

03,11

Германид Mg_2Ge под давлением: результаты эволюционного поиска из первых принципов

© Ю.В. Луняков

Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН,
Владивосток, Россия

E-mail: luniakov@iacp.dvo.ru

Поступила в Редакцию 16 марта 2022 г.

В окончательной редакции 19 мая 2022 г.

Принята к публикации 20 мая 2022 г.

С помощью пакета программ USPEX, реализующих эволюционные алгоритмы на базе теории функционала плотности (ТФП), был проведен поиск оптимальных структур германида магния Mg_2Ge . Обнаружено, что под давлением $P \geq 15$ GPa, кроме известной орторомбической структуры $Pnma$, могут существовать еще и триклинная $P1$ и $P-1$, моноклинная $P2_1/c$, орторомбическая $Amm2$ и тригональная $P3m1$ структуры, которые являются неустойчивыми из-за сложного потенциального рельефа и переходят в гексагональную структуру симметрии $P6_3/mmc$ под давлением $P > 17$ GPa или в орторомбическую структуру $Pnma$ под давлением $P < 14$ GPa.

Ключевые слова: Mg_2Ge , кристаллическая структура, фазовые переходы, гидростатическое давление, эволюционный поиск, метод функционала плотности.

DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53087.316

1. Введение

Германид магния Mg_2Ge представляет собой одно из наиболее исследуемых в соединений магния типа Mg_2X ($X = Si, Ge$ и Sn) в связи с высокой температурой плавления $T = 1390$ K [1] и низкими электрическим сопротивлением и теплопроводностью [2–10]. Соединения магния Mg_2X также используются при создании комплектов при изготовлении инфракрасных детекторов в оптоволоконной оптике, благодаря малой ширине энергетической щели (0.3–0.6 eV) [4]. Кроме того, хорошая способность магния удерживать водород делает соединения Mg_2X очень полезными для его хранения и транспортировки [11].

Как и многие оксиды и сульфиды редкоземельных металлов, Li_2O , Na_2S , K_2S , Li_2S и Rb_2S , германид магния Mg_2Ge при нормальных условиях имеет простую кубическую решетку типа антифлуорита 225 группы симметрии $Fm3m$. Еще первые эксперименты, выполненные в 1964 г., показали, что силицид магния Mg_2Si со структурой антифлуорита характеризуется следующими фазовыми переходами под давлением: антифлуорит ($Fm3m$) \rightarrow антикоттунит ($Pnma$) \rightarrow гексагональная структура типа Ni_2In ($P6_3/mmc$) [12]. В работе [13] проводились расчеты поведения соединений магния Mg_2Ge и Mg_2Sn при гидростатическом давлении $0 \leq P \leq 100$ GPa в приближении обобщенного градиента (ПОГ). Для фазового перехода антифлуорит \rightarrow антикоттунит в германиде Mg_2Ge было получено давление 8.71 GPa, а для перехода антикоттунит \rightarrow структура типа Ni_2In оно составило 33.28 GPa. В 2017 г. аналогичное исследование прово-

дили авторы [14]. Для перехода из антифлуорита в антикоттунит они получили давление 7.85 GPa в ПОГ и 8.19 GPa в приближении локальной электронной плотности (ПЛП). Для давления перехода из антикоттунита в структуру типа Ni_2In в работе [19] было получено значение 29.77 GPa в ПОГ и 63.45 GPa в ПЛП, что различается более чем в два раза.

Получение монокристаллического германида Mg_2Ge под давлением связано с определенными трудностями, поскольку он представляет собой достаточно хрупкий материал, который под давлением быстро разрушается. Только сравнительно недавно появилось первое экспериментальное исследование фазовых переходов в поликристаллическом германиде со стехиометрическим составом Mg_2Ge_{1+x} ($x \approx 0.1$) [15]. Рентгеноструктурный анализ в работе [15] позволил сделать заключение об образовании композитного кристалла, образованного из двух несоизмерных гексагональных подрешеток с одинаковой ориентацией и одинаковыми постоянными решетки a , но с иррациональным соотношением периода c , что и приводит к стехиометрии Mg_2Ge_{1+x} . В ранней работе советских авторов [16] был предложен полиморфизм в германиде Mg_2Ge под давлением до $P = 10$ GPa на основе рентгеноструктурных данных. В более поздней работе [15] российские ученые отказались от идеи полиморфизма в пользу идеи композитного кристалла, состоящего как минимум из двух несоизмерных атомных подсистем. В работе китайских ученых [17] были проведены исследования температурной зависимости проводимости и коэффициента Холла при разных давлениях. Изменение характера этой зависимости свидетельствовало об изменении характера проводимости

