

# ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

## 1. Аннотация

В данной работе на основе первопринципных расчетов в рамках теории функционала плотности и алгоритмов предсказания структур определены фазы фосфидов железа/никеля устойчивые при  $PT$ -параметрах ядра Земли. Установлено, что при атмосферном давлении,  $Fe_2P$  со структурой аллабогданита, стабилен в низкотемпературной области и при нагревании выше 750 К переходит в  $Fe_2P$  со структурой баррингерит, что не противоречит эксперименту. Предсказана новая низкотемпературная модификация  $FeP$ - $P2_1/c$  стабильная выше  $\sim 75$  ГПа. С учётом нулевых колебаний показано, что переход  $Fe_3P$  со структурой шрейберзита в  $Fe_3P$ - $Cmcm$  должен происходить при 27 ГПа, что также находится в соответствии с экспериментальными данными. Согласно полученным результатам, при давлениях внутреннего ядра Земли и 0 К стабильными относительно разложения являются фосфиды  $Fe_2P$  и  $FeP$ . При температурах выше  $\sim 3000$  К, стабилизируется также  $Fe_3P$ . В ходе поиска стабильных структур в системе Ni-P были выявлены промежуточные соединения  $Ni_{14}P$ ,  $Ni_{12}P$ ,  $Ni_{10}P$ ,  $Ni_8P$ ,  $Ni_7P$  и  $Ni_8P_3$  стабильные во всем исследуемом диапазоне давлений.

## 2. Тема работы

**Фазовые соотношения в системах Fe-P и Ni-P при высоких давлениях и температурах.**

## 3. Состав коллектива

1. Литасов Константин Дмитриевич; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; в.н.с., в.н.с.
2. Гаврюшкин Павел Николаевич; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; доцент, с.н.с.
3. Сагатов Нурсултан; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант, м.н.с., м.н.с.
4. Ращенко Сергей Владимирович; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; старший преподаватель, н.с.
5. Бехтенова Алтына Ербаяновна; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант, м.н.с., м.н.с.
6. Сагатова Динара; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант, инж.
7. Банаев Максим Валерьевич; Новосибирский Государственный Университет; студент

## **4. Научное содержание работы**

### **4.1. Постановка задачи**

Проведение первопринципных расчетов по предсказанию кристаллической структуры и свойств возможных фаз ядра Земли и построение фазовых *PT*-диаграмм.

### **4.2. Современное состояние проблемы**

Фосфор – не традиционный кандидат на роль легкого элемента внутреннего ядра Земли. Недавние находки фосфидов железа в метеоритах свидетельствуют о том, что ядра малых планет и Земли могут содержать соединения железа (с содержанием Ni) и фосфора. Это стимулировало активное экспериментальное (с учётом ограничений в экспериментальном исследовании вещества при давлениях выше 100 ГПа) и теоретическое исследование этих кристаллов. Появление новых методов предсказания структур, среди которых наиболее эффективными являются USPEX и AIRSS, вскрыло целый ряд ранее не предполагавшихся структур и составов.

1. Zhao ZY, Liu LL, Zhang ST, et al. Phase diagram, stability and electronic properties of an Fe-P system under high pressure: a first principles study. *RSC Adv.* 2017;7(26):15986-15991.
2. Bazhanova, Z. G., V. V. Roizen, and A. R. Oganov (2017), High-pressure behavior of the Fe–S system and composition of the Earth's inner core, *Phys. Usp.*, 60(10), 1025.
3. Pickard CJ, Needs R. Ab initio random structure searching. *J Phys Condens Matter.* 2011;23(5):053201.
4. Glass CW, Oganov AR, Hansen N. USPEX—Evolutionary crystal structure prediction. *Comp Phys Comm.* 2006;175(11-12):713-720.
- 5.

### **4.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы**

С помощью эволюционных алгоритмов, реализованных в программном пакете USPEX, и алгоритма случайной выборки, реализованного в программе AIRSS, мы провели поиск стабильных структур и промежуточных стехиометрий в системах Fe-P и Ni-P при 0, 100, 200, 300 и 400 ГПа. Все расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с помощью программного пакета VASP. На основе предсказанных структур методом решеточной динамики в квазигармоническом приближении (QHA), были рассчитаны фазовые *PT*-диаграммы соединений, установлена их динамическая и термодинамическая стабильности и проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными. Также методом молекулярной динамики (MD) для Fe<sub>3</sub>P и Fe<sub>2</sub>P были получены P-V-T уравнения состояний при давлениях до 350 ГПа и температурах до 6000 К.

