Письма в ЖЭТФ, том 101, вып. 6, с. 405 – 409

Теоретическое исследование нитридов железа γ'-Fe_4N и ε-Fe_xN при давлениях до 500 ГПа

З. И. Попов[1]*, К. Д. Литасов*[+*]*, П. Н. Гаврюшкин*[+*]*, С. Г. Овчинников, А. С. Федоров*

Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

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

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

Поступила в редакцию 23 декабря 2014 г.

При помощи ab initio расчетов определены параметры уравнений состояний стехиометрических и нестехиометрических фаз нитридов железа γ'-Fe_4N, ε-$Fe_3N_{0.75}$, ε-Fe_3N, ε-$Fe_3N_{1.25}$, ε-$Fe_3N_{1.5}$ в интервале давлений до 500 ГПа. Найдены точки резкого падения и исчезновения магнитного момента на атомах железа. Показано, что некоторые изменения магнитного момента сопровождаются изменением объема элементарной ячейки исследованных нитридов. Рассчитанные параметры уравнений состояния демонстрируют, что с увеличением содержания азота сжимаемость как магнитных, так и немагнитных нитридов железа закономерно уменьшается.

DOI: 10.7868/S0370274X15060028

Высокопрочные нитриды железа являются износостойкими материалами с повышенными выносливостью и коррозионной устойчивостью [1, 2]. Они обладают сильным магнитным моментом (для Fe_4N он составляет 2.7–2.0 μ_B). Это объясняет большое количество работ по исследованию соотношения между химической связью и магнетизмом [3, 4]. Изучение стабильности и термоупругих свойств нитридов железа имеет значение, в частности, для геофизики, поскольку они могут быть составной частью внутреннего и внешнего (в составе жидкости) ядра Земли [5, 6]. Азот является одним из наименее изученных элементов в составе Земли. Его содержание во внутренних оболочках остается неизвестным [7].

Система Fe–N при 0.1 МПа содержит ряд промежуточных соединений с составами от γ-Fe_4N (роалдит) до ζ-Fe_2N. В области составов ε-Fe_3N_x существует серия изоструктурых нестехиометических соединений с $x = 0.75-1.4$ [8, 9]. Стехиометрический состав ε-Fe_3N имеет симметрию $P6_322$, однако большинство других нитридов данной группы относятся к симметрии $P312$. Зависимость состава ε-Fe_3N_x от температуры осложняет изучение уравнения состояния и упругих свойств этого нитрида.

Экспериментальный синтез ε-Fe_3N_x из γ-Fe_4N производится при 8.5(8) ГПа и 1373(150) К [10] и при 15(2) ГПа и 1600(200) К [11]. Параметры сжимаемости γ-Fe_4N, ε-$Fe_3N_{1.05}$ и ε-Fe_7N_3 получены с помощью метода алмазной ячейки при давлениях до 70 ГПа [5, 10, 12]. 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 при дальнейшем сжатии до 33 ГПа полное превращение не наблюдается [10, 13]. В работе [14] определены параметры $P-V-T$-уравнения состояния ε-Fe_3N_x ($x = 0.8$), стабильного в системе Fe–N при давлениях до 30 ГПа и температурах до 1273 К. 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. Результаты этих экспериментов явились мотивацией для теоретического исследования упругих параметров нитридов железа разного состава, так как в эксперименте сложно судить об изменениях упругих свойств нитридов вследствие изменения их состава в процессе нагрева/охлаждения.

Теоретические исследования упругих свойств, уравнений состояния и электронной структуры отдельных нитридов железа проводились в работах [10–12, 14, 15]. В данной статье была поставлена задача провести квантовохимическое моделирование нитридов железа в зависимости от содержания азота в системе и определить наиболее стабильную стехиометрию, установить параметры уравнений состояния нитридов железа и их магнитные свойства при давлениях до 500 ГПа.

[1]e-mail: zipcool@bk.ru

Все расчеты в работе проводились с помощью квантовохимического моделирования в лицензионном программном пакете VASP 5.3 (Vienna Ab-initio Simulation Package) [16–18] в рамках метода функционала плотности (DFT) [19, 20] с использованием базиса плоских волн и PAW-формализма [21, 22]. Вычисления проводились в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) – обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof). Энергия обрезания плоских волн составляла 700 эВ. Для расчета электронной структуры использовалось необходимое (в зависимости от вещества) число k-точек в зоне Бриллюэна по схеме Монкхорста–Пака [23], равное примерно $2000/N$, где N – число атомов в элементарной ячейке.

