

## ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ КАРБИДОВ ЖЕЛЕЗА $Fe_2C$ , $Fe_3C$ , $Fe_7C_3$ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ ЯДРА ЗЕМЛИ

Н.Е. Сагатов<sup>1,2</sup>, П.Н. Гаврюшкин<sup>1,2</sup>, И.В. Медриш<sup>3,4</sup>, Т.М. Инербаев<sup>1,5</sup>, К.Д. Литасов<sup>6,7</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга 3, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, Пирогова, 1, Россия

<sup>3</sup>Международный научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению,  
Самарский государственный технический университет, 443100, Самара, Молодогвардейская, 244, Россия

<sup>4</sup>Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению,  
Самарский университет, 443011, Самара, ул. Академика Павлова, 1, Россия

<sup>5</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, 010008, Астана, Сатбаева, 2, Казахстан

<sup>6</sup>Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, 108840, Москва, Троицк, Калужское шоссе, стр. 14, Россия

<sup>7</sup>Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., 18/2, Россия

На основе первопринципных расчетов в рамках теории функционала плотности и алгоритмов предсказания структур определены фазы карбидов железа, устойчивые при  $PT$ -параметрах ядра Земли. Показано, что карбид железа  $Fe_7C_3$  неустойчив и разлагается на смесь более простых карбидов  $Fe_2C$  и  $Fe_3C$  во всем интервале давлений и температур, характерных для внутреннего ядра Земли. Дальнейшее разложение карбида  $Fe_7C_3$  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.

*Карбиды железа, USPEX, AIRSS, предсказание кристаллических структур, квазигармоническое приближение*

## PHASE RELATIONS OF IRON CARBIDES $Fe_2C$ , $Fe_3C$ , AND $Fe_7C_3$ AT THE EARTH'S CORE PRESSURES AND TEMPERATURES

N.E. Sagatov, P.N. Gavryushkin, I.V. Medrish, T.M. Inerbaev, and K.D. Litasov

Based on first-principle calculations in the framework of the density functional theory and structure prediction algorithms, we have determined iron carbide phases stable at the Earth's core pressures and temperatures. It is shown that  $Fe_7C_3$  is unstable and decomposes into the mixture  $Fe_2C + Fe_3C$  over the entire range of pressures and temperatures specific to the Earth's inner core. Subsequent decomposition of  $Fe_7C_3$  into the mixture  $Fe + Fe_2C$  is unfavorable. We also predict a new low-temperature modification  $Fe_3C$ - $C2/m$ -II dynamically and thermodynamically stable over the pressure range 290–305 GPa.

*Iron carbides, USPEX, AIRSS, crystal structure prediction, quasi-harmonic approximation*

## ВВЕДЕНИЕ

Система  $Fe-C$  — одна из ключевых при исследовании состава внутреннего ядра Земли [Wood, 1993; Wood et al., 2013]. Это обусловлено тем, что углерод является четвертым по распространенности элементом Солнечной системы, и его содержание в углистых хондритах (CI) достигает 3.2 мас. %. В качестве возможной углеродсодержащей фазы в ядре рассматривался целый ряд промежуточных составов системы  $Fe-C$  ( $Fe_3C$ ,  $Fe_3C_2$ ,  $Fe_5C_2$ ,  $Fe_7C_3$  и  $Fe_2C$ ) [Chabot et al., 2008; Lord et al., 2009; Nakajima et al., 2009; Weerasinghe et al., 2011; Бажанова и др., 2012].

Фазовая диаграмма  $Fe-C$  детально исследована при давлениях от 0 до 15 ГПа. При этих давлениях в системе выделяют два главных карбида  $Fe_3C$  и  $Fe_7C_3$  [Chabot et al., 2008; Nakajima et al., 2009]. Тем не менее теоретически было показано, что при давлениях внутреннего ядра Земли (выше ~330 ГПа) карбид железа  $Fe_7C_3$  энергетически менее выгоден по сравнению с механической смесью  $Fe_2C$  и  $Fe_3C$  при 0 К [Weerasinghe et al., 2011]. Расчеты, учитывающих тепловые колебания атомов и характеризующих устойчивость карбидов  $Fe_7C_3$ ,  $Fe_3C$  и  $Fe_2C$  при высоких температурах, не проводилось.

$Fe_3C$  при стандартных условиях кристаллизуется в виде цементита ( $Pnma$ ), стабильность которого экспериментально показана вплоть до давлений 250 ГПа [Takahashi et al., 2012]. Поиск структур мето-

дом случайной выборки выявил новую — с симметрией  $Cmcm$ , более выгодную, чем цементит при давлениях выше 326 ГПа [Weerasinghe et al., 2011]. В работе по предсказанию структур [Бажанова и др., 2012] на основе эволюционных алгоритмов были обнаружены две еще более энергетически выгодные структуры с симметрией  $I-4$  и  $C2/m$ .

Карбид железа  $Fe_2C$  образуется в закаленных сталях в форме  $\epsilon$ -карбида с симметрией  $P6_3/mmc$  [Jack, 1951]. В закаленном мартенсите  $Fe_2C$  представлен в форме другой полиморфной модификации  $\eta$ - $Fe_2C$ , изоструктурной карбиду и нитриду кобальта  $Co_2N$  и  $Co_2C$  [Hirotsu, Nagakura, 1972]. На основе первопринципных расчетов было установлено, что при атмосферном давлении фаза  $\eta$ - $Fe_2C$  энергетически более выгодна по сравнению с  $\epsilon$ - $Fe_2C$  [Lv et al., 2008]. Методом случайной выборки с помощью программного пакета AIRSS при 150 ГПа была выявлена новая структура  $Fe_2C$ - $Pnma$  [Weerasinghe et al., 2011]. Эволюционным методом, использующим код USPEX, была обнаружена еще одна структура  $Fe_2C$  с аналогичной симметрией  $Pnma$  [Бажанова и др., 2012]. На настоящий момент обе эти фазы имеют одинаковое обозначение  $Fe_2C$ - $Pnma$ , а их структурного сравнения не производилось. Далее фазу, предсказанную с помощью алгоритма AIRSS [Weerasinghe et al., 2011], мы называем  $Fe_2C$ - $Pnma$ -I, а фазу, предсказанную алгоритмом USPEX [Бажанова и др., 2012], —  $Fe_2C$ - $Pnma$ -II. Первопринципные расчеты свидетельствуют, что при 0 К переход от  $\eta$ - $Fe_2C$  к  $Fe_2C$ - $Pnma$ -II происходит при давлении порядка 28 ГПа [Литасов и др., 2015]. Данный результат как разложение карбида железа  $Fe_7C_3$  относится к температуре 0 К.

В настоящей работе мы провели детальный поиск новых структур карбидов железа  $Fe_2C$  и  $Fe_3C$  и проанализировали влияние температуры в рамках квазигармонического приближения на устойчивость как новых, так и уже известных фаз карбидов железа  $Fe_7C_3$ ,  $Fe_3C$  и  $Fe_2C$ .

