

Структура и свойства новых фаз высокого давления Fe_7N_3

П. Н. Гаврюшкин^{+*1)}, Н. Сагатов⁺, З. И. Попов[#], А. Бехтенова^{+*}, Т. М. Инербаев[×], К. Д. Литасов^{+*}

⁺Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

^{*}Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

[#]Национальный университет науки и технологий МИСИС, 119049 Москва, Россия

[×]Евразийский национальный университет Л.Н. Гумилева, 010008 Астана, Казахстан

Поступила в редакцию 19 января 2018 г.

После переработки 9 февраля 2018 г.

При помощи *ab initio* расчетов в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) проведено исследование структуры и свойств высокобарических фаз нитридов железа состава Fe_7N_3 в интервале давлений 50–150 ГПа. С помощью алгоритмов предсказания структур (USPEX) найдена новая фаза $\text{Amm}2\text{-Fe}_7\text{N}_3$ наиболее энергетически выгодная в интервале давлений 43–128 ГПа. В отношении другой высокобарической фазы, $\beta\text{-Fe}_7\text{N}_3$, получены термодинамические аргументы, подтверждающие ее изоструктурность аналогичной фазе карбида железа. Для всех стабильных при высоких давлениях модификаций ε -, β -, $\text{Amm}2\text{-Fe}_7\text{N}_3$ рассчитаны упругие свойства.

DOI: 10.7868/S0370274X18060103

Введение. Интерес к фазам высокого давления нитридов железа, как потенциальным фазам ядра и мантии Земли, обусловлен их находками в сверхглубинных алмазах [1, 2] и повышенными концентрациями азота в некоторых железных метеоритах, а также устойчивостью нитридов железа по отношению к карбидам в условиях избытка азота и углерода [3], что предполагает возможность вытеснения углерода азотом из соединений с железом [4].

В структурах нитридов железа, кристаллизующихся при атмосферном давлении, атомы железа располагаются по принципу плотнейшей упаковки, в которой атомы азота заполняют часть октаэдрических пустот. Количество азота может быть постоянным, как в фазе $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, или переменным – как в $\varepsilon\text{-Fe}_x\text{N}$.

В структуре $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ атомы железа располагаются по принципу плотнейшей кубической упаковки ($\gamma\text{-Fe}$), в которой атомы азота занимают 1/4 октаэдрических пустот. В структурах $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_x$ укладка атомов железа плотнейшая гексагональная ($\varepsilon\text{-Fe}$), атомы азота располагаются в октаэдрических пустотах, а их количество x может варьировать в пределах от 1 до 1.5 для Fe_3N_x . При температурах выше 770 К распределение атомов азота беспорядочное, при понижении температуры наблюдается упорядочение [5–7].

В наших предыдущих работах были проведены теоретическое и экспериментальное исследования устойчивости и свойств ε -фаз с различным содержанием азота в широком диапазоне давлений [8–10]. Недавние экспериментальные результаты, полученные С. Минобе с соавторами [11], показали, что $\varepsilon\text{-Fe}_7\text{N}_3$ при давлении порядка 41 ГПа и температуре 1000 К превращается в новую гексагональную фазу, $\beta\text{-Fe}_7\text{N}_3$. Для этой фазы удалось определить пространственную группу симметрии ($P6_3mc$) и параметры решетки. Экспериментального определения координат атомов не проводилось, однако было сделано предположение об изоструктурности $\beta\text{-Fe}_7\text{N}_3$ гексагональному карбиду железа Fe_7C_3 .

В настоящей работе представлены результаты термодинамической проверки этого предположения, а также результаты теоретического поиска новых фаз Fe_7N_3 , устойчивых при высоких давлениях.

Методика. Детали расчетов. Расчет энергии основного состояния и упругих свойств проводился в рамках теории функционала плотности, программный пакет VASP 5.3 (Vienna Ab-initio Simulation Package) [12–14] с использованием базиса плоских волн, PAW формализма [15] и обобщенного градиентного приближения (GGA) в виде обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [16]. Энергия обрезания плоских волн ограничивалась 700 эВ. Разбиение зоны Бриллюэна происходило по схеме Монкхорста–Пака [17] с плотностью k -точек 0.2 \AA^{-1} .

