

03,11

Силицид Mg_2Si под давлением: результаты эволюционного поиска из первых принципов

© Ю.В. Луняков

Институт автоматизации и процессов управления ДО РАН,
Владивосток, Россия

E-mail: luniakov@mail.ru

Поступило в Редакцию 19 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 19 декабря 2019 г.

Принято к публикации 25 декабря 2019 г.

С помощью пакета программ, реализующих эволюционные алгоритмы на базе теории функционала плотности (ТФП), был проведен поиск оптимальных структур силицида Mg_2Si . Показано, что под давлением $P \sim 34$ ГПа хорошо известная гексагональная структура симметрии $P6_3/mmc$ переходит в моноклинную структуру с симметрией $C2/m$, которая является стабильной до давлений $P < 76$ ГПа. Эта структура сменяется орторомбической структурой $Pnmm$, которая сохраняется до давлений $P \sim 235$ ГПа, уступая затем по энергии моноклинной структуре с симметрией $P2/m$. Показано, как происходит смена структур $P6_3/mmc \rightarrow C2/m \rightarrow Pnmm \rightarrow P2/m$ под давлением на атомарном уровне. Построена структурная фазовая диаграмма объемного силицида Mg_2Si в диапазоне давлений 0–240 ГПа.

Ключевые слова: Mg_2Si , кристаллическая структура, фазовые переходы, гидростатическое давление, эволюционный поиск, метод функционала плотности.

DOI: 10.21883/FTT.2020.05.49248.658

1. Введение

Как показывают современные научные исследования, многие структуры при высоком давлении демонстрируют необычные свойства. Например, натрий под давлением $P \geq 190$ ГПа становится прозрачным диэлектриком красного цвета [1]. Кальций под давлением $P \sim 100$ ГПа начинает проявлять аномальные сверхпроводящие свойства, намного превосходя по проводимости все остальные элементы [2]. Даже обычная поваренная соль NaCl проявляет другие стехиометрические свойства при давлениях $P > 50$ ГПа [3], нарушая периодический закон Менделеева. Компьютерное моделирование кристаллических структур при высоких давлениях представляет большой интерес и имеет высокую практическую значимость, так как это гораздо менее затратно и зачастую не менее эффективно по сравнению с экспериментом. В настоящее время быстро развиваются различные методы поиска глобального минимума энергии, начиная с таких, как случайный поиск [4], и различные его модернизации, например, „прыжковые“ методы [5,6], метод искусственного отжига [7,8], метадинамический подход Мартонака [9,10]. Наиболее перспективными в плане скорости сходимости и надежности результатов согласно результатам тестов вслепую [11,12] представляются методы, реализующие эволюционные алгоритмы. Критерием оптимальности структуры при этом очевидно является величина энтальпии — чем более энергетически выгодна структура, тем она более вероятна.

В данной работе методы эволюционного поиска были использованы для моделирования силицида магния Mg_2Si , который известен как экологически чистый узкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны для непрямых переходов около 0.6 eV [13,14]. Высокий коэффициент термо-ЭДС делает его достаточно перспективным материалом для полупроводниковой технологии с высокой плотностью потока энергии и достаточно большим коэффициентом теплопроводности 7.9 W/(m·K) [15]. Солнечные батареи на основе этого силицида могут обеспечивать КПД до 22% [16]. При нормальных условиях силицид Mg_2Si кристаллизуется в кубической решетке типа антифлюорит [17] симметрии $Fm\bar{3}m$ и имеет такую же атомную структуру, как и оксиды и сульфиды щелочных металлов Li_2O , Na_2S , K_2S , Li_2S и Rb_2S . Под давлением кубический силицид Mg_2Si претерпевает следующие фазовые переходы: при давлении $P \sim 7.5$ ГПа он переходит в орторомбическую структуру антикотгунита группы симметрии $Pnma$, при давлении $P \sim 21.3$ ГПа он переходит в гексагональную структуру типа Ni_2In пространственной группы симметрии $P6_3/mmc$ [18]. При более высоких давлениях $P > 38$ ГПа Хуан с коллегами [19] с помощью программы VASP [20] рассчитали ещё одну возможную структуру Mg_2Si симметрии $C2/m$, которая пока не обнаружена экспериментально. Целью данной работы является проведение аналогичных расчётов силицида магния Mg_2Si при гидростатическом давлении до 240 ГПа на основе методов эволюционного поиска и сравнение с известными экспериментальными и теоретическими результатами.

