

05

Влияние давления на атомную и электронную структуру энстатита $MgSiO_3$: Ab initio расчет

© А.Н. Чибисов

Вычислительный центр Дальневосточного отделения РАН,
680000 Хабаровск, Россия
e-mail: andreichibisov@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 21 мая 2012 г.)

Проведено компьютерное моделирование влияния давления на атомную и электронную структуру $MgSiO_3$. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Показано, что при увеличении давления от 0 до 2 GPa ширина запрещенной зоны увеличивается от 4.67 до 4.74 eV. Увеличение ширины запрещенной зоны происходит за счет перераспределения электронного заряда на атомах и в структуре энстатита.

Введение

Стеатитовая керамика ($MgSiO_3$, энстатит) является широкощелевым диэлектриком и широко используется в электронике, электротехнике и энергетике в качестве компонента для производства высоковольтных электроизоляторов и высокочастотной керамики [1]. Данный материал наравне с высокой диэлектрической прочностью в широком интервале температур и высокой влагоустойчивостью обладает высокой механической прочностью. Также имеется перспектива его использования в качестве стоматологического материала [2].

Энстатит является низкотемпературной модификацией $MgSiO_3$, которая при нагревании переходит в протоэнстатит, а при охлаждении в клиноэнстатит [3]. Протоэнстатит, в свою очередь, может существовать в виде так называемых „low-P“ (низкой) и „high-P“ (высокой) фаз, существующих при низком и высоком давлении соответственно. Фаза low-P протоэнстатита имеет ромбическую структуру с пространственной группой $Pbcn$ с числом формульных единиц $Z = 8$ и параметрами элементарной ячейки $a = 9.2554(4)$, $b = 8.7650(5)$, $c = 5.3333(2)$ Å при давлении 0 GPa [4]. При повышении давления low-P фаза испытывает обратимый фазовый переход первого рода в новую high-P структуру с $P2_1cn$ симметрией. Данный переход наблюдается между 2.03 и 2.50 GPa и характеризуется прерывистым уменьшением параметров решетки a , c и объема ячейки V на 1.1, 2.4 и 2.6% соответственно и увеличением параметра b на 0.9% [4].

В работах [4,5] исследовано влияние высокого давления на структурные изменения фаз $Pbcn$ и $P2_1cn$, однако отсутствуют данные по влиянию высокого давления на электронные свойства энстатита. Поэтому целью настоящей работы является исследование влияния давления (механического нагружения) на атомную и электронную структуру и ширину запрещенной зоны энстатита в фазе $Pbcn$.

1. Методы и детали расчетов

Расчет полной энергии атомной системы в обобщенно-градиентном приближении (GGA) с учетом спина производился с помощью теории функционала электронной плотности [6], реализованной в программном пакете Abinit [7]. Псевдопотенциалы для атомов Mg, Si и O конструировались при помощи программы fhi98PP [8]. Для моделирования элементарной ячейки $MgSiO_3$ использовался специальный набор k -точек $2 \times 2 \times 2$ по схеме Монхроста–Пака [9] с энергией обрезания 816.34 eV. В процессе расчета производилась самосогласованная оптимизация структуры с минимизацией межатомных сил до значения порядка $5 \cdot 10^{-3}$ eV/Å, что вполне достаточно для получения корректных значений (близких к экспериментальным) параметров решетки и объемного модуля упругости.

Анализ кристаллографических данных и построение изображений атомных структур производились с помощью свободно распространяемого программного пакета VESTA [10].

2. Полученные результаты и их обсуждение

Оптимизация элементарной ячейки $MgSiO_3$ проводилась при полной структурной релаксации, и всем атомам в ячейке предоставлялась свобода. В итоге рассчитанные значения параметров решетки при давлении 0 GPa были равны следующим значениям: $a = 9.2947$, $b = 8.8752$ и $c = 5.3535$ Å, а объем элементарной ячейки состав-

Таблица 1. Равновесные значения параметров решетки $MgSiO_3$ при 0 GPa.

