

На правах рукописи

**Сагатов Нурсултан**

**ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ  
СООТНОШЕНИЙ И УПРУГИХ СВОЙСТВ В СИСТЕМАХ  
МЕТАЛЛ-ЛЕГКИЙ ЭЛЕМЕНТ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**

Специальность 1.3.8 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения  
Российской академии наук (ИГМ СО РАН)

**Научный руководитель:**

**ГАВРИОШКИН Павел Николаевич**

кандидат геолого-минералогических наук,  
старший научный сотрудник ФГБУН Института  
геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО  
РАН

**Официальные оппоненты:**

**КВАШНИН Александр Геннадьевич**

доктор физико-математических наук,  
Автономная некоммерческая образовательная  
организация высшего образования «Сколковский  
институт науки и технологий», старший  
преподаватель

**ЕРЕМИН Николай Николаевич**

доктор химических наук,  
член-корреспондент РАН,  
ФГБОУ ВО Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова, Геологический  
факультет, заведующий кафедрой  
кристаллографии и кристаллохимии

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное научное  
учреждение «Технологический институт  
сверхтвердых и новых углеродных материалов»

Защита состоится \_\_\_\_ 2022 года в \_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета  
24.1.131.1 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии  
наук, 108840, г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе, стр.14

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИФВД РАН  
[www.hppi.troitsk.ru](http://www.hppi.troitsk.ru).

Автореферат разослан \_\_\_\_ 2022 г

Ученый секретарь диссертационного совета,

к.ф.-м.н.



Е.Н. Циок

## **Актуальность работы**

Разработку экспериментальной техники, позволяющей проводить исследование материалов при давлениях, превышающих несколько тысяч атмосфер является одним из знаменательных научных достижений в физике конденсированного состояния XX века, внесшем свой вклад в химию, астрономию и геологию, материаловедение и даже в биологию. Находясь в условиях высоких давлений, материалы демонстрируют резкие изменения как атомной, так и электронной структуры, что приводит к возникновению исключительно интересных явлений, включая структурные и электронные фазовые переходы, химические реакции, приводящие к образованию новых соединений с ранее не наблюдавшимися при атмосферном давлении стехиометрией и физико-химическими свойствами.

При высоких давлениях был успешно реализован синтез высокотемпературных сверхпроводников, новых сверхтвердых материалов, а также материалов с высокой плотностью энергии. Поиск подобных материалов осуществляется преимущественно среди соединений, в структуру которых входят атомы переходных металлов, характеризующиеся высокой плотностью валентных электронов и атомы легких элементов, образующие прочные ковалентные связи. Из всех систем ТМ–Х, где ТМ – переходной металл, а Х – легкий элемент, особый интерес представляют системы с железом и никелем, так как кроме поиска материалов с уникальными физико-химическими свойствами, они представляют интерес с точки зрения наук о Земле.

Знание состава и структуры внутреннего ядра Земли имеет решающее значение в выявлении механизмов формирования ядра и эволюции Земли. На сегодняшний день хорошо известно, что внутреннее ядро Земли преимущественно состоит из железа и некоторой доли никеля (~5 мас.%). Однако сейсмические наблюдения показывают, что плотность внутреннего ядра значительно ниже, чем плотность чистого Fe и сплава Fe-Ni при соответствующих давлениях и температурах, что предполагает наличие легкого элемента (одного или нескольких) во внутреннем ядре Земли. Поэтому исследование фазовых соотношений и  $P-T$  фазовых диаграмм соединений Fe–Х (Х – легкий элемент) при высоких давлениях является одной из важных задач в определении состава и структуры ядра Земли. Наиболее вероятными кандидатами на роль легкого элемента во внутреннем ядре Земли являются C, O, Si, S и H (Hillgren et al., 2000; Li and Fei, 2014; Litasov and Shatskiy, 2016; Poirier, 1994). К другим легким элементам, имеющим меньшую распространенность, но, по космогеохимическим оценкам, практически полностью сосредоточенным в ядре Земли относятся N и P (Dalou et al., 2017; Litasov and Shatskiy, 2016; McDonough, 2003).

Результаты экспериментальных исследований систем железа с одним из потенциальных легких элементов часто получаются неоднозначными и

ведут к противоречивым выводам. Основная часть экспериментальных данных получена в алмазных ячейках с лазерным нагревом, где остро стоит вопрос о достижении термодинамического равновесия, равномерном нагреве образца, погрешности в точном определении температуры и выборе шкалы давления. Также возникает проблема при сопоставлении результатов с геофизическими данными, так как большинство экспериментов проводятся при давлениях 30–100 ГПа, что в несколько раз ниже, чем давление во внутреннем ядре Земли (329–364 ГПа). Полученные при относительно низких давлениях результаты далее экстраполируются в область высоких давлений, на основании чего делаются заключения. Принципиально важной проблемой при такой экстраполяции является отсутствие информации о интервалах давлений в которых стабильны рассматриваемые структуры.

Первопринципные методы расчета в комбинации с методами поиска кристаллических структур, несмотря на имеющиеся ограничения, лишены этого недостатка и позволяют получать надежные результаты в интервале давлений от нуля до нескольких тысяч ГПа. С появлением методов поиска кристаллических структур, таких как USPEX и AIRSS, количество исследований и данных о соединениях в системах железо–легкий элемент значительно увеличилось. В частности на основе *ab initio* расчетов и методов поиска кристаллических структур были исследованы системы Fe–H (Bazhanova et al., 2012; Sagatova et al., 2020), Fe–C (Bazhanova et al., 2012; Weerasinghe et al., 2011), Fe–O (Weerasinghe et al., 2015), Fe–Si (Niu et al., 2020; Zhang and Oganov, 2010), Fe–S (Bazhanova et al., 2017) и Fe–P (Zhao et al., 2017) до давлений 400 ГПа, найдены стабильные промежуточные составы и их структуры. Система Fe–N была исследована лишь частично (Chen et al., 2018; Wu et al., 2018). В имеющихся работах по поиску стабильных соединений и их структур в системах Fe–X (X – легкий элемент) не учитывается эффект температуры и установленные фазовые соотношения справедливы только при 0 К. Поэтому важно провести исследование данных систем с учетом температурного эффекта.