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поиск структур осуществлялся с помощью программных пакетов — USPEX [Glass et al., 2006; Oganov, Glass, 2006; Oganov et al., 2006; Lyakhov et al., 2010, 2013] и AIRSS [Pickard, Needs, 2006, 2011], основанных на принципиально различных подходах. Оба метода показали свою эффективность для предсказания кристаллических структур самых разнообразных соединений [Weerasinghe et al., 2015; Бажанова и др., 2017; Gavryushkin et al., 2017; Гаврюшкин и др., 2018; Smith et al., 2018], в том числе и карбидов [Weerasinghe et al., 2011; Бажанова и др., 2012] и родственных им нитридов железа [Гаврюшкин и др., 2018].

Расчеты электронной структуры проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) методом псевдопотенциала, в программном пакете VASP 5.3 [Kresse, Furthmüller, 1996; Kresse, Joubert, 1999]. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении обобщенного градиента по схеме Пердью—Бюрге—Эрнцерхофа (PBE) [Perdew et al., 1996]. Выбор псевдопотенциала был проведен на основе теста по воспроизведению экспериментальной [Sata et al., 2010] и теоретической [Бажанова и др., 2012; Литасов и др., 2015] зависимости объема исследованных фаз от давления (рис. 1). Так как последние теоретические [Vočadlo et al., 2002; Mookherjee et al., 2011; Литасов и др., 2015] и экспериментальные работы [Ono, Mibe, 2010; Chen et al., 2012] показывают исчезновение магнитного момен-

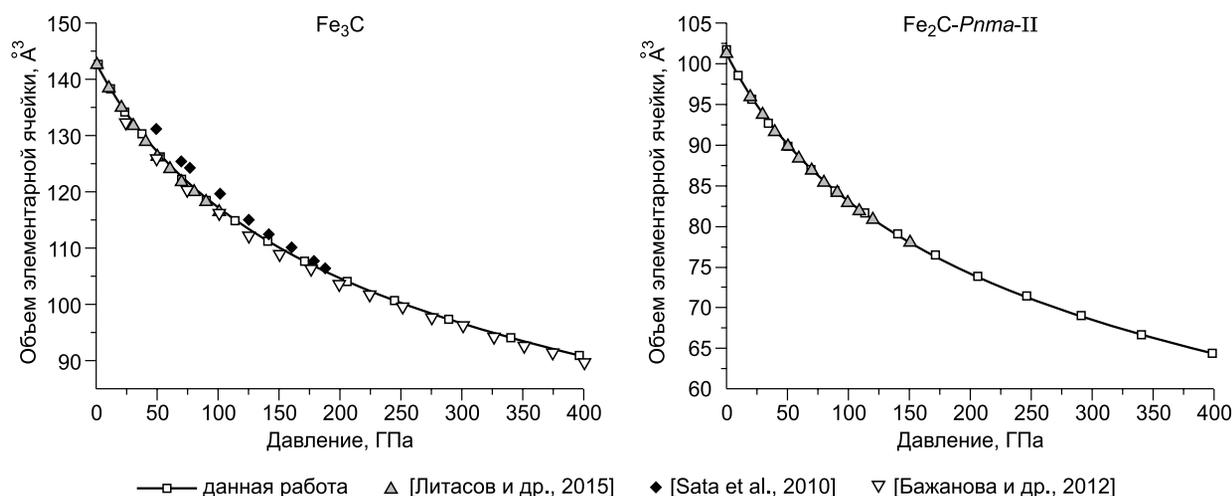


Рис. 1. Соотношение теоретических и экспериментальных зависимостей объема элементарной ячейки от давления для цементита ( $Fe_3C$ ) и  $Fe_2C$ - $Pnma$ -II при 300 К.

та для Fe<sub>3</sub>C в интервале давлений 40—65 ГПа и для Fe<sub>2</sub>C — 100 ГПа, расчеты при более высоких давлениях проводились без учета спин-поляризации.

Расчеты по предсказанию структур проводились для составов Fe<sub>2</sub>C и Fe<sub>3</sub>C при давлениях 100, 200, 300 и 400 ГПа, для двух, трех и четырех формульных единиц. Количество структур начального поколения в расчетах методом USPEX было равно 50. После их оптимизации отбирали 60 % структур с наименьшей энтальпией, которые использовались для генерации нового поколения в следующем процентном соотношении: путем наследственности — 35 %, путем атомных мутаций — 20 %, путем пермутации параметров решетки — 10 и 35 % от всех структур нового поколения генерировались случайным образом. В случае расчетов методов AIRSS случайным образом генерировалось и оптимизировалось 1000—1200 структур, из которых отбирали наиболее выгодные энергетические представители. Во всех расчетах оптимизация производилась в рамках теории функционала плотности (DFT) при помощи алгоритма сопряженного градиента. Параметры оптимизации были следующими: энергия обрезания базиса плоских волн — 450 эВ, сетка k-точек Монкхорста—Пака [Monkhorst, Pack, 1976] с плотностью точек, равной 0.5 Å<sup>-1</sup>, электронное размытие — по схеме Метфесселя—Пакстона [Methfessel, Paxton, 1989], параметр  $\sigma = 0.05$  эВ. Атомные позиции наиболее перспективных из предсказанных структур оптимизировались с более высокой точностью: энергия обрезания — 600 эВ, плотность k-точек — 0.2 Å<sup>-1</sup>, параметр  $\sigma = 0.01$  эВ.

Для учета температурного эффекта нами был использован метод решеточной динамики в квазигармоническом приближении. Для этой цели были рассчитаны частоты колебаний решетки. Энергия обрезания в этом случае была равна 800 эВ. При расчетах методом решеточной динамики свободная энергия Гельмгольца системы объемом  $V$  при температуре  $T$  имеет вид:

$$F(V, T) = F_0(V) + F_{vib}(V, T) + F_{el}(V, T), \quad (1)$$

где  $F_0(V)$  — энергия статичной решетки,  $F_{vib}(V, T)$  — вклад колебаний в свободную энергию и  $F_{el}(V, T)$  — электронный вклад в свободную энергию.

Колебательный вклад в квазигармоническом приближении можно записать как:

$$F_{vib}(V, T) = \sum_{q,i} \left[ \frac{1}{2} \hbar \omega_{q,i} + k_B T \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar \omega_{q,i}}{k_B T}} \right) \right] \quad (2)$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\omega_{q,i}$  — частота колебаний  $i$ -й моды в  $q$ -точке и  $T$  — температура.

В случае диэлектриков электронным вкладом в свободную энергию можно пренебречь. В случае металлов этот вклад следует учитывать, так как с повышением температуры он становится существенным. Таким образом свободная энергия электронов имеет вид:

$$F_e(V, T) = E_e(V, T) + TS_e(V, T). \quad (3)$$

Здесь  $E_e(V, T)$  — внутренняя энергия электронов,  $S_e(V, T)$  — электронная энтропия.