с полупроводниковой на металлическую при давлениях $7.4 < P \leq 7.8$ GPa, а также при фазовых переходах из антифлуорита в антикоттунит ($P = 9.5$ GPa) и из антикоттунита в структуру типа Ni_2In ($P = 35.6$ GPa). Данная работа посвящена моделированию фазовых переходов в кристаллическом германиде Mg_2Ge с использованием методов эволюционного поиска оптимальных структур в диапазоне давлений, достаточном для наблюдения перечисленных фазовых переходов. Применение эволюционного поиска к другим соединениям магния позволило воспроизвести известные фазовые переходы и получить неизвестные структуры силицида Mg_2Si с симметрией $C2/m$, $Cmmm$ и $Pmmm$ [18]. Это дает основания ожидать новые результаты и для германида магния Mg_2Ge .

2. Методика расчетов

Для определения оптимальных структур с наименьшей энтальпией были использованы современные методы эволюционного поиска, реализованные в комплексе программ Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography (USPEX) [19–22]. В процессе эволюционного поиска было сгенерировано более 20 поколений различных структур в зависимости от сходимости — по 24 структуры в каждом, кроме первого поколения (140 структур). В первом поколении структуры генерировались случайным образом с произвольной пространственной симметрией. В последующих поколениях было использовано 60% структур предыдущего поколения с наименьшей энтальпией, из которых 70% были генерированы с помощью оператора наследования, а 30% — в результате применения оператора мутации решетки. Сходимость считалась достигнутой, если наиболее выгодная по энергии структура сохранялась в течение 20 поколений подряд. Оптимизация геометрии полученных структур была выполнена с использованием метода сопряженных градиентов, реализованного в программе VASP [23], с точностью по энергии ~ 0.1 meV на ячейку. Энергия обрезания плоско-волнового базиса при этом составляла $E_{cut} = 520$ eV для удобства сравнения с базой данных Material Project www.materialsproject.org [24]. Обменно-корреляционный потенциал был выбран в параметризации Пердю–Бурке–Эрнцерхофа [25] в приближении обобщенного градиента (ПОГ). Для численного интегрирования в процессе эволюционного поиска плотность k -точек была задана равной $2\pi \cdot 0.05 \text{ \AA}^{-1}$. Для расчетов энтальпии было использовано следующее определение при нулевой температуре: $F = E + P \cdot V$, где E — полная энергия, P — внешнее давление, V — объем примитивной ячейки. Внешнее гидростатическое давление было выбрано в диапазоне от $0 \leq P \leq 30$ GPa, достаточном для воспроизведения всех известных фазовых переходов в германиде Mg_2Ge .

Таблица 1. Симметрия оптимальных структур для различных давлений, отложенная относительно наиболее энергетически выгодной структуры при каждом давлении

Энтальпия, eV	Давление, GPa						
	~ 0	5	10	15	20	25	30
1.4	—	2	14	—	—	—	1
1.3	—	—	62	62	—	—	—
1.2	—	—	—	—	35	—	—
1.1	—	—	—	—	—	—	—
1.0	—	—	2	—	—	—	—
0.9	—	—	62	—	—	—	—
0.8	—	—	—	—	—	—	62
0.7	—	62	—	—	—	156	—
0.6	—	—	—	—	—	—	—
0.5	—	63	—	—	—	—	—
0.4	—	—	—	—	—	—	—
0.3	—	—	—	—	—	—	—
0.2	—	—	—	—	—	—	—
0.1	—	—	—	—	—	—	164
0.0	38	1	2	14	62	156	1

3. Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведен список наиболее энергетически выгодных структур для давлений $0 \leq P \leq 30$ GPa в порядке уменьшения энтальпии.

Для каждого давления номер строки табл. 1 пропорционален значению энтальпии, отложенной относительно наименьшей энтальпии для данного давления. Мы видим, что при нормальных условиях наиболее энергетически выгодной оказывается орторомбическая структура $Amm2$ пространственной группы симметрии 38. При этом известно, что при нормальных условиях германид Mg_2Ge , как и силицид Mg_2Si и станид Mg_2Sn , имеет простую кубическую структуру $Fm3m$ пространственной симметрии 225. Определение симметрии с помощью утилиты FINDSYM [26] при точности допустимого смещения атомов в пределах $0.02 \text{ \AA} \leq \sigma \leq 0.2 \text{ \AA}$ также идентифицирует полученную при нормальных условиях структуру как $Fm3m$. При повышении точности допустимого смещения атомов до $\sigma \leq 0.01 \text{ \AA}$ симметрия может определяться как более низкая — группы от 21 ($C222$) до 38 ($Amm2$). Если сравнить энтальпию полученной структуры $Amm2$ и кубической структуры $Fm3m$ № 408 из базы данных Material Project [24], то их отличия получаются менее чем на 0.5 meV на формульную единицу Mg_2Ge во всем исследуемом диапазоне давлений $0 \leq P \leq 30$ GPa, что делает эти структуры практически неразличимыми. Постоянная решетки для структуры $Amm2$ практически совпадает с постоянной решетки кубической структуры № 408 из базы данных [24] с точностью до второго знака после разделителя целой и дробной части.

