

03,11

## Станнид $Mg_2Sn$ под давлением: результаты эволюционного поиска из первых принципов

© Ю.В. Луняков

Институт автоматики и процессов управления ДО РАН,  
Владивосток, Россия

E-mail: luniakov@mail.ru

Поступила в Редакцию 9 декабря 2020 г.

В окончательной редакции 14 декабря 2020 г.

Принята к публикации 17 декабря 2020 г.

С помощью пакета программ, реализующих эволюционные алгоритмы на базе теории функционала плотности (ТФП), был проведен поиск оптимальных структур станнида магния  $Mg_2Sn$ . Показано, что под давлением  $P \sim 5.2$  GPa хорошо известная гексагональная структура симметрии  $P6_3/mmc$  является нестабильной и переходит в орторомбическую структуру симметрии  $Pmmm$ . Последняя является устойчивой до высоких давлений  $P \sim 250$  GPa и может существовать вместе с орторомбической структурой симметрии  $Cmmm$ .

**Ключевые слова:**  $Mg_2Sn$ , кристаллическая структура, фазовые переходы, гидростатическое давление, эволюционный поиск, метод функционала плотности.

DOI: 10.21883/FTT.2021.04.50708.257

### 1. Введение

Одним из наиболее интенсивно исследуемых в последние годы соединений магния, наряду с силицидом  $Mg_2Si$  ([1–4]) и германидом  $Mg_2Ge$ , ([5–6]) является станнид  $Mg_2Sn$  ([7–11]). В связи с относительно высокой температурой плавления  $T = 1030$  K [12] и хорошей электропроводимостью станнид  $Mg_2Sn$  подходит для использования в качестве термоэлементов в промышленном производстве [13,14]. По причине достаточно узкой запрещенной зоны  $E_g = 0.36$  eV станнид  $Mg_2Sn$  также может быть использован для инфракрасных детекторов с длиной волны  $\sim 1.5$   $\mu m$  в оптоволоконной оптике [15].

Как и многие оксиды и сульфиды редкоземельных металлов,  $Li_2O$ ,  $Na_2S$ ,  $K_2S$ ,  $Li_2S$  и  $Rb_2S$ , станнид  $Mg_2Sn$  при нормальных условиях имеет простую кубическую структуру типа антифлуорита симметрии  $Fm\bar{3}m$ . Первые эксперименты более чем 40-летней давности показали, что силицид магния  $Mg_2Si$  со структурой антифлуорита характеризуются следующими структурными фазовыми переходами под давлением: антифлуорит ( $Fm\bar{3}m$ )  $\rightarrow$  антикоттунит ( $Pnma$ )  $\rightarrow$  гексагональная структура типа  $Ni_2In$  ( $P6_3/mmc$ ) [16]. Ф. Ю. [17] промоделировал поведение германида  $Mg_2Ge$  и станнида  $Mg_2Sn$  при гидростатическом давлении  $0 \leq P \leq 100$  GPa и получил следующие значения давлений фазовых переходов в приближении обобщенного градиента (ПОГ). Для фазового перехода антифлуорит  $\rightarrow$  антикоттунит давление составило  $P = 5.26$  GPa, для перехода антикоттунит  $\rightarrow$  структура типа  $Ni_2In$  —  $P = 18.4$  GPa. В 2017 г. аналогичное исследование проводили алжирские ученые [18]. Для перехода из антифлуорит в антикоттунит они получили давление  $P = 3.77$  GPa в ПОГ и

$P = 4.88$  GPa в приближении локальной электронной плотности (ПЛП). Для давления перехода из антикоттунита в структуру типа  $Ni_2In$  было получено значение  $P = 10.41$  GPa в ПОГ и  $P = 8.89$  GPa в ПЛП. Недавние теоретические исследования отечественных и зарубежных авторов показали [19,20], что у изоморфа  $Mg_2Si$  может быть еще моноклинная структура  $C2/m$  и орторомбическая структура  $Pnmm$  при давлениях  $P > 40$  GPa и  $P > 76$  GPa, соответственно.

