

03,11

Новая возможная структура силицида Mg_2Si под давлением

© Ю.В. Луняков

Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН,
Владивосток, Россия

E-mail: luniakov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 2 июля 2017 г.)

В окончательной редакции 20 ноября 2017 г.)

В результате эволюционного поиска, выполненного на основе теории функционала плотности, была обнаружена новая низкосимметричная структура силицида Mg_2Si под давлением. Эта структура может существовать наряду с известными структурами симметрии $Pnma$ и $P6_3/mmc$ и является стабильной под давлением около 20 GPa. Параметры решетки обнаруженной структуры лучше согласуются с экспериментальными значениями, чем параметры решетки известных структур. Работа была выполнена с использованием оборудования ЦКП Дальневосточный вычислительный ресурс и суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М.В. Ломоносова при финансовой поддержке ведущих научных школ, грант президента РФ № НШ-6889.2016.2, и программы фундаментальных исследований ДВО РАН Дальний Восток, грант № 0262-2015-0132.

DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45778.243

1. Введение

Силицид магния Mg_2Si представляет собой один из полупроводниковых силицидов, который является экологически чистым термоэлектрическим полупроводником с шириной запрещенной зоны около 0.6 eV для непрямых переходов [1,2]. Высокий КПД теплоЭДС делает его достаточно перспективным материалом для полупроводниковой технологии с плотностью потока энергии 2.5–3 kW/m² и достаточно большой термической проводимостью — около 7.9 W/m · K [3]. Известно также успешное применение этого силицида в ультракрасных детекторах, работающих в диапазонах длин волн 1.2–1.8 mm [4].

Силицид Mg_2Si имеет такую же атомную структуру, как и оксиды и сульфиды щелочных металлов Li_2O , Na_2S , K_2S , Li_2S и Rb_2S . При обычных условиях он кристаллизуется в кубической решетке типа антифлюорит [5], пространственная группа симметрии 225, или $Fm\bar{3}m$. При высоких давлениях Mg_2Si претерпевает следующие фазовые переходы: антифлюорит → анти-коттунит (пространственная группа симметрии 62, или $Pnma$) → структура типа Ni_2In (пространственная группа симметрии 194, или $P6_3/mmc$). В 1964 г. была обнаружена новая гексагональная структура Mg_2Si под давлением выше 2.5 GPa и при температуре выше 900°C [6]. В 2008 г. были обнаружены еще два фазовых перехода — кроме известного фазового перехода из кубической структуры в структуру антифлюорита под давлением $P \sim 7.5$ GPa наблюдался фазовый переход из структуры антифлюорита в гексагональную структуру типа Ni_2In под давлением $P \sim 21.3$ GPa [7]. В одной из работ [8] под давлением 11.1–37 GPa была обнаружена моноклинная структура силицида Mg_2Si . Расчеты из первых принципов позволяют объяснить наблюдаемые

фазовые переходы, однако параметры решетки рассчитанных структур при высоких давлениях $P > 10$ GPa сильно отличаются от экспериментальных. Так, например, расчеты в работе [9], выполненные на основе теории функционала плотности (ТФП), дают следующие параметры решетки: $a = 6.595$ Å, $b = 3.995$ Å, $c = 7.734$ Å, тогда как в эксперименте они получаются следующие: $a = 6.035$ Å, $b = 4.591$ Å, $c = 6.784$ Å [10]. Расхождение между теорией и экспериментом по параметрам решетки 9–14% является слишком большим для такого достаточно хорошо зарекомендовавшего себя метода расчетов, как ТФП. Это позволяет предположить, что реальная структура Mg_2Si при высоких давлениях может быть и гораздо более сложной, чем структура антикоттунита или Ni_2In .

Как свидетельствуют результаты эволюционного поиска из первых принципов, кроме известных структур типа Ni_2In и антикоттунита, при высоких давлениях $P > 20$ GPa также может существовать структура пространственной группы симметрии 63 ($Cmcm$), получающаяся путем сдвига атомов Mg и Si в двух смежных ячейках [11]. Вьетнамские ученые с помощью компьютерного моделирования на основе ТФП обнаружили еще одну возможную структуру Mg_2Si пространственной группы симметрии 12 ($C2/m$) при давлениях $P > 38$ GPa [12]. Для корректного описания фазовых переходов антифлюорит → антикоттунит → структура типа Ni_2In необходимо использовать ячейку, в которую входят не менее трех формульных единиц Mg_2Si ($Z = 3$). В ранних работах Дюжевой и др. [13] на основе данных радиографических исследований было сделано предположение, что при высоких давлениях и комнатных температурах в силицидах Mg_2Si и Mg_2Ge возможны полиморфные изменения, в связи с удвоением периода решетки и соответственно увеличением Z до 15 или 16.