Как мы видим в табл. 1, под давлением 5 GPa оптимальной является триклинная кристаллическая струк-

Таблица 2. Смещение базисных атомов в ячейках Mg_2Ge при понижении симметрии $194 \rightarrow 62 \rightarrow 11 \rightarrow 2$

Параметры решетки	Структура	Атом	Координаты		
$a = 4.24 \text{ \AA}$ $b = 7.344 \text{ \AA}$ $c = 5.361 \text{ \AA}$	194 ($\rightarrow 62$)	Mg1(4c) Mg2(4c) Ge1(4c)	1/4 1/4 3/4	$1/4 - y_1$ 5/12 11/12	z_1 $3/4 + z_2$ $1/4 + z_3$
$a = 3.912-3.924 \text{ \AA}$ $b = 7.476-7.518 \text{ \AA}$ $c = 6.123-6.244 \text{ \AA}$	62 ($\rightarrow 11$)	Mg11(2i) Mg12(2i) Mg21(2i) Mg22(2i) Ge1(2i) Ge2(2i)	1/4 1/4 1/4 1/4 1/4 1/4	$1/2 + y_1$ $1 - y_1$ $1/6 + y_2$ $1/3 - y_2$ $2/3 - y_3$ $5/6 + y_3$	$1/6 - z_1$ $2/3 - z_1$ z_2 z_2 $1/2 + z_3$ $1/4 - z_3$
$a = 3.912-3.924 \text{ \AA}$ $b = 7.476-7.518 \text{ \AA}$	11	Mg11(2i) Mg12(2i)	1/4 1/4	$1/2 + y_1 + u_1$ $1/2 + y_1 + u_1$	$1/6 - z_1$ $1/6 - z_3$
$a = 3.912-3.924 \text{ \AA}$ $b = 7.46-7.518 \text{ \AA}$ $c = 6.123-6.244 \text{ \AA}$	11 ($\rightarrow 2$)	Mg11(2i) Mg12(2i) Mg21(2i) Mg22(2i) Ge1(2i) Ge2(2i)	1/4 1/4 1/4 1/4 1/4 1/4	$1/2 + y_1 + u_1$ $1 - y_1 + u_1$ $1/6 + y_2 + u_2$ $1/3 - y_2 + u_2$ $2/3 - y_3$ $5/6 + y_3$	$1/6 - z_1$ $2/3 - z_1$ z_2 z_2 $1/2 + z_3$ $1/4 - z_3$

Таблица 3. Смещение базисных атомов в ячейках Mg_2Ge при понижении симметрии $194 \rightarrow 62 \rightarrow 14 \rightarrow 2$

Параметры решетки	Структура	Атом	Координаты		
$3.9 \text{ \AA} \leq a \leq 4.7 \text{ \AA}$	194 ($\rightarrow 62$)	Mg1(4c) Mg2(4c) Ge1(4c)	1/4 1/4 3/4	$1/4 - y_1$ 5/12 11/12	z_1 $3/4 - z_2$ $1/4 + z_3$
$5.4 \text{ \AA} \leq b \leq 7.1 \text{ \AA}$	62 ($\rightarrow 14$)	Mg1(4c) Mg2(4c) Ge1(4c)	$1/4 - u_1$ $1/4 + u_2$ 3/4	$1/4 - y_1$ 5/12 11/12	z_1 $3/4 - z_2$ $1/4 + z_3$
$4.1 \text{ \AA} \leq c \leq 4.3 \text{ \AA}$	14 ($\rightarrow 2$)	Mg11(2i) Mg12(2i) Mg21(2i) Mg22(2i) Ge1(2i) Ge2(2i)	$1/4 - u_1 + v_1$ $-1/4 - u_1 + v_1$ $1/4 + u_2$ $-1/4 - u_2$ $-1/4 - v_2$ $1/4 - v_2$	$1/4 + y_1$ $1/4 - y_1$ $1/12 - y_2$ $-5/12 - y_2$ $-3/12 - y_2$ $1/8 - y_1$	z_1 $1/2 - z_1$ $z_2 - 3/4$ $1/4 - z_2$ $1/4 + z_3$ $1/4 - z_3$

