Письма в ЖЭТФ, том 98, вып. 12, с. 907 – 911 © 2013 г. 25 декабря

Фазовые превращения нитридов железа Fe_3N–Fe_4N при давлении до 30 ГПа, исследованные методом *in situ* рентгеновской дифрактометрии

К. Д. Литасов[+*1)], *А. Ф. Шацкий*[+*], *С. Г. Овчинников*[*°], *З. И. Попов*[×], *Д. С. Пономарев*[*], *Е. Отани*[×]

[+]*Институт геологии и минералогии им. Соболева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

[°]*Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия*

[×]*Факультет наук о веществе Земли и планет, Университет Тохоку, 9808578 Сэндай, Япония*

[1)]e-mail: klitasov@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 28 октября 2013 г.

В работе определены параметры уравнения состояния ε-Fe_3N_x (где $x = 0.8$), стабильного нитрида в системе Fe–N при давлениях до 30 ГПа и температурах до 1273 К. В результате приближения $P-V-T$-данных с помощью уравнения состояния Винэ и термических параметров в рамках подхода Ми–Грюнайзена–Дебая найдены следующие величины для ε-$Fe_3N_{0.8}$: $V_0 = 81.48(2)$ Å^3, $K_T = 162(3)$ ГПа, $K_T = 4.0 = 1.66(2)$, $\gamma_0 = 555$ К и $q = 1$. Аномального изменения объема ячейки в связи с возможными магнитными переходами не обнаружено. Установлена нестабильность Fe_4N при высоком давлении и Fe_3N в условиях дефицита азота в системе. При этом в интервале температур 300–673 К и давлений 20–30 ГПа стабильной фазой вместо ε-$Fe_3N_{0.8}$ становится как раз ε-Fe_3N.

DOI: 10.7868/S0370274X13240090

Высокопрочные нитриды железа представляют интерес как износостойкие материалы с повышенными выносливостью и коррозионной устойчивостью [1, 2]. Они обладают сильными магнитными свойствами (магнитный момент Fe_4N составляет 2.7–2.0 μ_B). Это определяет большое количество работ по исследованию соотношения между химической связью и магнетизмом [3, 4]. Кроме того, изучение стабильности и термоупругих свойств нитридов железа имеет важное значение для геофизики, так как они могут являться составной частью внутреннего и внешнего (в составе жидкости) ядра Земли [5]. Азот – один из наименее изученных элементов в составе Земли. Его содержание во внутренних оболочках, включая ядро, остается практически неизвестным [6].

При давлении 0.1 МПа система Fe–N содержит ряд промежуточных соединений с переменным составом от γ-Fe_4N (роалдит) до ζ-Fe_2N и с промежуточным нитридом ε-Fe_3N_x с целой серией изоструктурных нестехиометрических соединений с $x = 0.75-1.4$ [7, 8]. Стехиометрический состав ε-Fe_3N, скорее всего, имеет симметрию $P6_322$. Однако большинство других ε-Fe_3N_x относятся к пространственной группе $P312$. Зависимость состава ε-Fe_3N_x от температуры затрудняет изучение уравнения состояния и упругих свойств данного нитрида.

В последние годы нитриды железа интенсивно исследовались в экспериментах при высоких давлениях и температурах. При нагреве в многопуансонном аппарате происходит синтез ε-Fe_3N_x из γ-Fe_4N при 8.5(8) ГПа и 1373(150) К [9], а также при 15(2) ГПа и 1600(200) К [10]. Найдены параметры уравнения состояния (УС) γ-Fe_4N, ε-$Fe_3N_{1.05}$, ε-Fe_7N_3 при сжатии в алмазной ячейке [5, 9, 11]. Установлено, что сжатие γ-Fe_4N в алмазной ячейке при 298 К приводит к спонтанному формированию ε-$Fe_3N_{0.75}$ при давлении выше 17 ГПа. Однако граница перехода является кинетической и при дальнейшем сжатии даже до 33 ГПа полного превращения не наблюдалось [9, 12]. Теоретические исследования упругих свойств, уравнений состояния и электронной структуры нитридов железа проводились в работах [9–11, 13, 14].