Кроме этого, в предыдущих работах практически не исследовалось влияния основного легирующего элемента ядра – никеля. Поэтому было необходимо исследовать бинарные системы никель–легкий элемент для дальнейшего поиска возможных промежуточных соединений в тройных системах Fe–Ni–X (где X – легкий элемент) и для оценки возможного изоморфизма (Fe, Ni, X).

В настоящей работе проводится поиск стабильных соединений и структур, исследование фазовых соотношений в системах Fe–X и Ni–X (X = C, N, P), а также упругих свойств карбидов и нитридов железа при давлениях внутреннего ядра Земли.

## Цель и задачи работы

Целью работы являлось исследование фазовых соотношений промежуточных соединений в системах Fe–X и Ni–X (X = C, N, P) и упругих свойств карбидов и нитридов железа при давлениях ядра Земли. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Провести поиск стабильных структур промежуточного состава в системах Fe–C, Fe–N, Fe–P, Ni–C, Ni–N и Ni–P в диапазоне давлений до 400 ГПа.

2. Определить  $P$ – $T$  поля термодинамической стабильности обнаруженных карбидов, нитридов и фосфидов железа до 400 ГПа и 4000 К.

3. Рассчитать упругие модули и скорости распространения упругих волн в кристаллах карбидов и нитридов железа.

#### **Защищаемые положения**

1. В интервале давлений 100–400 ГПа и температур до 4000 К в системе Fe–C существует три стабильных соединения обогащенных железом,  $Fe_3C$ ,  $Fe_7C_3$  и  $Fe_2C$ , в системе Fe–N – четыре стабильных соединения обогащенных железом,  $Fe_3N$ ,  $Fe_7N_3$ ,  $Fe_2N$  и  $Fe_4N_3$ , и в системе Fe–P – два стабильных соединения обогащенных железом,  $Fe_3P$  и  $Fe_2P$ .

2. При давлениях внутреннего ядра Земли в системе Ni–C имеется одно стабильное соединение обогащенное никелем,  $Ni_3C$ , в системе Ni–N – два стабильных соединения обогащенное никелем,  $Ni_3N$  и  $Ni_7N_3$ , а в системе Ni–P, помимо стабильных  $Ni_2P$  и  $Ni_8P_3$ , имеется твердый раствор (Ni–P) с максимальным содержанием P ~25 мол.%.

3. При давлениях внутреннего ядра Земли  $Fe_3C$ – $I\bar{4}$ ,  $Fe_7C_3$ – $Pbca$  и  $Fe_7N_3$ – $Pbca$  имеют высокие коэффициенты Пуассона равные 0.424, 0.413 и 0.430 соответственно, что является очень близким к коэффициенту Пуассона внутреннего ядра Земли согласно геофизическим данным (0.44).

#### **Научная новизна**

Основные результаты, полученные автором, являются новыми:

1. Найдена новая термодинамически стабильная высокобарическая модификация  $Fe_3C$ , характеризующаяся симметрией  $C2/m$ .

2. Получены  $P$ – $T$  диаграммы карбидов железа  $Fe_3C$ ,  $Fe_7C_3$  и  $Fe_2C$  в интервале давлений 100–400 ГПа и температур 0–4000 К.

3. Найдены новые термодинамически стабильные нитриды железа  $Fe_4N_3$ ,  $Fe_2N$  и  $Fe_3N$  в интервале давлений 100–400 ГПа.

4. Установлено, что нитрид  $\beta$ – $Fe_7N_3$  имеет ромбическую структуру с симметрией  $Pbca$ .

5. Получены  $P$ – $T$  диаграммы нитридов железа  $Fe_3N$ ,  $Fe_7N_3$ ,  $Fe_2N$  и  $Fe_4N_3$  в интервале давлений 100–400 ГПа и температур 0–4000 К.

6. Найдена новая термодинамически стабильная высокобарическая модификация  $FeP$ , характеризующаяся симметрией  $P2_1/c$ .

7. Получены  $P$ – $T$  диаграммы  $Fe_3P$ ,  $Fe_2P$  и  $FeP$  в интервале давлений 0–400 ГПа и 0–4000 К.

8. Установлено давление стабилизации единственного карбида никеля  $\text{Ni}_3\text{C}$ -*Pnma*.

9. Найдены новые термодинамически стабильные нитриды никеля  $\text{Ni}_7\text{N}_3$ -*Pbca*,  $\text{Ni}_3\text{N}$ -*Cmcm*,  $\text{Ni}_6\text{N}$ -*R\bar{3}* и  $\text{NiN}_2$ -*Pa\bar{3}*.

10. Установлено, что при давлениях выше 300 ГПа и 0 К в структуре *fcc*-Ni может растворяться порядка 25 мол.% фосфора.

11. Определены упругие модули и скорости распространения продольных и поперечных волн в карбидах и нитридах железа при давлениях внутреннего ядра Земли.

### **Практическая значимость и ценность работы соискателя**

Рассчитанные фазовые соотношения карбидов, нитридов и фосфидов железа/никеля имеют фундаментальный характер и важны для дальнейшего исследования структуры и состава ядра Земли. Также полученные автором данные могут быть полезны для планирования будущих экспериментальных исследований.

### **Фактический материал**

Основу работы составляют результаты расчетов, проведенные автором в составе научного коллектива Лаборатории фазовых превращений и диаграмм состояния вещества Земли при высоких давлениях (№ 454) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН).

Работа выполнена при финансовой поддержке российских научных проектов: РНФ № 17-17-01177 и РФФИ № 19-35-90043.

Основные научные результаты и материалы диссертационного исследования изложены в научных публикациях соискателя. Соискатель имеет 28 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, в том числе 9 работ по теме диссертации. Все работы по теме диссертации опубликованы в изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus, и входят в перечень ВАК.

### **Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации**

Следуя плану исследований, цели и задачам, поставленным научным руководителем, автор диссертации проделал следующую работу. (1) Проанализировал научную литературу по теме диссертационного исследования. (2) Освоил методику проведения квантово-химических расчетов в рамках теории функционала с помощью программного пакета VASP. (3) Освоил методику проведения расчетов по поиску стабильных кристаллических структур фиксированного и переменного составов в программных пакетах USPEX и AIRSS. (4) Освоил методику построения *P*-*T* фазовых диаграмм вещества в рамках квазигармонического приближения. (5) Самостоятельно подготовил входные данные и провел расчеты по поиску стабильных промежуточных составов и их структур в системах Fe-

Х и Ni–X (X = C, N, P). (6) Самостоятельно провел расчеты фононных спектров и построил  $P$ – $T$  диаграммы. (7) Рассчитал упругие свойства карбидов и нитридов железа. (8) Анализировал и описывал структуры предсказанных соединений. (9) Готовил научные статьи для публикации.