тура наименьшей симметрии P1. В зависимости от заданной точности, утилита FINDSYM [26] определяет ее структуру как тригональную P-1 пространственной группы 2 ($\sigma \leq 0.002$) или структуру типа антикотунита Pnma пространственной группы 62 ($\sigma \geq 0.1$). Под давлением 10 GPa оптимальной является уже моноклинная структура P2₁/c группы симметрии 14, которая может определяться как структура 11 группы симметрии при уменьшении параметра допустимого смещения атомов σ до 0.005 Å, или как структура 62 группы симметрии при увеличении параметра σ до 0.01 Å. Пространственные группы 2, 11 и 14 являются подгруппами группы 62, при этом группа 2 является подгруппой как группы 11, так и 14. Взаимосвязь структур групп симметрии 2, 11, 14, 62 и 194, установленная в результате применения утилит структурного анализа

<https://www.cryst.ehu.es/cryst/rel.html> [27], проиллюстрирована в табл. 2 и 3.

В первой строке табл. 2 приведены координаты базисных атомов исходной орторомбической структуры Pnma, полученных в результате смещения атомов из высокосимметричных положений в гексагональной структуре более высокой симметрии P6₃/mmc в направлениях (010) и (001). В табл. 2 эти смещения обозначены как y_1 , z_1 , z_2 и z_3 . При понижении симметрии 62 \rightarrow 11 происходит смещение атомов Mg_{21,22} и Ge_{1,2} на величины $y_{2,3}$ вдоль направления (010) в системе координат моноклинной группы 11. Понижение симметрии 11 \rightarrow 2 происходит за счет последующего смещения атомов Mg на величины $u_{1,2}$ вдоль направления (010). Что касается понижения симметрии 62 \rightarrow 14, то, как показано в таблице 3, оно происходит за счет смещения атомов магния

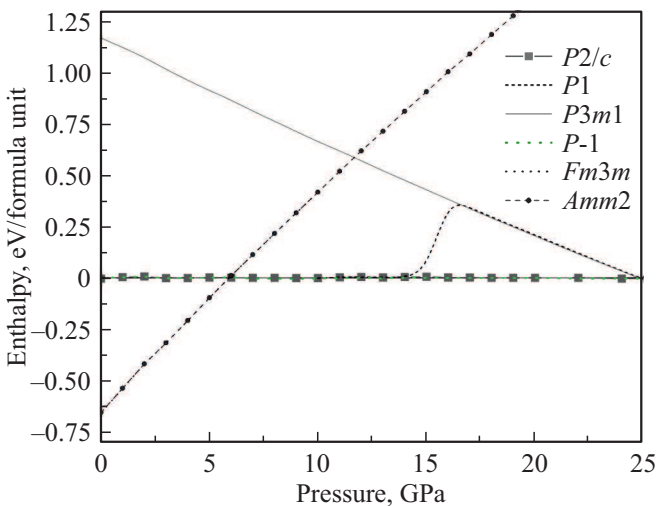


Рис. 1. Энтальпия различных полученных структур в зависимости от давления, отложенная относительно орторомбической структуры $Pnma$, выбранной в качестве эталонной.

на величины $u_{1,2}$ вдоль направления (100) в системе координат моноклинной группы 14. Последующее понижение симметрии $14 \rightarrow 2$ может происходить благодаря смещению атомов на величины $v_{1,2}$ вдоль направления (100) и на величины $y_{2,3}$ вдоль направления (010).

Из табл. 1 мы видим, что при достаточно высоком давлении $P = 25$ GPa наиболее энергетически выгодной становится структура с симметрией $P3m1$ группы 156. Эта симметрия может определяться как 194, 12 и 2 в зависимости от заданной точности допустимого смещения атомов в диапазоне $0.001 \text{ \AA} \leq \sigma \leq 0.01 \text{ \AA}$. Поскольку моноклинная структура $C2/m$ группы симметрии 12 является подгруппой группы 194, она может быть получена в результате смещения базисных атомов в структуре $P6_3/mmc$ вдоль направления (100) и (001). Когда смещение атомов происходит еще и в третьем направлении (010), то симметрия уже понижается до группы 2 ($P-1$), и мы видим в табл. 1 данную структуру как самую выгодную под давлением $P = 10$ GPa.

Каждая из структур табл. 1, полученных в результате эволюционного поиска, была повторно оптимизирована после переопределения симметрии утилитой FINDSYM [26] с более высокой точностью по допустимому смещению σ . На рис. 1 показана полученная в результате ряда расчетов зависимость энтальпии от давления, отложенная относительно орторомбической структуры $Pnma$ группы симметрии 62, выбранной в качестве эталона. Кроме рассчитанных таким образом структур, для сравнения была также рассчитана энтальпия структур антифлюорита № 408 и структуры типа Ni_2In № 1018794 из базы данных [24] в зависимости от давления. Разница в энтальпии для структур близкой симметрии находится в пределах точности данных расчетов. Например, для структур 11 и 2 энтальпия различается меньше чем на 2.5 meV на формульную

единицу, для 1 и 62 — меньше чем на 1.25 meV , для 14 и 62 — меньше чем 0.25 meV , для 2 и 62 — меньше чем на 0.75 meV . Энтальпия тригональной структуры $P3m1$ группы симметрии 156 практически совпадает с энтальпией гексагональной структуры $P6_3/mmc$ № 1018794 из базы данных [24], что свидетельствует об их неразличимости в эксперименте.