Целью настоящей работы является проведение аналогичных расчетов станнида магния  $Mg_2Sn$  при высоких давлениях с помощью методов эволюционного поиска и сравнение с результатами других исследований [17,18], в том числе и с теми, что находятся в открытой базе данных Material Project [www.materialsproject.org](http://www.materialsproject.org) [21].

### 2. Методика расчетов

Для определения оптимальных структур с минимальной энтальпией были использованы современные методы эволюционного поиска, реализованные в комплексе программ Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography (USPEX) [22–25]. В процессе эволюционного поиска было генерировано от 20 до 40 поколений в зависимости от сходимости — по 24 структуры в каждом, кроме первого поколения (120 структур). В первом поколении структуры выбирались случайным образом с произвольной пространственной симметрией, в последующих поколениях было использовано 60% структур предыдущего поколения с наименьшей энтальпией. (70% из них генерировались оператором наследования, и 30% — применением оператора мутации решетки.) Сходимость считалась достигнутой, если наиболее выгодная по энергии структура сохраняется в течение

двадцати поколений подряд. Оптимизация геометрии полученных структур выполнялась с использованием метода сопряженных градиентов, реализованном в программе VASP [26], с точностью по энергии  $\sim 0.1$  meV на ячейку. Энергия обрезания плосковолнового базиса при этом составляла  $E_{cut} = 520$  eV (для сопоставления с данными из базы [21]), обменно-корреляционный потенциал был выбран в параметризации Пердью–Бурке–Эрнзерхофа [27] в приближении обобщенного градиента. Для численного интегрирования в процессе эволюционного поиска плотность  $k$ -точек была задана равной  $2\pi \sim 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ . Для энthalпии использовалось следующее определение при нулевой температуре:  $F = E + PV$ , где  $E$  — полная энергия,  $P$  — внешнее давление,  $V$  — объем примитивной ячейки. Внешнее гидростатическое давление было задано в диапазоне от  $0 \leq P \leq 250$  GPa.

### 3. Результаты и обсуждение

В результате эволюционного поиска было получено несколько тысяч оптимальных структур станида  $Mg_2Sn$  аналогично результатам моделирования силицида  $Mg_2Si$  (рис. 1 работы [20]). Через наиболее энергетически выгодные структуры —  $Pnma$ ,  $Fm3m$ ,  $C2/m$ ,  $P6_3/mmc$ ,  $Pmmm$  и  $Cmmm$  — построены линии, которые приведены на рис. 1. Все они расположены достаточно близко друг к другу, наибольшее расхождение на 5.1% наблюдается между  $Pnma$  и  $Pmmm$ . Линии, соответствующие структурам  $Pmmm$ ,  $C2/m$ ,  $P6_3/mmc$ ,  $Pmmm$  и  $Cmmm$ , различаются не более чем на 0.8% и почти совпадают, что несколько затрудняет их сравнение и анализ.

На рис. 2 энthalпия построена как функция давления относительно эталонной структуры, в качестве которой выбрана структура  $P6_3/mmc$  группы симметрии 194. Поскольку все известные фазовые переходы в станиде магния  $Mg_2Sn$  должны происходить при достаточно небольших давлениях  $P \leq 15$  GPa,

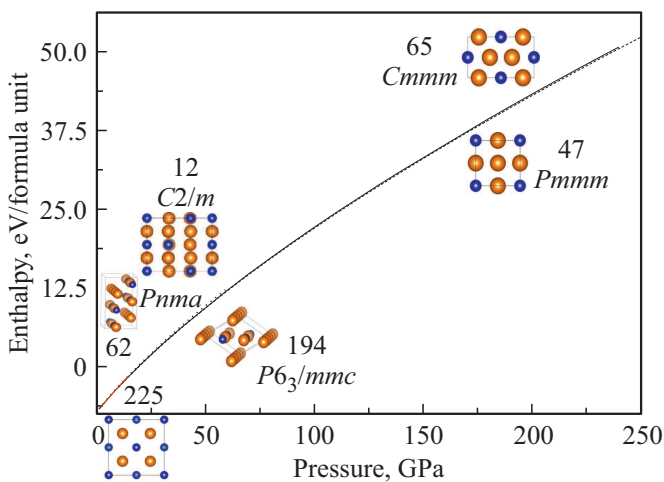


Рис. 1. Зависимость от давления энthalпии наиболее стабильных структур станида  $Mg_2Sn$ .