### **Апробация работы**

Основные результаты исследований, изложенных в диссертации, были представлены на следующих конференциях: Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, ВЕСЭМПГ-2018, 2019, 2022 Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; 57th European High Pressure Research Group Meeting on High Pressure Science and Technology, EHPRG2019, Prague, 2019; XIX Ежегодная молодежная конференция с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗЫ "Биохимическая физика", III симпозиум "Современное материаловедение". Москва, 28-30 октября 2019 г; XIX Всероссийская конференция «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений», г. Сочи, пансионат «Буревестник», 2020; X Национальная кристаллохимическая конференция, Приэльбрусье, 2021.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка сокращений и библиографии общим объемом 126 страниц. В ней содержится 77 рисунков и 12 таблиц. Список литературы включает 193 наименований.

### **Основное содержание работы**

**Первая глава** является обзорной. Новые возможности, предлагаемые методами высоких давлений и первопринципными расчетами, привели к важным результатам в области материаловедения. В последнее время многие исследования высокого давления сосредоточены на материалах с такими свойствами, как высокотемпературная сверхпроводимость, сверхтвердость и высокая плотность энергии. Одними из перспективных объектов для подобных исследований являются соединения переходных металлов с легкими элементами, такими как H, B, C, N и т.д. На сегодняшний день имеются более сотни экспериментальных и теоретических работ посвященных исследованиям систем ТМ–Х (ТМ–переходной металл, Х – легкий элемент). При высоких давлениях системы ТМ–Х обычно характеризуются наличием относительно большого количества промежуточных соединений, которые не проявляются при атмосферных условиях. Так, например, при атмосферном давлении железо и водород не образуют соединений, тогда как при давлении 100 ГПа в системе Fe–H имеется 6 стабильных промежуточных соединения (Kvashnin et al., 2018). Из всех систем ТМ–Х (ТМ–переходной металл, Х – легкий элемент) особый интерес представляют системы с железом и никелем, так

как кроме поиска материалов с уникальными физико-химическими свойствами, они так же важны с точки зрения наук о Земле.

Большая часть наших знаний о ядре Земли основана на косвенных методах, включая космохимические и сейсмические наблюдения, экспериментальные исследования физики минералов и теоретические расчеты. Сейсмические наблюдения за свободными колебаниями и временем распространения объемных волн в сочетании со знанием массы, радиуса и момента инерции Земли накладывают ограничения на плотность и скорости распространения упругих волн внутреннего и внешнего ядра как функции радиуса. Данные о зависимости плотности от глубины непосредственно дают возможность рассчитать давление в ядре Земли, обусловленное гравитацией. Согласно модели PREM (Dziewonski and Anderson, 1981), давление во внешнем ядре Земли составляет 136–329 ГПа, а давление во внутреннем ядре составляет 329–364 ГПа. Температура ядра ограничена хуже. Оценки температуры производятся следующим образом. Известно, что ядро преимущественно состоит из железа и внешнее ядро находится в жидком состоянии. Зная температуру плавления чистого Fe и его сплавов можно оценить температуру на границе мантии и внешнего ядра. По проведенным оценкам, эта температура находится в диапазоне от 3850 до 4600 К и на границе внутреннего ядра – в диапазоне от 5150 до 6200 К (Fischer, 2016). Знание плотности, помимо давления, в сочетании со скоростями объемных волн в ядре Земли дает возможность вычислить (адиабатический) модуль объемного сжатия  $B$  и модуль сдвига  $G$ , и, следовательно, коэффициент Пуассона. В рамках модели PREM во внутреннем ядре коэффициент Пуассона имеет постоянное значение, равное  $\sim 0.44$ . Это высокое значение, фактически, близко к максимально возможному коэффициенту Пуассона 0.5, который, например, характеризует упругие свойства резины. Известно, что плотность чистого железа при давлениях и температурах, соответствующих  $P$ – $T$  условиям внутреннего ядра, на 3–5% выше, чем плотность внутреннего ядра (Li and Fei, 2014; Litasov and Shatskiy, 2016). Дефицит плотности указывает на присутствие легкого элемента во внутреннем ядре. Кандидатами на роль такого элемента являются H, C, N, O, Si, P и S. Состав внутреннего ядра может быть ограничен путем сравнения сейсмических данных (таких как,  $\rho$ ,  $V_p$ ,  $V_s$  и  $v$ ) с результатами экспериментов по измерению физических свойств минералов и первоосновных расчетов для сплавов и соединений железа с приведенными выше легкими элементами.

Приводится информация о возможном содержании легких элементов во внутреннем ядре Земли и обзор исследований стабильных промежуточных соединений в системах Fe–X и Ni–X (X = C, N, P).

**Во второй главе** приведены методы и детали расчетов, использованных в диссертационном исследовании. Поиск стабильных составов и структур осуществлялся с помощью программных пакетов

USPEX (Lyakhov et al., 2013; Oganov and Glass, 2006; Oganov et al., 2011) и AIRSS (Pickard and Needs, 2006; Pickard and Needs, 2011). Расчеты электронной структуры проводились в рамках теории функционала плотности методом псевдопотенциала, в программном пакете VASP (Kresse and Furthmüller, 1996; Kresse and Joubert, 1999). Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении обобщенного градиента по схеме Пердью-Берка-Эрнцерхофа (PBE) (Perdew et al., 1996). Для учета температурного эффекта был использован метод решеточной динамики в квазигармоническом приближении. Для этой цели были рассчитаны частоты колебаний решетки с использованием метода конечных смещений, реализованного в программе Phonopy (Togo and Tanaka, 2015). Упругие постоянные  $C_{ij}$  рассчитывались из соотношения «напряжение–деформация», а упругие модули оценивались с помощью усреднения Фойгта–Ройсса–Хилла.