	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	B_0 , GPa
Эксперимент [4]	9.2554	8.7650	5.3333	432.650	130
Наш расчет	9.2947	8.8752	5.3535	441.626	106

Таблица 2. Атомные координаты в элементарной ячейке MgSiO₃

Атом	Наш расчет			Эксперимент [4]		
	x	y	z	x	y	z
Mg1	0.0000	0.0993	0.7500	0.0000	0.0983(2)	0.7500
Mg2	0.0000	0.2597	0.2500	0.0000	0.2644(3)	0.2500
Si	0.2928	0.0903	0.0625	0.2931(1)	0.0904(1)	0.0731(2)
O1	0.1180	0.0933	0.0762	0.1189(3)	0.0920(4)	0.0799(5)
O2	0.3791	0.2465	0.0675	0.3749(3)	0.2493(4)	0.0702(5)
O3	0.3491	0.9733	0.2840	0.3499(3)	0.9816(4)	0.3023(5)

лял 441.626 \AA^3 , что хорошо совпадает с экспериментальными значениями $a = 9.2554$, $b = 8.7650$, $c = 5.3333 \text{ \AA}$ и $V = 432.650 \text{ \AA}^3$ (табл. 1) [4]. Таким образом, различие между рассчитанными и экспериментальными данными для параметров решетки не превышает 0.42, 1.24, 0.38 и 2.03% для параметров a , b , c и объема V соответственно.

На рис. 1 представлена ромбическая структура энстатита с пространственной группой $Pbcn$ и показаны три неэквивалентных положения атомов кислорода (O1, O2, O3) и два неэквивалентных положения атомов магния (Mg1 и Mg2). В табл. 2 приведены равновесные относительные атомные координаты, которые также хорошо согласуются с экспериментальными данными [4].

Прежде всего, мы провели исследование влияния внешнего давления P на атомную структуру. Для этого производилось всестороннее статическое сжатие элементарной ячейки MgSiO₃ прикладываемым давлением от 0 до 2 ГПа. На рис. 2 представлено изменение объема элементарной ячейки в зависимости от давления. На рис. 2 приведены также значения объема при отрицательных давлениях, которые означают растяжение ячейки (т.е. увеличение ее объема). Дополнительные отрицательные давления использовались с целью получения более точного уравнения состояния. Таким образом, проводилась регрессия полученной зависимости $P = f(V)$

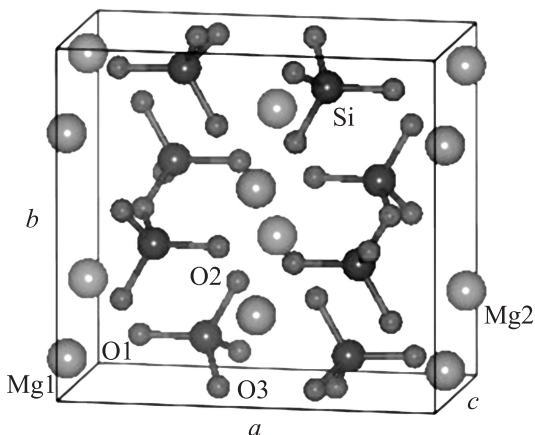
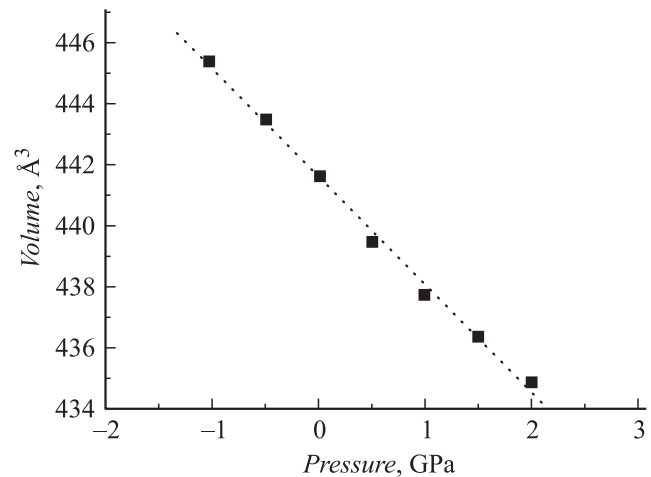
Рис. 1. Атомная структура элементарной ячейки MgSiO₃.