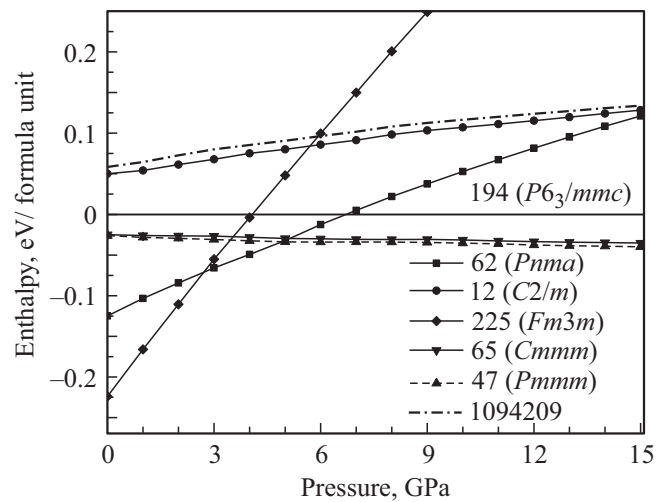


Рис. 2. Сравнение энthalпии наиболее энергетически выгодных структур станида  $Mg_2Sn$ .

на рис. 2 показан именно этот диапазон. Результаты данных расчетов воспроизводят известные фазовые переходы антифлуорит ( $Fm3m$ ) → антикоттунит ( $Pnma$ ) →  $Ni_2In$  ( $P6_3/mmc$ ) и позволяют предсказать неизвестные фазовые переходы:  $Pnma$  →  $Cmmm$  и  $Pnma$  →  $Pmmm$ . Давление перехода из антифлуорит в антикоттунит составляет 2.71 GPa и согласуется со значениями 3.77 и 5.26 GPa, полученными в других работах [17,18]. Давление перехода из структуры антикоттунита  $Pnma$  в структуру типа  $Ni_2In$  равно 6.7 GPa в сравнении с соответствующими значениями 10.40 и 18.4 GPa, полученными авторами работ [17,18].

Чтобы понять возможную причину расхождений давлений фазовых переходов, полученных в разных работах, были рассчитаны наиболее энергетически выгодные структуры станида  $Mg_2Sn$  № 1018795, 1094192, 1094196, 1094197, 1094209, 1094221, 1094236, 1094242, 1094517, 1094518, 1094529, и 1094543 из базы данных [21]. Зависимость энthalпии от давления была рассчитана отдельно для каждой структуры из [21] с соответствующими параметрами. Энthalпия этих структур в большинстве случаев заметно превышает энthalпию структур, полученных в результате эволюционного поиска, т.е. все они являются менее энергетически выгодными. Например, штрих-пунктирная линия на рис. 2 соответствует структуре № 1094209 из базы данных [21]. Энthalпия этой структуры более чем на 10 meV превышает энthalпию соответствующей структуры симметрии  $C2/m$  во всем диапазоне давлений  $0 \leq P \leq 15$  GPa. Точка пересечения с кривой, соответствующей стабильной при нормальных условиях структуре  $Fm3m$ , оказывается выше, чем точка пересечения кривых, соответствующих структурам  $C2/m$  и  $Fm3m$ . То есть чем выше расположена кривая энthalпии некоторой структуры, тем выше давление перехода в эту структуру из структуры, более стабильной при низком давлении. Таким образом, можно

Положения базисных атомов в ячейках  $Mg_2Sn$  различной симметрии

Параметры решетки	Структура	Атом	Координаты		
$a = 19.4 \text{ \AA}$ $b = 6.5 \text{ \AA}$ $c = 4.4 \text{ \AA}$	$Cmmm$ (65)	Sn1(1b)	1/2	0	0
		Sn2(1a)	0	0	0
		Sn3(2mm)	$\pm x$	0	0
		Mg1(.m)	$\pm x$	$\pm y$	1/2
		Mg2(2mm)	$\pm x$	0	0
		Mg3(2mm)	1/4	1/4	1/2
$a = 3.2 \text{ \AA}$ $b = 3.3 \text{ \AA}$ $c = 9.7 \text{ \AA}$	$Pmmm$ (47)	Sn1(2i)	$x$	0	0
		Sn2(1f)	1/2	1/2	0
		Sn3(1a)	0	0	0
		Mg1(2k)	$x$	1/2	0
		Mg2(1d)	1/2	0	1/2
		Mg3(2l)	$x$	1/2	1/2
		Mg4(2j)	$x$	0	1/2
Mg5(1g)	0	1/2	1/2		