2. Методика расчетов

Для определения оптимальных структур с минимальной энтальпией были использованы современные методы эволюционного поиска, реализованные в алгоритме Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography (USPEX) [21–23]. 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 генерировались случайно с произвольно заданной пространственной симметрией, в последующих поколениях для генерации структур использовалось 60% структур предыдущего поколения с наименьшей энергией. 70% из них были сгенерированы с помощью оператора наследования, и 30% были сгенерированы с помощью применения оператора мутации решетки. Сходимость считалась достигнутой, если наиболее выгодная по энергии структура не меняется в течении двадцати поколений подряд. Оптимизация геометрии полученных структур выполнялась с использованием метода сопряжённых градиентов, реализованном в программе VASP [20], с точностью по энергии до 0.1 meV на ячейку. Энергия обрезания плоско-волнового базиса при этом составляла $E_{\text{cut}} = 500$ eV, обменно-корреляционный потенциал был выбран в параметризации Пердью–Бурке–Эрнзерхофа [24] в приближении обобщенного градиента. Для численного интегрирования в процессе эволюционного поиска плотность k -точек была задана равной $2\pi \cdot 0.05 \text{ \AA}^{-1}$. Для корректного описания известных фазовых переходов антифлюорит \rightarrow антикоттунит \rightarrow структура типа Ni_2In в расчетах использовалось 4 формульные единицы Mg_2Si (12 атомов на суперячейку). Для энтальпии использовалось следующее определение при температуре $T = 0$: $F = E + P \cdot V$, где E — полная энергия, P — внешнее давление, V — объем примитивной ячейки. Внешнее давление было задано в диапазоне от 10 GPa до 240 GPa для того чтобы можно было воспроизвести известные структуры и получить новые неизвестные.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* приведен пример типичных результатов эволюционного поиска оптимальных структур силицида магния Mg_2Si при нормальных условиях [25]. По оси ординат отложено значение энтальпии, равной энергии при $T = 0$, по оси абсцисс — номер структуры в процессе ее эволюции (смены поколений). По верхней оси абсцисс отмечен номер поколения эволюции (generation), в котором была получена соответствующая структура. Как и следует ожидать, в процессе эволюции с ростом номера поколения значение энергии сходится соответствующему значению для энергии структуры антифлюорита $Fm\bar{3}m$. После достижения сходимости

