

极端条件下锆的动力学稳定性研究

胡翠娥 曾召益 蔡灵仓

Dynamic stability of Zr under high pressure and high temperature

Hu Cui-E Zeng Zhao-Yi Cai Ling-Cang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 046401 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.046401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.046401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I4>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

**BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(1:1)超晶格的晶格动力学、介电和压电性能的第一性原理研究**

First-principles study of the lattice dynamics, dielectric and piezoelectric response in BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (1:1) superlattice

物理学报.2014, 63(12): 126301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.126301>

**金属铝固液气完全物态方程研究**

A solid-liquid-gas three-phase complete equation of state of aluminum

物理学报.2014, 63(11): 116401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.116401>

**Cu-Co 共掺杂 ZnO 光电性质的第一性原理计算**

First-principles calculations on the electronic and optical properties of ZnO codoped with Cu-Co

物理学报.2014, 63(4): 046301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.046301>

**5d 过渡金属原子掺杂氮化硼纳米管的第一性原理计算**

Properties of 5d atoms doped boron nitride nanotubes: a first-principles calculation and molecular orbital analysis

物理学报.2013, 62(24): 246301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.246301>

**铈低压冲击相变数值模拟研究**

Numerical study of shock-induced phase transformation of cerium under low pressure

物理学报.2012, 61(20): 206401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206401>

# 极端条件下锆的动力学稳定性研究\*

胡翠娥<sup>1)2)†</sup> 曾召益<sup>1)2)</sup> 蔡灵仓<sup>2)</sup>

1)(重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 400047)

2)(中国工程物理研究院流体物理研究所, 冲击波物理与爆轰物理国防科技重点实验室, 绵阳 621900)

(2014年7月29日收到; 2014年9月15日收到修改稿)

过渡金属 Zr 具有优良的物理、化学及力学性能, 具有广泛的应用价值. 主要通过新近发展的自洽晶格动力学方法, 充分考虑声子间的相互作用, 成功获得了  $\beta$ -Zr 的高温高压声子色散曲线, 预测了  $\beta$ -Zr 在相图中能够稳定存在的区域, 进一步比较  $\alpha$ -Zr,  $\omega$ -Zr 和  $\beta$ -Zr 的自由能, 获得了  $\alpha$ - $\beta$  及  $\omega$ - $\beta$  相变的相边界, 构建了 Zr 的参考相图. 同时, 也获得了  $\beta$ -Zr 的高温状态方程及热膨胀系数, 能够为构建 Zr 的全区物态方程提供有益的参考.

**关键词:** 过渡金属, 高温高压, 晶格动力学, 第一性原理

**PACS:** 64.30.Ef, 63.20.dk, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.64.046401

## 1 引言

材料在高温高压极端条件下的相变及热力学性质研究是凝聚态物理的基础课题, 也是高压科学研究中的热点. 过渡金属材料具有良好的可塑性、延展性和较高的强度, 已经成为人们日常生活中不可或缺的材料. 锆 (Zr) 是典型的过渡金属, 具有密度小、比强度高、耐腐蚀性好等优良的特性, 在航空工业、航海、宇宙航行工业、化学工业、船舶工业和医药等众多领域有着广泛的用途. 此外, Zr 的热中子吸收截面极低, 常被选作核反应堆的制造材料, 在核工业方面也有着大量的应用. Zr 元素在自然界中广泛存于多种矿物质及化合物中, 例如氧化锆、磷酸锆等. 在常温常压下单质 Zr 是以六角结构的  $\alpha$  相存在, 当温度升高至 1136 K,  $\alpha$  相会转变为体心立方的  $\beta$  相, 更高温度下则发生熔化 (2123 K).  $\alpha$  相在压力约为 2—7 GPa 时会转化为  $\omega$  相, 随着压力的不断提高,  $\sim 30$  GPa 压力下  $\omega$  相又会转变为  $\beta$  相<sup>[1-4]</sup>. 对 Zr 的研究主要集中在晶体结构、状态方