**Третья глава** посвящена теоретическому исследованию бинарных систем Fe–X и Ni–X (X = C, N, P) при высоких давлениях. Глава состоит из четырех разделов, в которых описываются полученные результаты расчетов по поиску стабильных промежуточных составов и их структур в системах металл–легкий элемент и установленные в них фазовые соотношения. **В разделе 3.1** приводятся результаты исследования стабильных соединений и структур карбидов железа в диапазоне давлений 100–400 ГПа. Для системы Fe–C была рассчитана фазовая диаграмма «состав–давление» при 0 К (рисунок 1). Помимо известных ранее структур, мы обнаружили новую модификацию карбида  $Fe_3C$ , которая характеризуется группой симметрии  $C2/m$  и является стабильной в диапазоне давлений 291–305 ГПа. Было показано, что карбид  $Fe_2C$  имеет две полиморфные модификации с одинаковой симметрией  $Pnma$ , которым были присвоены обозначения  $Fe_2C$ – $Pnma$ –I и – $Pnma$ –II. Карбид  $Fe_7C_3$  характеризуется наличием двух модификаций,  $Fe_7C_3$ – $Pbca$ , которая является стабильной до  $\sim 105$  ГПа, и  $Fe_7C_3$ – $P6_3mc$ , которая является стабильной в диапазоне давлений 105–256 ГПа. Выше 256 ГПа  $Fe_7C_3$  распадается на  $Fe_3C + 2Fe_2C$ .

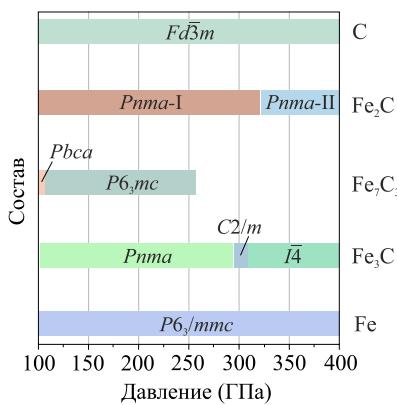


Рисунок 1. Фазовая диаграмма состав–давление системы Fe–C.

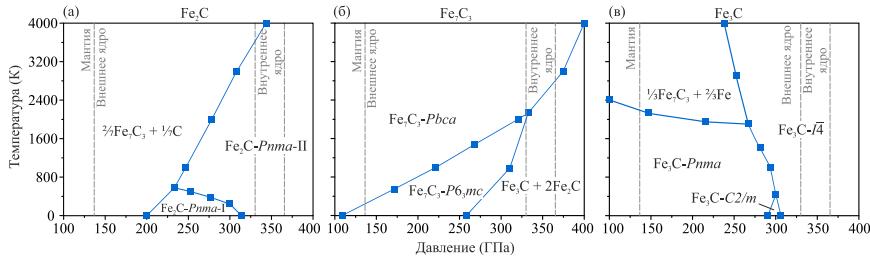


Рисунок 2.  $P$ – $T$  фазовые диаграммы (а)  $\text{Fe}_2\text{C}$ , (б)  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ , и (в)  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

На основе расчетов свободных энергий Гиббса при различных температурах были построены  $P$ – $T$  фазовые диаграммы  $\text{Fe}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$  (рисунок 2). Согласно полученным результатам, поле стабильности  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ – $P6_3mc$  находится при более низких по сравнению с полем стабильности  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ – $Pbca$ . Наклон границы фазового перехода равен 103 МПа/К при 140 ГПа и 300 К. Выше ~300 ГПа при низких температурах  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  распадается по реакции  $\text{Fe}_7\text{C}_3 \leftrightarrow 2\text{Fe}_2\text{C} + \text{Fe}_3\text{C}$ , при температурах выше 2100–2800 К  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  стабилизируется относительно реакции распада в форме структуры  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ – $Pbca$ .  $\text{Fe}_2\text{C}$  стабилизируется относительно распада на 2/7  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  + 1/7 С при 215–343 ГПа и 300–4000 К. В диапазоне давлений 100–255 ГПа  $\text{Fe}_3\text{C}$  распадается на  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и Fe при температурах выше 2000–2300 К. При давлениях внутреннего ядра Земли  $\text{Fe}_3\text{C}$  со структурой шрейберзита ( $\text{Fe}_3\text{C}$ – $I\bar{4}$ ) является стабильной модификацией во всем диапазоне температур.

В разделе 3.2 приводятся результаты по исследования стабильных промежуточных соединений в системе Fe–N в диапазоне давлений 100–400 ГПа. В ходе поиска кристаллических структур при 0 К были найдены следующие новые стабильные нитриды железа:  $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\text{Fe}_2\text{N}$  и  $\text{Fe}_4\text{N}_3$  (рисунок 3). Нитрид  $\text{Fe}_3\text{N}$  является изоструктурным  $\text{Fe}_3\text{C}$ – $C2/m$  и стабилизируется относительно распада на изохимическую смесь выше 265 ГПа.  $\text{Fe}_2\text{N}$  также является изоструктурным карбиду  $\text{Fe}_2\text{C}$ – $Pnma$ –I и стабилизируется выше 221 ГПа. Нитрид  $\text{Fe}_4\text{N}_3$  является стабильным при давлениях ниже 266 ГПа и не имеет

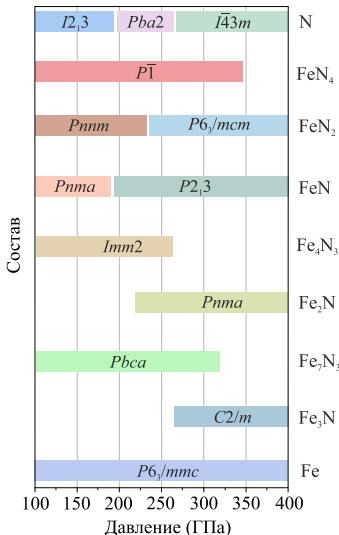


Рисунок 3. Фазовая диаграмма состав–давление системы Fe–N.

аналогов среди карбидов. Также было показано, что  $\text{Fe}_7\text{N}_3$ -*Pbca* является наиболее энергетически выгодной структурой среди всех рассмотренных модификаций, включая предполагаемую в работе (Minobe et al., 2015)  $\text{Fe}_7\text{N}_3$ -*Pb3mc*, а выше 320 ГПа распадается на  $\text{Fe}_3\text{N}$  и  $\text{Fe}_2\text{N}$ . Помимо новых фаз, были выявлены ранее известные  $\text{FeN}$  (*Pnma* и *P2<sub>1</sub>3*),  $\text{FeN}_2$  (*Pnnm* и *P6<sub>3</sub>/mc*) и  $\text{FeN}_4$  (*P1*) (Wu et al., 2018; Chen et al., 2018).