### **4.4. Полученные результаты**

#### **Fe-P**

В ходе поиска структур для составов  $\text{Fe}_3\text{P}$  и  $\text{Fe}_2\text{P}$  были воспроизведены ранее известные структуры  $\text{Fe}_3\text{P}$ -*I-4* (структура шрейберзита),  $\text{Fe}_3\text{P}$ -*Стст*,  $\text{Fe}_2\text{P}$ -*Pnma* (структура аллабогданита). Новых структур не было обнаружено. Для состава  $\text{FeP}$  помимо известных,  $\text{FeP}$ -*Pnma* (структура  $\text{MnP}$ ) и  $\text{FeP}$ - $P2_13$ , также была найдена новая структура  $\text{FeP}$ - $P2_1/c$ . Рассчитанный фононный спектр подтверждает динамическую стабильность  $\text{FeP}$ - $P2_1/c$ .

На рисунке 1 приведены выпуклые оболочки, построенные в соответствии с предсказанными структурами в системе  $\text{Fe}$ - $\text{P}$ , без учёта температуры. Согласно полученным результатам, в интервале давлений 0-400 ГПа относительно распада на изохимическую смесь энергетически выгодными являются 2 состава:  $\text{FeP}$  и  $\text{Fe}_2\text{P}$ .  $\text{Fe}_3\text{P}$  стабилен относительно реакции  $\text{Fe}_3\text{P} \rightarrow \text{Fe}_2\text{P} + \text{Fe}$  до  $\sim 65$  ГПа.  $\text{Fe}_4\text{P}$  не стабилен во всем рассматриваемом диапазоне давлений. На основе расчета энергий Гиббса при разных температурах, используя квазигармоническое приближение, построены *PT*-диаграммы для  $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$  и  $\text{FeP}$ . Согласно построенной фазовой диаграмме давление перехода от *I-4* структуры  $\text{Fe}_3\text{P}$  к *Стст*-структуре составляет  $\sim 27$  ГПа и практически не зависит от температуры (рис. 2).

$\text{Fe}_2\text{P}$  при атмосферном давлении и комнатной температуре представлен в виде *Pnma* структуры (структуры аллабогданита), переход к  $\text{Fe}_2\text{P}$ -*P-62m* (структуре баррингерита) происходит при температуре выше  $\sim 750$  К. С ростом давления поле стабильности  $\text{Fe}_2\text{P}$ -*Pnma* расширяется и при давлении 25 ГПа температура перехода от  $\text{Fe}_2\text{P}$ -*Pnma* к  $\text{Fe}_2\text{P}$ -*P-62m* составляет  $\sim 2500$  К. Согласно нашим результатам  $\text{Fe}_3\text{P}$  при 0 К стабилен только в низкобарической области и выше 65 ГПа разлагается на  $\text{Fe}_2\text{P} + \text{Fe}$ . Нами также была оценена стабильность  $\text{Fe}_3\text{P}$  в области высоких температур. С увеличением температуры давление, при котором начинается разложение, увеличивается и при 200 ГПа равно 3250 К. Выше 200 ГПа реакция разложения происходит при практически постоянной температуре.

Методом молекулярной динамики был проведен расчет уравнений состояния для фазы  $\text{Fe}_2\text{P}$ -*Pnma* и  $\text{Fe}_3\text{P}$ -*Стст* при 100, 200 и 350 ГПа. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с таковыми, полученными в рамках квазигармонического приближения, это подтверждает корректность использования квазигармонического приближения для моделирования этих фаз.

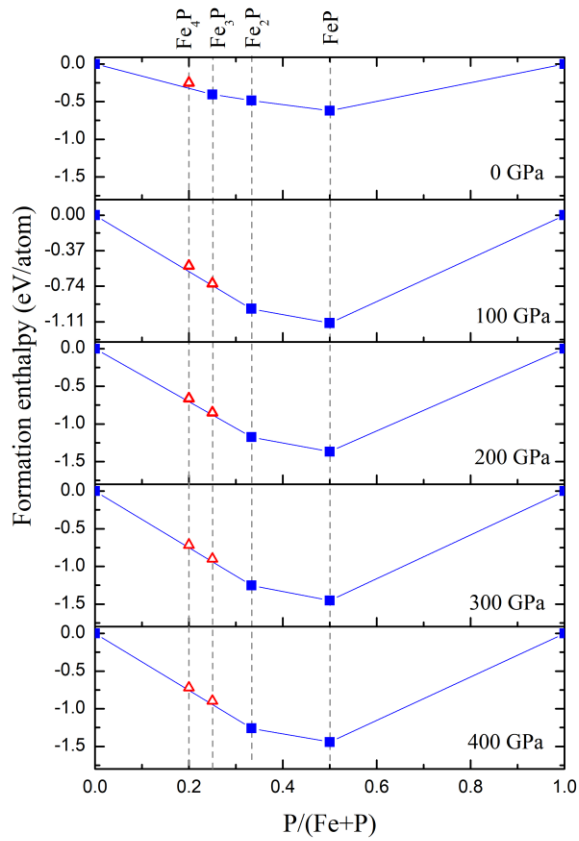


Рис. 1. Выпуклые оболочки системы Fe-P при 0 К и разных давлениях. Залитые квадраты обозначают стабильные структуры, пустые треугольники – метастабильные структуры.