程和相稳定性等方面<sup>[5-8]</sup>, 以实验居多. 在理论计算方面, Hao 等<sup>[9]</sup> 曾采用密度泛函理论结合准谐近似的方法对 Zr 的  $\alpha$ - $\omega$  的相边界进行了研究. 但是, 由于  $\beta$ -Zr 在低温下的不稳定性, 常规的第一性原理方法计算得到的 0 K 声子色散曲线有大量虚频, 准谐近似对它不再适用. 在我们前期的工作<sup>[10]</sup> 中采用参数化的德拜模型来处理  $\beta$ -Zr, 获得了 Zr 的参考相图. 前期的研究中, 忽略了高温的非谐效应, 这也是常规准谐近似方法的局限<sup>[11-14]</sup>. 要想获得严格的 Zr 的高温高压相图, 首要问题是考虑声子间的相互作用, 计算高温的声子色散曲线, 从而考虑非谐效应对自由能的影响. 自洽从头算晶格动力学 (SCAILD) 方法能够精确地得到金属及合金的高温相声子色散曲线, 自然地包含晶体中的非谐效应, 使得从理论上精确地模拟计算较高温度下晶体的热力学性能成为可能, 该方法已由 Souvatzis 等<sup>[15]</sup> 成功实现. 本文采用 SCAILD 方法计算了  $\beta$ -Zr 的高温声子色散曲线, 预测了  $\beta$ -Zr 在高温高压相图中能够稳定存在的区域, 进而获得了 Zr 的参考相图及热膨胀性质.

\* 国家自然科学基金(批准号: 11304408, 11347019)、国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金(批准号: U1230201)、重庆市自然科学基金(批准号: cstc2012jjA50019, cstc2013jcyjA0733)和中国博士后科学基金(批准号: 2014M552380, 2014M552541XB)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cuiehu@126.com

## 2 计算方法与模型

本文采用目前运用极为广泛且具有较高精度的 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 程序. 在计算中采用投影缀加波 (projector augmented wave) 方法; 交换关联能选择的是广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式; 为获得准确的结果, 平面波截断能为 450 eV, 自洽收敛精度为  $1 \times 10^{-6}$  eV/atom. 高温下的声子色散曲线采用 Souvatzis 等 [15,16] 提出的 SCAILD 方法, 该方法的核心是采用小位移来计算动力学矩阵 [17], 从而计算声子色散曲线. 本文的计算体系包含了 64 个原子, 选取以  $\Gamma$  点为中心的  $3 \times 3 \times 3$   $k$  点网格; 自由能收敛精度为 0.1 meV. 由于  $\beta$ -Zr 为体心立方结构, 晶胞中含两个原子, 但独立原子只有一个, 且立方晶系中,  $x, y, z$  三个方向等价, 所以只需要将一个原子沿任一方向移动一次就可以计算出动力学矩阵元, 本文中原子的位移量是 0.03 Å. 晶格振动自由能够通过声子态密度  $g(\omega, V)$  计算:

$$F_{\text{phon}}(V, T) = \int_0^\infty d\omega g(\omega, V) \left[ \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}) \right], \quad (1)$$

其中,  $k_B$  是 Boltzmann 常数,  $\hbar$  是 Plank 常数除以  $2\pi$ ,  $\omega$  是声子频率.

## 3 计算结果与讨论

在进行晶格动力学计算之前, 我们对 Zr 的静态状态方程做了准确计算. 对 Zr 的三种结构的静态能量-体积 ( $E-V$ ) 曲线, 用四阶的 Birch-Murnaghan 状态方程 [18] 进行拟合得到其平衡结构参数. 在整个计算的压力范围内, 通过拟合状态方程得到的 Zr 的零温下的等温线和实验数据都符合得很好 (图 1). 我们发现 Zr 从  $\alpha$  相转变为  $\omega$  相的相变压力约为 1 GPa, 在相变过程中伴随着体积减小了  $\sim 1\%$ , 他人计算中也发现在这一相变中体积减小约 1.26% [19] 和 1.4% [8]. 在  $\alpha$ - $\omega$  相变中体积改变很小, 是因为这两种相都拥有六角对称性, 并且有着相似的原子排布.  $\omega$  相到  $\beta$  相的相变压力约为 32 GPa, 相变过程中体积减小了  $\sim 2\%$ , 这比实验结果 (1.6%) [3] 要略大一些. 在获得  $P-V$  关系的同时, 我们也获得体模量  $B_0$  的数据. 在零压下,  $\alpha$ -Zr 的体模量  $B_0$  为 94.12 GPa, 在  $\alpha$ - $\omega$  相变过程中体模量

突变并不明显. 在  $\omega$ - $\beta$  相变压力处,  $\omega$ -Zr 和  $\beta$ -Zr 的体模量分别为 197.45 GPa 和 184.52 GPa, 二者之间有着较为明显的突变.

