

# 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 карбидов и нитридов железа устойчивые при  $PT$ -параметрах ядра Земли. Показано, что карбид железа  $Fe_7C_3$  не устойчив и разлагается на смесь более простых карбидов  $Fe_2C$  и  $Fe_3C$  во всем интервале давлений характерных для внутреннего ядра Земли. Дальнейшее разложение карбида  $Fe_3C$  на смесь  $Fe+Fe_2C$  оказывается невыгодным. Также предсказана новая низкотемпературная модификация  $Fe_3C-C2/m-II$  динамически и термодинамически устойчивая в интервале давлений 290-305 ГПа. При давлениях 300-400 ГПа были обнаружены три новые структуры нитридов обогащенных железом  $Fe_3N$ ,  $Fe_2N$  и  $FeN$ .  $FeN$  претерпевает структурные переходы из ромбической ( $Pnma$ ) в кубическую ( $P2_13$ ) модификации при давлениях выше 263 ГПа.  $Fe_2N$  изоструктурен  $Fe_2C-Pnma-I$ , а  $Fe_3N-C2/m - Fe_3C-C2/m-II$ . Нитрид  $Fe_4N_3$  устойчив при давлениях до 306 ГПа, выше этого давления он распадается на  $2Fe_2N + FeN$ .

## 2. Тема работы

Фазовые соотношения в системах  $Fe-C$  и  $Fe-N$  при высоких давлениях и температурах.

## 3. Состав коллектива

1. Литасов Константин Дмитриевич; Новосибирский Государственный Университет, 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; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант, м.н.с.
4. Рашенко Сергей Владимирович; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; старший преподаватель, с.н.с.
5. Бехтенова Алтына Ербаяновна; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант, м.н.с.
6. Сагатова Динара; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант, м.н.с.
7. Банаев Максим Валерьевич; Новосибирский Государственный Университет; студент

8. Донских Катерина Георгиевна; 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**

Исследование фазовых соотношений и *PT*-диаграмм соединений железа с легкими элементами при высоких давлениях является одной из важных задач определения состава и структуры ядра Земли. В силу трудности проведения эксперимента при давлениях, характерных для ядра Земли - до 365 ГПа, квантово-химические первопринципные расчеты являются эффективным инструментом для подобных исследований. С появлением алгоритмов поиска кристаллических структур, таких как USPEX и AIRSS, количество исследований и данных о соединениях железо-легкий элемент значительно увеличилось. В частности проведены расчеты по поиску промежуточных составов и структур систем Fe-C, Fe-N, Fe-O, Fe-Si, Fe-S, и Fe-P до давлений 400 ГПа. Для системы Fe-N таких расчетов не проводилось. Для системы Fe-P имеющиеся результаты требуют пересмотра. Этому свидетельствует фазовый переход железа из ОЦК- в ГПУ-модификацию, который по результатам работы имеет место при ~150 ГПа, что в 10 раз превышает экспериментальное значение. Стоит отметить, что все имеющиеся теоретические результаты относятся к 0 К. Поэтому важно провести исследование фазовых соотношений в данных системах с учетом температурного эффекта.

##### **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-C и Fe-N при 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.

##### **4.4. Полученные результаты**

###### **Fe-C**

Полученные данные по поиску структур  $\text{Fe}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  в диапазоне давлений 100-400 ГПа суммированы на рис. 1. Для карбида железа  $\text{Fe}_2\text{C}$  были найдены две структуры  $\text{Fe}_2\text{C}$  с одинаковой симметрией  $Pnma$ , которые считались одинаковыми. Структуру, найденную Верасинге и соавторами (Weerasinghe et al., 2011), мы будем называть  $Pnma$ -I, найденную Бажановой и со-авторами (Бажанова и др., 2012) -  $Pnma$ -II. Проведенный нами топологический анализ показал, что это две различные структуры, характеризующиеся различными координационными многогранниками и их взаимным расположением. В структуре  $Pnma$ -I атомы углерода окружены девятью атомами, а в структуре  $Pnma$ -II – восемью атомами железа. Координационный многогранник в первом случае трехшапочная, а во втором – двухшапочная тригональная призма. Расчеты дисперсионных кривых фононов свидетельствуют о динамической стабильности обеих  $Pnma$ -структур. Статические расчёты зависимости энтальпии от давления показали, что  $Pnma$ -I фаза переходит в  $Pnma$ -II при 330 ГПа.