Рис. 2. Влияние давления на объем элементарной ячейки.

уравнением Бирча–Мурнагхама третьего порядка [11]:

$$P(V) = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left\{ 1 - \frac{3}{4} (4 - B'_0) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}, \quad (1)$$

где B_0 — объемный модуль упругости и B'_0 — его производная по давлению, V_0 — равновесный объем ячейки при нулевом давлении. В итоге из выражения (1) объемный модуль упругости B_0 для протозенстатита составил 106 ГПа, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 130 ГПа [4].

На рис. 3 и 4 приведены изменения параметров элементарной ячейки a , b и c в зависимости от давления. Из данных рисунков видно, что при увеличении давления от 0 до 2 ГПа параметр a уменьшается от 9.2947 до 9.2471 Å; параметр b — от 8.8752 до 8.8297 Å; параметр c — от 5.3535 до 5.3260 Å. При этом видно, что наши теоретические значения хорошо согласуются с экспериментальными данными в пределах погрешности.

Таким образом, можно отметить, что в работе получена корректная атомная модель энстатита, поскольку показано, что параметры ячейки MgSiO₃ правильно

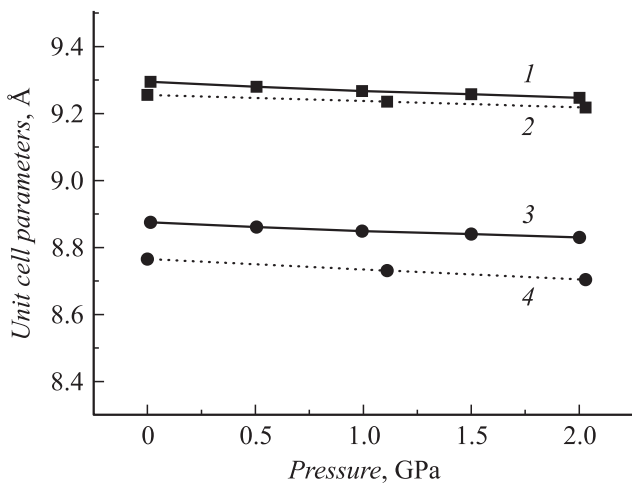


Рис. 3. Влияние давления на параметры ячейки a и b : 1 — теоретические значения параметра $a(P)$, 2 — его экспериментальные данные [4], 3 — теоретические значения параметра $b(P)$, 4 — его экспериментальные данные [4].

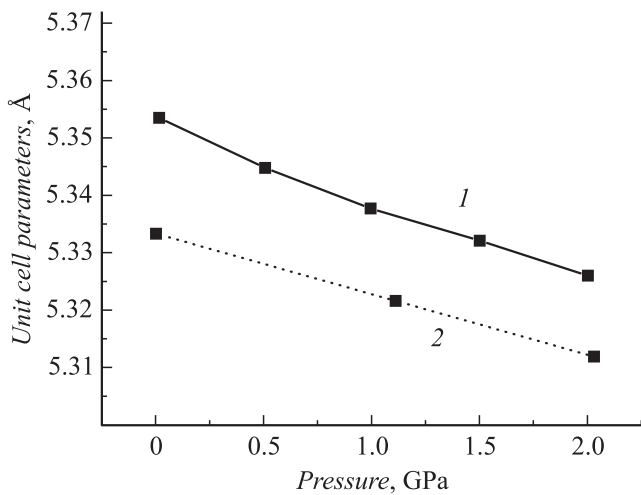


Рис. 4. Влияние давления на параметр ячейки c : 1 — теоретические значения параметра $c(P)$, 2 — экспериментальные данные [4].

ведут себя при увеличении внешнего давления от 0 до 2 GPa.