¹⁾e-mail: gavryushkin@igm.nsc.ru, p.gavryushkin@gmail.com

Таблица 1. Структурные данные фаз Fe₇N₃

Фаза	Давление (ГПа)	Простр. группа	Параметры решетки (Å, гр.)			Координаты атомов			
						Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
ε -Fe ₇ N ₃	0	<i>P</i> 3 ₁ 2 (#149)	<i>a</i> = 4.707 <i>b</i> = 4.707 <i>c</i> = 30.054 α = 90.00 β = 90.00 γ = 120.00	Fe1	-0.008	0.333	-0.037		
				Fe2	-0.008	0.333	0.109		
				Fe3	-0.007	0.333	0.248		
				Fe4	0.004	0.333	0.395		
				Fe5	0.006	0.342	0.535		
				Fe6	-0.005	0.333	0.678		
				Fe7	-0.008	0.333	0.824		
				N1	0.000	0.000	-0.071		
				N2	0.000	0.000	0.214		
				N3	0.000	0.000	0.356		
N4	0.000	0.000	0.500						
N5	0.333	0.667	-0.071						
N6	0.333	0.667	0.214						
N7	0.333	0.667	0.357						
N8	0.667	0.333	0.000						
N9	0.667	0.333	0.286						
N10	0.667	0.333	0.428						
β -Fe ₇ N ₃	69.2	<i>P</i> 6 ₃ <i>mc</i> (#186)	<i>a</i> = 6.454 <i>b</i> = 6.454 <i>c</i> = 4.140 α = 90.00 β = 90.00 γ = 120.00	Fe1	0.3333	0.6667	0.0777		
				Fe2	0.5443	0.4557	0.0808		
				Fe3	0.1238	0.8762	0.235		
				N1	0.8128	0.1872	0.329		
<i>Amm</i> 2-Fe ₇ N ₃	100	<i>Amm</i> 2 (#38)	<i>a</i> = 2.360 <i>b</i> = 13.771 <i>c</i> = 4.489 α = 90.00 β = 90.00 γ = 90.00	Fe1	0.000	0.500	0.697		
				Fe2	0.500	0.636	0.824		
				Fe3	0.500	0.419	0.330		
				Fe4	0.000	0.719	0.475		
				N1	0.500	0.500	0.000		
				N2	0.000	0.839	0.622		

Предсказание структур осуществлялось с помощью эволюционных алгоритмов, имплементированных в коде USPEX 9.3.9 [18–22], для двух формульных единиц и давления 100 ГПа. Размер поколения составлял 20 кристаллических структур, 60 % из которых с самыми низкими энтальпиями служили основой для создания следующего поколения; 50 % структур нового поколения генерировалось с помощью механизма наследственности, 20 % – случайным образом, 20 % – методом мягкой мутации, 10 % – методом атомных перестановок (атомной пермутацией). Полученные структуры оптимизировались с помощью программного пакета VASP 5.3. При оптимизации учитывалось наличие магнитного момента на атомах железа. Оптимизация проводилась в пять этапов: на первых двух оптимизировались параметры решетки и координаты атомов, следующие три этапа включали в себя и оптимизацию координат атомов. На каждом следующем этапе увеличивалась плотность *k*-точек (0.16 Å⁻¹, 0.12 Å⁻¹, 0.10 Å⁻¹, 0.08 Å⁻¹, 0.06 Å⁻¹). Остальные параметры оптимизации аналогичны указанным выше.

Структурные модели. При создании структурной модели β -Fe₇N₃ была принята гипотеза об ее изоструктурности гексагональной фазе Fe₇C₃ [23], параметры решетки приравнивались к параметрам, измеренным в эксперименте при 69.2 ГПа [11]. Так как имеющиеся структурные данные относительно гексагональной фазы Fe₇C₃ не высокого качества, но имеются более качественные структурные данные по изоструктурному соединению Ni₇V₃, для создания структурной модели использовались координаты атомов Ni₇V₃ [24]. Для полученной модели β -Fe₇N₃ была проведена оптимизация объема, параметров решетки и координат атомов (табл. 1). При оптимизации β -Fe₇N₃ сохраняла свою гексагональную симметрию *P*6₃*mc*. Однако небольшая деформация наблюдалась при давлениях меньше 10 ГПа, т.е. вне поля устойчивости β -Fe₇N₃.