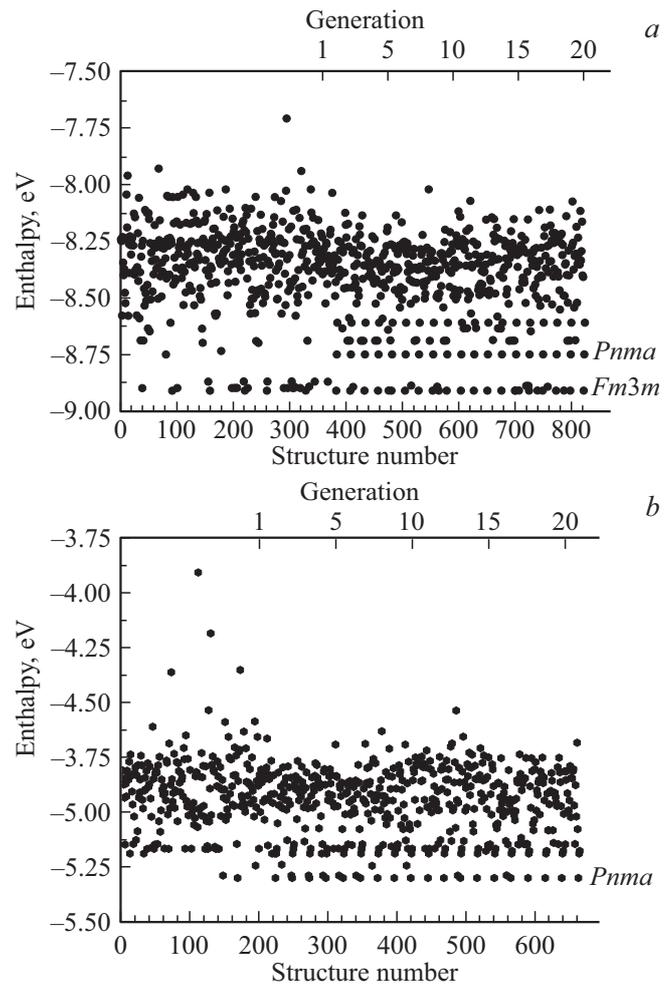


Рис. 1. Результаты эволюционного поиска оптимальной структуры силицида Mg_2Si при нормальных условиях (*a*) и при давлении $P = 10$ GPa (*b*).

следующая по энергии структура соответствует структуре антикоттунита $Pnma$, которая на 0.6 eV выше, чем для антифлюорита. Структура антикоттунита становится более энергетически выгодной под давлением 10 GPa, что мы видим на рис. 1, *b*. Эти данные согласуются с известными экспериментальными результатами.

Расчетов, аналогичных показанным на рис. 1, было выполнено более двух десятков с шагом по давлению $\Delta P = 10$ GPa. В результате таких расчетов была получена схематичная фазовая диаграмма, которая построена на рис. 2. Здесь для каждого значения давления используется свой масштаб по оси ординат для удобства сопоставления структур, поскольку энтальпия зависит от давления линейно. При давлениях $P < 25$ GPa воспроизводятся все известные фазовые переходы антифлюорит ($Fm\bar{3}m$) \rightarrow антикоттунит ($Pnma$) \rightarrow Ni_2In ($P6_3/mmc$). Под давлением $P \sim 34$ GPa самой выгодной структурой становится моноклинная структура $C2/m$ пространственной группы симметрии 12, что согласуется с другими расчетами [19], где фазовый переход

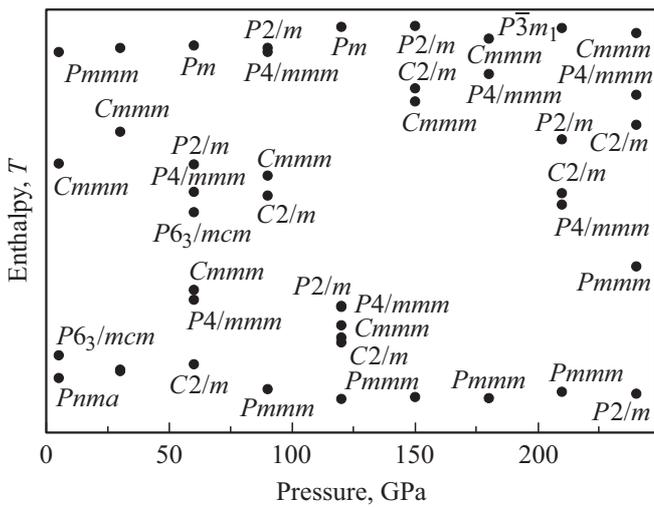


Рис. 2. Структурная фазовая диаграмма силицида Mg_2Si . Символами отмечены стабильные структуры определенных в результате расчетов групп симметрии.