Чтобы проверить это предположение, была поставлена задача провести эволюционный поиск, подобный выполненному в работе [11], с $Z = 15$ и $Z = 16$.

2. Методика расчета

Для определения структур с минимальной энтальпией был использован алгоритм Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography (USPEX) [14,15], который позволяет найти положение глобального минимума на основе методов эволюционного поиска [16,17], используя в качестве начального приближения случайный набор структур. В процессе эволюционного поиска было генерировано несколько десятков поколений из 45–48 структур в зависимости от общего количества атомов в суперячейке. В первом поколении структуры генерировались случайным образом, во всех последующих поколениях для генерации следующих структур использовалось 60% структур предыдущего поколения с наименьшей энергией. 70% из них были сгенерированы с помощью оператора наследования, а 30% были сгенерированы применением оператора мутации решетки. Сходимость считалась достигнутой, если наиболее выгодная по энергии структура не меняется в течение 30 поколений подряд. Все структуры, полученные с помощью применения эволюционного алгоритма, были затем отрелаксированы с использованием метода сопряженных градиентов, реализованном в программе VASP [18], с точностью по энергии до 0.1 meV на ячейку. Энергия обрезания плоско-волнового базиса при этом составляла $E_{cut} = 300$ eV, обменно-корреляционный потенциал был выбран в параметризации Пердю–Бурке–Эрнзерхофа [19] в приближении обобщенного градиента. Для численного интегрирования в процессе эволюционного поиска плотность k -точек была задана равной $2\pi \cdot 0.05 \text{ \AA}^{-1}$. Положения атомов оптимизировались до достижения сходимости по силам $\sim 10^{-2} \text{ eV/\AA}$ и сходимости по энергиям $\sim 10^{-6} \text{ eV}$.

Для энтальпии использовалось следующее определение при низкой температуре $T \rightarrow 0$: $F = E + P \cdot V$, где E — полная энергия, P — внешнее давление, V — объем примитивной ячейки.

Внешнее давление было задано равным 20 GPa, так как согласно данным предыдущих расчетов [11] при этом давлении уже появляется новая структура силицида Mg_2Si , но еще не происходит фазовый переход антикоттунит $\rightarrow Ni_2In$.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены стабильные структуры силицида Mg_2Si с минимальной энергией, полученные в результате эволюционного поиска при внешнем давлении $P = 20$ GPa. Как мы можем видеть на рисунке, наиболее энергетически выгодной структурой является

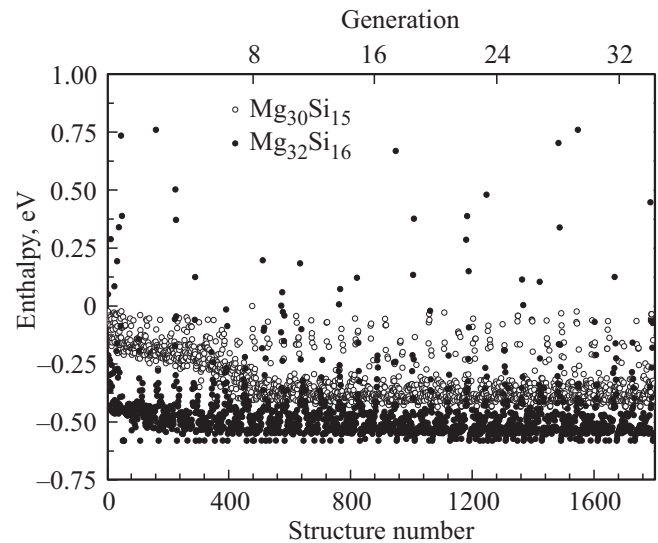


Рис. 1. Результаты эволюционного поиска оптимальной структуры силицида Mg_2Si при давлении $P = 20$ GPa.

структура с $Z = 16$ или 48 атомами на ячейку. По мере приближения к глобальному минимуму разница в энергии между наиболее выгодной структурой состава $Mg_{32}Si_{16}$ и следующей наиболее выгодной структурой состава $Mg_{30}Si_{15}$ приближается к 0.58 eV на формульную единицу $Z = 1$ или 146 meV на атом. Это позволяет предположить, что лучшей является структура с четным числом атомов и четным числом Z .