Для электронов  $E_e$  и  $S_e$  можно выразить через функцию распределения Ферми—Дирака и электронную плотность состояний:

$$E_e(V, T) = \int_0^{\infty} n(\varepsilon, V) f(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon + \int_0^{\varepsilon_F} n(\varepsilon, V) \varepsilon d\varepsilon, \quad (4)$$

$$S_e(V, T) = \int_0^{\infty} n(\varepsilon, V) [f \ln f + (1-f) \ln(1-f)] d\varepsilon, \quad (5)$$

где  $\varepsilon$  — энергия орбитали Кона—Шэма,  $\varepsilon_F$  — энергия уровня Ферми,  $n(\varepsilon, V)$  — электронная плотность состояний,  $f(\varepsilon)$  — функция распределения Ферми—Дирака.

Стоит отметить, что  $n(\varepsilon, V) = \frac{1}{N_k} \sum_{k,i} \delta(\varepsilon(V) - \varepsilon_{k,i}(V))$ , где  $k$  — это волновой вектор и  $i$  — индекс собственной энергии, не зависит от температуры, а температурная зависимость, в данном случае проявляется только через функцию Ферми—Дирака.

Рассчитав зависимость свободной энергии Гельмгольца от объема при заданной температуре можно записать давление:  $P = -(\partial F / \partial V)_T$ . Таким образом, зная зависимости давления от объема и температуры, можно рассчитать свободную энергию Гиббса  $G = F + PV$ .

Таблица 1. Результаты предсказанных структур с наименьшей относительной энтальпией при разных давлениях в сравнении с предыдущими теоретическими работами

P, ГПа	USPEX		AIRSS		[Бажанова и др., 2012]		[Weerasinghe et al., 2011]	
	Прост. группа	Z	Прост. группа	Z	Прост. группа	Z	Прост. группа	Z
100	<i>Pnma</i>	4	<i>Pnma</i>	4	<i>Pnma</i>	4	<i>Pnma</i>	4
200	»	4	»	4	»	4	»	4
300	<i>C2/m</i>	4	<i>C2/m</i>	4	»	4	»	4
400	»	4	<i>I-4</i>	8	<i>I-4, C2/m</i>	8.8	<i>Cmcm</i>	4

Примечание. Z — количество формульных единиц в элементарной ячейке.

Таблица 2. Структурные данные предсказанной фазы Fe<sub>3</sub>C

Фаза	Давление, ГПа	Прост. группа	Параметры решетки (Å, град.)			Координаты атомов			
						Атом	x	y	z
<i>C2/m-II</i>	300	<i>C2/m</i> (#12)	$a = 7.360$	$b = 2.232$	$c = 5.827$	Fe1	0.3718	0.00000	0.55424
						Fe2	0.36303	0.00000	-0.06767
						Fe3	0.06651	0.00000	0.75963
						C	0.75355	0.00000	0.73381
			$\alpha = 90.00$	$\beta = 93.075$	$\gamma = 90.00$				

Для расчета фоновых дисперсионных кривых использовался программный код PHONOPY [Togo, Tanaka, 2015], для визуализации структур — программа VESTA [Momma, Izumi, 2011]. Анализ симметрии и псевдосимметрии предсказанных структур осуществлялся с помощью программы FindSym [Stokes, Hatch, 2005] и Pseudo [Kroftova et al., 2001]. Отбор соединений и топологический анализ проводился с использованием комплекса структурно-топологических программ ToposPro [Blatov, 2006; Blatov et al., 2014]. Матрица смежности рассчитывалась методом Solid Angles, топология структур определялась в полном представлении (с учетом всех атомов структуры). Поиск топологических аналогов производился с использованием сервиса TORIS Client, размещенного на сайте topospro.com, по структурной базе данных ICSD\_2018\_1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Карбид железа Fe<sub>3</sub>C.** Результаты предсказания структур Fe<sub>3</sub>C в интервале давлений 100—400 ГПа приведены в табл. 1. В ходе поиска структур с низкой энтальпией, были выявлены предсказанные в предыдущих работах [Weerasinghe et al., 2011; Бажанова и др., 2012] структуры Fe<sub>3</sub>C: цементит, *Cmcm* и *I-4*. Также оба метода выявили новую структуру Fe<sub>3</sub>C-*C2/m*. Данная структура отличается от таковой, найденной З.Г. Бажановой с соавторами с аналогичной группой симметрии (*C2/m*) [Бажанова и др., 2012].