объяснить широкий разброс давлений фазовых переходов, полученных в разных работах. Нужно отметить, что в базе данных [21] есть структуры, которые получались немного выгоднее по энергии, чем структуры, полученные в настоящей работе. Например, это структура № 1018795 симметрии  $P6_3/mmc$  — по сравнению со структурой типа  $Ni_2Si$ , взятой за эталонную. Однако различие энтальпий между этими структурами составляет всего лишь от 0.03 до 0.29% во всем диапазоне давлений на рис. 2, что делает соответствующие линии на графике практически неразличимыми.

Как видно на рис. 2, орторомбические структуры —  $Cmmm$  и  $Pmmm$ , полученные методами эволюционного поиска, имеют достаточно близкие энергии с небольшим преимуществом в пользу структуры симметрии  $Pmmm$ . Под давлением  $P > 5.2 \text{ GPa}$  эти две структуры становятся самыми энергетически выгодными, оставаясь стабильными во всем диапазоне давлений и делая фазовый переход  $Pnma \rightarrow P6_3/mmc$  практически не наблюдаемым экспериментально.

При рассмотрении элементарных ячеек разной симметрии (таблица) можно заметить, что атомы Sn1, Sn2 Mg2, которые в ячейке  $Cmmm$  занимают высокосимметричные позиции 1a, 1b и 2mm, переходят в соответствующие высокосимметричные позиции 1f, 1a и 1g атомов Sn2, Sn3 и Mg5, в ячейке  $Pmmm$ . Аналогично, атомы, смещенные из высокосимметричного положения вдоль одного-двух направлений в ячейке  $Cmmm$ , например, Sn3, переходят в положения Sn1, смещенные из высокосимметричного положения (0, 0, 0) в ячейке  $Pmmm$ . То есть атомное строение орторомбических структур  $Cmmm$  и  $Pmmm$  почти одинаково.

На рис. 3, a и b показаны элементарные ячейки структур  $Cmmm$  и  $Pmmm$ , стабильных под давлением  $P > 5.2 \text{ GPa}$ , и ячейка гексагональной структуры  $P6_3/mmc$ , стабильной под давлением  $P > 3.7 \text{ GPa}$ . Мы

видим, что сбоку они выглядят практически одинаково — ряд Mg посередине и чередующиеся ряды Sn и  $Mg_2Sn$  сверху и снизу. Различия заключаются только в форме ячейки и параметрах решетки. Ячейку структуры  $P6_3/mmc$ , которая показана на рис. 3, c, можно рассматривать как фрагмент ячейки структуры  $Pmmm$  или  $Cmmm$ . Следовательно, фазовый переход  $P6_3/mmc \rightarrow Pmmm$  может происходить без изменения объема, приходящегося на одну формульную единицу станнида  $Mg_2Sn$ .

Зависимость от давления объема элементарной ячейки, приходящегося на одну формульную единицу, показана на рис. 4. Мы видим, что при фазовых переходах первого рода  $Fm3m \rightarrow Pnma$  и  $Pnma \rightarrow P6_3/mmc$  наблюдаются разрывы в первых производных термодинамического потенциала, в нашем случае — объеме как функции давления. На рис. 4 видно, что объем элементарной ячейки при переходе  $P6_3/mmc \rightarrow Pmmm$