Для нитридов железа  $\text{FeN}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_7\text{N}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{N}$  были построены *P*-*T* фазовые диаграммы (рисунок 4), аналогично тому, как это было сделано для карбидов железа. Построенные диаграммы свидетельствуют, что при давлениях внутреннего ядра Земли  $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\text{Fe}_2\text{N}$  и  $\text{FeN}$  являются стабильными во всем рассматриваемом диапазоне температур, тогда как соединение  $\text{Fe}_7\text{N}_3$  является термодинамически нестабильным при данных *P*-*T* условиях. Это указывает на то, что при давлениях внутреннего ядра Земли самым обогащенным железом нитридом является не  $\text{Fe}_7\text{N}_3$ , как предполагалось ранее, а  $\text{Fe}_3\text{N}$ .

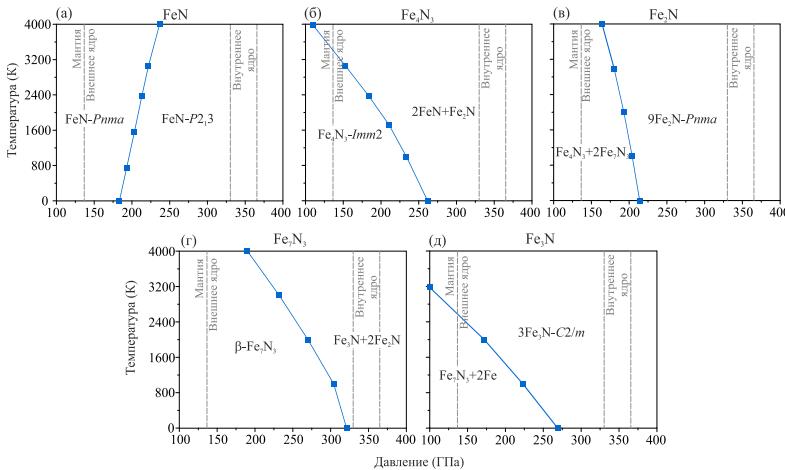


Рисунок 4. *P*-*T* фазовые диаграммы (а)  $\text{FeN}$ , (б)  $\text{Fe}_4\text{N}_3$ , (в)  $\text{Fe}_2\text{N}$ , (г)  $\text{Fe}_7\text{N}_3$  и (д)  $\text{Fe}_3\text{N}$ .

В разделе 3.3 приводятся результаты исследования стабильных промежуточных соединений в системе Fe–P в диапазоне давлений 0–400 ГПа. Помимо ранее известных структур  $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$  и  $\text{FeP}$  (Yan et al., 2015; Zhao et al., 2017), мы выявили новую модификацию соединения  $\text{FeP}$ , которая характеризуется симметрией *P2<sub>1</sub>/c* (рисунок 5). Фосфид  $\text{FeP}$  претерпевает следующие фазовые переходы  $\text{Pnma} \rightarrow \text{P2}_1/\text{c}$  при 75 ГПа и  $\text{P2}_1/\text{c} \rightarrow \text{P2}_1\text{3}$  при ~200 ГПа. Стоит отметить, что выше 200 ГПа разница энталпий между  $\text{P2}_1/\text{c}$  и  $\text{P2}_1\text{3}$  составляет в среднем 3–4 мэВ/ф.ед. и находится в пределах точности метода (5 мэВ/ф.ед.). Структура

баррингерита  $\text{Fe}_2\text{P}$  не имеет поля стабильности при 0 К.  $\text{Fe}_2\text{P}$  претерпевает один фазовый переход при 45 ГПа из структуры аллабогданита ( $Pnma$ -I) в структуру типа  $\text{Co}_2\text{Si}$  ( $Pnma$ -II). Структура шрейберзита  $\text{Fe}_3\text{P}-\bar{I}\bar{4}$  переходит в структуру  $\text{Fe}_3\text{P}-Cmcm$  при 30 ГПа, которая выше 65 ГПа становится нестабильной и распадается на  $\text{Fe}_2\text{P}$  +  $\text{Fe}$ .

На основе расчетов свободных энергий Гиббса при различных температурах построены  $P-T$  диаграммы  $\text{FeP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$  и  $\text{Fe}_3\text{P}$  (рисунок 6). Выше 190 ГПа свободные энергии Гиббса  $\text{FeP}-P2_1/c$  и  $\text{FeP}-P2_13$  различаются в среднем всего на  $\sim 5$  мэВ/ф.ед. при любом значении температуры выше 0 К, что может означать, что при экспериментальном синтезе или в природных условиях фазы  $\text{FeP}-P2_1/c$  и  $\text{FeP}-P2_13$  могут появляться совместно при указанных  $P-T$  условиях. При нормальных условиях структура аллабогданита  $\text{Fe}_2\text{P}$  (структурный тип C23) является термодинамически стабильной, тогда как структура баррингерита (структурный тип C22) стабилизируется при нагревании. Данный результат был подтвержден экспериментально в последующей работе (Litsov et al., 2020). Выше 44 ГПа и вплоть до 400 ГПа соединение  $\text{Fe}_2\text{P}$  является стабильным в виде фазы со структурой  $\text{Co}_2\text{Si}$  (C37).

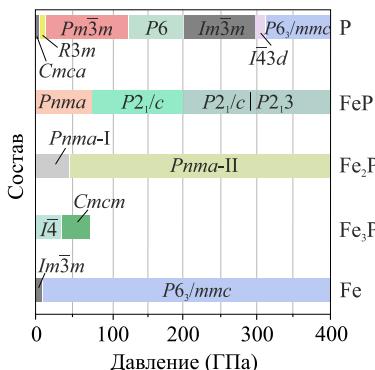


Рисунок 5. Фазовая диаграмма состав–давление системы  $\text{Fe}-\text{P}$ .