Были рассчитаны энтальпии образования, зависимость объема элементарной ячейки от давления и намагниченность нитридов железа следующих составов и симметрии: γ'-Fe_4N $Pm-3m$, ε-$Fe_3N_{0.75}$ $P312$, ε-Fe_3N $P312$, ε-$Fe_3N_{1.25}$ $P312$, ε-$Fe_3N_{1.5}$ $P312$. Получение нестехиометрической структуры для квантовохимических расчетов в твердом теле является нетривиальной задачей, т.к. чем выше степень нестехиометричности, тем большего размера элементарную ячейку необходимо использовать для расчета. Данное ограничение вынуждает прибегать к выбору ограниченного числа составов. В нашей работе для получения нестехиометрических составов использовалась суперячейка $1\times2\times1$ $P312$ ε-Fe_2N. Далее, удаляя часть атомов азота, указанных на рис. 1, мы получили нестехиометрические составы, соответствующие ε-$Fe_3N_{1.25}$, ε-$Fe_3N_{1.00}$, и ε-$Fe_3N_{0.75}$.

Сравнение рассчитанных энальпий образования производилось по формуле

$$\Delta E(Fe_xN) = E(Fe_xN) + yE(Fe) - E(Fe_{(x+y)}N), \quad (1)$$

где $Fe_{(x+y)}N$ соответствует Fe_4N, а $E(Fe)$ – энтальпия ГЦК-Fe, наиболее стабильной фазы железа при PT-условиях внутреннего ядра Земли [24]. Переход из ОЦК- в ГЦК-фазу железа наблюдается при давлениях выше 15 ГПа [25]. Полученные значения ΔE представлены на рис. 2. Видно, что переход γ'-Fe_4N в ε-$Fe_3N_{0.75}$ происходит при давлении 7 ГПа, что согласуется с теоретическими данными работы [11] и соответствует экспериментально наблюдаемому переходу при 8.5(8) ГПа и 1373(150) K [10]. При давлении около 1 ГПа будет происходить переход из γ'-Fe_4N в ε-Fe_3N. При давлении выше 25 ГПа наиболее низкой энтальпией будет обладать соединение ε-Fe_2N (рис. 2). При давлении около 42 ГПа возможен переход из ε-Fe_3N в ε-$Fe_3N_{1.25}$ + 0.75Fe. При 10 ГПа ε-$Fe_3N_{0.75}$ переходит в ε-$Fe_3N_{1.5}$ + 1.5 Fe.

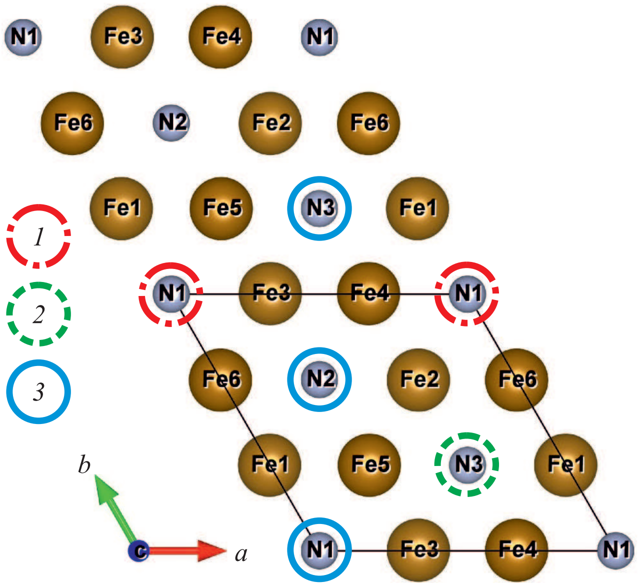

Рис. 1. Суперячейка $1\times2\times1$ ε-Fe_2N. Цифрами обозначены позиции, из которых удаляются атомы азота для получения стехиометрий: *1* – ε-$Fe_3N_{1.25}$; *2* – ε-Fe_3N; *3* – ε-$Fe_3N_{0.75}$