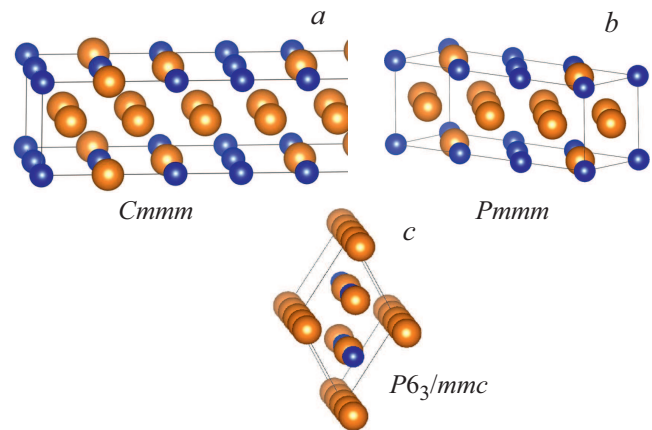


Рис. 3. Сравнение элементарных ячеек станнида  $Mg_2Sn$  различной симметрии: орторомбической структуры  $Cmmm$  (a), структуры  $Pmmm$  (b) и гексагональной структуры  $P6_3/mmc$  (c).

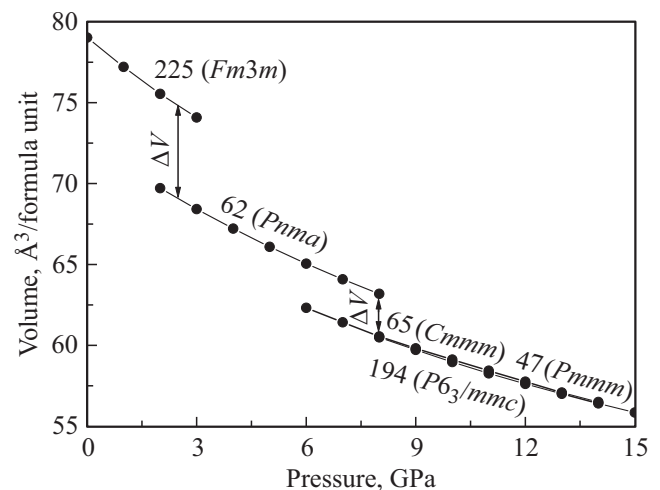
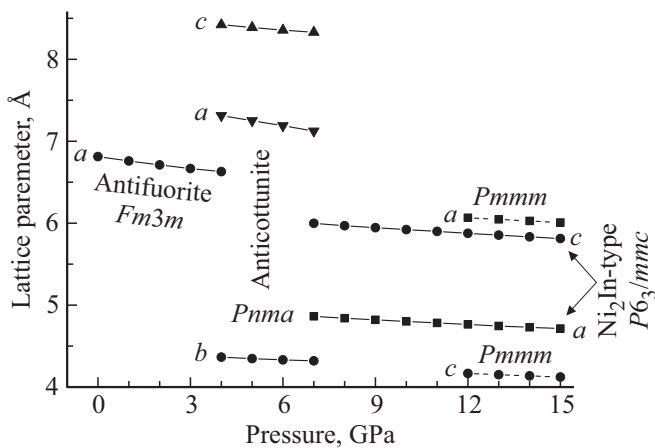


Рис. 4. Объем элементарной ячейки различных структур  $Mg_2Sn$  в зависимости от давления.



**Рис. 5.** Структурные параметры разных элементарных ячеек  $Mg_2Sn$  с кубической, гексагональной и орторомбической структурой в зависимости от давления.

и  $P6_3/mmc \rightarrow Cmmm$  почти не меняется. Следовательно, такой фазовый переход является переходом второго рода. Кривые зависимости от объема структур  $Pnma$  и  $Cmmm$  практически совпадают с кривой зависимости от объема структуры типа  $Ni_2In$  194 группы симметрии. Фазовый переход  $Fm3m \rightarrow Pnma$  характеризуется уменьшением объема на 8.3%, что согласуется с данными других работ — 7.4% [17] и 8.2% [18]. Фазовый переход  $Pnma \rightarrow P6_3/mmc$  характеризуется уменьшением объема на 4.6%, что тоже согласуется с данными работы [17], в которой уменьшение объема составляет  $\sim 3.1\%$ . Однако, согласно результатам работы [18], уменьшение объема для фазового перехода  $Pnma \rightarrow P6_3/mmc$  может доходить до 15.4%. Эти расхождения могут быть связаны с отличающимися параметрами решетки, которые получаются в работе [18].