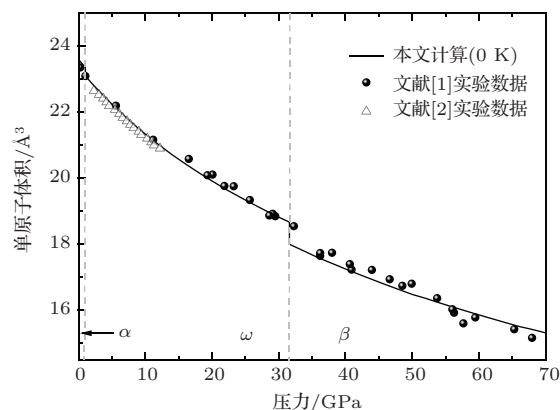


图1 Zr 单原子体积随压力的变化, 实心球和空心三角均为实验数据 [1,2]

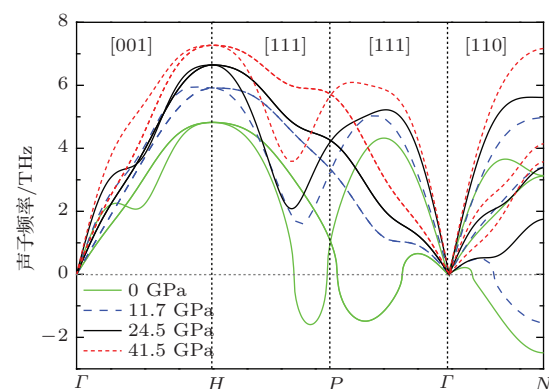


图2 (网刊彩色)  $\beta$ -Zr 在不同压力下的零温声子色散曲线

常规的第一性原理小位移方法能够直接计算  $\alpha$ -Zr 和  $\omega$ -Zr 的零温声子色散曲线, 我们前期对 Zr 的晶格动力学计算中成功获得了其声子色散曲线, 与 Stassis 等 [20] 测得的实验数据符合得很好. 对于  $\beta$ -Zr, 零温零压下的声子色散曲线出现大量虚频, 表明其结构是不稳定的, 如图 2 所示. 在  $\beta$ -Zr 声子曲线中, 沿 [111] 方向的软模主要归咎于  $\beta$ - $\omega$  相变, 而 [110] 方向的软模是对应于  $\beta$ - $\alpha$  相变 [21,22]. 零压下声子频率的最大值位于 H 点, 达到 4.82 THz. 随着压力增加, 声子频率的峰值逐渐增大. 当压力增加到 11.7 GPa 附近时, 沿 [111] 方向的声子频率首先变为了“正”值. 当压力继续增加到 24.5 GPa 附近时, 沿 [110] 方向的声子频率也转变为“正”值. 此时, 所有的软模消失, 表明在高压下  $\beta$ -Zr 是一种动力学稳定结构. 我们分析了 N 点的声子频率随压力的变化, 发现使  $\beta$ -Zr 呈

现动力学稳定的临界压力在 22 GPa 附近, 低于本文前面所描述的  $\omega$ - $\beta$  相变压力 ( $\sim 32$  GPa), 主要原因在于二者之间的能量差仍然不足以克服  $\omega$ - $\beta$  的相变势垒,  $\beta$ -Zr 在此时仍然处于热力学不稳定状态.

我们计算了不同压力下  $\beta$ -Zr 的声子色散曲线随温度的变化. 图 3 给出了 0 和 6.72 GPa 下的高温声子色散曲线. 0 GPa 下的结果表明, 在 1000 K 附近  $\beta$ -Zr 声子虚频接近消失, 当温度升

高到 1100 K 时, 声子曲线显示  $\beta$ -Zr 处于动力学稳定状态. 图 3 中也给出了 1200 K 的计算结果, 与 Heiming 等 [21] 测得的  $\beta$ -Zr 在 1188 K 下的声子曲线基本相符. 通过寻找不同温度下声子频率由“负”转变为“正”的温度, 从而获得  $\beta$ -Zr 由不稳定转变为稳定的临界温度. 在 0 GPa 下,  $\beta$ -Zr 的临界温度约为  $(1025 \pm 25)$  K. 当压力为 6.72 GPa 时, 不同温度的声子色散曲线表明,  $\beta$ -Zr 转变为动力学稳定结构的临界温度为  $(550 \pm 50)$  K.