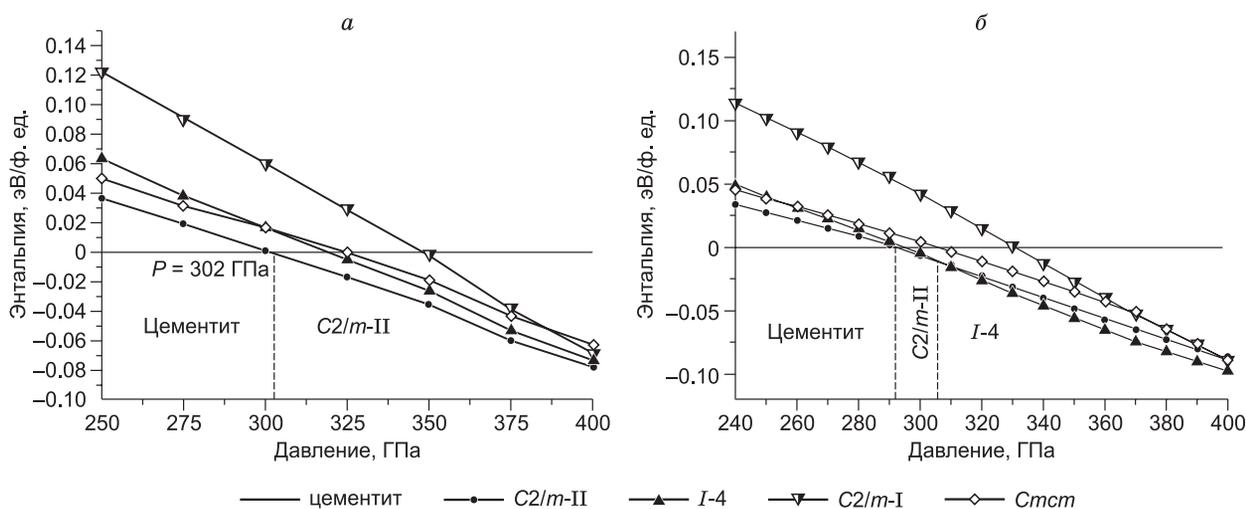
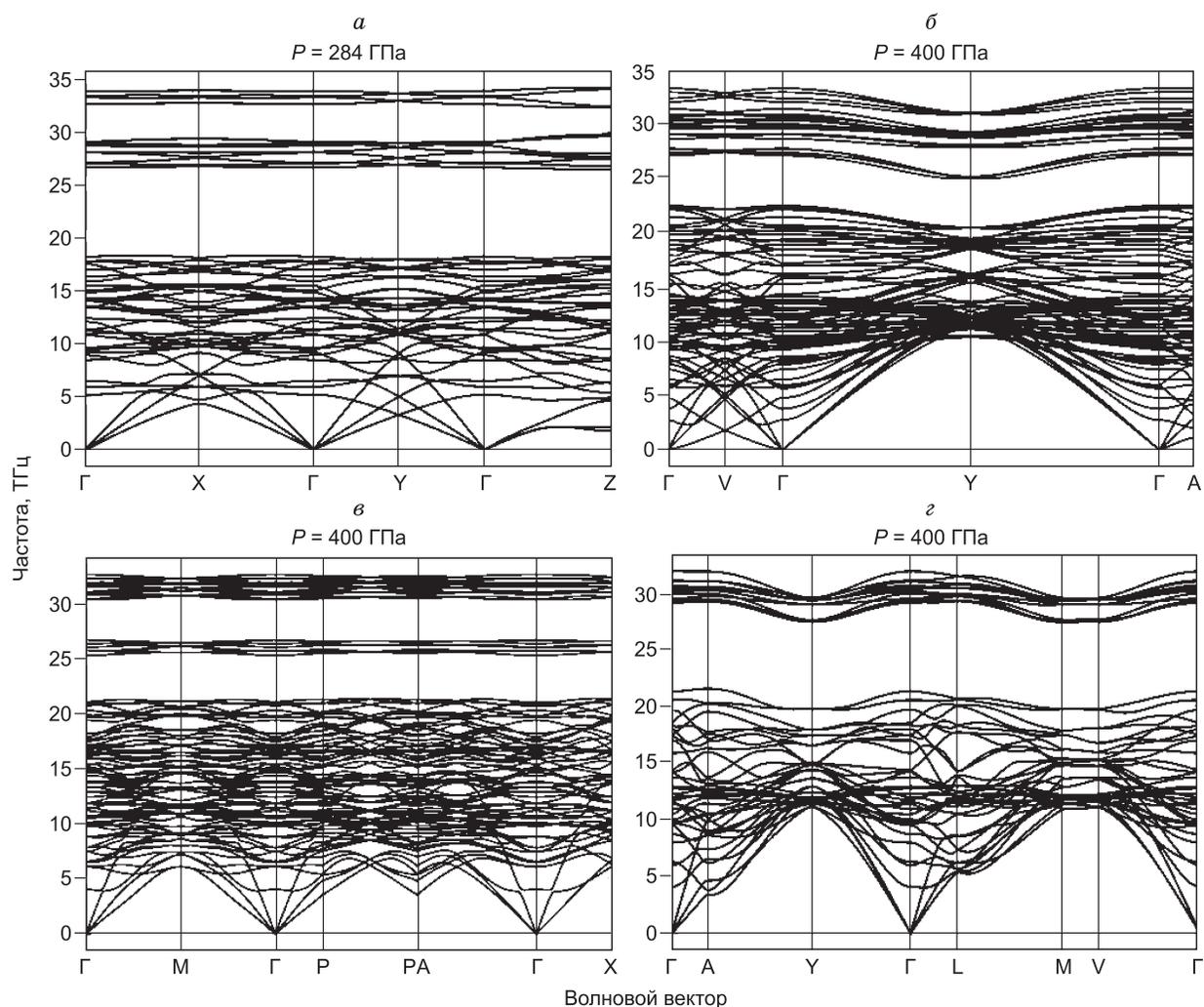


Рис. 2. Зависимость энтальпии от давления Fe<sub>3</sub>C без учета колебаний (а) и с учетом нулевых колебаний (б) (T = 0 К).



**Рис. 3. Фоновые дисперсионные кривые модификаций карбида железа  $Fe_3C$ : цементит (а),  $C2/m-I$  (б),  $I-4$  (в) и  $C2/m-II$  (г).**

Далее структуру из работы [Бажанова и др., 2012] мы будем обозначать  $C2/m-I$ , обнаруженную в рамках настоящего исследования —  $C2/m-II$ . Структурные данные модификаций  $C2/m-II$  приведены в табл. 2.

$C2/m-II$  — это моноклинный аналог структуры  $Smct$ , 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  $Smct$  составляет  $\sim 18$  мэВ/ф. ед. и сохраняется приблизительно постоянной вплоть до давления 400 ГПа.

Наличие фазы  $C2/m-II$  несколько сужает поле устойчивости цементита, который остается стабилен вплоть до давления 302 ГПа, выше которого переходит в фазу  $C2/m-II$ , стабильную до  $\sim 400$  ГПа (рис. 2, а). Выше этого давления фазы  $I-4$  и  $C2/m-I$  становятся энергетически выгоднее фазы  $C2/m-II$ . Вклад нулевых колебаний в энтальпию существенно влияет на давление фазовых переходов. В результате фаза  $I-4$  становится стабильна в интервале давлений внутреннего ядра Земли, превращение цементита в  $C2/m-II$  происходит при 291 ГПа, а  $C2/m-II$  в  $I-4$  — при 305 ГПа (см. рис. 2, б). Фоновые дисперсионные кривые подтверждают динамическую стабильность цементита и предсказанных фаз  $I-4$ ,  $C2/m-I$  и  $C2/m-II$  при давлениях ядра Земли (рис. 3).

$PT$ -диаграмма, построенная на основе квазигармонического приближения (рис. 4), свидетельствует о широком поле стабильности фазы  $I-4$ , покрывающем весь интервал давлений и температур внутреннего ядра Земли. Предсказанная нами фаза  $C2/m-II$  является низкотемпературной. Верхняя граница ее устойчивости по температуре не превышает 300 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.

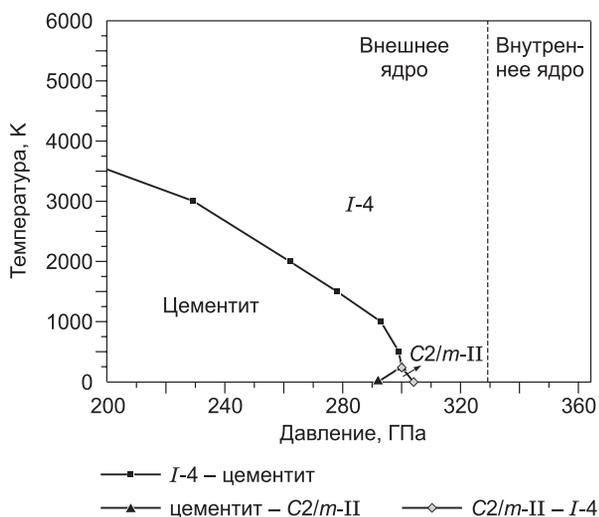


Рис. 4. *PT*-диаграмма карбида железа  $Fe_3C$ .

Статические расчеты зависимости энтальпии от давления показали, что *Pnma*-I фаза переходит в *Pnma*-II при 350 ГПа (рис. 6). Учет нулевых колебаний уменьшает давление перехода до 315 ГПа.

Расчет энергии Гиббса свидетельствует, что *Pnma*-I является низкотемпературной фазой, которая при нагреве до 600 К переходит в фазу *Pnma*-II (рис. 7). Таким образом, фаза *Pnma*-II оказывается более выгодной во всем интервале *PT*-параметров ядра и мантии Земли.