Как показано на рис. 5, для простой кубической ячейки  $Fm3m$  постоянная решетки  $a$  меняется в диапазоне от 6.8 до 6.6 Å при увеличении давления до 3 GPa, что согласуется с данными на рис. 3 в работе [17], где  $6.75 \text{ \AA} \leq a \leq 6.4 \text{ \AA}$ . Для орторомбической ячейки  $Pnma$  параметр  $a$  уменьшается от 7.3 до 7.1 Å, параметр  $b$  — от 4.4 Å до 4.3 Å, а параметр  $c$  — от 8.4 Å до 8.3 Å для  $3 \leq P \leq 6$  GPa, что также хорошо согласуется с результатами [17]. В работе Гюзлейна с коллегами [18] для ячейки симметрии  $Pnma$  при  $P = 3.8$  GPa получаются большие значения параметров решетки  $a = 7.5 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.5 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.5 \text{ \AA}$ . Соответственно, объем орторомбической ячейки симметрии  $Pnma$  также получается больше, что приводит к увеличению изменения объема при фазовом переходе  $Pnma \rightarrow P6_3/mmc$ . Для гексагональной структуры типа  $Ni_2In$  параметр  $a$  меняется в пределах от 4.9 Å до 4.7 Å, а параметр  $c$  — в пределах от 6.0 Å до 5.8 Å при  $7 \text{ GPa} \leq P \leq 15$  GPa, что вполне согласуется с результатами расчетов [17] ( $a \sim 4.6 \text{ \AA}$  и  $c \sim 5.8 \text{ \AA}$  при  $P = 18$  GPa). Что касается работы [18], то мы можем только сравнить их данные при фиксирован-

ном давлении  $P = 0$  и  $P = 10.4$  GPa (давление перехода  $Pnma \rightarrow P6_3/mmc$ ). При  $P = 0$  в работе [18] получилось  $a \sim 5.0 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 6.5 \text{ \AA}$  в сравнение с нашими данными  $a = 5.1 \text{ \AA}$  и  $c = 6.2 \text{ \AA}$ . При  $P = 10.4$  GPa эти значения составляют  $a \sim 4.8 \text{ \AA}$  и  $c \sim 6.1 \text{ \AA}$  [18] в сравнение с  $a = 4.8 \text{ \AA}$  и  $c = 5.9 \text{ \AA}$ . Для орторомбической структуры  $Pnma$  группы симметрии 47 параметр решетки  $a$  меняется от 18.8 Å до 18.0 Å, параметр решетки  $b$  — от 6.2 Å до 6.0 Å, а параметр ячейки  $c$  — от 4.3 Å до 4.1 Å при изменении давления от 6 Å до 15 Å. При этом с точностью  $\sim 1\%$  параметр решетки  $a$  в три раза больше параметра  $b$  во всем диапазоне исследуемых давлений, поэтому он и не показан на рис. 5. Аналогичная зависимость наблюдается и для орторомбической структуры  $Cmmm$  группы симметрии 65.

## 4. Заключение

Результаты эволюционного моделирования достоверно воспроизводят известные фазовые переходы в станниде магния  $Mg_2Sn$  антифлуорит ( $Fm3m$ )  $\rightarrow$  антикоттунит ( $Pnma$ )  $\rightarrow$   $Ni_2In$  ( $P6_3/mmc$ ) и позволяют предсказать новые фазовые переходы под давлением  $P \sim 5.2$  GPa. Наиболее устойчивой структурой, которая может существовать в широком диапазоне давлений, является орторомбическая структура  $Pnma$ . Эта структура является более энергетически выгодной, чем известная гексагональная структура типа  $Ni_2In$ . При давлениях  $P > 5.2$  GPa может также существовать орторомбическая структура симметрии  $Cmmm$ , которая имеет почти такую же энтальпию, что и структура симметрии  $Pnma$ . Данные структуры имеют похожий локальный порядок расположения атомов и характеризуются чередующимися рядами атомов Mg, Sn и  $MgSn$ .