Для соединений с более низким содержанием азота наблюдается высокий магнитный момент (ММ) на атомах железа. Намагниченность ε-$Fe_3N_{0.75}$ почти совпадает с намагниченностью ε-Fe_3N из-за эффекта компенсации [10]. При этом с увеличением концентрации атомов азота в ряду ε-$Fe_3N_{0.75}$, Fe_3N, $Fe_3N_{1.25}$, $Fe_3N_{1.5}$ наблюдается падение ММ от 2.01 до 1.47 μ_B. Рассчитанная зависимость ММ от давления представлена на рис. 3 (величина магнитного момента приведена на 1 атом железа). Поведение ММ с изменением давления оказывается разным незакономерно в зависимости от состава нитридов. Магнитный момент γ'-Fe_4N падает при давлении около 10 ГПа, а затем монотонно убывает вплоть до полного исчезновения при 250 ГПа, где исчезают магнитные моменты всех исследованных нитридов. Нитриды ε-$Fe_3N_{0.75}$ и ε-Fe_3N демонстрируют падение ММ при давлениях 50–70 ГПа, а его полное исчезновение происходит при 150 и 125 ГПа соответственно. Для нитрида ε-$Fe_3N_{1.25}$ рассчитано монотонное убывание магнитного момента и его исчезновение при 125 ГПа. Для ε-$Fe_3N_{1.25}$ наблюдается падение ММ при 40–50 ГПа и его полное исчезновение только при 250 ГПа.

Резкие скачки ММ нитридов отражаются в изменении объема элементарной ячейки (рис. 4). Наиболее сильные изменения связаны с падением ММ. Самые заметные изменения объема наблюдаются в области падения ММ для ε-$Fe_3N_{0.75}$ и ε-Fe_3N

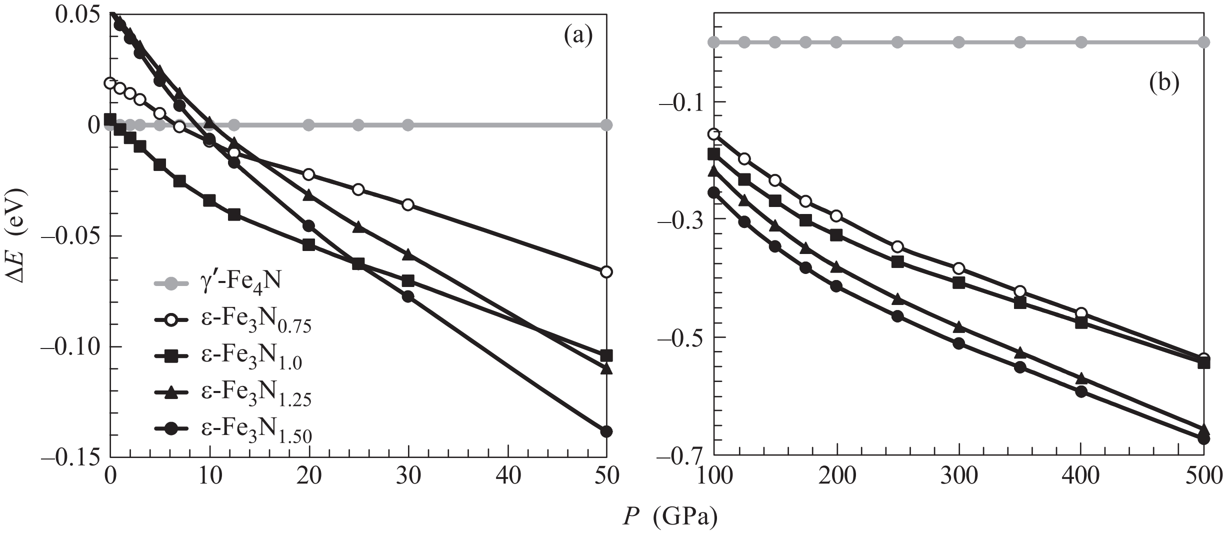

Рис. 2. Разница энтальпии образования исследованных нитридов железа относительно γ'-Fe_4N при давлении 0–50 ГПа (a) и 100–500 ГПа (b)