В данной работе была поставлена задача получить стабильные нитриды железа в экспериментах при давлениях до 30 ГПа и по возможности систематически изучить их термоупругие свойства, которые до этого исследовались для ряда составов лишь при комнатной температуре.

Для этого был проведен эксперимент с несколькими циклами нагрева образца с помощью метода рентгеновской дифракции *in situ* с использованием синхротронного излучения. Эксперимент проводился на станции BL04B1 ускорителя SPring-8 (Япония), где установлены два многопуансонных гидравлических пресса типа Каваи. Использовалась стандартная конфигурация ячейки высокого давления на основе оксидов циркония и магния, помещенных в октаэдрическую полость в центре блока из восьми твердосплавных пуансонов с рабочими площадками 2 мм. Для нагрева ячейки применялся нагреватель из хромита лантана. В качестве материала капсулы служил BN. Температуру измеряли с помощью термопары W-Re(3/25%). Характеристики различных типов ячеек и методика экспериментов на ускорителе детально рассмотрены в работах [15-17]. Внутри капсулы помещался образец, состоящий из смеси ε-Fe_3N и γ-Fe_4N, с целью определения параметров ячейки обоих нитридов. Образец отделялся перегородкой из BN от маркера давления, который состоял из смеси MgO и Au, находящейся в эквивалентной позиции относительно нагревателя. Давление определялось по объему элементарной ячейки маркера с помощью УС из работы [18]. Для определения параметров элементарной ячейки использовалось 8–9 пиков для пространственной группы $P312$.

Результаты эксперимента показаны на рис. 1. На диаграмме прослеживается несоответствие кривой сжимаемости нитрида при 300 K в интервалах давлений 1–17 и 17–30 ГПа. Выше 30 ГПа точки ложатся близко к продолжению кривой сжимаемости для ε-$Fe_3N_{1.05}$ из работы [11]. Кроме того, была отмечена следующая характерная особенность. Точки объемов при температуре 1273 K и давлениях 17–30 ГПа ложатся на продолжение изотермы сжимаемости при более низких давлениях, а объем элементарной ячейки в первых трех циклах нагрева (начиная с высоких давлений) сначала увеличивается от 300 до 673 K, а затем уменьшается на интервале 873–1273 K. Указанное поведение ε-Fe_3N_x соответствует уменьшению значения x с повышением температуры, что подобно поведению ε-нитрида на фазовой диаграмме Fe–N при 0.1 МПа. Это изменение объема дополнительно сопровождается полным исчезновением γ-Fe_4N на дифрактограмме при 1273 K (рис. 2).

Согласованность точек ε-Fe_3N_x на P–V–T-диаграмме (рис. 1) позволяет утверждать, что изменения состава фазы при дальнейших нагревах до умеренной температуры в 1273 K были незначительными. Параметры ячейки ε-Fe_3N_x, рассчитанные после опыта, составляют: $a = 4.6461(2)$ Å,