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований ДВО РАН Дальний Восток, грант № 18-3-022 в рамках гос. задания № 0262-2019-0002 с использованием оборудования ЦКП Дальневосточный вычислительный ресурс [www.cc.dvo.ru](http://www.cc.dvo.ru)

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A. Vantomme, G. Lanouche, J.E. Mahan, J.P. Becker. *Microelectron. Eng.* **50**, 237 (2000).
- [2] A.S. Gournik, S.A. Dotsenko, N.G. Galkin. *Phys. Status Solidi* **10**, 1742 (2013).
- [3] S.A. Dotsenko, Yu.V. Luniakov, A.S. Gournik, A.K. Gutakovskii, N.G. Galkin. *J. Alloys Compd.* **778**, 514 (2019).

- [4] A. Shevlyagin, I. Chernev, N. Galkin, A. Gerasimenko, A. Gutakovskii, H. Hoshida, Y. Terai, N. Nishikawa, K. Ohdaira. *Solar Energy* **211**, 383 (2020).
- [5] J. Tani, M. Takahashi, H. Kido. *J. Alloys Compd.* **485**, 764 (2009).
- [6] M. Cahana, Y. Gelbstein. *Intermetallics* **120**, 106767 (2020).
- [7] G. Murtaza, A. Sajid, M. Rizwan, Y. Takagiwa, H. Khachai, M. Jibrán, R. Khenata, S.B. Omran. *Mater. Sci. Semicond. Process* **40**, 429 (2015).
- [8] R. Varma, S. Kada, M. Barnett, J. Magnes. Alloys. In press (2020).
- [9] Y. Zhu, Z. Han, F. Jiang, E. Dong, B.P. Zhang, W. Zhang, W. Liu. *Mater. Today Phys.* **16**, 100327 (2020).
- [10] G. Castillo-Hernandez, M. Yasseri, B.Klobes, S. Ayachi, E. Müller. *J. de Boor. J. Alloys Compd.* **845**, 156205 (2020).
- [11] H.T. Chen, Z.Z. Shi. *Mater. Lett.* **281**, 128648 (2020).
- [12] A.A. Nayeb-Hashemi, J.B. Clark. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **5**, 466 (1984).
- [13] M. Iida, T. Nakamura, K. Fujimoto, Y. Yamaguchi, R. Tamura, T. Iida, K. Nishio. *MRS Advances* **1.60**, 3971 (2016).
- [14] M. Akasaka, T. Iida, A. Matsumoto, K. Yamanaka, Y. Takahashi, T. Imai, N. Hamada. *J. Appl. Phys.* **104**, 13703 (2008).
- [15] A. Vantomme, J.E. Mahan, G.L. James, P.B. Margriet, V. Bael, K. Temst, C.V. Haesendonck. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1086 (1997).
- [16] P. Cannon, E.T. Conlin. *Science* **145**, 487 (1964).
- [17] F. Yu, J.-X. Sun, T.-H. Chen. *Physica B* **406**, 1789 (2011).
- [18] M. Guezlane, H. Baaziz, Z. Charifi, A. Belgacem-Bouzida, Y. Djaballah. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **2**, 105 (2017).
- [19] T.D. Huan, V.N. Tuoc, N.B. Le, N.V. Minh, L.M. Woods. *Phys. Rev. B* **93**, 094109 (2016).
- [20] Ю.В. Луняков. *ФТТ* **62**, 783 (2020).
- [21] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, Sh. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson. *APL Mater.* **1**, 011002 (2013).
- [22] C.W. Glass, A.R. Oganov, N. Hansen. *Comp. Phys. Commun.* **175**, 713 (2006).
- [23] A.O. Lyakhov, A.R. Oganov, H.T. Stokes, Q. Zhu. *Comp. Phys. Commun.* **184**, 1172 (2013).
- [24] A.R. Oganov, Y.M. Ma, Y. Xu, I. Errea, A. Bergara, A.O. Lyakhov. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107**, 7646 (2010).
- [25] A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, M. Valle. *Acc. Chem. Res.* **44**, 227 (2011).
- [26] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [27] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

*Редактор Т.Н. Василевская*