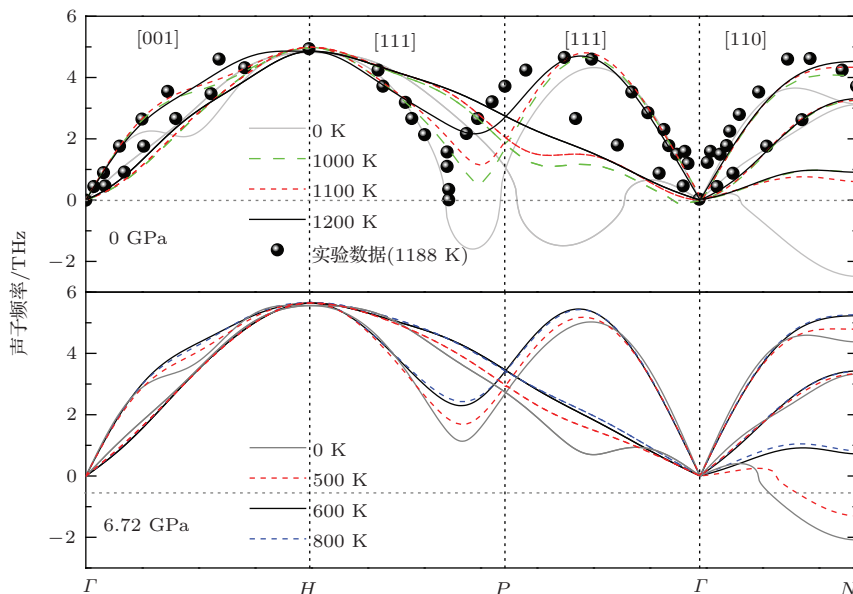


图 3 (网刊彩色) 压力为 0 和 6.72 GPa 时, 不同温度下  $\beta$ -Zr 的声子色散关系, 实心球为实验数据 [21]

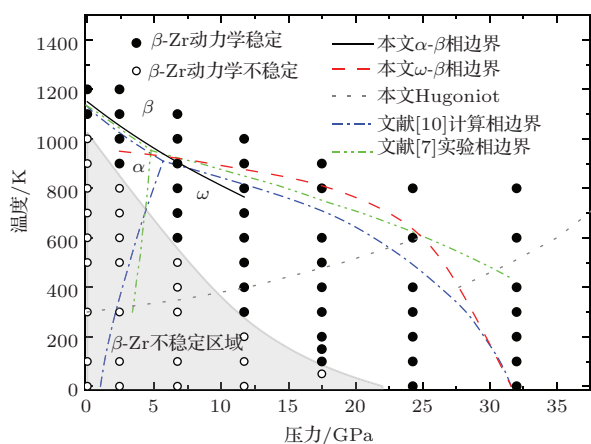


图 4 (网刊彩色) Zr 的高温高压相图. 实心点与空心点分别代表  $\beta$ -Zr 处于动力学稳定与不稳定的状态, 阴影部分表示  $\beta$ -Zr 处于动力学不稳定状态的区域; 黑色粗实线为本文计算的  $\alpha$ - $\beta$  相边界; 红色粗划线为本文计算的  $\omega$ - $\beta$  相边界; 灰色点线为本文计算的 Hugoniot 关系; 蓝色点-划线为前期基于准谐近似的相边界 [10]; 绿色点-点-划线为 Zhang 等 [7] 的实验数据