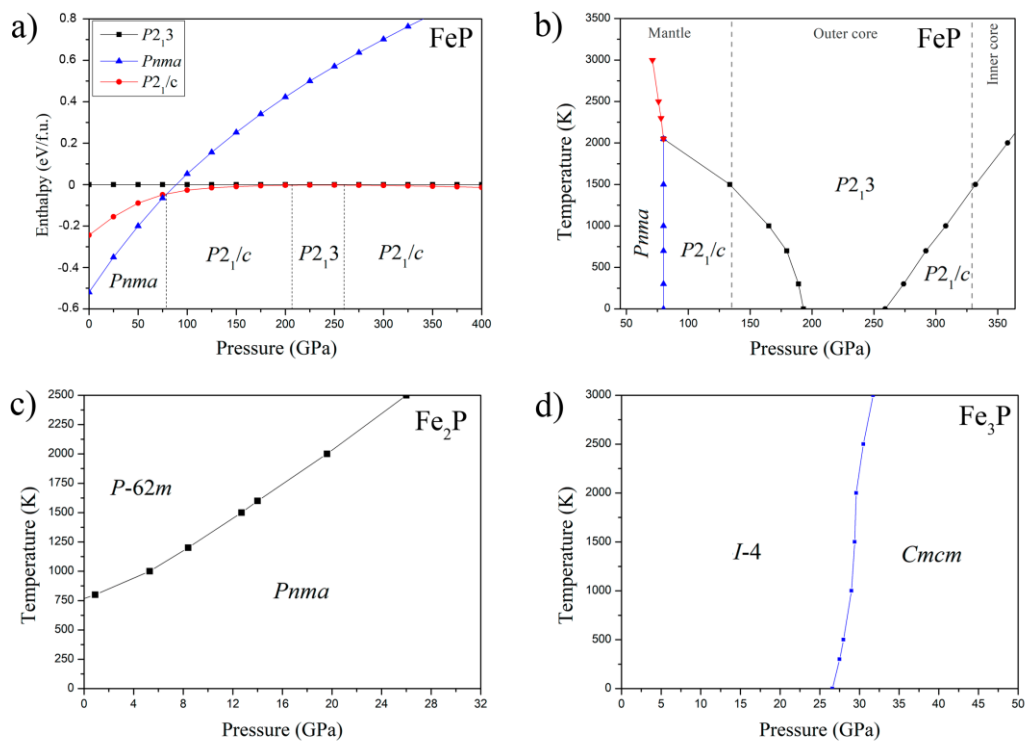


Рис. 2. Относительная зависимость энthalпии от давления фаз FeP (a) и *PT*-диаграммы FeP (b), Fe<sub>2</sub>P (c) и Fe<sub>3</sub>P (d).

## Ni-P

В ходе поиска стабильных промежуточных составов были найденные следующие новые соединения (рис 3.):  $\text{Ni}_{14}\text{P}-C2/m$ ,  $\text{Ni}_{12}\text{P}-R\bar{3}$ ,  $\text{Ni}_{10}\text{P}-P\bar{1}$ ,  $\text{Ni}_8\text{P}-P\bar{1}$  и  $\text{Ni}_7\text{P}-P\bar{1}$ , стабильные во всем рассматриваемом диапазоне давлений;  $\text{Ni}_5\text{P}-P6_3/mcm$ , который стабилизируется выше  $\sim 130$  ГПа;  $\text{Ni}_3\text{P}-Cmca$  и  $\text{Ni}_2\text{P}-Pnma$ , которые стабилизируются выше  $\sim 220$  ГПа. Также была обнаружена известная из эксперимента структура  $\text{NiP}_2-C2/c$ , которая является стабильной. В силу ограниченности методов предсказания кристаллических структур из первых принципов количеством атомов в элементарной ячейке (т.е. максимально возможное количество атомов в элементарной ячейке не должно превышать  $\sim 35-40$ ), фосфид  $\text{Ni}_8\text{P}_3-R3c$ , известный из эксперимента, который содержит 132 атома в элементарной ячейке, предсказан не был. Данный фосфид никеля является термодинамически стабильным во всем рассматриваемом диапазоне давлений при 0 К.