Симметрия наиболее энергетически выгодных структур, показанных на рис. 1, была определена утилитой FINDSYM [20]. Определение симметрии зависит от параметра точности или так называемой допустимой ошибки, с которой заданы положения атомов в ячейке. Как показано в табл. 1, если параметр точности задан равным нулю, то симметрия определяется как самая низкая — P_1 . По мере возрастания параметра точности соответственно возрастает и симметрия — она становится $Pnma$ или $R\bar{6}_3/mmc$ в зависимости от структуры. Для разных оптимальных структур $Mg_{32}Si_{16}$, показанных на рис. 1, при параметре точности в диапазоне 0.01–0.1 Å получаются структуры с симметрией $Pnma$ или $R\bar{6}_3/mmc$. Таким образом, воспроизводятся все известные структуры типа антифлюорита и Ni_2In , существующие при высоких давлениях.

Поскольку из общих соображений не всегда возможно определить, какая симметрия является наиболее оптимальной, были выполнены расчеты всех структур, приведенных в табл. 1, в диапазоне давлений 19–24 GPa, с плотностью k -точек более $2\pi \cdot 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ и энергией обрезания плоско-волнового базиса $E_{cut} = 500$ eV. Чтобы минимизировать ошибку, связанную с разными ячейками, для расчетов использовалась одинаковая ячейка симметрии P_1 , которая содержит 16 формульных единиц силицида Mg_2Si ($Z = 16$). На рис. 2 показан вид сверху гексагональной поверхности (110), где жирной линией

Таблица 1. Структуры, определенные утилитой FINDSYM [20], в зависимости от параметра точности (допустимого сдвига) атомов

Параметр точности (Å)	Структура	Z	Постоянные решетки (Å)		
0	1 (P_1)	16	7.018		15.05
0.001	1 (P_1)	8	5.512	4.345	15.05
0.002	11 ($P2_1/m$)	8	5.512	4.345	15.05
0.005	25 ($Pmm2$)	8	5.512	4.345	15.05
0.01	62 ($Pnma$)	4	5.512	4.345	7.525
0.1	194 ($P6_3/mmc$)	2		4.344	5.512
	1 (P_1), 10.4 GPa	8	5.703	4.456	7.721
	62 ($Pnma$), 10.4 GPa	4	6.607	4.029	7.732
	62 ($Pnma$), 10.4 GPa [7]	4	6.035	4.591	6.784

Примечание. В нижних строчках таблицы для сравнения приведены данные из других расчетов [21] и экспериментов [7].

выделена использованная в расчетах ячейка минимальной симметрии P_1 . Для иллюстрации на рис. 2 выделены также ячейка симметрии $P2_1/m$ ($Z = 8$), ячейка симметрии $Pmm2$ ($Z = 8$), ячейка симметрии $Pnma$ ($z = 4$) и ячейка симметрии $P6_3/mmc$ ($Z = 2$).

Для исключения влияния размерных эффектов расчеты всех полученных структур, приведенных в табл. 1, были выполнены с использованием одинаковой ячейки, которая содержит 16 формульных единиц силицида Mg_2Si ($Z = 16$). Зависимость энтальпии этих структур от давления показана на рис. 3. Мы видим, что при давлениях около 20 GPa линии, соответствующие разным структурам, практически неразличимы невооруженным взглядом. Максимальная разница в энергиях разных структур не превышает 0.3 meV на ячейку, что составляет порядка kT при $T = 3$ К. При давлениях больших $P = 22.3$ GPa, т.е. после прохождения фазового перехода антикоттунит \rightarrow структура типа Ni_2In [11], наиболее выгодной по энергии структурой является структура типа Ni_2In с симметрией $P6_3/mmc$. Вполне вероятно, что при давлениях около 20 GPa могут существовать разные структуры, что можно легко объяснить, если рассмотреть, как они переходят друг в друга.

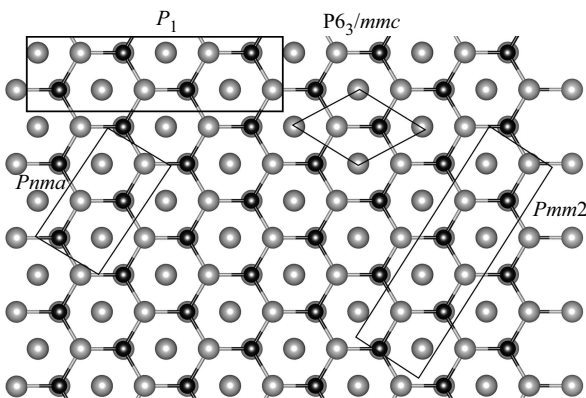


Рис. 2. Зависимость энтальпии различных структур Mg_2Si от давления.