**Поиск структурных аналогов.** Проведенный топологический анализ показал, что два карбида,  $Fe_3C$ -*I-4* и  $Fe_2C$ -*Pnma*-I, принадлежат к относительно распространенным структурным типам, в то время как третья структура,  $Fe_2C$ -*Pnma*-II, описывается новой топологией, не имеющей аналогов в структурной базе данных неорганических соединений. Для  $Fe_3C$ -*I-4* было обнаружено 40 топологических аналогов, а для  $Fe_2C$ -*Pnma*-I — 406.

Из 40 аналогов структуры  $Fe_3C$ -*I-4* 38 бинарных и 2 тройных соединения. Из 38 бинарных соединений 10 относятся к интерметаллидам. Наиболее химически близкими аналогами являются фосфид  $Fe_3P$  [Blanc et al., 1967], сульфид  $Fe_3S$  [Fei et al., 2000] и борид железа  $Fe_3B$  [Wang et al., 1980], а также фосфиды переходных металлов  $Ni_3P$  [Aronsson, 1955],  $Mn_3P$  [Spriggs, 1970],  $Nb_3P$  [Ломницкая и др., 1988],  $Tc_3P$  [Rühl et al., 1982].

Из 406 аналогов  $Fe_2C$ -*Pnma*-I: 46 — это бинарные соединения, 359 — тройные и одно четверное соединение, 208 соединений относятся к интерметаллидам.  $Fe_2C$ -*Pnma*-I имеет структурную аналогию с  $Fe_2S$ -*Pnma* [Бажанова и др., 2017]. Несмотря на небольшие структурные отличия, приводящие к различию топологий, эти структуры имеют существенное сходство и могут рассматриваться как структурные аналоги. Также были обнаружены аналоги среди фосфидов переходных металлов  $Co_2P$  [Rundqvist, 1960a] и  $Ru_2P$  [Rundqvist, 1960b].

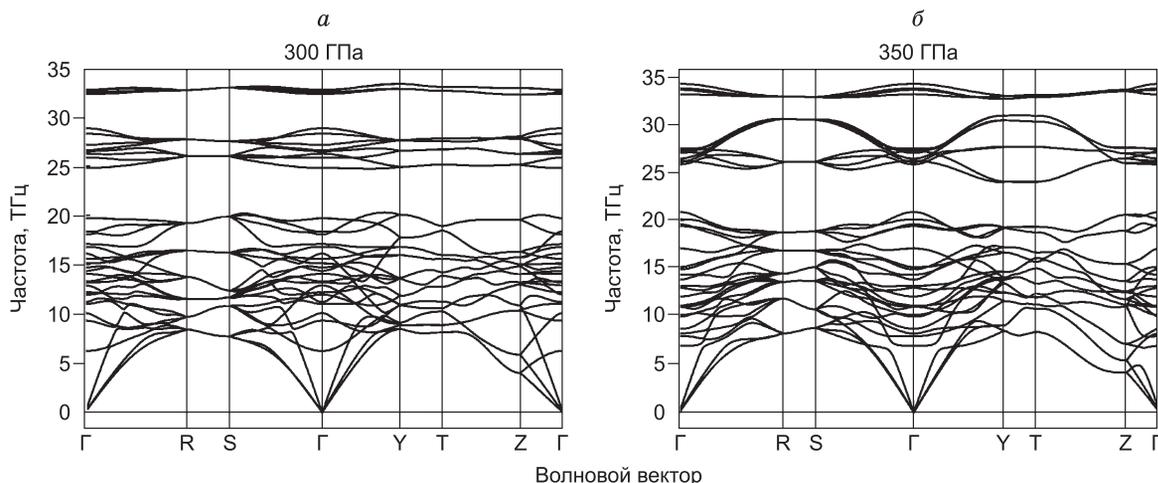


Рис. 5. Фононные дисперсионные кривые  $Fe_2C$ -*Pnma*-I (а) и  $Fe_2C$ -*Pnma*-II (б).

Проведенный анализ псевдосимметрии структуры  $Fe_3C$ -*I-4* показал, что при смещении атомов на расстояния, не превышающие 0.4 Å, симметрия повышается до *I-42m*. Однако более симметричная *I-42m* модификация оказывается менее выгодной энергетически во всем интервале температур.

**Карбиды железа  $Fe_2C$ .** Как отмечалось выше, предсказано две различные структуры  $Fe_2C$  с симметрией *Pnma*: *Pnma*-I и *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 (рис. 5).

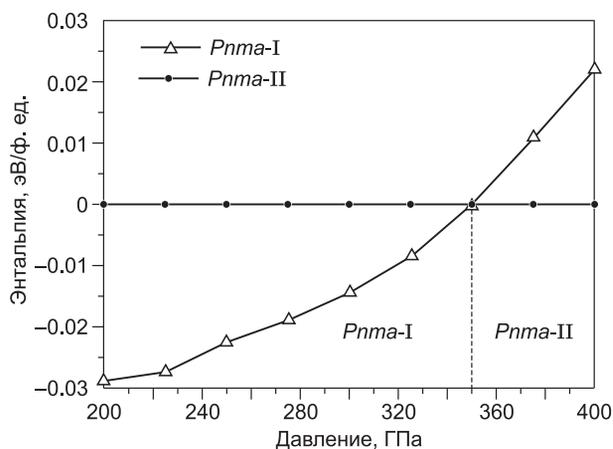


Рис. 6. Зависимость энтальпии от давления для *Pnma* модификаций карбида железа  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ .

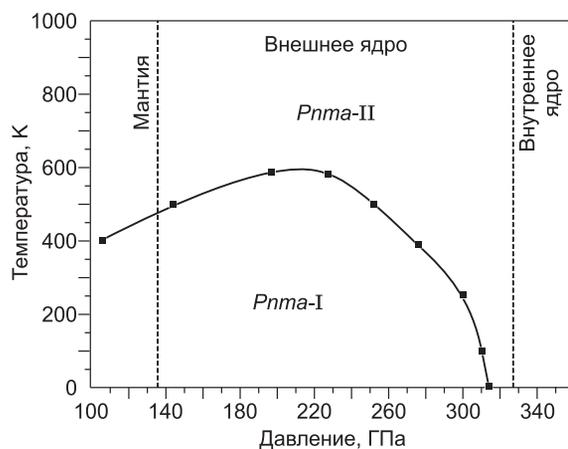


Рис. 7. Фазовая *PT*-диаграмма карбида железа  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ .

**Возможные реакции разложения карбидов железа.** 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  $\text{Fe}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + 2\text{Fe}_2\text{C}$  [Weerasinghe et al., 2011]. Ниже мы представляем результаты оценки возможности протекания этой реакции при высоких температурах. В качестве структуры карбида железа  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  мы выбрали наиболее выгодную при давлении ядра Земли фазу  $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$  [Weerasinghe et al., 2011; Бажанова и др., 2012; Raza et al., 2015]. Для  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_2\text{C}$ , на основе результатов расчетов, представленных выше, мы выбрали наиболее выгодные в соответствующих интервалах давления структуры.