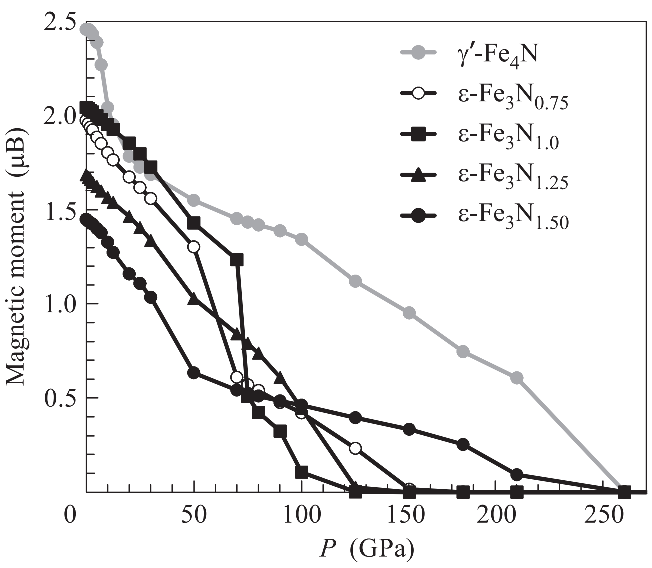

Рис. 3. Зависимость магнитного момента исследованных нитридов железа от давления

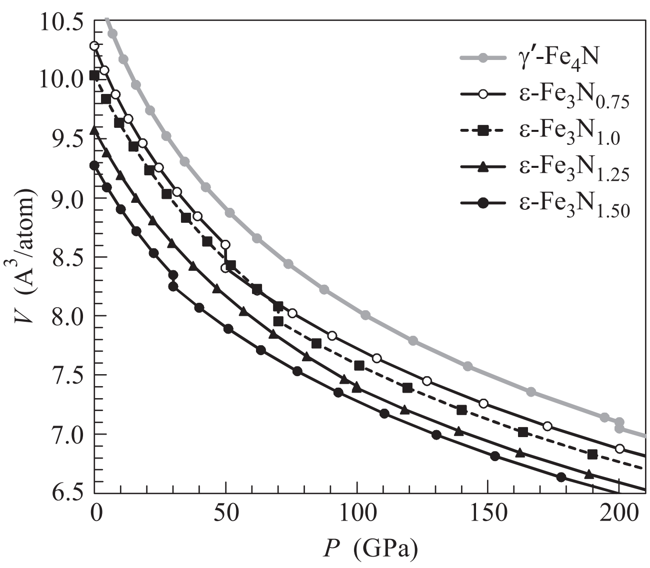

Рис. 4. Зависимости объема ячейки исследованных нитридов железа от давления, рассчитанные с помощью уравнения состояния Берча–Мурнагана [27]

при 50–70 ГПа, где падение объема составляет 2–3 %. Падение ММ γ'-Fe_4N при 5–10 ГПа также вызывает сильное падение объема ячейки. Остальные нитриды демонстрируют довольно плавные линии сжимаемости и при сильном изменении ММ не отклоняются от основного тренда (рис. 4).

В таблице приведены результаты расчета K_0 и K' для магнитных фаз соединений железа с азотом при помощи уравнений состояния Вине [26] и Берча–Мурнагана [27]. Получение упругих параметров в спин-поляризованном расчете затруднено плавными изменениями магнитного момента. Поэтому мы рассчитали K_0 и K' как для всего интервала давлений 0–500 ГПа, так и для интервалов, где происходят исчезновение ММ, а также его сильное падение. Очевидно, что с увеличением содержания азота в нитриде модуль сжатия закономерно увеличивается. Это согласуется с экспериментальными данными, обобщенными в работе [6]. Такая закономерность установлена как для магнитных, так и для немагнитных нитридов железа (в спин-поляризованных и спин-неполяризованных расчетах).

Рассчитанные параметры уравнений состояния соединений Fe_xN и магнитный момент на один атом Fe при $P = 0$ ГПа[*)]

Нитрид	РP, ГПа	E_0, эВ/атом	M, μ_B	V_0, Å^3/атом	БМ K_0, ГПа	БМ K'	В K_0, ГПа	В K'
γ'-Fe_4N (Ф)	0–500	−8.47	2.46	10.82	161(2)	5.03(5)	148(2)	5.81(4)
	0–200				152(4)	5.41(17)	147(3)	5.88(13)
γ'-Fe_4N (Н)	0–500	−8.20		9.85	285(1)	4.38(1)	278(2)	4.73(10)
ε-$Fe_3N_{0.75}$ (Ф)	0–500	-8.45	1.97	10.28	158(4)	5.71(16)	157(2)	6.04(4)
	0–100				181(4)	4.49(19)	179(5)	4.78(22)
	0–50				179(1)	4.96(8)	178(1)	5.16(8)
ε-$Fe_3N_{0.75}$ (Н)	0–500	−8.30		9.55	295(1)	4.37(1)	281(1)	4.93(1)
ε-Fe_3N (Ф)	0–500	−8.50	2.04	10.03	178(3)	5.26(8)	165(3)	5.98(7)
	0–70				214(3)	3.80(12)	214(3)	3.91(15)
ε-Fe_3N (Н)	0–500	−8.33		9.37	298(1)	4.38(1)	284(1)	4.94(1)
ε-$Fe_3N_{1.25}$ (Ф)	0–500	−8.44	1.68	9.57	210(2)	4.95(3)	197(1)	5.65(3)
	0–100				224(1)	4.30(5)	222(2)	4.54(7)
ε-$Fe_3N_{1.25}$ (Н)	0–500	−8.32		9.11	303(1)	4.38(1)	289(1)	4.93(1)
ε-$Fe_3N_{1.5}$ (Ф)	0–500	−8.45	1.45	9.27	232(2)	4.90(4)	218(1)	5.57(3)
	0–175				212(1)	5.59(6)	207(1)	5.95(5)
	0–30				226(3)	4.36(27)	226(3)	4.46(28)
ε-$Fe_3N_{1.5}$ (Н)	0–500	−8.40		8.96	304(1)	4.42(2)	290(1)	4.98(2)
ГЦК-Fe		−8.36		10.08	318(2)	4.36(3)	305(3)	4.89(4)