Для ε -Fe₇N₃ структурная модель создавалась на основе суперячейки 1 * 1 * 7 ε -Fe со случайным распределением атомов азота по октаэдрическим позициям. При создании модели учитывалось фиксирующееся в экспериментах стремление ато-

мов азота к равномерному распределению [6] (см. табл. 1).

Результаты и обсуждение. *Изоструктурность* $\beta-Fe_7N_3$ и Fe_7C_3 . Рассчитанные зависимости энтальпии от давления для β - и $\varepsilon-Fe_7N_3$ воспроизводят переход от ε - к β -фазе при 68 ГПа и 0 К. В эксперименте аналогичный переход фиксируется при 41 ГПа и ~ 1000 К [11]. С учетом отрицательного наклона кривой фазового перехода, при 0 К этот переход произошел бы в области 50 ГПа. Соответствие теоретического и экспериментального давлений перехода от ε - к β -фазе и устойчивость β -фазы при локальной оптимизации свидетельствует о корректности модели $\beta-Fe_7N_3$, построенной на основе гипотезы об ее изоструктурности гексагональному карбиду железа.

Новая структура Fe_7N_3 - $Amm2$. Проведенные расчеты по предсказанию структур выявили новую фазу, более энергетически выгодную по сравнению с β - и ε -фазами в интервале давлений 43–128 ГПа (рис. 1). Новая структура характеризуется груп-

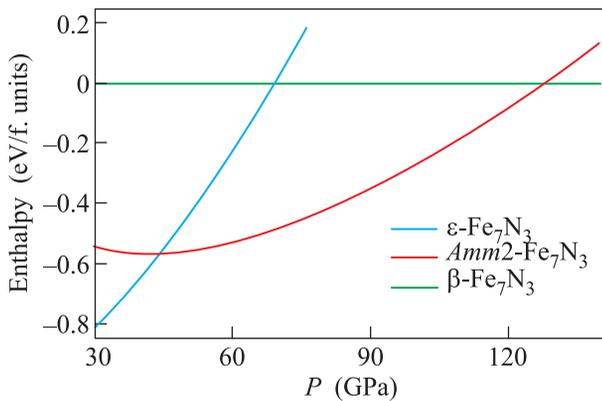


Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимости энтальпий от давления для магнитных фаз $\beta-Fe_7N_3$, $\varepsilon-Fe_7N_3$, $Amm2-Fe_7N_3$, нормированные на энтальпию $\beta-Fe_7N_3$

пой симметрии $Amm2$, в силу чего была названа $Amm2-Fe_7N_3$. При 50 ГПа объем $Amm2$ -фазы равен $78.5 \text{ \AA}^3/\text{ф.е}$ и имеет промежуточное значение между объемом β -фазы ($77.02 \text{ \AA}^3/\text{ф.е}$) и объемом ε -фазы ($79.94 \text{ \AA}^3/\text{ф.е}$).

Модель $Amm2$ -структуры показана на рис. 2а, структурные данные приведены в табл. 1. Проведем ее сравнение со структурами других фаз Fe_7N_3 . Как отмечалось выше, низкобарические фазы нитридов железа $\gamma'-Fe_4N$ и $\varepsilon-Fe_xN$ характеризуются плотнейшей упаковкой атомов железа и октаэдрической координацией азота. В высокобарических β - и $Amm2$ -фазах плотнейшая упаковка железа отсутствует. Азот сохраняет шестерную координацию, однако координационный полиэдр изменяет-

ся. В структуре β -фазы это тригональная призма (рис. 2б). В $Amm2$ -фазе часть атомов железа находится в тригонально-призматической координации (рис. 2а), другая часть – в тетрагонально призматической. Тетрагональная призма сильно деформирована: четыре атома железа удалены от центрального атома азота на расстояние 1.8–1.9 \AA и располагаются в вершинах тетраэдра (эти тетраэдры показаны на рис. 2а), и еще два атома железа – на расстояние 2.1 \AA (эти связи не отображены на рис. 2а для упрощения визуального восприятия структуры).