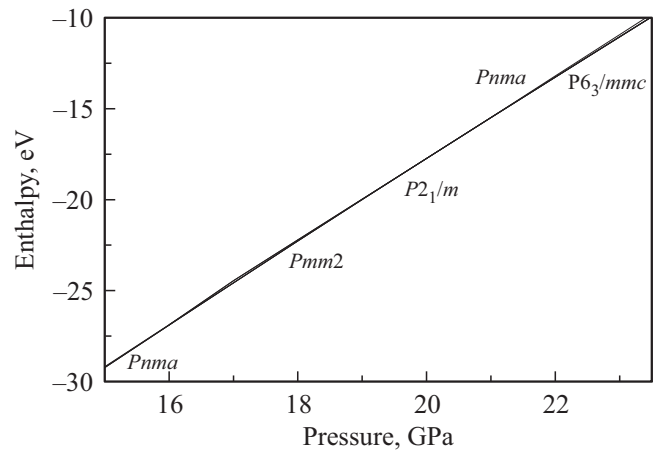


Рис. 3. Границы ячеек разной симметрии из вида сверху на гексанальную поверхность.

Как показано в табл. 2, в ячейке самой высокой симметрии $P6_3/mmc$ атомы Mg и Si расположены в позициях, определяющихся рациональными дробями. Понижение симметрии $P6_3/mmc \rightarrow Pnma$ происходит в результате смещения базисных атомов из высокосимметричных позиций, в результате чего их координаты теперь определяются иррациональными параметрами x и z . Понижение симметрии $Pnma \rightarrow Pmm2$ происходит за счет сдвига базисных атомов в соседних ячейках, вследствие чего происходит удвоение периода в направлении 111. Как мы видим из табл. 2, базисные атомы при этом становятся в высокосимметричные положения на поверхности (110), кроме атомов Mg(2g) и Mg(2h). Смещение базисных атомов из симметричных положений приводит к последующему понижению симметрии $Pmm2 \rightarrow P2_1/m$. И, наконец, смещение базисных атомов из симметричных положений в направлении 111 приводит к понижению симметрии до $P2_1/m$, а затем и до минимальной — P_1 .

Для сравнения с экспериментальными данными в табл. 1 были добавлены три строки, соответствующие

Таблица 2. Положения базисных атомов в ячейках Mg_2Si различной симметрии

Z, параметры решетки	Структура	Атом	Координаты		
			x	y	z
Z = 8	$P2_1/m$ (11)	Mg (2e) Si(2c)	x $-x$	$1/4$ $3/4$	z $-z$
Z = 8 $a = 5.512 \text{ \AA}$ $b = 4.345 \text{ \AA}$ $c = 15.05 \text{ \AA}$	$Pmm2$ (25)	Mg (1a) Mg (1b) Mg (1c) Mg (1d) Mg (2g) Mg (2h) Si (1a) Si (1b) Si (1c) Si (1d)	0 0 $1/2$ $1/2$ 0 $1/2$ 0 0 $1/2$ $1/2$	0 $1/2$ 0 $1/2$ $\pm y$ $\pm y$ 0 $1/2$ 0 $1/2$	z z z z z z z z z z
Z = 4 $a = 5.512 \text{ \AA}$ $b = 4.345 \text{ \AA}$ $c = 7.525 \text{ \AA}$	$Pnma$ (62)	Mg (4c) Si (4c)	x $-x + 1/2$ $-x$ $x + 1/2$ x $-x + 1/2$ $-x$ $x + 1/2$	$1/4$ $3/4$ $3/4$ $1/4$ $1/4$ $3/4$ $3/4$ $1/4$	z $z + 1/2$ $-z$ $-z + 1/2$ z $z + 1/2$ $-z$ $-z + 1/2$
Z = 2 $a = 4.344 \text{ \AA}$ $c = 7.512 \text{ \AA}$	$P6_3/mmc$ (194)	Mg ₂ (2a) Si (2c)	0 0 $2/3$ $1/3$	0 0 $1/3$ $2/3$	0 $1/2$ $3/4$ $1/4$