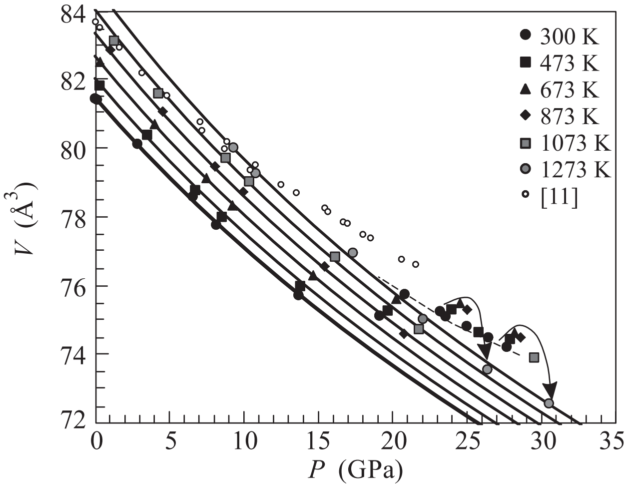

Рис. 1. Аппроксимация P–V–T-данных для ε-Fe_3M_x с помощью УС МГД. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – соответствующие расчетные изотермы. Пунктирная линия – изменение объема ε-Fe_3N_x при 298 K и давлении выше 20 ГПа. Стрелками показано изменение объема с увеличением температуры для первых двух циклов нагрева

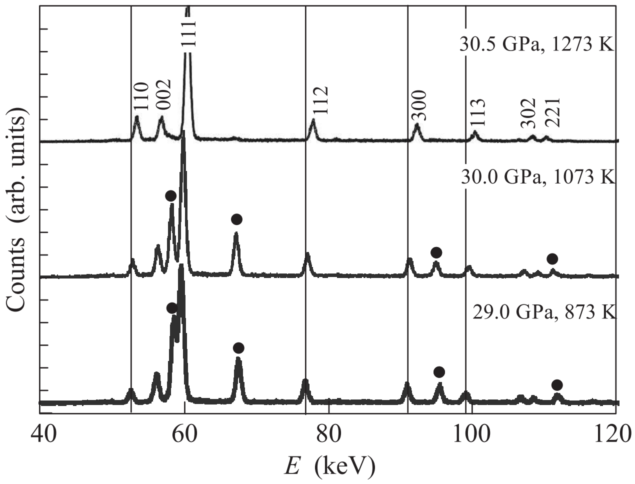

Рис. 2. Дифрактограммы нитридов железа при 30 ГПа. Пики ε-Fe_3N_x проиндексированы согласно пространственной группе $P312$. Точками отмечены пики γ-F_4N. Пунктирные линии показывают, что при увеличении температуры пики ε-Fe_3N_x смещаются в сторону меньших энергий (меньшего объема ячейки)

$b = 4.3566(2)$ Å и $V = 81.44(1)$ Å^3. Используя линейную зависимость состава ε-нитридов от объема ячейки [9, 12], получаем $x = 0.80$. Состав нитрида был также измерен методом электронно-зондового анализа с помощью прибора Tescan MYRA 3 LMU с энергодисперсионной приставкой. При анализе применялось напыление из хрома. Калибровка сигнала

Термоупругие параметры нитридов железа*)

	Метод	P, ГПа	V_0, Å^3	K_T, ГПа	K'_T	Лит.
ε-$Fe_3N_{0.8}$	MA	0–31	81.48(2)	162(3)	**4.0**	наст. работа
ε-$Fe_3N_{1.1}$	DAC	0–10	84.77	172	**5.7**	[11]
ε-Fe_3N	DFT		81.00	214		[11]
ε-Fe_3N	DFT		82.83	170.9		[14]
ε-Fe_3N	DFT		83.55	191.5		[13]
ε-Fe_7N_3	DAC	0–51	86.04	168	5.7	[5]
γ-Fe_4N	DAC	0–33	54.50	155.8	4.23	[9]
γ-Fe_4N	DAC	0–31	54.95	155	**4.0**	[5]
γ-Fe_4N	DFT			166	4.24	[10]
γ-Fe_4N	DFT		54.64	191.8		[20]

*) Полужирным шрифтом отмечены фиксированные значения. Термические параметры: $\gamma_0 = 1.66$ при зафиксированном параметре $q = 1$ и $\theta_0 = 555$ K [14]; $\partial K_T/\partial T = -0.019(2)$ ГПа/K, $a = 3.76(14)$ K^{-1}, $b = 0.35(18)$,K^{-2} ($\alpha = a + bT$). MA – многопуансонный аппарат, DAC – алмазная ячейка, DFT – теория функционала плотности (см. источники, чтобы узнать детали расчета).