Согласно полученным результатам при низких температурах переход от ε - к β -фазе должен осуществляться через $Amm2$ -фазу, которая устойчива в широком диапазоне давлений. Разница в энергиях $Amm2$ - и β -фаз значительна, при 50 ГПа она достигает 0.6 эВ на формульную единицу. Можно предположить, что в силу более высокой симметрии β -фазы по сравнению с $Amm2$ -фазой, энтропия последней будет расти быстрее чем энтропия первой при увеличении температуры. В результате, начиная с некоторой температуры, β -фаза станет энергетически выгодней $Amm2$ -фазы. Это делает возможным при высоких температурах прямой переход от ε - к β -фазе, который и наблюдается в эксперименте [11].

Упругие свойства β -, ε - и $Amm2$ -фаз. Чтобы оценить влияние магнитного момента на упругие свойства β -, ε - и $Amm2$ -фаз, была определена зависимость объемов элементарных ячеек от давления для этих фаз, с учетом и без учета магнитного момента на атоме железа. Исчезновение магнитного момента связано с переходом из высокоспинового в низкоспиновое состояние [26], а так как ионный радиус железа зависит от его магнитного состояния [27], это отражается на изменении объема нитридов железа при одинаковом давлении. В точке, где разница объемов магнитной и немагнитной фазы стремится к нулю, будет происходить переход из магнитной в немагнитную фазу. Результаты расчетов показаны на рис. 3. Для всех исследованных фаз $\beta-Fe_7N_3$, $\varepsilon-Fe_7N_3$ и $Amm2-Fe_7N_3$ фиксируется разница объемов магнитной и немагнитной фаз. Различия объемов уменьшается с давлением и в некоторый момент исчезает. Для $Amm2$ -фазы это происходит при 30 ГПа, для $\beta-Fe_7N_3$ – при 100 ГПа, для $\varepsilon-Fe_7N_3$ – при 130 ГПа.

На рис. 4 показано сравнение экспериментальной и теоретической зависимостей объема от давления для ε - и β -фаз. Для β -фазы при высоких давлениях разница объемов магнитной и немагнитной фаз незначительна и обе кривые корректно воспроизводят экспериментальные данные. В случае ε -фазы раз-

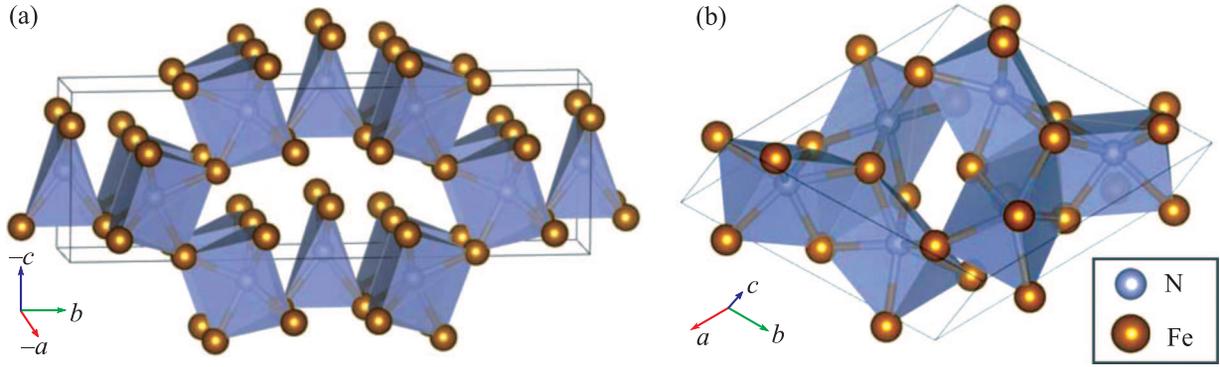


Рис. 2. (Цветной онлайн) Структурные модели $Amm2-Fe_7N_3$ (a) и $\beta-Fe_7N_3$ (b). Визуализация структур проводилась с помощью программы VESTA [25]