Наиболее энергетически выгодной при нормальных условиях оказывается орторомбическая структура $Amm2$ группы симметрии 38. Ее энергия практически не отличается от энергии для известной кубической структуры № 408 группы симметрии 225, взятой из базы данных [24]. При проведении независимых расчетов структуры № 408 разница в энергии с орторомбической структурой $Amm2$ составляет не более 0.1 meV на формульную единицу. Для постоянной решетки различия между полученной в данных расчетах структурой $Amm2$ и структурой № 408 составляет не более 0.01 \AA в диапазоне давлений $0 \leq P \leq 20$ GPa, или менее 0.2%.

Кривая энтальпии простой кубической структуры пересекается с кривой энтальпии орторомбической структуры группы симметрии в точке 5.88 GPa, свидетельствуя о переходе из структуры антифлюорита в структуру антикоттунита $Fm3m \rightarrow Pnma$. В результате этого фазового перехода происходит разрыв первой производной термодинамического потенциала — объема на величину Å^3 или 7.08%, как показано на рис. 1. Из рис. 4 в работе [13] можно увидеть, что сокращение объема в результате фазового перехода $Fm3m \rightarrow Pnma$ при давлении $P = 8.71$ GPa также составляет около 4 \AA^3 , что по абсолютной величине практически совпадает с полученными в данной работе результатами. Относительное изменение объема при этом получается равным 6.82% [13]. Что касается других теоретических результатов, то в работе [14] при давлении перехода из антифлюорита $Fm3m$ в антикоттунит $Pnma$ $P = 7.85$ GPa относительное изменение объема составляет 12.3%. Это расхождение может быть связано с различными значениями полученных давлений перехода $Fm3m \rightarrow Pnma$. В работе [14] оно составляет 7.85 GPa, в работе [13] — 8.71 GPa, в данной работе — 5.88 GPa. Так как при разных давлениях будут разные исходные и конечные значения объемов кубической и орторомбической ячейки, то и относительное изменение объема тоже будет отличаться.

Измерение зависимости сопротивления германида Mg_2Ge от температуры в работе [17] показало, что под давлением $P = 7.4$ GPa происходит переход полупроводник \rightarrow металл (металлизация), а при давлении 8.7 GPa происходит фазовый переход из структуры антифлюорита $Fm3m$ в структуру антикоттунита $Pnma$. Для изучения процессов металлизации были выполнены расчеты плотности электронных состояний в структуре антифлюорита, которые приведены на рис. 2. При увеличении давления верхние заполненные состояния начинают накладываться на уровень Ферми (E_{Fermi}) и при давлениях $P \geq 8$ GPa мы уже можем наблюдать

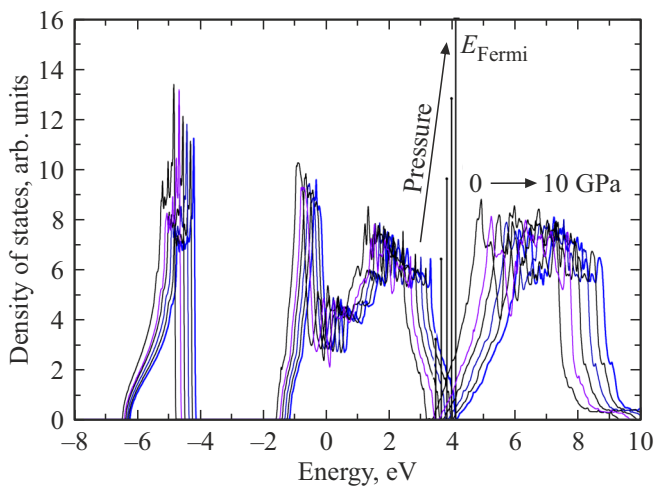


Рис. 2. Плотность электронных состояний Mg_2Ge структуры антифлуорита под давлением от 0 до 10 ГПа. При увеличении давления происходит сдвиг уровня Ферми E_{Fermi} и верхних заполненных состояний в правую сторону.