Выше 190 ГПа свободные энергии Гиббса  $\text{FeP}-P2_1/c$  и  $\text{FeP}-P2_13$  различаются в среднем всего на  $\sim 5$  мэВ/ф.ед. при любом значении температуры выше 0 К, что может означать, что при экспериментальном синтезе или в природных условиях фазы  $\text{FeP}-P2_1/c$  и  $\text{FeP}-P2_13$  могут появляться совместно при указанных  $P-T$  условиях. При нормальных условиях структура аллабогданита  $\text{Fe}_2\text{P}$  (структурный тип C23) является термодинамически стабильной, тогда как структура баррингерита (структурный тип C22) стабилизируется при нагревании. Данный результат был подтвержден экспериментально в последующей работе (Litsov et al., 2020). Выше 44 ГПа и вплоть до 400 ГПа соединение  $\text{Fe}_2\text{P}$  является стабильным в виде фазы со структурой  $\text{Co}_2\text{Si}$  (C37).

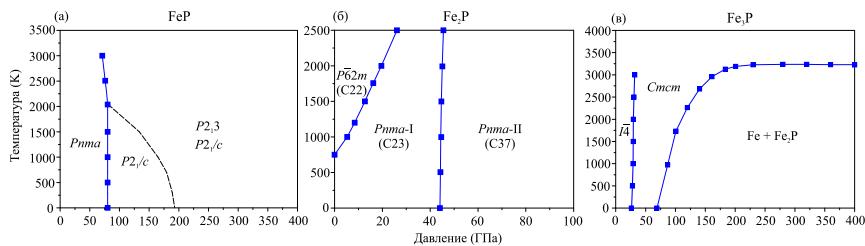


Рисунок 6.  $P-T$  фазовые диаграммы (а)  $\text{FeP}$ , (б)  $\text{Fe}_2\text{P}$  и (в)  $\text{Fe}_3\text{P}$ .

Давление перехода от  $\text{Fe}_3\text{P}-\bar{I}\bar{4}$  к  $\text{Fe}_3\text{P}-Cmcm$  составляет  $\sim 27$  ГПа при 300 К, а граница фазового перехода практически не зависит от температуры. Выше 65 ГПа в области низких температур соединение  $\text{Fe}_3\text{P}$  является нестабильным относительно распада на  $\text{Fe}_2\text{P}$  и  $\text{Fe}$ . Однако выше 3250 К  $\text{Fe}_3\text{P}$

стабилизируется относительно реакции распада  $\text{Fe}_3\text{P} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{P} + \text{Fe}$ , которая при давлении 200 ГПа протекает практически при постоянной температуре.

В разделе 3.4 приводятся полученные результаты по поиску стабильных промежуточных соединений в системах Ni–C, Ni–N и Ni–P. В диапазоне давлений 0–400 ГПа в системе Ni–C присутствует лишь одно промежуточное соединение,  $\text{Ni}_3\text{C}$ , стабилизирующееся относительно механической смеси  $3\text{Ni} + \text{C}$  выше 53 ГПа (рисунок 7а).

В системе Ni–N помимо ранее известных  $\text{Ni}_3\text{N}$ – $\text{P}6_322$  (Leineweber et al., 2001) и  $\text{NiN}_2$ – $Pnnm$  (Niwa et al., 2019) обнаружены 4 новые структуры нитридов никеля,  $\text{Ni}_6\text{N}$ – $R\bar{3}$ ,  $\text{Ni}_3\text{N}$ – $Cmcm$ ,  $\text{Ni}_7\text{N}_3$ – $Pbca$  и  $\text{NiN}_2$ – $Pa\bar{3}$  (рисунок 7б). Нитрид  $\text{Ni}_6\text{N}$ – $R\bar{3}$  является стабильным в диапазоне давлений 90–114 ГПа. Состав  $\text{Ni}_3\text{N}$  претерпевает следующие изменения:  $\text{Ni}_3\text{N}$ – $P6_322 \rightarrow (95$  ГПа)  $1/3 \text{Ni}_7\text{C}_3 + 2/3 \text{Ni} \rightarrow (331$  ГПа)  $\text{Ni}_3\text{N}$ – $Cmcm$ .  $\text{NiN}_2$ – $Pa\bar{3}$  становится энергетически более выгодной модификацией относительной  $\text{NiN}_2$ – $Pnnm$  выше 78 ГПа.

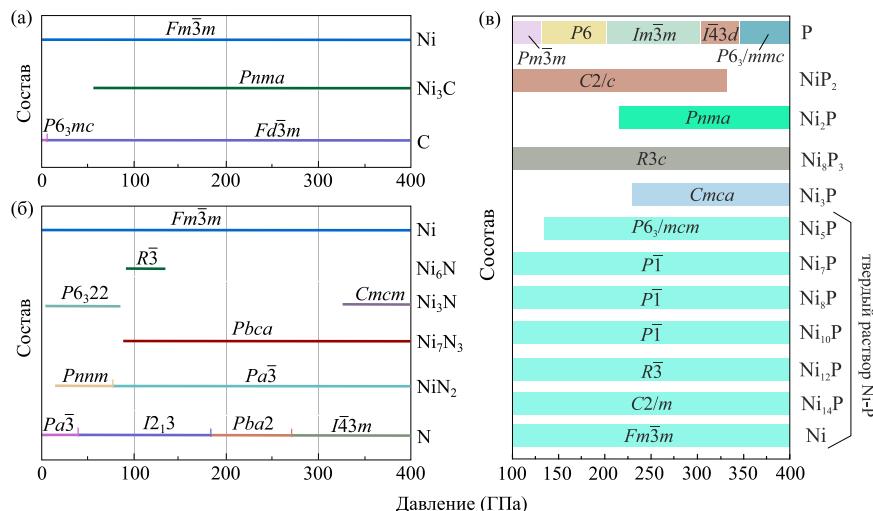


Рисунок 7. Фазовые диаграммы состав–давление систем (а) Ni–C, (б) Ni–N и (в) Ni–P.

В системе Ni–P были предсказаны следующие соединения,  $\text{Ni}_{14}\text{P}$ ,  $\text{Ni}_{12}\text{P}$ ,  $\text{Ni}_{10}\text{P}$ ,  $\text{Ni}_8\text{P}$ ,  $\text{Ni}_7\text{P}$ ,  $\text{Ni}_5\text{P}$ ,  $\text{Ni}_3\text{P}$  и  $\text{Ni}_2\text{P}$ , стабильные в разных диапазонах давлений (рисунок 7в). Структуры фосфидов  $\text{Ni}_{14}\text{P}$ – $\text{Ni}_3\text{P}$  характеризуются ГЦК-упаковкой атомов Ni, в которой часть атомов Ni замещены атомами P. В реальных условиях, особенно при повышенных температурах, эти структуры, вероятнее всего, будут проявляться в разупорядоченной форме

и можно предположить образование твердых растворов, в которых атомы Ni и P распределены случайным образом по позициям ГЦК структуры.