$P6_3/mmc \rightarrow C2/m$ был получен при значении давления около 38 GPa. При давлении $P > 76$ GPa моноклинная структура $C2/m$ проигрывает по энергии орторомбической структуре $Pmmm$ группы симметрии 47. Орторомбическая структура $Pmmm$ является самой энергетически выгодной до давления $P \sim 235$ GPa, затем при более высоком давлении она проигрывает моноклинной структуре $P2/m$ группы симметрии 10. Кроме того, в результате эволюционного поиска была получена еще и орторомбическая структура $Cmmm$ группы симметрии 65, которая при давлениях $P \sim 34$ GPa проигрывает по энергии структуре $C2/m$, но выигрывает у структуры $Pmmm$. Как мы видим на рис. 2 и 3, при высоких температурах может существовать еще и структура $Cmmm$, которая по энергии достаточно близка к структуре $C2/m$. Также на рис. 2 мы видим, что в диапазоне давлений 50–150 GPa может еще существовать тетрагональная структура $P4/mmm$ с симметрией 123, энергия которой немного выше энергии $C2/m$ и $Pmmm$.

Для наиболее наглядного сравнения наиболее энергетически выгодных структур, показанных на рис. 2, была построена разность их энтальпий в зависимости от давления, которая показана на рис. 3. В качестве эталонной была выбрана гексагональная структура антикоттунита $Pnma$, которая является достаточно хорошо изученной и наиболее стабильна при давлениях $P \leq 22$ GPa. Фазовый переход антикоттунит ($Pnma$) $\rightarrow Ni_2In$ ($P6_3/mmc$) является хорошо известным и происходит под давлением $P \sim 22$ GPa, что согласуется с другими данными [18,19]. Как показано стрелками на рис. 3, фазовый переход $P6_3/mmc \rightarrow C2/m$ происходит под давлением около 34 GPa, фазовый переход $C2/m \rightarrow Pmmm$ — под давлением около 76 GPa, а фазовый переход $Pmmm \rightarrow P2/m$ — под давлением около 235 GPa.

Как показано на рис. 4, структуры $Pnma$, $Pmmm$, $C2/m$, $P2/m$ и $P6_3/mmc$ отличаются друг от друга лишь взаимным расположением атомов. Орторомбическая структура $Pnma$ и гексагональная структура $P6_3/mmc$ характеризуются чередованием рядов атомов Mg и силицида $MgSi$. Моноклинная структура $C2/m$, к которой переходит гексагональная структура под давлением $P = 34$ GPa, характеризуется чередованием рядов Mg, Si и $MgSi$. Орторомбическая структура $Pmmm$, стабильная под давлением $P < 76$ GPa, также характеризуется чередованием рядов Mg, Si и $MgSi$. И, наконец, моноклинная структура $P2/m$, которая является самой стабильной при высоких давлениях, характеризуется чередованием рядов Mg и Si, пересекающихся под прямым углом.

Как показано в таблице, в ячейке самой высокой симметрии $P6_3/mmc$ атомы Mg и Si расположены в позициях, определяющихся рациональными дробями. Понижение симметрии $P6_3/mmc \rightarrow Pmmm$ происхо-

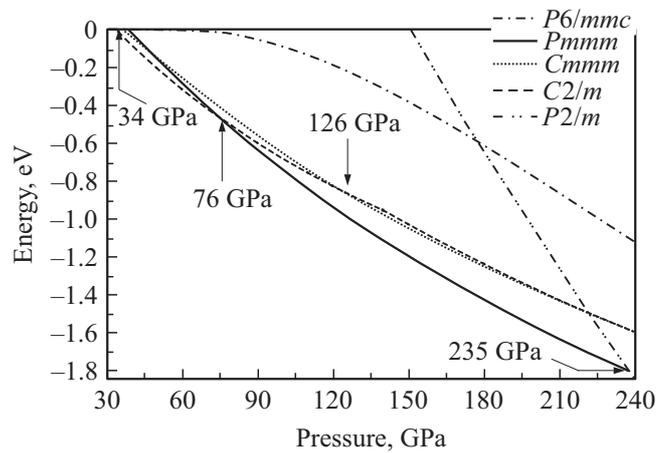


Рис. 3. Зависимость энтальпии различных структур Mg_2Si от давления.