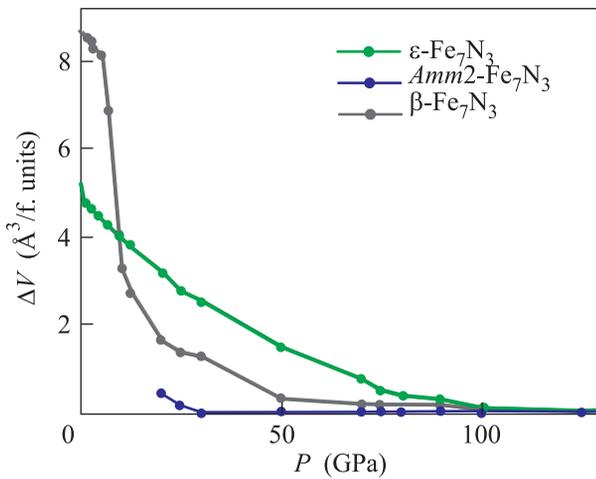


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость разницы объема магнитной и немагнитной фазы от давления для $\beta-Fe_7N_3$, $Amm2-Fe_7N_3$ и $\epsilon-Fe_7N_3$

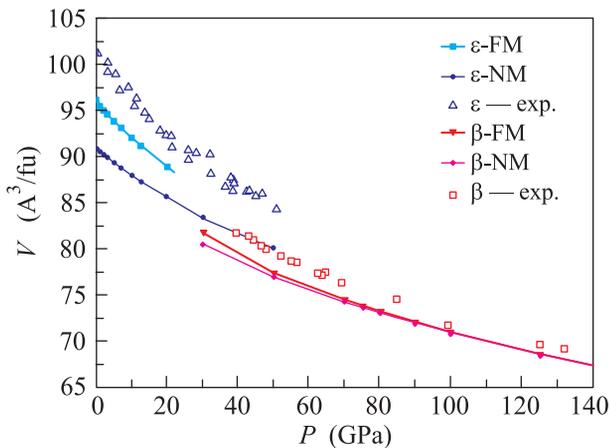


Рис. 4. (Цветной онлайн) Экспериментальная и теоретическая зависимости объемов от давления для ϵ - и β -фаз. Экспериментальные значения для ϵ -фазы [28], для β -фазы [11]

ница объемов существенна и магнитная фаза точнее воспроизводит экспериментальные данные, чем немагнитная.

Расчитанные параметры уравнений состояния и упругие коэффициенты для ϵ -, β -, и $Amm2$ -фаз приведены в табл. 2 и табл. 3. Сравнение с экспериментальными данными в табл. 2 показывает близкое соответствие значений рассчитанных теоретически и экспериментально измеренных модулей сжатия.

Таблица 2. Упругие свойства магнитной фазы $\epsilon-Fe_7N_3$ и немагнитных фаз $\beta-Fe_7N_3$ и $Amm2-Fe_7N_3$

Фаза	P (ГПа)	Бирч–Мурнагхан		Источник
		K_0 (ГПа)	K'	
$\epsilon-Fe_7N_3$	0–50	198.3	5.1	Данная работа
$\epsilon-Fe_7N_3$	0–50	168	–	[27]
$\beta-Fe_7N_3$	50–150	271.2	4.6	Данная работа
$\beta-Fe_7N_3$	0–140	250 ± 11	–	[11]
$Amm2-Fe_7N_3$	50–150	309.2	4.423	Данная работа

Заключение. Подводя итог, отметим перспективы дальнейших исследований. Обнаруженная $Amm2$ -фаза, будучи энергетически наиболее выгодной в интервале давлений 43–128 ГПа, все-таки не была синтезирована в эксперименте и вместо нее образовывалась β -фаза. Однако, указанный интервал давлений относится к температуре 0 К, в эксперименте же синтез β -фазы наблюдался при температуре 1000 К. Нами было выдвинуто предположение, что различие теоретических и экспериментальных данных связано энтропийным фактором. В этом случае, β -фаза является высокотемпературной модификацией, а $Amm2$ -фаза – низкотемпературной. Такое предположение объясняет экспериментальные данные, так как в силу существенного структурного различия β - и $Amm2$ -фазы, переход первой фазы во вторую требует существенного времени и в эксперименте, где проис-