Теперь исследуем влияние внешнего давления на электронную структуру энстатита, в частности на его ширину запрещенной зоны E_g . На рис. 5 представлено изменение ширины запрещенной зоны $MgSiO_3$ в зависимости от давления. Наш расчет показывает, что ширина запрещенной зоны в энстатите увеличивается от 4.67 eV (при давлении 0 GPa) до 4.74 eV (при давлении 2 GPa). Мы провели регрессию полученных значений $E_g(P)$ линейной зависимостью [12]:

$$E_g(P) = E_g(0) + \alpha P, \quad (2)$$

где $E_g(0)$ — значение ширины запрещенной зоны при давлении 0 GPa, а коэффициент α составляет

0.034 eV/GPa. Таким образом, наблюдаемое увеличение ширины запрещенной зоны при увеличении дав-

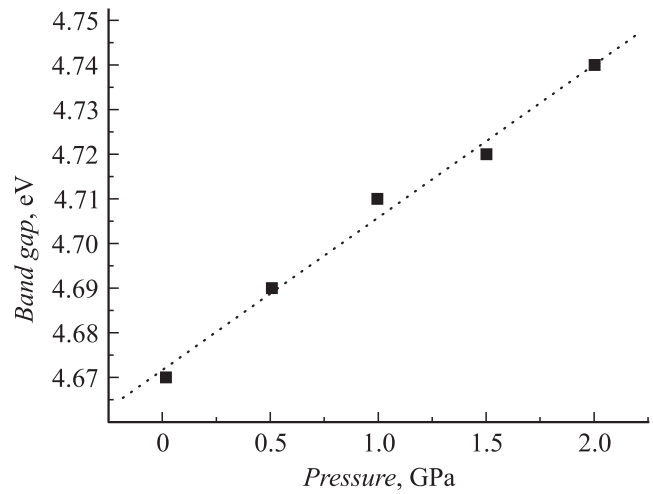


Рис. 5. Изменение ширины запрещенной зоны $MgSiO_3$ в зависимости от давления.

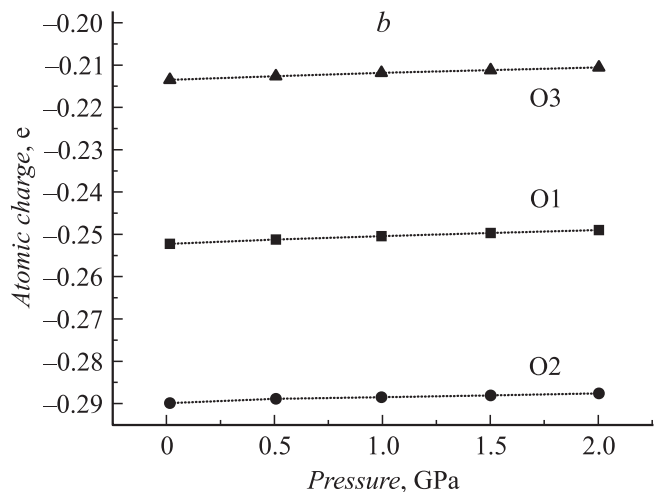
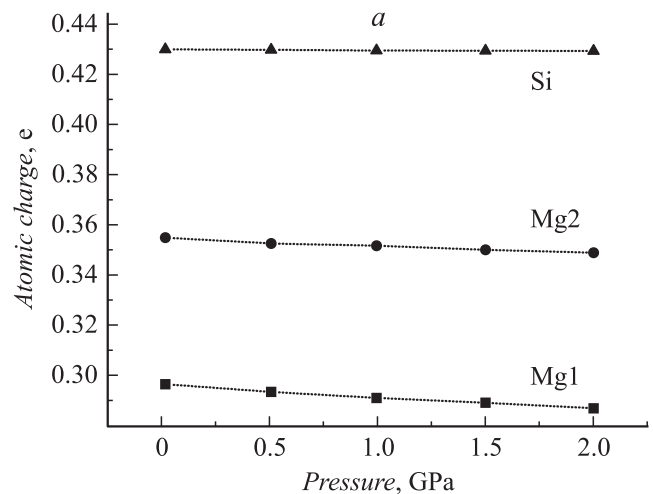


Рис. 6. Изменения зарядов на атомах при увеличении давления.