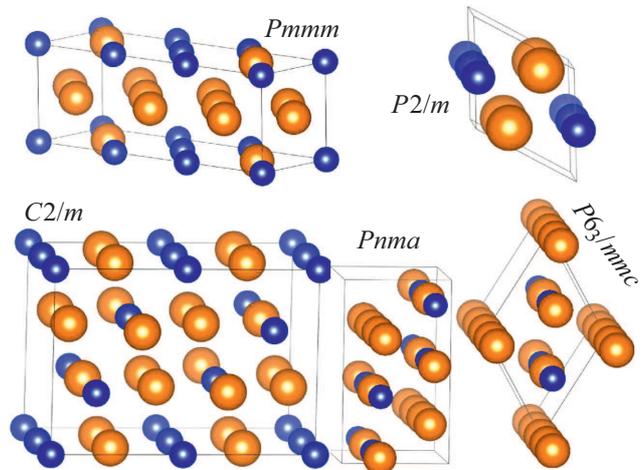


Рис. 4. Форма ячейки и расположение базисных атомов для структур силицида магния Mg_2Si различной симметрии. Атомы обозначены маленькими темными кружками, атомы Mg — большими светлыми кружками.

Положения базисных атомов в ячейках Mg_2Si различной симметрии

Параметры решетки	Структура	Атом	Координаты		
$a = 2.2 \text{ \AA}$ $b = 3.6 \text{ \AA}$ $c = 6.2 \text{ \AA}$	$P2/m$ (10)	Si1(1e)	1/2	1/2	0
		Si2(1c)	0	0	1/2
		Si3(2m)	x	0	z
		Mg1(2n)	x	0.5	z
		Mg2(1h)	1/2	1/2	1/2
		Mg3(2n)	x	0.5	$-z$
		Mg4(2m)	x	0	z
Mg5(1a)	0	0	0		
$a = 5.3 \text{ \AA}$ $b = 6.5 \text{ \AA}$ $c = 9.2 \text{ \AA}$	$C2/m$ 12	Si1(2b)	0	1/2	0
		Si2(2a)	0	0	0
		Si3(4i)	x	$\pm y$	z
		Mg1(4e)	1/4	1/4	0
		Mg2(4i)	x	$\pm y$	z
		Mg2(8j)	x	y	z
$a = 3.2 \text{ \AA}$ $b = 3.3 \text{ \AA}$ $c = 9.7 \text{ \AA}$	$Pmmm$ (47)	Si1(2i)	x	0	0
		Si2(1f)	1/2	1/2	0
		Si3(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		
$Z = 2$ $a = 4.4 \text{ \AA}$ $b = 5.5 \text{ \AA}$ $c = 7.5 \text{ \AA}$	$P6_3/mmc$ (194)	Si(2c)	2/3	1/3	3/4
			1/3	2/3	1/4
		Mg(2a)	0	0	0
			0	0	1/2

дит в результате смещения базисных атомов из этих высокосимметричных позиций, в результате чего их координаты определяются иррациональными параметрами x вдоль направления (100). Понижение симметрии $Pmmm \rightarrow C2/m$ происходит путем сдвига базисных атомов в направлении (0, 0, 1), а понижение симметрии $C2/m \rightarrow P2/m$ — путем изменения формы и размеров элементарной ячейки, которой остаются ряды Mg и Si, пересекающихся под прямым углом.