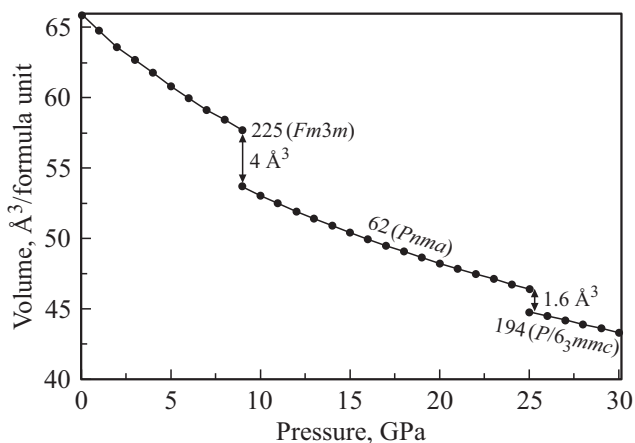


Рис. 3. Объем элементарной ячейки различных структур Mg_2Ge в зависимости от давления.

металлизацию Mg_2Ge , что согласуется с данными экспериментальной работы [17], в которой металлизацию наблюдали при давлениях $P \approx 7.4$ ГПа.

Зависимость от давления объема элементарной ячейки, приходящегося на одну формульную единицу, показана на рис. 3. Для кубической структуры $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ объем элементарной ячейки уменьшается от 66 до 58 Å^3 при увеличении давления до 8.7 ГПа. В работе [13] на рис. 4 можно наблюдать соответствующее сокращение объема приблизительно от 64 до 56 Å^3 при увеличении давления от 0 до 8 ГПа. Для орторомбической структуры Pnma при увеличении давления от 9 до 25 ГПа объем уменьшается от 53.7 до 46.4 Å^3 , или на 13.6%. В работе [13] этот же объем в соответствующем диапазоне давлений уменьшается от 51.7 до 43.8 Å^3 , насколько это видно из рис. 4. В работе [14] в ПЛП соответствующий объем уменьшается приблизительно от 54 до 47 Å^3 . Для

гексагональной структуры $\text{P6}_3/\text{mmc}$ объем элементарной ячейки уменьшается от 51.7 до 43.3 Å^3 при увеличении давления от 9 до 30 ГПа, или на 16.2%. В работе [13] под давлением 33 ГПа объем гексагональной ячейки составляет 41.5 Å^3 (рис. 4 элементарной ячейки в статье [13]), что также согласуется с полученными значениями.

Что же касается параметров решетки, то их изменения с повышением давления показаны на рис. 4. Для простой кубической ячейки $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ постоянная решетки a меняется в диапазоне от 6.4 до 6.1 Å при увеличении давления от 0 до 9 ГПа, что согласуется с данными работы [13] (рис. 4), где a уменьшается от 6.35 до 6.0 Å . Для орторомбической ячейки Pnma параметр a уменьшается от 6.72 до 6.27 Å , параметр b — от 4.08 до 3.93 Å , а параметр c — от 7.83 до 7.53 Å при $9 \leq P \leq 25$ ГПа, что также согласуется с результатами [13], где $6.2 \text{ Å} \leq a \leq 6.7 \text{ Å}$, $3.7 \text{ Å} \leq b < 3.8 \text{ Å}$ и $7.5 \text{ Å} \leq c \leq 7.8 \text{ Å}$ при $9 \text{ ГПа} \leq P \leq 25 \text{ ГПа}$. В работе [14] для ячейки симметрии Pnma при $P = 7.85$ ГПа получаются несколько большие значения параметров решетки: $a = 7.08 \text{ Å}$, $b = 4.25 \text{ Å}$, $c = 8.21 \text{ Å}$. Для гексагональной структуры типа Ni_2In параметр a меняется в пределах от 4.33 до 4.29 Å , а параметр c — в пределах от 5.50 до 5.43 Å при $25 \text{ ГПа} \leq P \leq 30 \text{ ГПа}$. Это вполне согласуется с результатами расчетов [13] $a \approx 4.04 \text{ Å}$ и $c \approx 5.24 \text{ Å}$ при $P = 33.28$ ГПа. Что касается работы [14], то мы можем только сравнить данные при фиксированном давлении, соответствующем нормальным условиям $P = 0$ и переходу $\text{Pnma} \rightarrow \text{P6}_3/\text{mmc}$ $P = 29.77$ ГПа. При нормальных условиях $P = 0$ в работе [14] получается $a \approx 4.73 \text{ Å}$, $c \approx 6.15 \text{ Å}$ в сравнение с данными результатами $a \approx 4.73 \text{ Å}$, $c \approx 6.10 \text{ Å}$. При $P \approx 30$ ГПа эти значения составляют $a \approx 4.37 \text{ Å}$ и $c \approx 5.55 \text{ Å}$ [14] в сравнение с полученными значениями $a = 4.29 \text{ Å}$ и $c = 5.43 \text{ Å}$. Изменения объема элементарной ячейки при увеличении давления от 0