по азоту проводилась с использованием стандартов Fe_3N и Fe_4N. Измеренный состав оказался близок к рассчитанному с $x = 0.78 \pm 0.05$. Пиков бора и кислорода при анализе обнаружено не было. Таким образом, состав нитрида, для которого было получено УС, есть ε-$Fe_3N_{0.8}$. По-видимому, этот нитрид близок к ε-$Fe_3N_{0.75}$, исследованному в работе [9].

Для аппроксимации $P{-}V{-}T$-данных для ε-$Fe_3N_{0.8}$ при 298 K использовали УС Винэ третьего порядка: $P = [3K_T(1-y)/y^2]\exp[1.5(K'_T-1)(1-y)]$, где $y = (V/V_0)^{1/3}$. Высокотемпературная часть УС формулируется с помощью двух стандартных методов: 1) УС Ми–Грюнайзена–Дебая (МГД), 2) высокотемпературного УС (ВТ). Формализм расчетов с использованием этих УС приведен, например, в работах [17, 19]. Обработка $P{-}V{-}T$ данных проводилась с помощью программного пакета OriginPro 8.0. При использовании каждого метода получается шесть параметров для оптимизации методом наименьших квадратов. В случае УС МГД это объем V_0 элементарной ячейки при 0.1 МПа и 298 K, изотермический модуль всестороннего сжатия K_T, его производная по давлению $K'_T = \partial K_T/\partial P$, параметр Грюнайзена γ_0, температура Дебая θ_0 и безразмерный параметр q. В случае УС ВТ это V_0, K_T, K'_T, производная K_T по температуре ($\partial K_T/\partial T$) и термическое расширение $\alpha = a_1 + a_2T$.

Полученные для ε-$Fe_3N_{0.8}$ термоупругие параметры и их сравнение с литературными данными для нитридов железа приведены в таблице. Значения V_0, K_T, и K'_T были найдены путем аппроксимации изотермы 298 K. Так как данные ограничены по давлению (13 ГПа), производная K'_T принята равной 4. Найденное значение K оказалось меньше, чем полученное в предыдущих экспериментах и рассчитанное теоретически для ε-Fe_3N_x. Расчетные изотермы для УС МГД показывают хорошую сходимость с экспериментальными данными (рис. 1), хотя аппроксимация проводилась при фиксированных температуре Дебая (555 K [14]) и параметре q. Значение термического параметра Грюнайзена ($\gamma = 1.66$) практически не зависит от параметра q (расчетное значение $q = 0.18$). На рис. 3 приведено сравнение теплового расширения ε-

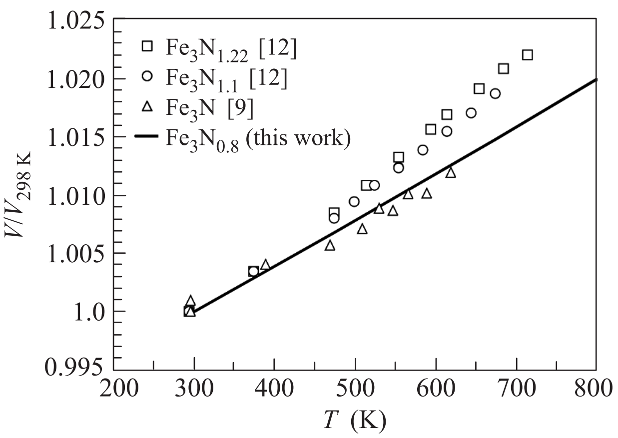

Рис. 3. Зависимость объема ε-Fe_3N_x от температуры при 0.1 МПа, показывающая разницу в термическом расширении в зависимости от содержания в нитриде азота

Fe_3N_x, рассчитанного по нашим новым данным при высоком давлении, с предыдущими измерениями при 0.1 МПа. Прослеживается довольно явная корреляция увеличения теплового расширения с увеличением содержания азота в нитриде.