4. Заключение

Результаты эволюционного моделирования достоверно воспроизводят известные фазовые переходы в силициде Mg_2Si под давлением антифлуорит ($Fm\bar{3}m$) \rightarrow антикоттунит ($Pnma$) \rightarrow Ni_2In ($P6_3/mmc$) и позволяют предсказать новые фазовые переходы $P6_3/mmc \rightarrow C2/m \rightarrow Pmmm \rightarrow P2/m$ в диапазоне давлений $38 < P < 240$ ГПа. Самой устойчивой структурой, которая может существовать в широком диапазоне давлений, является орторомбическая структура $Pmmm$. В диапазоне давлений 50–150 ГПа при высоких температурах может еще существовать тетрагональная структура

ра $P4/mmm$, которая конкурирует с моноклинной $C2/m$ и орторомбической $Pmmm$ структурами. Структуры имеют похожий локальный порядок расположения атомов и характеризуются чередующимися рядами атомов Mg, Si и $MgSi$.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Ma, M.I. Eremets, A.R. Oganov, Y. Xie, I. Trojan, S. Medvedev, A.O. Lyakhov, M. Valle, V. Prakapenka. Nature **458**, 182 (2009).
- [2] A.R. Oganov, Y.M. Ma, Y. Xu, I. Errea, A. Bergara, A.O. Lyakhov. Proc. Natl. Acad. Sci. **107**, 7646 (2010).
- [3] W. Zhang, A.R. Oganov, A.F. Goncharov, Q. Zhu, S.E. Boulfelfel, A.O. Lyakhov, E. Stavrou, M. Somayazulu, V. Prakapenka, Z. Konôpková, Science **342**, 1502 (2013).
- [4] C.J. Pickard, R.J. Needs. J. Phys.: Condens. Matter **23**, 053201 (2011).
- [5] S. Goedecker. J. Chem. Phys. **120**, 9911 (2004).
- [6] S. Goedecker, W. Hellmann, T. Lenosky. Phys. Rev. Lett. **95**, 055501 (2005).
- [7] S. Kirkpatrick, C.D.Jr. Gelatt, M.P. Vecchi. Science **220**, 671 (1983).
- [8] V. Czerny, J. Optim. Theor. Appl. **45**, 41 (1985).
- [9] R. Martoňák, A. Laio, M. Parrinello. Phys. Rev. Lett. **90**, 075503 (2003).
- [10] R. Martoňák, D. Donadio, A.R. Oganov, M. Parrinello. Nature Mater. **5**, 623 (2006).
- [11] Modern methods of crystal structure prediction / Ed. A.R. Oganov. John Wiley & Sons (2011). 274 p.
- [12] M. Reilly, R.I. Cooper, C.S. Adjiman, S. Bhattacharya, A.D. Boese, J.G. Brandenburg. Acta Crystallographica B **72**, 439 (2016).
- [13] N.O. Folland. Phys. Rev. **158**, 764 (1967).
- [14] A. Stella, A.D. Brothers, R.H. Hopkins, W. Lynch. Phys. Status Solidi B **23**, 697 (1967).
- [15] G. Singh, A. Bhalla, M.M. Mahmoud, R.H.R. Castro, N.P. Bansal, D. Zhu, J.P. Singh. Processing, Properties, and Design of Advanced Ceramics and Composites: Ceramic Transactions **259**. Ed. Y. Wu. John Wiley & Sons (2016).
- [16] Q. Deng, Z. Wang, S. Wang, G. Shao. Solar Energ. **158**, 654 (2017).
- [17] E.A. Owen, G.D. Preston. Proc. Phys. Soc. **36**, 341 (1924).

- [18] 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).
- [19] T.D. Huan, V.N. Tuoc, N.B. Le, N.V. Minh, L.M. Woods. *Phys. Rev. B* **93**, 094109 (2016).
- [20] G. Kresse, J. Furthmuller. *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [21] A.R. Oganov, C.W. Glass. *J. Chem. Phys.* **124**, 244704 (2006).
- [22] A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, M. Valle. *Acc. Chem. Res.* **44**, 227 (2011).
- [23] A.O. Lyakhov, A.R. Oganov, H.T. Stokes, Q. Zhu. *Comp. Phys. Commun.* **184**, 1172 (2013).
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [25] Yu. Luniakov. *Solid State Phenomena* **249**, 9 (2016).

Редактор Д.В. Жуманов