шие структурам под давлением 10.4 ГПа. Две из них представляют собой расчетные значения, полученные в данной работе и в работе китайских коллег [21], а последняя строка — значения, полученные в экспериментальной работе [7]. Параметры решетки структуры симметрии P_1 , рассчитанные для давления $P = 10.4$ ГПа, отличаются от экспериментальных на 0.7%, 4.9% и 2.2% для a, b, c соответственно. Это меньше, чем различие с экспериментом расчетных значений параметров решетки структуры симметрии $Pnma$, полученных как в данной работе, так и в работе китайских коллег [21] — 9%, 12% и 14%. Однако структура симметрии $Pnma$ под давлением $P = 10.4$ ГПа более выгодна по энергии, чем структура структуры симметрии P_1 . Тем не менее, как мы можем видеть на рис. 2, разница в энергии очень невелика и составляет всего лишь 0.13 eV на формульную единицу. Результаты расчетов не позволяют однозначно объяснить, почему в эксперименте могут наблюдаться параметры решетки, лучше согласующиеся с параметрами решетки низкосимметричной структуры. Можно предположить, что в экспериментах определенное влияние оказывает влажность и гидратация, которым, как известно, подвержен силицид Mg_2Si .

4. Заключение

Новая структура силицида Mg_2Si низкой симметрии P_1 , обнаруженная в результате эволюционного поиска, является стабильной в диапазоне давлений 20–24 ГПа. Энергия низкосимметричной структуры в этом диапазоне давлений почти не отличается от энергии известных структур симметрии $Pnma$ и $P6_3/mmc$ в пределах точности используемого метода расчета. Параметры решетки низкосимметричной структуры под давлением $P = 10.4$ ГПа более близки к экспериментальным значениям, чем параметры решетки структуры с симметрией $Pnma$.

Список литературы

- [1] N.O. Folland. Phys. Rev. **158**, 764 (1967).
- [2] A. Stella, A.D. Brothers, R.H. Hopkins, W. Lynch. Phys. Status Solidi B **23**, 697 (1967).
- [3] Processing, Properties, and Design of Advanced Ceramics and Composites: Ceramic Transactions / Ed. G. Singh, A. Bhalla, M.M. Mahmoud, R.H.R. Castro, N.P. Bansal, D. Zhu, J.P. Singh, Y. Wu. John Wiley & Sons (2016). V. 259.
- [4] A. Vantomme. Appl. Phys. Lett. **70**, 1086 (1997).
- [5] E.A. Owen, G.D. Preston. Proc. Phys. Soc. **36**, 341 (1924).
- [6] P. Cannon, E.T. Conlin. Science. **145**, 487 (1964).
- [7] J. Hao, B. Zou, P.W. Zhu, C.X. Gao, Y.W. Li, D. Liu, K. Wang, W.W. Lei, Q.L. Cui, G.T. Zou. Solid State Commun. **149**, 689 (2009).
- [8] F. Zhu, X. Wu, Sh. Qin, J. Liu. Solid State Commun. **152**, 2160 (2012).
- [9] H. Yu, F. Peng, D. Chen, Y.L. Jia, M.L. Liu, B.P. Dong. Physica B **406**, 2070 (2011).
- [10] F. Yu, J.X. Sun, W. Yang, R.G. Tian, G.F. Ji. Solid State Commun. **150**, 620 (2010).
- [11] Yu.V. Luniakov. Solid. State Phenom. **249**, 9 (2016).
- [12] T.D. Huan, V.N. Tuoc, N.B. Le, N.V. Minh, L.M. Woods. Phys. Rev. B **93**, 094109 (2016).
- [13] Т.И. Дюжева, С.С. Кабалкина, Л.Ф. Верещагин. Кристаллография **17**, 804 (1972).
- [14] A.R. Oganov, C.W. Glass. J. Chem. Phys. **124**, 244704 (2006).
- [15] A.O. Lyakhov, A.R. Oganov, H.T. Stokes, Q. Zhu. Comp. Phys. Commun. **184**, 1172 (2013).
- [16] A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, M. Valle. Acc. Chem. Res. **44**, 227 (2011).
- [17] A.R. Oganov. Modern methods of crystal structure prediction. John Wiley & Sons (2011). 274 p.
- [18] G. Kresse, J. Furthmuller. Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [20] H.T. Stokes, D. Hatch. J. Appl. Cryst. **38**, 237 (2005).
- [21] B.-H. Yu, D. Chen. Chin. Phys. B **20**, 030508 (2011).