通过获得的不同压力下的声子色散曲线, 结合各自的转变温度, 能够获得一条关于  $\beta$ -Zr 稳定区域

的边界, 如图 4 所示. 从图 4 可以看到, 在不同压力下,  $\beta$ -Zr 总是在某个特定温度以上变为动力学稳定结构, 而在此温度下呈现动力学不稳定特性. 这个转变温度随着压力的增加逐渐减小. 采用三阶多项式拟合能够很好地描述转变温度 (K) 与压力 (GPa) 的关系 (误差  $< 2\%$ ), 表示如下:

$$T = 1025 - 80.281P + 1.006P^2 + 0.024P^3. \quad (2)$$

在文献 [10] 中, 我们计算了  $\alpha$ -Zr 和  $\omega$ -Zr 的声子色散曲线, 根据准谐近似, 能够获得其高温高压自由能, 结合本文计算的  $\beta$ -Zr 的自由能, 能够系统地获得  $\alpha$ - $\omega$ - $\beta$  相边界 (图 4). 在 0 GPa 下  $\alpha$ -Zr 到  $\beta$ -Zr 的相变发生在 1135 K, 这一数据与实验值 (1136 K) [4] 符合得很好.  $\omega$ - $\beta$  在 300 K 下的相变压为 28.7 GPa, 这也与实验结果 (30—33 GPa) [1,3] 相符合.  $\alpha$ - $\beta$  的相边界的斜率为  $-32.7$  K/GPa. 从图 4 还可以明显看到,  $\omega$ - $\beta$  的相边界并不能用简单的线性关系来描述, 四阶多项式拟合能够准确描述这一边界的  $T$ - $P$

关系 (误差 < 2%):

$$T = 955 + 2.599P - 1.945P^2 + 0.142P^3 - 0.004P^4. \quad (3)$$

本文的  $\alpha$ - $\beta$ ,  $\omega$ - $\beta$  的相边界与前期工作有一定差异, 主要原因在于前期工作中,  $\beta$ -Zr 的自由能是通过经验的德拜模型获得. 在经验模型中, 参数的选取有一定的人为性, 另外, 可调参数在高温高压下的适用性仍值得商榷. 本文计算的  $\alpha$ - $\omega$ - $\beta$  三相点为 (6.04 GPa, 926 K), 与 Zhang 等 [7] 的结果 (4.9 GPa, 953 K) 相符合. 图 4 也给出了通过解 Hugoniot 方程  $E - E_0 = (P + P_0)(V_0 - V)$  而获得的 Hugoniot  $P$ - $T$  关系, 式中  $E_0$ ,  $P_0$  和  $V_0$  是冲击波到达之前, 初始状态下的摩尔内能、压力和体积. 我们选择的初始状态环境为 0 GPa 和 300 K. Hugoniot 线穿过三种相结构区域, 表明在冲击压缩下, Zr 会发生  $\alpha$ - $\omega$ - $\beta$  的冲击相变. 对于  $\alpha$ - $\omega$  相变, Hugoniot 线的变化并不明显. 而  $\omega$ - $\beta$  的冲击相变十分明显, 压力范围在 25—28 GPa 之间, 与 Greeff [23] 的理论值 (24—28.9 GPa) 十分接近, 与最近 Rigg 等 [24] 的冲击波实验结果相符合. Rigg 等 [24] 测量了 Zr 在冲击加载下的声速数据, 实验结果表明: Zr 的声速在冲击熔化之前有两个间断, 分别意味着  $\alpha$ - $\omega$  和  $\omega$ - $\beta$  相变; 由于样品纯度的原因,  $\alpha$ - $\omega$  相变过程中, 声速变化并不明显; 而  $\omega$ - $\beta$  相变过程中, 声速在 31 GPa 附近有一个明显的间断, 意味着冲击相变的发生.

热状态方程是用来描述材料的压力、温度、体积 ( $P$ - $V$ - $T$ ) 三者之间的关系. 由于它考虑了温度效应, 所以比通常的静态状态方程 ( $P$ - $V$ ) 更有价值. 我们将考虑了声子间相互作用的  $\beta$ -Zr 的自由能-体积 ( $F$ - $V$ ) 数据用 Birch-Murnaghan 状态方程 [18] 进行拟合, 能够得到  $\beta$ -Zr 的高温状态方程, 如表 1 所列. 0 GPa 时, 当温度升高到 1500 K 时, 体积膨胀了 ~4.5%; 而 50 GPa, 体积膨胀了只有 ~2.1%. 表明在压力作用下, 热效应在很大程度上受到了抑制. 根据高温状态方程, 能够很容易地根据下面的公式得到热膨胀系数:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (4)$$

计算得到的热膨胀系数随压力和温度的变化, 如图 5 所示. 当温度小于 300 K 时, 热膨胀系数随温度的增加迅速增加, 而当温度高于 300 K 时, 除 0 GPa 下热膨胀系数仍略微线性增加外, 高压下

的热胀系数均趋于常数, 更为直观地表明温度效应被压力所抑制.