ления может приводить к уменьшению проводимости в MgSiO_3 , что обязательно должно учитываться технологами при изготовлении электронных устройств на основе данного материала.

Увеличение ширины запрещенной зоны при увеличении давления можно объяснить изменением зарядов на атомах. Действительно, деформация элементарной ячейки при росте давления приводит к изменению перекрывания электронных оболочек атомов, что и приводит к перераспределению электронного заряда на атомах и соответственно к росту ширины запрещенной зоны MgSiO_3 . Для проверки данного предположения были вычислены заряды на атомах по методу Хершфилда [13]. Значения атомных зарядов в зависимости от давления представлены на рис. 6.

Эффект изменения зарядов на атомах в зависимости от давления показывает интересный факт: рост давления приводит к увеличению зарядов на всех атомах энстатита, кроме Si. На кремнии заряд практически не изменяется (растет, но незначительно). На атоме Mg1 заряд растет быстрее, чем на Mg2. На атомах кислорода O1, O2 и O3 происходит практически одинаковое увеличение заряда с давлением.

Заключение

В настоящей работе, методом функционала электронной плотности и теории псевдопотенциалов проведено теоретическое исследование влияния всестороннего сжатия на атомную и электронную структуру MgSiO_3 . Показано, что при росте давления от 0 до 2 GPa происходит равномерное уменьшение объема элементарной ячейки, а ширина запрещенной зоны увеличивается от 4.67 до 4.74 eV. Наблюдаемое увеличение ширины запрещенной зоны происходит за счет перераспределения электронного заряда на атомах в структуре энстатита. Данные факты, несомненно, должны учитываться технологами при изготовлении электронных устройств на основе MgSiO_3 .

Работа выполнена на суперкомпьютере Вычислительного центра Дальневосточного отделения РАН.

Работа поддержана грантом Президиума ДВО РАН (№ 12-III-A-02-021).

Список литературы

- [1] Moulson A.J., Herbert J.M. *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. John Wiley & Sons Ltd England, 2003. 557 p.
- [2] Mielcarek W., Nowak-Wozny D., Prociow K. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 24. P. 3817–3821.
- [3] Choudhury N., Chaplot S.L. // *Solid State Commun.* 2000. Vol. 114. P. 127–132.
- [4] Yang H., Finger L.W., Conrad P.G., Prewitt C.T., Hazen R.M. // *Am. Mineral.* 1999. Vol. 84. P. 245–256.
- [5] Jahn S., Martoňák R. // *Am. Mineral.* 2009. Vol. 94. P. 950–956.
- [6] Hohenberg P., Kohn W. // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136. P. B864–B871.
- [7] Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M., Beuken J.-M., Bottin F., Boulanger P., Bruneval F., Caliste D., Caracas R., Cote M., Deutsch T., Genovese L., Ghosez Ph., Giantomassi M., Goedecker S., Hamann D.R., Hermet P., Jollet F., Jomard G., Leroux S., Mancini M., Mazevet S., Oliveira M.J.T., Onida G., Pouillon Y., Rangel T., Rignanese G.-M., Sangalli D., Shaltaf R., Torrent M., Verstraete M.J., Zerah G., Zwanziger J.W. // *Comput. Phys. Commun.* 2009. Vol. 180. P. 2582–2615.
- [8] Fuchs M., Scheffler M. // *Comput. Phys. Commun.* 1999. Vol. 119. P. 67–98.
- [9] Monkhorst H.J., Pack J.D. // *Phys. Rev. B.* 1976. Vol. 13. N 12. P. 5188–5192.
- [10] Momma K., Izumi F. // *J. Appl. Crystallogr.* 2008. Vol. 41. P. 653–658.
- [11] Mitra S. *High-Pressure Geochemistry and Mineral Physics*. Amsterdam: Elsevier, 2004. 1233 p.
- [12] Вершинин Ю.Н., Ильичев Д.С., Морозов П.А. // *ЖТФ*. 2000. Т. 70. Вып. 1. С. 85–87.
- [13] Hirshfeld F.L. // *Theoret. Acta (Berl.)*. 1977. Vol. 44. P. 129–138.