При 0 К разложение  $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$  становится энергетически выгодным, начиная с давления 256 ГПа (рис. 8). На *PT*-диаграмме граница этой реакции имеет изогнутую форму с несколькими изломами (см. рис. 8, *а*), обусловленными фазовыми переходами в продуктах реакции  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_2\text{C}$ , которые были описаны выше. Согласно построенной *PT*-диаграмме, смесь карбидов  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_2\text{C}$  энергетически выгоднее  $h\text{-Fe}_7\text{C}_3$  во всем интервале *PT*-параметров ядра Земли. Стабилизация продуктов реакции в этом случае достигается за счет перехода цементита в фазу *I-4* (см. рис. 8, *б*).

Также за счет перехода цементита в фазу *I-4* карбид железа  $\text{Fe}_3\text{C}$  оказывается стабильным относительно механической смеси  $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{C}$  во всем диапазоне давлений и температур. При давлении 329 ГПа,

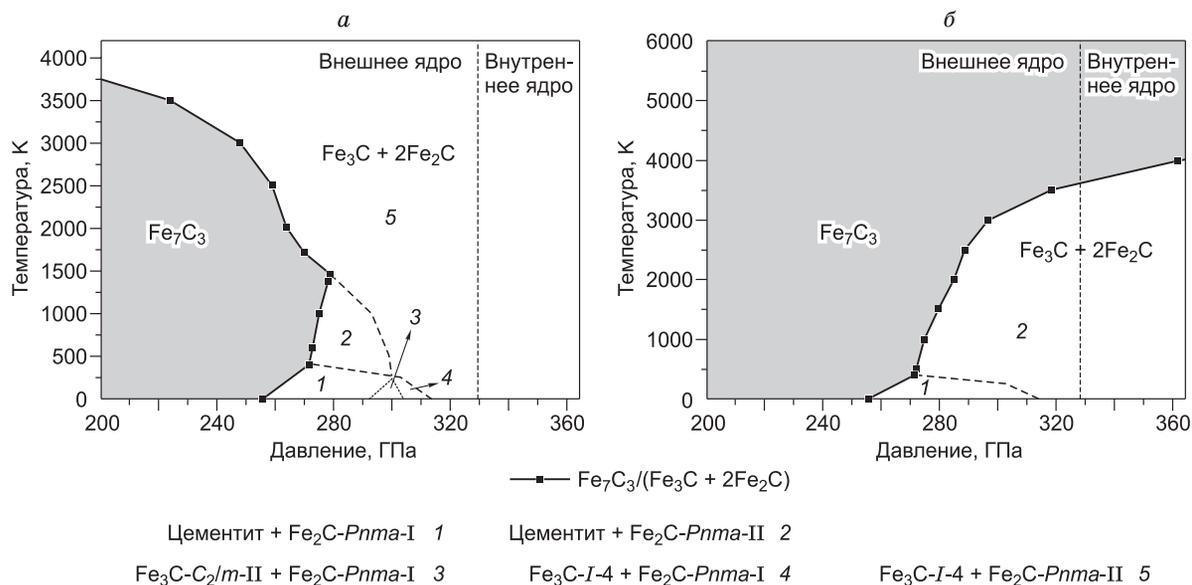


Рис. 8. Граница реакции  $\text{Fe}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + 2\text{Fe}_2\text{C}$  в *PT*-координатах.

Цифрами отмечены поля стабильности смеси  $\text{Fe}_3\text{C} + 2\text{Fe}_2\text{C}$  при разных комбинациях структур  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_2\text{C}$ : *а* — учитывая все стабильные фазы  $\text{Fe}_3\text{C}$ , *б* — учитывая только фазу цементита.

Таблица 3. Сравнение плотности  $\text{Fe}_3\text{C-I-4}$  и  $\text{Fe}_2\text{C-Pnma-II}$  с моделью PREM и чистым железом со структурой в виде плотнейшей гексагональной упаковки

Фаза	Температура, К	$\rho_{329\text{ГПа}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{364\text{ГПа}}$ , г/см <sup>3</sup>	C, мас. %	$\bar{M}$ , а.е.м.
PREM		12.76	13.09		49
$\text{Fe}_3\text{C-I-4}$	5000	12.252	12.559	3.4—3.5	49.6
	6000	12.132	12.456	2.4—2.6	51.12
$\text{Fe}_2\text{C-Pnma-II}$	5000	11.742	12.03	2.2—2.3	51.63
	6000	11.638	11.928	1.5—1.7	52.7
hcp-Fe	5000	13.34	13.72	—	55.85
	6000	13.14	13.53	—	

соответствующем границе внутреннего и внешнего ядра, и 0 К разница энергий Fe +  $\text{Fe}_2\text{C}$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$  составляет 53.7 мэВ/ф. ед., и с увеличением температуры она растет. Тенденция стабильности карбидов железа относительно распада от давления и температуры видна на «выпуклой оболочке» (рис. 9). Исходя из построенной «выпуклой оболочки», можно заключить, что:

- при 100 и 200 ГПа стабильны  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ , что хорошо согласуется с последними экспериментальными данными [Mashino et al., 2019];
- выше 200 ГПа  $\text{Fe}_2\text{C}$  становится стабильным, тем самым дестабилизируя  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  относительно реакции распада  $\text{Fe}_3\text{C} + 2\text{Fe}_2\text{C}$ ;
- $\text{Fe}_3\text{C}$  стабилен во всем рассматриваемом диапазоне давлений и температур.

Для фаз  $\text{Fe}_3\text{C-I-4}$  и  $\text{Fe}_2\text{C-Pnma-II}$ , стабильных при давлениях и температурах внутреннего ядра,

был проведен расчет плотности в интервале давлений 240—360 ГПа и проведено сравнение с плотностью внутреннего ядра Земли.

Плотность внутреннего ядра в соответствии с моделью PREM [Dziewonski, Anderson, 1981] ниже плотности hcp-Fe на 4.6—5.0 % [Литасов, Шацкий, 2016]. Плотности фаз  $\text{Fe}_3\text{C-I-4}$  и  $\text{Fe}_2\text{C-Pnma-II}$  оказались примерно на 8 и 12 % ниже плотности hcp-Fe. Таким образом, дефицит плотности внутреннего ядра относительно hcp-Fe может быть скомпенсирован за счет добавки 35.8—51.2 мас. % карбида