Предсказанная структура  $\text{Ni}_2\text{P}-Pnma$  относится к структурному типу  $\text{Co}_2\text{Si}$  и изоструктура  $\text{Fe}_2\text{P}-Pnma$ -II. Оба фосфиды являются стабильными при давлениях внутреннего ядра Земли, что в силу близких кристаллохимических свойств Fe и Ni может указывать на существование непрерывного ряда твердых растворов  $(\text{Fe},\text{Ni})\text{P}$ .

**Четвертая глава** посвящена исследованию упругих свойств карбидов и нитридов железа. На первом этапе были рассчитаны упругие постоянные  $C_{ij}$  карбидов и нитридов железа. Из рассчитанных упругих постоянных были получены модули объемного сжатия, модули сдвига, коэффициенты Пуассона и выведены скорости распространения упругих волн. Среди карбидов железа  $\text{Fe}_3\text{C}-I\bar{4}$  при 0 К имеет самую близкую плотность к плотности внутреннего ядра Земли, которая находится на 1.5 % ниже профиля PREM (Dziewonski and Anderson, 1981). Наиболее близкое соответствие скоростей P- и S-волн с сейсмическими наблюдениями внутреннего ядра также проявляет  $\text{Fe}_3\text{C}-I\bar{4}$ . Среди нитридов железа фаза  $\text{Fe}_3\text{N}-C2/m$  при 0 К имеет самую близкую плотность к плотности внутреннего ядра, которая находится на 0.6 % выше профиля PREM. Однако наиболее близкое соответствие скоростей P- и S-волн с сейсмическими наблюдениями среди нитридов железа проявляет  $\text{Fe}_7\text{N}_3-\text{Pbca}$ . Среди рассмотренных карбидов и нитридов железа,  $\text{Fe}_3\text{C}-I\bar{4}$ ,  $\text{Fe}_7\text{C}_3-\text{Pbca}$  и  $\text{Fe}_7\text{N}_3-\text{Pbca}$  имеют высокие коэффициенты Пуассона равные 0.424, 0.413 и 0.430 соответственно, что является очень близким к коэффициенту Пуассона материала внутреннего ядра Земли согласно геофизическим данным (~0.44).

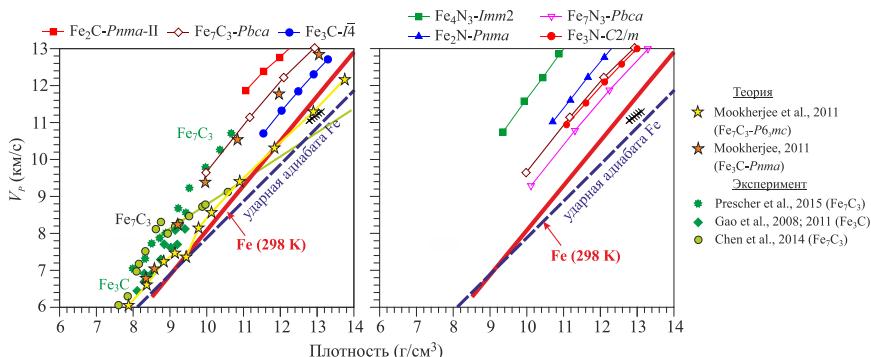


Рисунок 8. Диаграмма Берча для карбидов и нитридов железа. Красной сплошной линией показан усредненный тренд Fe по экспериментальным данным (Antonangeli and Ohtani, 2015), синей пунктирной линией – ударная

адиабата Гюгонио Fe (Brown and McQueen, 1986). Черными крестиками показаны параметры модели PREM (Dziewonski and Anderson, 1981).

Из построенных диаграмм Берча (рисунок 8) для карбидов и нитридов железа видно, что их зависимости  $V_P-\rho$  лежат слева от профиля Fe. Это означает, что трудно одновременно объяснить и дефицит плотности, и низкую скорость сейсмических волн, рассматривая только карбиды и нитриды в качестве основных фаз во внутреннем ядре Земли.

### **В заключении** подведены итоги выполненных исследований.

На основе расчетов по поиску кристаллических структур найдена новая высокобарическая модификация  $Fe_3C-C2/m$ , в которую переходит цементит выше 291 ГПа.  $Fe_3C-C2/m$  является стабильной структурой до 305 ГПа и выше этого давления переходит в структуру шрейберзита  $Fe_3C-\bar{I}4$ . Показано, что карбид  $Fe_2C$  стабилизируется выше 200 ГПа и имеет две стабильные полиморфные модификации с одинаковой симметрией  $Pnma$ ,  $Fe_2C-Pnma$ -I и  $Fe_2C-Pnma$ -II. Показано, что при давлениях внутреннего ядра Земли и температурах выше  $\sim 2100$ – $2800$  К  $Fe_7C_3-Pbca$  энергетически более выгодна, чем  $Fe_7C_3-P6_3mc$ , а также стабильна относительно реакции распада  $Fe_7C_3 \leftrightarrow Fe_3C + 2Fe_2C$ . Показано, что  $Fe_3C$  в форме цементита распадается на  $Fe_7C_3$  и  $hcp$ -Fe выше  $\sim 2300$  К при давлениях до 300 ГПа. С ростом давления  $Fe_3C-\bar{I}4$ , становится термодинамически стабильной структурой, а ее  $P-T$  поле стабильности охватывает весь диапазон давлений внутреннего ядра Земли.

На основе эволюционных алгоритмов и алгоритмов случайной выборки в системе Fe–N найдены три новых структуры нитридов железа  $Fe_4N_3-Imm2$ ,  $Fe_2N-Pnma$  и  $Fe_3N-C2/m$ . Показано, что фаза  $\beta$ - $Fe_7N_3$ , синтезированная в экспериментах с использованием алмазной ячейки, имеет ромбическую структуру  $Pbca$ , а не гексагональную  $P6_3mc$  как считалось ранее.  $\beta$ - $Fe_7N_3$  является стабильной структурой вплоть до 320 ГПа и выше этого давления распадается на  $2Fe_2N + Fe_3N$ . На основе расчетов зависимостей свободных энергий Гиббса от температуры, установлено, что  $FeN-P2_13$ ,  $Fe_2N-Pnma$  и  $Fe_3N-C2/m$  не подвергаются распаду на другие нитриды при давлениях внутреннего ядра Земли и температурах, по крайней мере, до 4000 К, тогда как  $Fe_4N_3-Imm2$  и  $\beta$ - $Fe_7N_3$  термодинамически неустойчивы во всем исследуемом диапазоне температур при давлениях внутреннего ядра.