表 1  $\beta$ -Zr 的高温状态方程 ( $P$ - $V$ - $T$ ) 数据

$T/K$	$V/\text{\AA}^3$					
	0 GPa	10 GPa	20 GPa	30 GPa	40 GPa	50 GPa
0	23.010	20.872	19.357	18.203	17.283	16.514
300	23.160	20.974	19.436	18.267	17.338	16.563
400	23.226	21.020	19.458	18.296	17.363	16.586
500	23.295	21.067	19.497	18.327	17.389	16.610
600	23.363	21.113	19.537	18.359	17.416	16.635
700	23.434	21.161	19.575	18.391	17.444	16.660
800	23.505	21.208	19.615	18.422	17.471	16.684
900	23.566	21.257	19.654	18.455	17.499	16.709
1000	23.643	21.305	19.694	18.473	17.514	16.734
1100	23.721	21.353	19.732	18.507	17.542	16.760
1200	23.800	21.402	19.772	18.541	17.572	16.785
1300	23.880	21.451	19.811	18.573	17.601	16.810
1400	23.960	21.500	19.851	18.608	17.630	16.835
1500	24.041	21.540	19.891	18.642	17.659	16.860

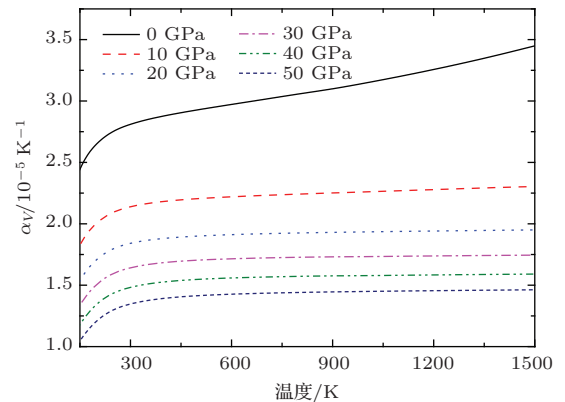


图 5  $\beta$ -Zr 的热膨胀系数随压力和温度的变化

## 4 结 论

本文通过第一性原理计算, 利用能充分考虑声子间相互作用的 SCAILD 方法获得了  $\beta$ -Zr 的高温高压声子色散曲线. 零温下  $\beta$ -Zr 的声子频率出现软化现象, 当温度升高时,  $\beta$ -Zr 的声子色散曲线中虚频消失, 意味着  $\beta$ -Zr 在动力学上由结构的不稳定状态转变为稳定状态. 通过分析不同压力下的高温声子色散曲线, 预测了  $\beta$ -Zr 在完整相图中的稳定区域. 结合准谐近似下  $\alpha$ -Zr 和  $\omega$ -Zr 的自由能, 获

得了 $\alpha$ - $\beta$ 及 $\omega$ - $\beta$ 相变的相边界, 构建了Zr的参考相图. 同时, 也获得了 $\beta$ -Zr的高温状态方程及热膨胀系数, 可为构建Zr的全区物态方程提供有益参考.