Предсказанные в данной работе фосфиды обогащенные никелем  $\text{Ni}_{14}\text{P}$ ,  $\text{Ni}_{12}\text{P}$ ,  $\text{Ni}_{10}\text{P}$ ,  $\text{Ni}_8\text{P}$ ,  $\text{Ni}_7\text{P}$  и  $\text{Ni}_5\text{P}$  имеют структур *fcc-Ni*, в которой фосфор изоморфно замещает атомы никеля. Согласно нашим результатам,  $\text{Ni}_3\text{P}$  со структурой шрейберзита (*I-4*) энергетически менее выгоден, чем найденный  $\text{Ni}_3\text{P}-Cmca$  выше  $\sim 75$  ГПа.  $\text{Ni}_2\text{P}$  со структурой баррингерита (*P-62m*) при 92 ГПа переходит в *Pnma* фазу (аллабогданит). Это согласуется с экспериментальными данными, согласно которым  $\text{Ni}_2\text{P}$  со структурой баррингерита наблюдается, по крайней мере, до 50 ГПа. С учетом нулевых колебаний давление перехода  $\text{Ni}_2\text{P}$  из структуры баррингерита в структуру аллабогданита становится равным 87 ГПа. Выше данного давления структура аллабогданита стабильна во всем диапазоне температур.

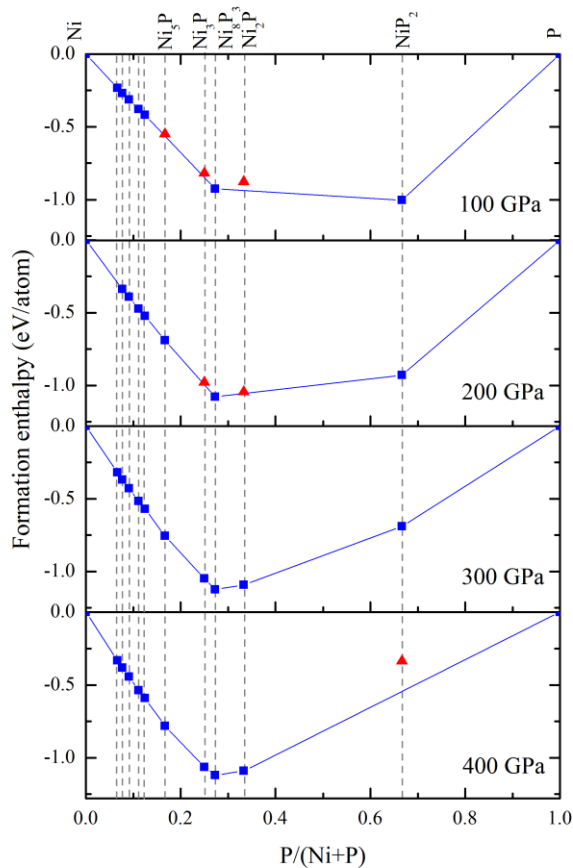


Рис. 3. Выпуклые оболочки системы Ni-P при 0 К и разных давлениях. Залитые квадраты обозначают стабильные структуры, пустые треугольники – метастабильные структуры.

## 5. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Кластер ИВЦ НГУ является основным кластером нашей группы, без использования ресурсов кластера достижение большинства результатов было бы технически невозможным.

## 6. Перечень публикаций

1. Sagatov, N., P. N. Gavryushkin, T. M. Inerbaev, and K. D. Litasov (2019), New high-pressure phases of Fe<sub>7</sub>N<sub>3</sub> and Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> stable at Earth's core conditions: evidences for carbon–nitrogen isomorphism in Fe-compounds, RSC Adv., 9(7), 3577-3581 IF=3.4 DOI: 10.1039/C8RA09942A
2. Gavryushkin, P.N., et al., Structure and properties of new high-pressure phases of Fe<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. JETP Letters, 2018. 107(6): p. 379-383. IF=1.4
3. Gavryushkin, P. N.; Litasov, K. D.; Dobrosmislov, S. S.; Popov, Z. I. (2017), High-pressure phases of sulfur: Topological analysis and crystal structure prediction., 1600857, Physica status solidi (b). IF=2.5 DOI: 10.1002/pssb.201600857
4. Gavryushkin P. N., Z. I. Popov, K. D. Litasov, A. B. Belonoshko, and A. Gavryushkin (2016a), Stability of B2-type FeS at Earth's inner core pressures, Geophys. Res. Lett., 43(16), 8435-8440. 5 F=4.2 DOI: 10.1002/2016GL069374

5. Gavryushkin, P. N., Z. I. Popov, K. D. Litasov, and A. Gavryushkin (2015), Unbiased crystal structure prediction of NiSi under high pressure, *J. Appl. Crystallogr.*, 48(3), 906-908. IF=2.6  
doi:10.1016/j.rgg.2015.01.010
6. Litasov, K. D., Z. I. Popov, P. N. Gavryushkin, S. G. Ovchinnikov, and A. S. Fedorov (2015), First-principles calculations of the equations of state and relative stability of iron carbides at the Earth's core pressures, *Russian Geology and Geophysics* 56, 164-171 IF=0.85