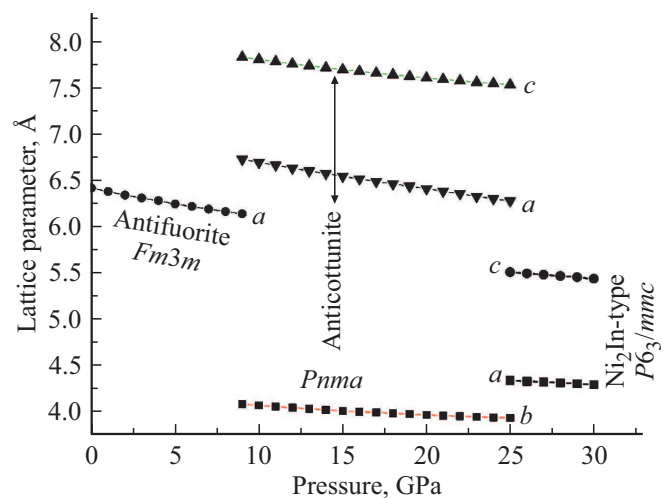


Рис. 4. Структурные параметры разных элементарных ячеек Mg_2Ge с кубической, гексагональной и орторомбической структурой в зависимости от давления.

до 30 GPa получаются примерно одинаковые, насколько можно судить из рисунков в статье [14].

На рис. 1 под давлением $P \approx 15.5$ GPa мы можем наблюдать фазовый переход без изменения объема, соответствующий так называемому повышению симметрии $P1 \rightarrow P6_3/mmc$. Этот переход является артефактом расчета, и при последующей оптимизации орторомбической структуры $P6_3/mmc$ обратного перехода $P6_3/mmc \rightarrow P1$ не наблюдается. Вместо этого наблюдается обратимый переход $P6_3/mmc \rightarrow Pnma$ под давлением 24.81 GPa, что видно на рис. 1 в точке пересечения кривой $P3m1$ с осью абсцисс, соответствующей эталонной структуре $Pnma$. Полученный фазовый переход является фазовым переходом первого рода, поскольку он происходит с разрывом первой производной термодинамического потенциала — объема. В данной работе изменение объема составляет 1.63 \AA^3 , или 3.5%, тогда как в других расчетах оно получается в пределах от 3.12% [13] до 12.29% [14]. Для второго фазового перехода $Pnma \rightarrow P6_3/mmc$ разные расчеты дают сильно различающиеся значения давления: в работе [13] — 18.4 GPa, в работе [14] — 29.77 GPa, тогда как в данной оно равно 24.81 GPa. Можно отметить, что для фазового перехода $Pnma \rightarrow P6_3/mmc$ в ПЛП по сравнению с ПОГ в работе [14] было получено значение 63.45 GPa, что значительно выходит за пределы разброса значений давления фазового перехода $Pnma \rightarrow P6_3/mmc$ в ПОГ в разных расчетах. Что касается экспериментального значения давления фазового перехода $Pnma \rightarrow P6_3/mmc$, то в работе [17] оно составляет 33.3 GPa, что на 8.5 GPa (25.5%) превышает полученное в данной работе значение. Для фазового перехода $Fm3m \rightarrow Pnma$ эксперимент [17] тоже дает завышенное на 48% значение 8.7 GPa по сравнению с результатами в данной работе $P = 5.88$ GPa. В других расчетах [14] тоже получаются меньшие значения давления перехода $Fm3m \rightarrow Pnma$ $P = 7.85$ GPa, тогда как в работе [13] это значение $P = 8.71$ GPa практически совпадает с экспериментом [17]. Такие расхождения могут быть связаны как со сложностью потенциального рельефа в орторомбической и гексагональной структурах (см. рис. 1), так и с неизбежной ошибкой эксперимента, в котором сложно равномерно распределить давление по всему поликристаллическому образцу. Сложность потенциального рельефа приводит к сложности структуры германида, что согласуется с более ранними работами российских ученых [15,16]. Рассчитать эволюционными методами несоразмерные структуры, описанные в работе [15], достаточно проблематично, так как это требует больших вычислительных затрат и не гарантирует результатов.

4. Заключение

Результаты эволюционного моделирования достоверно воспроизводят известные фазовые переходы в германиде Mg_2Ge под давлением — антифлуорит ($Fm3m$) \rightarrow антикоттунит ($Pnma$) \rightarrow Ni_2In ($P6_3/mmc$) — и позво-

ляют предсказать новые кристаллические структуры: триклинные $P1$ и $P-1$, моноклинную $P2_1/c$, орторомбическую $Amm2$ и тригональную $P3m1$, которые могут существовать в широком диапазоне давлений 6–25 GPa. Данные структуры являются неустойчивыми из-за сложного потенциального рельефа и могут трансформироваться в более устойчивые орторомбическую $Pnma$ или гексагональную $P6_3/mmc$ в зависимости от давления. Нестабильность структур кристаллического Mg_2Ge затрудняет их экспериментальное изучение и может объяснять трудности практического получения германида Mg_2Ge под давлением.