Поле стабильности ε-$Fe_3N_{0.8}$ при низких давлениях (1–5 ГПа) по данным предварительных экспериментов ограничено температурой 1173 K. Однако при большем нагреве не происходит перехода в

Fe_4N, как это наблюдалось для ε-$Fe_3N_{0.75}$ при 525 К и 0.1 МПа [9].

В предыдущих исследованиях установлено, что содержание азота в ε-Fe_3N_x оказывает существенное влияние на электронную конфигурацию атомов железа и на их магнитные свойства. С увеличением содержания азота от $x = 1$ до $x = 1.48$ температура Кюри T_C и намагниченность насыщения M_S монотонно убывают (T_C от 575 до $\sim$300 К, а магнитный момент насыщения от 2.1 до 1.2 мкВ [12]). Однако намагниченность ε-$Fe_3N_{0.75}$ практически не отличается от таковой для ε-Fe_3N. Авторы [9] связывают это с компенсационным эффектом повышенной намагниченности атомов железа с низким координационным числом. Теоретический расчет методом функционала плотности показывает снижение магнитного момента от 2.1 мкВ для ε-Fe_3N до 1.9 мкВ для ε-$Fe_3N_{0.75}$. Однако компенсирующие атомы (с 1 и 0 соседними атомами азота) имеют магнитный момент 2.3–2.7 мкВ [9]. В отличие от других соединений железа переход от ферромагнитной к парамагнитной форме ε-Fe_3N_x происходит без существенного изменения параметров элементарной ячейки (см. рис. 3). Поэтому нам не удалось установить возможные параметры магнитных переходов при высоком давлении методом рентгеновской дифрактометрии.

Таким образом, в настоящей работе впервые приводятся данные о $P-V-T$-уравнении состояния нитрида железа стабильного при высоких давлениях и температурах. Исследован нитрид ε-$Fe_3N_{0.8}$, синтезированный при 30 ГПа и 1473 К. В целом высокотемпературные измерения показывают более низкие значения модуля сжатия, чем эксперименты в алмазной ячейке при 300 К и теоретические оценки при 0 К.

В дальнейших экспериментах требуется более надежно определить границы стабильности различных нитридов железа при давлении около 20 ГПа. Кроме того, для полного термодинамического описания [17, 21] новых высокобарических нитридов железа необходимы исследования их термохимии при 0.1 МПа. Следует отметить, что система Fe–N остается наиболее сложной для изучения при высоком давлении по сравнению с другими системами железа, имеющими отношение к составу ядра Земли. Результаты экспериментов по нитридам железа при давлениях до 30 ГПа вряд ли возможно экстраполировать на давления в твердом внутреннем ядре Земли, которые составляют 340–360 ГПа. Поэтому для оценки максимальных содержаний азота в ядре Земли необходимы дополнительные исследования в алмазной ячейке. При этом важно исследовать как $P-V-T$ УС, так и магнитные переходы [22, 23].

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашения # 14.B37.21.1261 и 14.B25.31.0032), а также при частичной поддержке интеграционного проекта СО РАН # 97 на 2012–2014 гг. Эксперименты проводились в рамках сотрудничества между Институтом геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН и Университетом Тохоку по программе GCOE “Advanced Science and Technology Center for the Dynamic Earth”.

