1974, 22(4): 409–417.
[33] SMITH D K, NEWKIRK W. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2) and its relation to the polymorphism of ZrO_2[J]. Acta Crystallogr, 1965, 18(6): 983–991.

Atomic Relaxation Mechanisms on Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transitions in Zirconia

SUN Yumeng[1], *LUO Wendong*[2], *ZHANG Siyan*[3], *SUN Luchao*[4], *WANG Jiemin*[4], *WANG Jingyang*[4]
(1. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. Manufacturing Technology Institute, Aviation Industry Corporation of China, Beijing 100024, China; 3. Hydrogen fuel protection Technology Institute, Liaoning Academy of Materials, Shenyang 110167, China; 4. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Extended Abstract

Introduction Zirconia is a preferred material for thermal barrier coatings (TBCs) on the surface of super alloys in gas turbines due to its high melting point, low thermal conductivity and suitable thermal expansion coefficient. However, the tetragonal to monoclinic phase transition of pure zirconia in a service temperature range causes volume expansion and coating spalling failure. Y doping (YSZ) is commonly used to suppress this phase transition. With the development of gas turbines, higher requirements put forward for the service temperature and lifetime for TBCs. Sintering densification under long-term application of YSZ can increase the thermal conductivity and elastic modulus, which impairs its thermal insulation and damage tolerance. To address this issue, multi-element co-doping method was used to further improve the performance of YSZ. A doping material selection theory needs to be proposed from the point view of suppressing the tetragonal to monoclinic phase transition due to the large number of candidate dopant elements and complexity of doping composition ratios. Since the thermodynamic driving force for the tetragonal to monoclinic phase transition during cooling always exists, a key to stabilizing the tetragonal phase to room temperature increases the phase transition kinetic resistance. It is thus necessary to analyze the phase transition kinetic process to reveal the critical atomic relaxation mechanism related to high kinetic resistance, and propose theoretical strategies for stabilizing the tetragonal phase of zirconia.

Methods In this study, a software package named VASP was employed for the relevant calculations of density functional theory (DFT). The electron-ion interaction was described by the projected augmented wave (PAW) potential function. The electron exchange-correlation energy was treated by the generalized gradient approximation (GGA). For elements Zr and O, their valence electron configurations were set as $4s^2$, $4p^6$, $5s^1$, $4d^3$ and $2s^2$, $2p^4$, respectively. The cutoff energy of the plane wave basis set was set at 600 eV, and the k-point grid density based on the Monkhorst-Pack method was 4 × 4 × 4. During the structure optimization process, the energy convergence criterion was 1×10^{-6} eV, and the force convergence criterion was 1×10^{-4} eV/A.

The transition state search for the phase transformation from the tetragonal phase to the monoclinic phase was conducted by the solid-state nudged elastic band (G-SSNEB) algorithm in the VTST toolkit. During the transition state search, 12 images were inserted along the transition path, the maximum force threshold for the structural optimization of each image in the elastic band was set at 0.03 eV/A, and the energy convergence criterion was 1×10^{-7} eV. The VTST toolkit was also used to analyze the Bader charge of different structures during the phase transition process.

We employed a software package named LOBSTER to perform orbital decomposition of the electronic structures of tetragonal and monoclinic zirconia phases, and analyzed the chemical bond properties within the crystal *via* calculating the crystal orbital Hamilton population (COHP).

Result and discussion The average coordination numbers in a monoclinic phase are lower than those in a tetragonal phase. In the monoclinic phase, Zr atoms exhibit a 7-coordinate environment, whereas O atoms display a mixed coordination of 4-coordinated and 3-coordinated states in equal proportions. Conversely, in the tetragonal phase, Zr and O atoms are exclusively 8-coordinated and 4-coordinated, respectively. The crystal structure analysis and COHP characteristics reveal that the Zr—O bonds in the monoclinic phase exhibit shorter average lengths and higher bond strengths, compared to those in the tetragonal phase. In addition, the [OZr] polyhedral in the monoclinic phase displays lower distortion degrees. These factors constitute the thermodynamic driving force for the tetragonal-to-monoclinic (t–m) phase transformation of zirconia during the cooling process. This indicates two pathways for the t–m phase transition *via* performing the transition state search. The energy barrier in path 1 is only 2.4 meV/f.u.. There is a meta stable orthorhombic phase in path 2, and the energy barriers for tetragonal-to-orthorhombic (t-o) and orthorhombic-to-monoclinic (o–m) phase transitions are 6.33 meV/f.u. and 27.03 meV/f.u., respectively. In path 1, t-ZrO_2 directly transforms into m-ZrO_2 *via* the sliding of the (010) Zr atomic layer, which is indicative of a martensitic phase transformation. The transition resistance in path 1 is attributed to the breaking of 1/8 Zr—O weak bonds. In the first step of path 2, the phase transition resistance is similar to that in path 1. Specifically, the 1/8 Zr—O weak bonds are broken *via* increasing the distance between (100) Zr atomic planes without any sliding, leading to an atomic coordination environment in o-ZrO_2 that closely resembles that of m-ZrO_2. In the second step in path 2 (o–m), the sliding of Zr atomic plane (100) leads to the alternative stacking of 3 and 4 coordinated O atoms along the (100) direction, accompanied by a high energy barrier. The high transition resistance is related to the broken of weak Zr—O bonds and the stretch of strong Zr—O bonds and increase of distortion degree of [OZr] polyhedral. It is thus plausible to infer that stabilizing the metastable phase with a coordination environment analogous to that of the monoclinic phase can significantly enhance the kinetic resistance to phase transition. This stabilization can result in the phase transformation necessitating the redistribution of 3- and 4-coordinated O atoms.

Conclusions The transition state search indicated two t–m phase transition paths. Path 1 involved a one-step direct phase transition with an energy barrier of 2.4 meV/f.u., characterized by the sliding of Zr atomic plane (010), consistent with the shear-dominant characteristic of martensitic phase transitions. The low phase transition resistance could be attributed to the breaking of 1/8 Zr—O weak bonds. Path 2 proceeded in two steps *via* a metastable orthorhombic phase, with respective energy barriers of 6.33 meV/f.u. and 27.03 meV/f.u.. The high phase transition resistance of path 2 could be attributed to the redistribution of O atoms with different coordination numbers in the second step, which was related to multiple structure changes, including weak bond breaking, strong bond stretching and local distortion degree increasing. Enhancing the stability of low-coordination metastable structures and introducing spatial distribution reconstructions of O atoms with different coordination numbers could serve as a theoretical mechanism for suppressing the tetragonal to monoclinic phase transition.

Keywords zirconia; phase transition; first-principles