В рамках квазигармонического приближения установлено, что  $Fe_2P$ -аллабогданит является модификацией стабильной при нормальных условиях, а  $Fe_2P$ -барринжерит является высокотемпературной модификацией. Данный результат послужил мотивацией для проведения экспериментального исследования (Litsov et al., 2020), в результате которых было подтверждено, что  $Fe_2P$ -аллабогданит является термодинамически стабильной модификацией при атмосферном давлении

и комнатной температуре. Установлено, что стабильными фосфидами при давлениях внутреннего ядра Земли и температурах выше  $\sim 3000$  К являются  $\text{FeP-P}2_{13}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P-}Pnma$ -II и наиболее обогащенный железом фосфид  $\text{Fe}_3\text{P-C}mcm$ .

Установлено, что в системе Ni–C в диапазоне давлений 0–400 ГПа существует лишь одно промежуточное соединение  $\text{Ni}_3\text{C}$ , которое имеет структуру цементита и становится термодинамически стабильным выше 53 ГПа. В системе Ni–N при давлениях внутреннего ядра Земли стабильными являются  $\text{Ni}_7\text{N}_3$ -*Pbca* и  $\text{Ni}_3\text{N-C}mcm$ . На основе расчетов по поиску кристаллических структур, выявлен гомологический ряд дискретных соединений (Ni<sub>x</sub>P), состоящий из  $\text{Ni}_{14}\text{P-C}2/m$ ,  $\text{Ni}_{12}\text{P-}R\bar{3}$ ,  $\text{Ni}_{10}\text{P-}P\bar{1}$ ,  $\text{Ni}_8\text{P-}P\bar{1}$ ,  $\text{Ni}_7\text{P-}P\bar{1}$ ,  $\text{Ni}_5\text{P-}P6_3/mcm$  и  $\text{Ni}_3\text{P-C}mca$ . При давлениях ядра Земли фосфор проявляет высокую растворимость в *fcc* структуре Ni, при низких температурах эта растворимость оценивается на уровне 25 мол. %.

Среди карбидов железа  $\text{Fe}_3\text{C-}I\bar{4}$  имеет самое близкое соответствие плотности, скоростей распространения упругих волн и коэффициента Пуассона с сейсмическими наблюдениями по внутреннему ядру Земли, что делает данный карбид потенциальным кандидатом на роль основной фазы во внутреннем ядре Земли. Азот не может быть основным легким элементом во внутреннем ядре Земли и может только замещать другие элементы, такие как углерод, в Fe-карбидах в незначительных количествах.

#### Публикации автора по теме диссертации

1. Sagatov N.E., Sagatova D.N., Gavryushkin P.N., Litasov K.D. Fe–N system at high pressures and its relevance to the Earth’s core composition // Crystal Growth & Design. – 2021. – V. 21. – № 11. – P. 6101-6109.
2. Sagatov N.E., Abuova A.U., Sagatova D.N., Gavryushkin P.N., Abuova F.U., Litasov K.D. Phase relations, and mechanical and electronic properties of nickel borides, carbides, and nitrides from ab initio calculations // RSC Advances. – 2021. – V. 11. – № 53. – P. 33781-33787.
3. Inerbaev T.M., Sagatov N., Sagatova D., Gavryushkin P.N., Akilbekov A.T., Litasov K.D. Phase Stability in Nickel Phosphides at High Pressures // ACS Earth and Space Chemistry. – 2020. – V. 4. – № 11. – P. 1978-1984.
4. Litasov K.D., Bekker T.B., Sagatov N.E., Gavryushkin P.N., Krinitsyn P.G., Kuper K.E.  $(\text{Fe},\text{Ni})_2\text{P}$  allabogdanite can be an ambient pressure phase in iron meteorites // Scientific Reports. – 2020. – V. 10. – № 1. – P. 8956.
5. Sagatov N.E., Gavryushkin P.N., Banayev M.V., Inerbaev T.M., Litasov K.D. Phase relations in the Fe–P system at high pressures and temperatures from ab initio computations // High Pressure Research. – 2020. – V. 40. – № 2. – P. 235-244.
6. Сагатов Н. Е., Гаврюшкин П.Н., Медриш И.В., Инербавеа Т.М., 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. – 2020. – Т. 61. – № 12. – Р. 1637-1647. (Sagatov N.E., Gavryushkin P.N., Medrish I.V., Inerbaev T.M., Litasov K.D. Phase relations of iron carbides  $Fe_2C$ ,  $Fe_3C$ , and  $Fe_7C_3$  at the Earth's core pressures and temperatures. Russian Geology and Geophysics. – 2020. – V. 61. – № 12. – P. 1345-1353).

7. Gavryushkin P.N., Sagatov N., Sagatova D., Banaev M.V., Donskikh K.G., Litasov K.D. The search for the new superconductors in the Ni-N system // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – № 1590. – Р. 012010.

8. Sagatov N., Gavryushkin P.N., Inerbaev T.M., and Litasov K.D. New high-pressure phases of  $Fe_7N_3$  and  $Fe_7C_3$  stable at Earth's core conditions: evidences for carbon–nitrogen isomorphism in Fe-compounds // RSC Advances. – 2019. – V. 9. – № 7. – Р. 3577-3581.

9. Гаврюшкин П.Н., Сагатов Н., Попов З.И., Бехтенова А., Инербаев Т.М., Литасов К.Д. Структура и свойства новых фаз высокого давления  $Fe_7N_3$  // Письма в ЖЭТФ. – 2018. – Т. 107. – № 6. – Р. 389-393.

(Gavryushkin P.N., Sagatov N., Popov Z.I., Bekhtenova A., Inerbaev T.M., Litasov K.D. Structure and properties of new high-pressure phases of  $Fe_7N_3$  // JETP Letters. – 2018. – V. 107. – № 6. – P. 379-383).