1. H. Jacobs, D. Rechenbach, and U. Zachwieja, J. All. Comp. **227**, 10 (1995).
2. Н. И. Кардонина, А. С. Юровских, А. С. Колпаков, Металловедение и термическая обработка металлов **10**, 5 (2010).
3. B. Eck, R. Dronskowski, M. Takahashi, and S. Kikkawa, J. Mat. Chem. **9**, 1527 (1999).
4. M. Sifkovits, H. Smolinski, S. Hellwig, and W. Weber, J. Mag. and Mag. Mat. **204**, 191 (1999).
5. J. F. Adler, and Q. Williams, J. Geophys. Res.: Solid Earth **110**, BO1203 (2005).
6. W. F. McDonough, *Compositional model for the Earth's core*, in: *Treatise on Geochemistry*, ed. by H. D. Holland and K. K. Turekian, Elsevier–Pergamon, Oxford, v. 2, p. 547 (2003).
7. K. H. Jack, Proc. Royal Soc. Lond. A **208**, 200 (1951).
8. H. A. Wriedt, N. A. Gokcen, and R. H. Nafziger, Bull. Alloy Phase Diagr. **8**, 355 (1987).
9. K. Guo, D. Rau, J. von Appen, Y. Prots, W. Schnelle, R. Dronskowski, R. Niewa, and U. Schwarz, High Press. Res. (2013) (in press).
10. R. Niewa, D. Rau, A. Wosylus, K. Meier, M. Wessel, M. Hanfland, R. Dronskowski, and U. Schwarz, J. All. Comp. **480**, 76 (2009).
11. R. Niewa, D. Rau, A. Wosylus, K. Meier, M. Hanfland, M. Wessel, R. Dronskowski, D.A. Dzivenko, R. Riedel, and U. Schwarz, Chem. Mat. **21**, 392 (2009).
12. A. Leineweber, H. Jacobs, F. Huning, H. Lueken, and W. Kockelmann, J. All. Comp. **316**, 21 (2001).
13. Y.-J. Shi, Y.-L. Du, and G. Chen, Comp. Mat. Sci. **67**, 341 (2013).
14. W. Zhang, Z. Lv, Z. Shi, S. Sun, Z. Wang, and W. Fu, J. Mag. Mag. Mat. **324**, 2271 (2012).
15. A. Shatskiy, T. Katsura, K. D. Litasov, A. V. Shcherbakova, Y. M. Borzdov, D. Yamazaki, A. Yoneda, E. Ohtani, and E. Ito, Phys. Earth Planet. Int. **189**, 92 (2011).
16. K. D. Litasov, A. Shatskiy, Y. Fei, A. Suzuki, E. Ohtani, and K. Funakoshi, J. Appl. Phys. **108**, 053512 (2010).

17. K. D. Litasov, P. I. Dorogokupets, E. Ohtani, Y. Fei, A. Shatskiy, I. S. Sharygin, P. N. Gavryushkin, S. V. Rashchenko, Y. V. Seryotkin, Y. Higo, K. Funakoshi, A. D. Chanyshev, and S. S. Lobanov, J. Appl. Phys. **113**, 093507 (2013).
18. Т. С. Соколова, П. И. Дорогокупец, К.Д. Литасов, Геология и геофизика **54**, 237 (2013).
19. K. D. Litasov, E. Ohtani, S. Ghosh, Y. Nishihara, A. Suzuki, and K. Funakoshi, Phys. Earth Planet. In. **164**, 142 (2007).
20. T. Gressmann, M. Wohlschlögel, S. Shang, U. Welzel, A. Leineweber, E. J. Mittemeijer, and Z. K. Liu, Acta Materialia **55**, 5833 (2007).
21. K. D. Litasov, I. S. Sharygin, P. I. Dorogokupets, A. Shatskiy, P.N. Gavryushkin, T.S. Sokolova, E. Ohtani, J. Li, and K. Funakoshi, J. Geophys. Res.: Solid Earth, 2013JB010270 (2013).
22. I. S. Lyubutin, V. V. Struzhkin, A. Mironovich, A. G. Gavriliuk, P. G. Naumov, J.-F. Lin, S. G. Ovchinnikov, S. Sinogeikin, P. Chow, and Y. Xiao., Proc. Nati. Acad. Sci. **110**, 7142 (2013).
23. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, УФН **179**, 1047 (2009).