Финансирование работы

Работа была выполнена в рамках госзадания № 0202-2021-0002.

Результаты получены с использованием оборудования ЦКП „Дальневосточный вычислительный ресурс“ ИАПУ ДВО РАН (<https://cc.dvo.ru>).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.A. Nayeb-Hashemi, J.B. Clark. *Bulletin Alloy Phase Diagrams* **5**, 466 (1984).
- [2] H. Udono, H. Tajima, M. Uchikoshi, M. Itakura. *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 7S2, 07JB06 (2015).
- [3] A. Vantomme, J.E. Mahan, G.L. James, P.B. Margriet, V. Bael, K. Temst, C.V. Haesendonck. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 9, 1086 (1997).
- [4] H. Zhang, X. Zhong, J.C. Shaw, L. Liu, Y. Huang, X. Duan. *Energy Environ. Sci.* **6**, 9, 2621 (2013).
- [5] Y. Liao, M. Fan, Q. Xie, Q. Xiao, J. Xie, H. Yu, S. Wang, X. Ma. *Appl. Surf. Sci.* **458**, 360 (2018).
- [6] J. Tani, H. Kido. *Physica B* **364**, 1–4, 218 (2005).
- [7] J. Tani, M. Takahashi, H. Kido. *J. Alloys. Compd.* **485**, 764 (2009).
- [8] M. Cahana, Y. Gelbstein. *Intermetallics* **120**, 5, 106767 (2020).
- [9] G. Murtaza, A. Sajid, M. Rizwan, Y. Takagiwa, H. Khachai, M. Jibrán, R. Khenata, S. Bin Omran. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **40**, 429 (2015).
- [10] G. Castillo-Hernandez, M. Yasser, B. Klobes, S. Ayachi, E. Müller, J. Boor. *J. Alloys. Compd.* **845**, 156205 (2020).
- [11] L. Schlapbach, A. Züttel. *Nature* **414**, 6861, 353 (2001).
- [12] P. Cannon, E.T. Conlin. *Science* **145**, 3631, 487 (1964).
- [13] F. Yu, J.-X. Sun, T.-H. Chen. *Physica B* **406**, 9, 1789 (2011).
- [14] M. Guezlane, H. Baaziz, Z. Charifi, A. Belgacem-Bouzida, Y. Djaballah. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **2**, 1, 105 (2017).
- [15] N.B. Bolotina, T.I. Dyuzheva, N.A. Bendeliani, V. Petricek, A.E. Petrova, V.I. Simonov. *J. Alloys. Compd.* **278**, 1–2, 29 (1998).
- [16] Т.И. Дюжева, С.С. Кабалкина, Л.Ф. Верещагин. *ДАН СССР* **228**, 5, 1073 (1976).

- [17] Y. Li, Y. Gao, Y. Han, C. Liu, C. Peng, Q. Wang, F. Ke, Y. Ma, C. Gao. *Appl. Phys. Lett.* **107**, *14*, 142103 (2015).
- [18] Ю.В. Луняков. *ФТТ* **62**, *5*, 783 (2020).
- [19] C.W. Glass, A.R. Oganov, N. Hansen. *Comp. Phys. Commun.* **175**, *11–12*, 713 (2006).
- [20] A.O. Lyakhov, A.R. Oganov, H.T. Stokes, Q. Zhu. *Comp. Phys. Commun.* **184**, *4*, 1172 (2013).
- [21] A.R. Oganov, Y.M. Ma, Y. Xu, I. Errea, A. Bergara, A.O. Lyakhov. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107**, 7646 (2010).
- [22] A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, M. Valle. *Acc. Chem. Res.* **44**, *3*, 227 (2011).
- [23] G. Kresse, J. Furthmuller. *Phys. Rev. B* **54**, *16*, 11169 (1996).
- [24] A. Jain, Sh. Ping Ong, G. Hautier, Wei Chen, W.D. Richards, S. Dacek, Sh. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson. *APL Materials* **1**, *1*, 011002 (2013).
- [25] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, *18*, 3865 (1996).
- [26] H.T. Stokes, D. Hatch. *J. Appl. Cryst.* **38**, *1*, 237 (2005).
- [27] G. de la Flor, D. Orobengoa, E. Tasci, J.M. Perez-Mato, M.I. Aroyo. *J. Appl. Cryst.* **49**, *Part 2*, 653 (2016).

Редактор Е.В. Толстякова