В ходе поиска структур  $\text{Fe}_3\text{C}$  с низкой энтальпией, были выявлены предсказанные в предыдущих работах структуры  $\text{Fe}_3\text{C}$ : цементит,  $Stct$  и  $I\bar{4}$ . Фаза  $C2/m$ , предсказанная в работе (Бажанова и др., 2012), не была обнаружена. Тем не менее, оба метода выявили новую структуру с аналогичной группой симметрии ( $C2/m$ ). Далее, структуру, найденную в работе (Бажанова и др., 2012), мы будем обозначать  $C2/m$ -I, найденную в рамках настоящего исследования -  $C2/m$ -II.

$C2/m$ -II – это моноклинный аналог структуры  $Stct$ , предсказанной в работе (Weerasinghe et al., 2011). В структуре  $C2/m$ -II координационное число углерода равно 9, а координационный многогранник представляет собой трехшапочную тригональную призму. При 300 ГПа, разница энтальпий  $C2/m$ -II и  $Stct$  составляет  $\sim 18$  мэВ/ф.е и сохраняется приблизительно постоянной вплоть до давления 400 ГПа.

Наличие фазы  $C2/m$ -II несколько сужает поле устойчивости цементита, который остается энергетически выгодным вплоть до давления 291 ГПа, выше которого переходит в фазу  $C2/m$ -II, стабильную до  $\sim 305$  ГПа (рис. 2). Выше этого давления фазы  $I\bar{4}$  и  $C2/m$ -I становятся энергетически выгоднее фазы  $C2/m$ -II. Фононные дисперсионные кривые подтверждают динамическую стабильность цементита и предсказанных фаз  $I\bar{4}$ ,  $C2/m$ -I и  $C2/m$ -II при давлениях ядра Земли.

В случае карбида железа  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  были найдены известная гексагональная структура  $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$  ( $P6_3mc$ ) и новая структура с симметрией  $C2/m$ . В структуре  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ - $C2/m$ , углерод представлен в семерной и восьмерной координациях по железу, координационные многогранники – куб и одношапочная тригональная призма. Также в ходе исследования мы учитывали ромбическую фазу  $o\text{-Fe}_7\text{C}_3$ , синтезированную Пресчером и соавторами

(Prescher et al., 2015), которая не могла быть найдена в силу большого количества атомов в элементарной ячейке. Статические расчеты зависимости энтальпии от давления показали, что до 110 ГПа стабильной модификацией является  $o\text{-Fe}_7\text{C}_3$ . Выше этого давления энергетически выгодной становится  $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$ , а при 366 ГПа  $\text{Fe}_7\text{C}_3\text{-C}2/m$ .

Предыдущие первопринципные расчеты свидетельствуют о том, что карбид  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  нестабилен при давлениях выше 330 ГПа, где происходит его разложение по реакции  $\text{Fe}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + 2\text{Fe}_2\text{C}$ . Наш расчет энтальпии реакции  $\text{Fe}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + 2\text{Fe}_2\text{C}$  показал, что  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  стабилен до 260 ГПа и выше этого давления распадается.

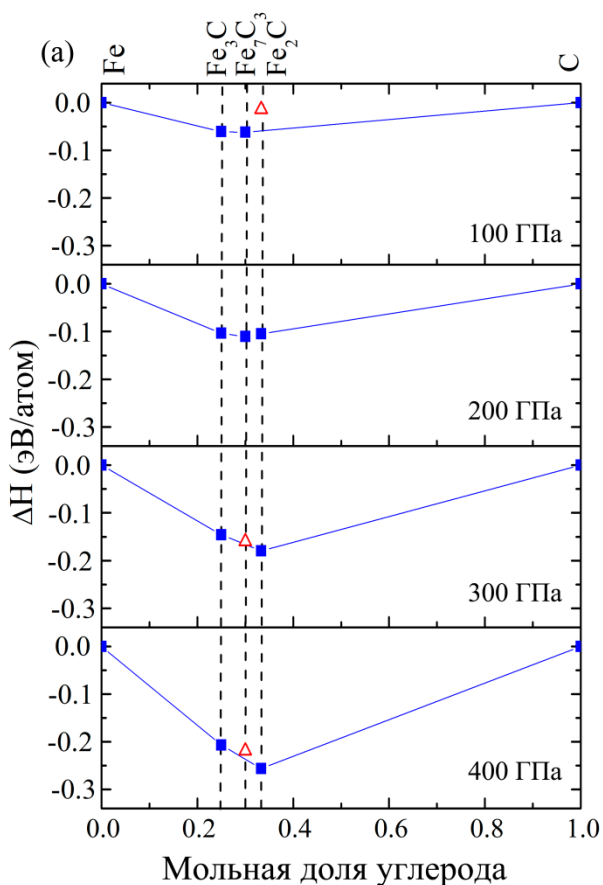


Рис. 1. Выпуклые оболочки системы Fe-C при 0 К и разных давлениях. Залитые квадраты обозначают стабильные структуры, пустые треугольники – метастабильные структуры.