Таблица 3. Значения упругих коэффициентов (в ГПа) для немагнитных фаз β - Fe_7N_3 и $Amm2$ - Fe_7N_3 при 100 ГПа

Фаза	$C_{11}=C_{22}$	$C_{12}=C_{21}$	$C_{31}=C_{13}$	$C_{32}=C_{23}$	C_{33}	$C_{44}=C_{55}$	C_{66}
β - Fe_7N_3	868.7	506.4	505.3	509.1	894.2	28.8	182.7
$Amm2$ - Fe_7N_3	1042.3	347.6	354.1	535.8	1162.7	261.6	265.5

ходит быстра закалка образца, не реализуется. Для проверки этого предположения необходим расчет энергий Гиббса для ϵ -, β - и $Amm2$ -фаз и определения полей их стабильности на РТ-диаграмме, что является целью наших ближайших исследований.

Авторы выражают признательность Информационно-вычислительному Центру Новосибирского Государственного Университета за предоставление доступа к ресурсам кластера. Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант # 17-17-01177.

1. F. Kaminsky and R. Wirth, *American Mineralogist: J. Earth and Planetary Materials* **102**, 1667 (2017).
2. D. A. Zedgenizov and K. D. Litasov, *American Mineralogist* **102**, 1769 (2017).
3. К. Литасов, А. Шацкий, Э. Отани, *Геохимия* **54**, 944 (2016).
4. К. Д. Литасов, А. Ф. Шацкий, *Геология и геофизика* **57**, 31 (2016).
5. A. Leineweber, H. Jacobs, F. Hüning, H. Lueken, H. Schilderc, and W. Kockelmann, *J. Alloys and Compounds* **288**, 79 (1999).
6. K. Jack, *Acta Crystallographica* **5**, 404 (1952).
7. R. Niewa, D. Rau, A. Wosylus, K. Meier, M. Hanfland, M. Wessel, R. Dronskowski, D. A. Dzivenko, R. Riedel, and U. Schwarz, *Chemistry of Materials* **21**, 392 (2008).
8. Z. I. Popov, K. D. Litasov, P. N. Gavryushkin, S. G. Ovchinnikov, and A. S. Fedorov, *JETP Lett.* **101**, 371 (2015).
9. K. D. Litasov, A. Shatskiy, D. S. Ponomarev, and P. N. Gavryushkin, *J. Geophys. Res.: Solid Earth* **122**, 3574 (2017).
10. К. Д. Литасова, А. Ф. Шацкий, С. Г. Овчинников, З. И. Попов, Д. С. Пономарев, Е. Отани, *Письма в ЖЭТФ* **98**, 907 (2013).
11. S. Minobe, Y. Nakajima, K. Hirose, and Y. Ohishi, *Geophys. Res. Lett.* **42**, 5206 (2015).
12. G. Kresse and J. Furthmuller, *Comput. Mater. Science* **6**, 15 (1996).
13. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
14. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
15. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
16. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
17. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
18. C. W. Glass, A. R. Oganov, and N. Hansen, *Computer Phys. Commun.* **175**, 713 (2006).
19. A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes, and Q. Zhu, *Computer Phys. Commun.* **184**, 1172 (2013).
20. A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, and M. Valle, *Computer Phys. Commun.* **181**, 1623 (2010).
21. A. R. Oganov and C. W. Glass, *J. Chem. Phys.* **124**, 244704 (2006).
22. A. R. Oganov, C. W. Glass, and S. Ono, *Earth and Planetary Science Lett.* **241**, 95 (2006).
23. F. Herbstein and J. Snyman, *Inorganic Chemistry* **3**, 894 (1964).
24. K. Hofmann, N. Kalyon, C. Kapfenberger, L. K. Lamontagne, S. Zarrini, R. Berger, R. Seshadri, and B. Albert, *Inorganic Chemistry* **54**, 10873 (2015).
25. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallography* **44**, 1272 (2011).
26. R. E. Cohen, I. I. Mazin, and D. G. Isaak, *Science* **275**, 654 (1997).
27. B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, and S. Alvarez, *Dalton Transactions* **0**, 2832 (2008).
28. J. F. Adler and Q. Williams, *J. Geophys. Res.: Solid Earth* **110**, B01203 (2005).