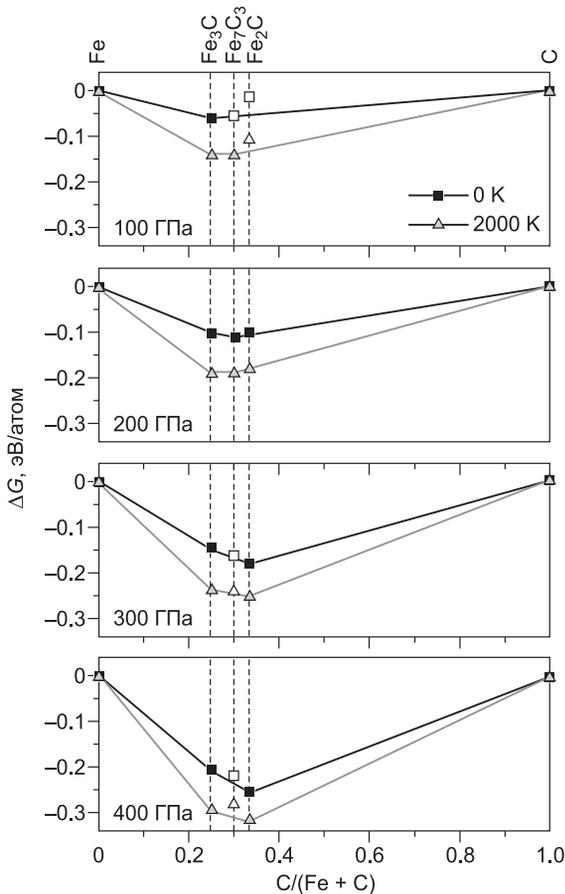


Рис. 9. Термодинамическая выпуклая оболочка системы Fe—C при 0 и 2000 К.

Стабильные структуры обозначены заполненными символами, метастабильные структуры — пустыми символами.

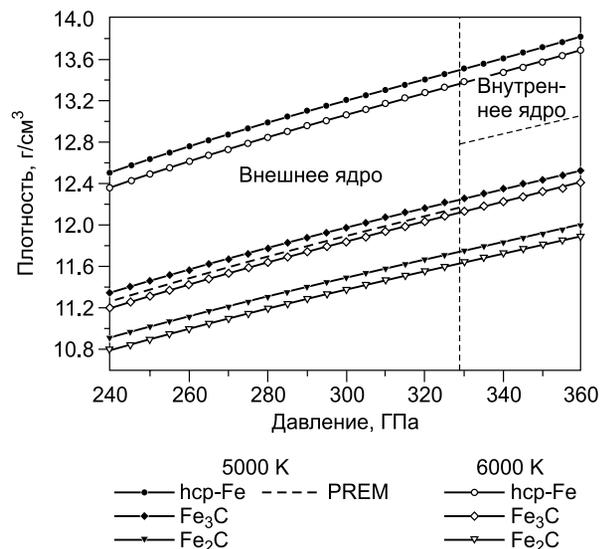


Рис. 10. Изменение плотности карбидов железа  $\text{Fe}_3\text{C-I-4}$  и  $\text{Fe}_2\text{C-Pnma-II}$  при  $PT$ -параметрах ядра Земли в сравнении с моделью PREM и чистым hcp железом.

Fe<sub>3</sub>C-I-4 при 5000—6000 К или 23.1—33.4 мас. % карбида Fe<sub>2</sub>C-*Pnma*-II. Такие концентрации карбидов соответствуют содержанию углерода 2.4—3.5 мас. % для фазы Fe<sub>3</sub>C-I-4 и 1.5—2.3 мас. % для фазы Fe<sub>2</sub>C-*Pnma*-II (табл. 3, рис. 10). Представленные в настоящей работе результаты сопоставимы с оценками, проведенными на основе расчетов плотности Fe<sub>2</sub>C при  $T = 0$  К: 2.6—3.7 мас. % [Бажанова и др., 2012].

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.

## ЛИТЕРАТУРА

**Бажанова З.Г., Оганов А.Р., Джанола О.** Системы Fe—C и Fe—H при давлениях внутреннего ядра Земли // *Успехи физических наук*, 2012, т. 182, с. 521—530.

**Бажанова З.Г., Ройзен В.В., Оганов А.Р.** Поведение системы Fe—S при высоких давлениях и состав ядра Земли // *Успехи физических наук*, 2017, т. 187, с. 1105—1113.

**Гаврюшкин П.Н., Сагатов Н., Попов З.И., Бехтенова А., Инербаев Т.М., Литасов К.Д.** Структура и свойства новых фаз высокого давления Fe<sub>7</sub>N<sub>3</sub> // *Письма в ЖЭТФ*, 2018, т. 107 (6), с. 389—393.

**Литасов К.Д., Шацкий А.Ф.** Современные представления о составе ядра Земли // *Геология и геофизика*, 2016, т. 57 (1), с. 31—62.

**Литасов К.Д., Попов З.И., Гаврюшкин П.Н., Овчинников С.Г., Федоров А.С.** Первопринципные расчеты уравнений состояния и относительной стабильности карбидов железа при давлениях ядра Земли // *Геология и геофизика*, 2015, т. 56 (1—2), с. 214—223.

**Ломницкая Я.Ф., Захарец Л.И., Кондратюк Г.Д.** Взаимодействие ниобия и фосфора с ванадием или хромом // *Неорганические материалы*, 1988, т. 24, № 4, с. 610—614.

**Aronsson B.** The crystal structure of Ni<sub>3</sub>P (Fe<sub>3</sub>P-type) // *Acta Chem. Scand.*, 1955, v. 9, p. 137—140.

**Blanc A., Fruchart E., Fruchart R.** Etude magnetique et cristallographique des solutions solides (Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)<sub>3</sub>P et de la phase ferromagnetique Fe<sub>5</sub>B<sub>2</sub>P // *Ann. Chim. (Paris)*, 1967, v. 2, p. 251—254.

**Blatov V.A.** Multipurpose crystallochemical analysis with the program package TOPOS // *IUCr CompComm Newsletter*, 2006, v. 7, p. 4—38.

**Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.** Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro // *Cryst. Growth Des.*, 2014, v. 14, p. 3576—3586.

**Chabot N.L., Campbell A.J., McDonough W.F., Draper D.S., Agee C.B., Humayun M., Watson H.C., Cottrell E., Saslow S.A.** The Fe—C system at 5 GPa and implications for Earth's core // *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 2008, v. 72, p. 4146-4158.

**Chen B., Gao L., Lavina B., Dera P., Alp E.E., Zhao J., Li J.** Magneto-elastic coupling in compressed Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> supports carbon in Earth's inner core // *Geophys. Res. Lett.*, 2012, v. 39, p. L18301.

**Dziewonski A.M., Anderson D.L.** Preliminary reference Earth model // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1981, v. 25, p. 297—356.

**Fei Y., Li J., Bertka C.M., Prewitt C.T.** Structure type and bulk modulus of Fe<sub>3</sub>S, a new iron-sulfur compound // *Am. Mineral.*, 2000, v. 85, p. 1830—1833.

**Gavryushkin P.N., Martirosyan N.S., Inerbaev T.M., Popov Z.I., Rashchenko S.V., Likhacheva A.Y., Lobanov S.S., Goncharov A.F., Prakapenka V.B., Litasev K.D.** Aragonite-II and CaCO<sub>3</sub>-VII: new high-pressure, high-temperature polymorphs of CaCO<sub>3</sub> // *Cryst. Growth Des.*, 2017, v. 17, p. 6291—6296.