Расчет энергии Гиббса свидетельствует, что  $Pnma\text{-I}$  является низкотемпературной фазой, которая при нагреве до 600 К, переходит в фазу  $Pnma\text{-II}$  (рис. 2а). Таким образом, фаза  $Pnma\text{-II}$  оказывается более выгодной во всем интервале  $PT$ -параметров ядра и мантии Земли, чем  $Pnma\text{-I}$ . Рассчитанная  $PT$ -диаграмма  $\text{Fe}_3\text{C}$  (рис. 2б), свидетельствует о широком поле стабильности фазы  $I\bar{4}$ , покрывающем весь интервал давлений и температур внутреннего ядра Земли. Предсказанная нами фаза  $C2/m\text{-II}$  является низкотемпературной. Верхняя граница её устойчивости по температуре не превышает 400 К. Выше этой

температуры фаза  $C2/m-II$  переходит в цементит и  $Fe_3C-I-4$ . Фаза  $C2/m-I$ , не имеет поля стабильности в рассмотренном интервале давлений, до 400 ГПа.

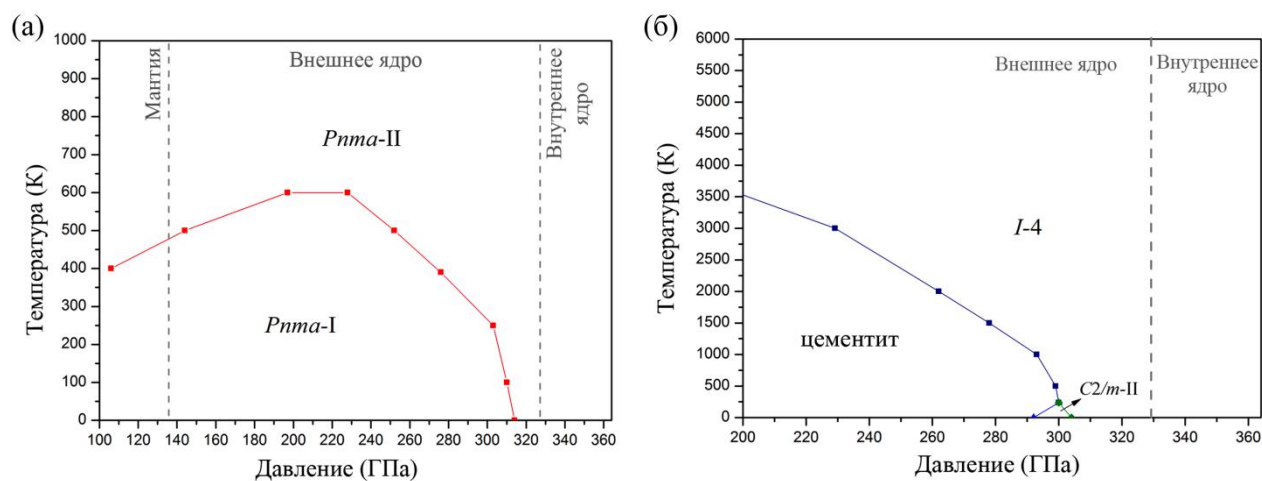


Рис. 2. P-T-диаграммы  $Fe_2C$  (а) и  $Fe_3C$  (б).