[*)]БМ – уравнение состояния Берча–Мурнагана [27], В – уравнение состояния Винэ [26], Ф – ферромагнитный (спин-поляризованный) расчет, Н – немагнитный, Р – интервал давлений для расчета

Таким образом, в данной работе с помощью *ab initio* расчетов проведены систематические исследования нитридов железа γ'-Fe_4N, γ-$Fe_3N_{0.75}$, ε-Fe_3N, ε-$Fe_3N_{1.25}$, ε-$Fe_3N_{1.5}$ в интервале давлений до 500 ГПа. Получены точки резкого падения и исчезновения магнитного момента на атомах железа. Показано, что некоторые изменения магнитного момента сопровождаются изменением объема элементарной ячейки исследованных нитридов на 2–3 %. Рассчитанные параметры уравнений состояния свидетельствуют о том, что с увеличением содержания азота сжимаемость как магнитных, так и немагнитных нитридов железа закономерно уменьшается. Для немагнитных нитридов в ряду от γ'-Fe_4N до ε-$Fe_3N_{1.5}$ модуль всестороннего сжатия увеличивается от 285 до 304 ГПа.

Все расчеты проводились с использованием кластера Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект # 14-17-00601), грантов Президента РФ для молодых ученых MD-500.2013.5, НШ-2886.2014.2, в рамках программы Министерства образования и науки Российской Федерации (# 14.B25.31.0032), проекта 2.16 президиума РАН.

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. Mag. Mat. **204**, 191 (1999).
5. J. F. Adler and Q. Williams, J. Geophys. Res. Solid Earth **110**, B01203 (2005).
6. К. Д. Литасов, А. Ф. Шацкий, С. Г. Овчинников, З. И. Попов, Д. С. Пономарев, Е. Отани, Письма в ЖЭТФ **98**, 907 (2013).
7. W. F. McDonough, *Compositional model for the Earth's core*, in: *Treatise on Geochemistry*, ed. by H. D. Holland, K. K. Turekian, Elsevier–Pergamon, Oxford (2003), v. 2, p. 547.
8. K. H. Jack, Proc. Royal. Soc. London A **208**, 200 (1951).
9. H. A. Wriedt, N. A. Gokcen, and R. H. Nafziger, Bull. Alloy Phase Diagrams **8**, 355 (1987).
10. K. Guo, D. Rau, J. von Appen, Y. Prots, W. Schnelle, R. Dronskowski, R. Niewa, and U. Schwarz, High Pres. Res. **33**, 684 (2013).
11. R. Niewa, D. Rau, A. Wosylus, K. Meier, M. Wessel, M. Hanfland, R. Dronskowski, and U. Schwarz, J. All. and Comp. **480**, 76 (2009).

12. R. Niewa, D. Rau, A. Wosylus, K. Meier, M. Hanfland, M. Wessel, R. Dronskowski, D. A. Dzivenko, R. Riedel, and U. Schwarz, Chem. Mater. **21**, 392 (2009).
13. A. Leineweber, H. Jacobs, F. Huning, H. Lueken, and W. Kockelmann, J. All. Comp. **316**, 21 (2001).
14. Y.-J. Shi, Y.-L. Du, and G. Chen, Comp. Mat. Sci. **67**, 341 (2013).
15. W. Zhang, Z. Lv, Z. Shi, S. Sun, Z. Wang, and W. Fu, J. Mag. Mag. Mat. **324**, 2271 (2012).
16. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
17. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
18. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).
19. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
20. W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
21. P. E. Blochl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
22. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
23. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
24. S. Tateno, K. Hirose, Y. Ohishi, and Y. Tatsumi, Science **330**, 359 (2010).
25. R. Taylor, M. Pasternak, and R. Jeanloz, J. Appl. Phys. **69**, 6126 (1991).
26. P. Vinet, J. Ferrante, J. H. Rose, and J. R. Smith, J. Geophys. Res. **92**, 9319 (1987).
27. F. Birch, J. Geophys. Res. **57**, 227 (1952).