### 参考文献

- [1] Akahama Y, Kobayashi M, Kawamura H 1991 *J. Phys. Soc. Jpn.* **60** 3211
- [2] Olinger B, Jamieson J C 1973 *High Temp. -High Press.* **5** 123
- [3] Xia H, Duclos S J, Ruoff A L, Vohra Y K 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 204
- [4] Young D A 1991 *Phase Diagrams of the Elements* (Berkeley: University of California Press) p171
- [5] Trubitsin V Y 2006 *Phys. Rev. B* **73** 214302
- [6] Vohra Y K, Sikka S K, Chidambaram R 1979 *J. Phys. F* **9** 1771
- [7] Zhang J, Zhao Y, Pantea C, Qian J, Daemen L L, Rigg P A, Hixson R S, Greeff C W, Gray G T, Yang Y, Wang L, Wang Y, Uchida T 2005 *J. Phys. Chem. Solids* **66** 1213
- [8] Zhao Y, Zhang J, Pantea C, Qian J, Daemen L L, Rigg P A, Hixson R S, Gray G T, Yang Y, Wang L, Wang Y, Uchida T 2005 *Phys. Rev. B* **71** 184119
- [9] Hao Y J, Zhang L, Chen X R, Cai L C, Wu Q, Alfè D 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134101
- [10] Hu C E, Zeng Z Y, Zhang L, Chen X R, Cai L C 2011 *Comp. Mater. Sci.* **50** 835
- [11] Yuan P F, Zhu W J, Xu J A, Jing F Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8755 (in Chinese) [原鹏飞, 祝文军, 徐济安, 经福谦 2010 物理学报 **59** 8755]
- [12] Zhou D W, Lu C, Li G Q, Song J F, Song Y L, Bao G 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 146301 (in Chinese) [周大为, 卢成, 李根全, 宋金璠, 宋玉玲, 包刚 2012 物理学报 **61** 146301]
- [13] Chen D 2013 *Chin. Phys. B* **22** 126301
- [14] Liu X K, Liu C, Zheng Z, Lan X H 2013 *Chin. Phys. B* **22** 087102
- [15] Souvatzis P, Eriksson O, Katsnelson M I, Rudin S P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 095901
- [16] Souvatzis P, Legut D, Eriksson O, Katsnelson M I 2010 *Phys. Rev. B* **81** 092201
- [17] Parlinski K, Li Z Q, Kawazoe Y 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4063
- [18] Birch F 1986 *J. Geophys. Res.* **91** 4949
- [19] Ostanin S A, Trubitsin V Y 1997 *Phys. Solid State* **39** 1727
- [20] Stassis C, Zarestky J, Arch D, McMasters O D, Harmon B N 1978 *Phys. Rev. B* **18** 2632
- [21] Heiming A, Petry W, Trampenau J, Alba M, Herzig C, Schober H R, Vogl G 1991 *Phys. Rev. B* **43** 10948
- [22] Heiming A, Petry W, Trampenau J, Alba M, Herzig C, Vogl G 1989 *Phys. Rev. B* **40** 11425
- [23] Greeff C W 2005 *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **13** 1015
- [24] Rigg P A, Saavedra R A, Schar R J 2014 *J. Phys.: Conf. Ser.* **500** 032014

# Dynamic stability of Zr under high pressure and high temperature\*

Hu Cui-E<sup>1)2)†</sup> Zeng Zhao-Yi<sup>1)2)</sup> Cai Ling-Cang<sup>2)</sup>

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

2) (Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

( Received 29 July 2014; revised manuscript received 15 September 2014 )

## Abstract

The phase transitions and structure stabilities of materials have always attracted much attention of the experimental and theoretical investigators. When calculating the phonon dispersion of the cubic structure of the transition metal Zr ( $\beta$ -Zr), the traditional methods always give the negative phonon frequencies. So the quasi-harmonic approximation cannot solve this kind of problem. We obtain the phonon dispersion of  $\beta$ -Zr at high pressure and high temperature by using the newly developed self-consistent *ab initio* lattice dynamics method, which can well consider the phonon-phonon interactions. And then the stable region of  $\beta$ -Zr in the high pressure and high temperature phase diagram is predicted. The full phase diagram of Zr is also predicted. We also obtain the high temperature equation of state (EOS) and thermal expansion of  $\beta$ -Zr, which can help to construct the EOS data base of Zr.

**Keywords:** transition metals, high pressure and high temperature, lattice dynamics, first-principles

**PACS:** 64.30.Ef, 63.20.dk, 71.15.Mb

**DOI:** [10.7498/aps.64.046401](https://doi.org/10.7498/aps.64.046401)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11304408, 11347019), the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and the China Academy of Engineering Physics (Grant No. U1230201), the Natural Science Foundation of Chongqing City, China (Grant Nos. cstc2012jjA50019, cstc2013jcyjA0733), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant Nos. 2014M552380, 2014M552541XB).

† Corresponding author. E-mail: [cuiehu@126.com](mailto:cuiehu@126.com)