### Fe-N

Наши предсказанные выпуклые оболочки при различных давлениях и фазовая диаграмма системы Fe-N показаны на рис. 3. Во время поиска стабильных составов и структур в обогащенной Fe части диаграммы было обнаружено, что  $Fe_3N$ ,  $Fe_2N$  и  $Fe_4N_3$  являются термодинамически стабильными в различном диапазоне давлений. Для  $Fe_3N$  обнаружена структура с симметрией  $C2/m$ . Эта структура становится энергетически выгодной относительно разложения на  $5Fe + Fe_4N_3$  выше 231 ГПа. Найденная структура  $Fe_2N$  характеризуется пространственной группой  $Pnma$ .  $Fe_2N-Pnma$  становится энергетически устойчивым по отношению к разложению на  $Fe_4N_3 + 2Fe_3N$  выше 240 ГПа. Для  $Fe_4N_3$  мы предсказали структуру с пространственной группой  $Imm2$ .  $Fe_4N_3-Imm2$  оказался устойчивым по отношению к разложению на  $Fe_2N + 2FeN$  ниже 306 ГПа. Для FeN предсказаны две устойчивые структуры. Первая структура,  $FeN-Pnma$ , энергетически выгодна до 263 ГПа. Выше этого давления  $FeN-Pnma$  превращается в структуру  $FeN-P2_13$ . В части, обогащенной азотом, было обнаружено, что  $FeN_2$  термодинамически устойчив во всем диапазоне давлений, в то время как  $FeN_4$  устойчив при давлениях ниже 343 ГПа. Для  $FeN_2$  наш расчет выявил две структуры с низкой энтальпией:  $FeN_2-Pnnt$ , стабильная от 100 до 223 ГПа, и  $FeN_2-P6_3/mcm$ , стабильный от 223 до по крайней мере 400 ГПа. Для  $FeN_4$  мы обнаружили две энергетически выгодные структуры:  $FeN_4-P1$  при 100-214 ГПа и  $FeN_4-Stttt$  при 214-400 ГПа. Результаты расчетов для нитридов железа, обогащенных азотом, хорошо согласуются с предыдущими теоретическими работами.

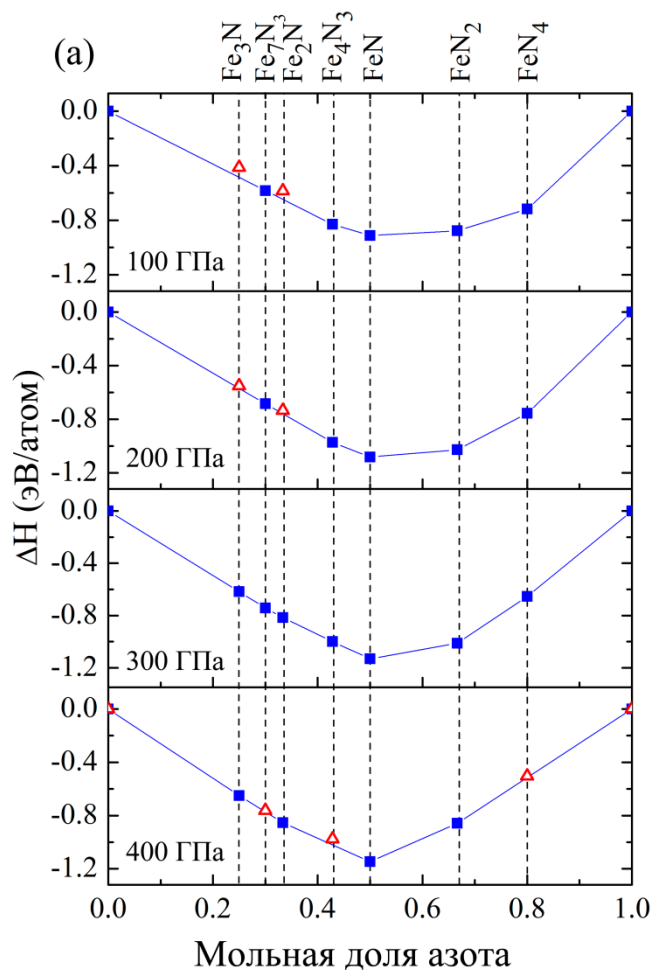


Рис. 3. Выпуклые оболочки системы Fe-N при 0 К и разных давлениях. Залитые квадраты обозначают стабильные структуры, пустые треугольники – метастабильные структуры.

## 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. Gavryushkin P.N., **Sagatov N.**, Popov Z.I., Bekhtenova A., Inerbaev T.M. and Litasov K.D. Structure and Properties of New High-Pressure Phases of  $\text{Fe}_7\text{N}_3$  // JETP Letters. – 2018. – V. 107. – № 6. – P. 379-383.
2. **Sagatov N.**, Gavryushkin P.N., Inerbaev T.M. and Litasov K.D. New high-pressure phases of  $\text{Fe}_7\text{N}_3$  and  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  stable at Earth's core conditions: evidences for carbon–nitrogen isomorphism in Fe-compounds // RSC Advances. – 2019. – V. 9. – № 7. – P. 3577-3581.
3. **Сагатов Н.Е.**, Гаврюшкин П.Н., Медриш И.В., Инербаев Т.М. и Литасов К.Д. Фазовые соотношения карбидов железа  $\text{Fe}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  при давлениях и температурах ядра Земли // Геология и геофизика. DOI: 10.15372/GiG2019146