**Glass C.W., Oganov A.R., Hansen N.** USPEX—Evolutionary crystal structure prediction // *Comp. Phys. Comm.*, 2006, v. 175, p. 713—720.

**Hirotsu Y., Nagakura S.** Crystal structure and morphology of the carbide precipitated from martensitic high carbon steel during the first stage of tempering // *Acta Metall. Mater.*, 1972, v. 20, p. 645—655.

**Jack K.** Structural transformations in the tempering of high-carbon martensitic steels // *J. Iron Steel I.*, 1951, v. 169, p. 26—36.

**Kresse G., Furthmüller J.** Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Comp. Mater. Sci.*, 1996, v. 6, p. 15.

**Kresse G., Joubert D.** From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B*, 1999, v. 59, p. 1758.

**Kroumova E., Aroyo M., Perez-Mato J., Ivantchev S., Igartua J., Wondratschek H.** PSEUDO: a program for a pseudosymmetry search // *J. Appl. Crystallogr.*, 2001, v. 34, p. 783—784.

**Lord O., Walter M., Dasgupta R., Walker D., Clark S.** Melting in the Fe—C system to 70 GPa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, v. 284, p. 157—167.

- Lv Z., Sun S., Jiang P., Wang B., Fu W.** First-principles study on the structural stability, electronic and magnetic properties of Fe<sub>2</sub>C // *Comp. Mater. Sci.*, 2008, v. 42, p. 692—697.
- Lyakhov A.O., Oganov A.R., Valle M.** How to predict very large and complex crystal structures // *Comp. Phys. Comm.*, 2010, v. 181, p. 1623—1632.
- Lyakhov A.O., Oganov A.R., Stokes H.T., Zhu Q.** New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX // *Comp. Phys. Comm.*, 2013, v. 184, p. 1172—1182.
- Mashino I., Miozzi F., Hirose K., Morard G., Sinmyo R.** Melting experiments on the Fe–C binary system up to 255 GPa: Constraints on the carbon content in the Earth's core // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2019, v. 515, p. 135—144.
- Methfessel M., Paxton A.** High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals // *Phys. Rev. B*, 1989, v. 40, p. 3616.
- Momma K., Izumi F.** VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, v. 44, p. 1272—1276.
- Monkhorst H.J., Pack J.D.** Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B*, 1976, v. 13, p. 5188.
- Mookherjee M.** Elasticity and anisotropy of Fe<sub>3</sub>C at high pressures // *Am. Mineral.*, 2011, v. 96, p. 1530—1536.
- Nakajima Y., Takahashi E., Suzuki T., Funakoshi K.-I.** «Carbon in the core» revisited // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2009, v. 174, p. 202—211.
- Oganov A.R., Glass C.W.** Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications // *J. Chem. Phys.*, 2006, v. 124, p. 244704.
- Oganov A.R., Glass C.W., Ono S.** High-pressure phases of CaCO<sub>3</sub>: crystal structure prediction and experiment // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 241, p. 95—103.
- Ono S., Mibe K.** Magnetic transition of iron carbide at high pressures // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2010, v. 180, p. 1—6.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.** Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.*, 1996, v. 77, p. 3865.
- Pickard C.J., Needs R.** High-pressure phases of silane // *Phys. Rev. Lett.*, 2006, v. 97, p. 045504.
- Pickard C.J., Needs R.** Ab initio random structure searching // *J. Phys. Condensed Matter*, 2011, v. 23, p. 053201.
- Raza Z., Shulumba N., Caffrey N.M., Dubrovinsky L., Abrikosov I.A.** First-principles calculations of properties of orthorhombic iron carbide Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> at the Earth's core conditions // *Phys. Rev. B*, 2015, v. 91, p. 214112.
- Rühl R., Jeitschko W., Schwochau K.** Preparation and crystal structures of technetium phosphides // *J. Solid State Chem.*, 1982, v. 44, p. 134—140.
- Rundqvist S.** Phosphides of the platinum metals // *Nature*, 1960a, v. 185, p. 31.
- Rundqvist S.** The structures of Co<sub>2</sub>P, Ru<sub>2</sub>P and related phases // *Acta Chem. Scan*, 1960b, v. 14, p. 1961—1979.
- Sata N., Hirose K., Shen G., Nakajima Y., Ohishi Y., Hirao N.** Compression of FeSi, Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>0.95</sub>O, and FeS under the core pressures and implication for light element in the Earth's core // *J. Geophys. Res. B: Solid Earth*, 2010, v. 115, p. B09204.
- Smith D., Lawler K.V., Martinez-Canales M., Daykin A.W., Fussell Z., Smith G.A., Childs C., Smith J.S., Pickard C.J., Salamat A.** Postaragonite phases of CaCO<sub>3</sub> at lower mantle pressures // *Phys. Rev. Mater.*, 2018, v. 2, p. 013605.
- Spriggs P.** An investigation of the variation of lattice parameters with composition along the tie-line Ni<sub>3</sub>P-Fe<sub>3</sub>P // *Philos. Mag.*, 1970, v. 21, p. 897—901.
- Stokes H.T., Hatch D.M.** FINDSYM: program for identifying the space-group symmetry of a crystal // *J. Appl. Crystallogr.*, 2005, v. 38, p. 237—238.
- Takahashi S., Ohtani E., Sakai T., Hirao N., Ohishi Y.** AGU Fall Meeting abstracts. San Francisco, American Geophysical Union, 2012, MR11B-2489.
- Togo A., Tanaka I.** First principles phonon calculations in materials science // *Scripta Mater.*, 2015, v. 108, p. 1—5.
- Vočadlo L., Brodholt J., Dobson D.P., Knight K., Marshall W., Price G.D., Wood I.G.** The effect of ferromagnetism on the equation of state of Fe<sub>3</sub>C studied by first-principles calculations // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, v. 203, p. 567—575.
- Wang W.-K., Iwasaki H., Fukamichi K.** Effect of high pressure on the crystallization of an amorphous Fe<sub>83</sub>B<sub>17</sub> alloy // *J. Mater. Sci.*, 1980, v. 15, p. 2701—2708.

**Weerasinghe G.L., Needs R., Pickard C.J.** Computational searches for iron carbide in the Earth's inner core // Phys. Rev. B, 2011, v. 84, p. 174110.

**Weerasinghe G.L., Pickard C.J., Needs R.** Computational searches for iron oxides at high pressures // J. Phys. Condensed Matter, 2015, v. 27, p. 455501.

**Wood B.J.** Carbon in the core // Earth Planet. Sci. Lett., 1993, v. 117, p. 593—607.

**Wood B.J., Li J., Shahar A.** Carbon in the core: its influence on the properties of core and mantle // Rev. Mineral. Geochem., 2013, v. 75, p. 231—250.

*Рекомендована к печати 28 августа 2019 г.  
Ю.Н. Пальяновым*

*Поступила в редакцию 21 февраля 2019 г.,  
после доработки — 23 апреля 2019 г.*