Письма в ЖЭТФ, том 111, вып. 3, с. 160 – 165

Фазовые диаграммы гидридов железа при давлениях 100–400 ГПа и температурах 0–5000 К [1)]

Д. Н. Сагатова[+∗2], *П. Н. Гаврюшкин*[+∗], *Н. Е. Сагатов*[+], *И. В. Медриш*[×◦], *К. Д. Литасов*[∇]

[+]*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

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

[×]*Международный научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению (МНИЦТМ), Самарский государственный технический университет, 443100 Самара, Россия*

[◦]*Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению (МНИЦТМ), Самарский университет, 443011 Самара, Россия*

[∇]*Институт физики высоких давлений РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 4 декабря 2019 г.
После переработки 13 декабря 2019 г.
Принята к публикации 13 декабря 2019 г.

На основе теории функционала плотности, используя метод решеточной динамики в квазигармоническом приближении, впервые проанализирована стабильность гидридов железа Fe_4H, Fe_2H, FeH, Fe_3H_5, FeH_2, FeH_3, FeH_4, Fe_3H_{13}, FeH_5 и FeH_6 при температурах 0–5000 K в интервале давлений 100–400 ГПа и построены соответствующие фазовые PT-диаграммы. Установлено, что нагревание расширяет набор стабильных стехиометрий так, что ряд структур, метастабильных при комнатной температуре, стабилизируются при нагревании выше 1000 K. Проведенный топологический анализ структур гидридов железа свидетельствует, что большинство из них относится к редким или уникальным топологическим типам. Увеличение количества водорода в структуре сопровождается сокращением длины связи H-H, приводящее к образованию гантелеобразных молекул водорода H_2 в структурах FeH_x, $x > 6$, однако эти структуры термодинамически нестабильны и разлагаются на смесь FeH_6 и твердого H.

DOI: 10.31857/S0370274X20030042

Введение. Кристаллические структуры гидридов самых разнообразных элементов под давлением стали объектом активных теоретических и экспериментальных исследований после открытия высокотемпературной сверхпроводимости H_3S, проявлявшейся вплоть до температур 200 K при давлении 150 ГПа [1, 2]. Последовавший за этим теоретический и экспериментальный поиск стабильных структур гидридов привел к накоплению базы данных, покрывающей практически всю таблицу Менделеева [3–5]. Согласно этим результатам, рекордно высокими критическими температурами характеризуются гидриды s- и f-элементов, достигающие в случае гидрида лантана LaH_{10} 250 K, а в случае гидрида иттрия YH_{10} – 326 K [6–8]. Критические температуры гидридов d-элементов, к которым принадлежит железо, варьируют в пределах от 0 K для гидридов никеля [9], кобальта [10], меди [11], до 136 K для гидрида тантала [12]. Гидриды железа характеризуются критической температурой, достигающей 50 K при 150 ГПа, и формально могут быть отнесены к высокотемпературным сверхпроводникам [13, 14].

С другой стороны, водород рассматривается, как один из возможных легких элементов Земли и планет, что обусловливает интерес фазовой диаграммы системы Fe-H при давлениях выше 300 ГПа. Проведенные исследования позволили оценить содержание водорода, необходимое для компенсации дефицита плотности внутреннего ядра Земли [15–17].

В силу трудности проведения экспериментов при давлениях выше 100 ГПа основные результаты по фазовым соотношениям гидридов железа получены теоретическими методами. Ниже приводится обзор структур, предсказанных эволюционным методом и методом роя частиц, для которых в настоящем исследовании построены фазовые диаграммы.

Эволюционными методами были обнаружены следующие структуры. Гидрид FeH со структурой

[1)]См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала.

[2)]e-mail: sagatovadn@igm.nsc.ru

типа NaCl ($Fm\bar{3}m$), стабильный во всем диапазоне давлений от 100 до 400 ГПа; FeH_3, переходящий от структуры Cu_3Au ($Pm\bar{3}m$) к структуре Cr_3Si ($Pm\bar{3}n$) при давлении выше 300 ГПа; FeH_4-P2_1/m, стабилизирующийся относительно смеси FeH_3 и кристаллического H выше 180 ГПа; Fe_3H_5-P4/mmm, $Fe_3H_{13}-Immm$ и FeH_6-Cmmm, стабильные при давлениях 35–150 ГПа и не исследовавшиеся при более высоких давлениях [13, 17].

Методом роя частиц были выявлены две новые модификации гидрида FeH_4, α-фаза ($P2_13$) и β-фаза ($Imma$). Полиморфный переход от α- к β-фазе происходит при давлении 109 ГПа, при давлении 242 ГПа β-фаза трансформируется в γ-фазу ($P2_1/m$) [18]. Также были предсказаны новые модификации FeH_6-C2/c и FeH_5-Cmca, стабилизирующиеся при давлениях выше 200 ГПа [19, 20]. Проведенный анализ структур гидридов с составами FeH_7, FeH_8, FeH_9, FeH_{10}, FeH_{11} и FeH_{12} не выявил термодинамически стабильных модификаций [19, 20].

Суммируя результаты проведенных теоретических исследований, можно заключить, что на сегодняшний день известно восемь гидридов железа, обогащенных водородом относительно железа, FeH, Fe_3H_5, FeH_2, FeH_3, FeH_4, Fe_3H_{13}, FeH_5 и FeH_6, и ни одного стабильного гидрида, обогащенного железом. Структуры, обогащенные железом, Fe_4H, Fe_3H и Fe_2H выявлены в ходе предсказаний, но все они энергетически менее выгодны по сравнению со смесью соседних по составу компонентов в интервале давлений 100–400 ГПа [17].

В данной работе мы провели расчеты по предсказанию структур гидридов железа методом случайного поиска, исследовали влияние температуры на стабильность различных полиморфных модификаций, определили зависимость плотности гидридов с различным соотношением Fe : H и сравнили топологии их структур со структурами, представленными в кристаллографических базах данных.

Методика. В силу того, что предсказания структур гидридов неоднократно проводились как эволюционным методом, так и методом роя частиц, для этих целей нами был выбран метод случайного поиска, реализованный в программном пакете AIRSS [21, 22]. Принципиальное отличие в способе генерации структур этого метода позволяет более полно покрыть координатное пространство и увеличивает шансы обнаружения новых энергетически выгодных структур.

Предсказания производились для составов, обогащенных железом, Fe_4H, Fe_2H, и супергидридов, FeH_7, FeH_8, FeH_9, FeH_{10} для одной, двух, трех и четырех формульных единиц. Давление во всех расчетах составляло 400 ГПа. Всего было сгенерировано порядка 13000 структур. Локальная оптимизация структур производилась на основе теории функционала плотности, в программном пакете VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [23–25] с использованием метода проекционных присоединенных волн (PAW) [26]. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA), использовались PBE-псевдопотенциалы (Perdew–Burke–Ernzerhof) [27]. Энергия обрезания плоских волн составляла 340 эВ. Разбиение зоны Бриллюэна выполнено по схеме Монкхороста–Пака [28] с плотностью k-точек 0.5 Å^{-1}.

Для предсказанных и известных ранее структур были рассчитаны зависимости энергии основного состояния от давления, также в программном пакете VASP. В этом случае, оптимизация осуществлялась с большей точностью, плотность k-точек составляла 0.2 Å^{-1}, энергия обрезания плоских волн – 800 эВ. В силу исчезновения магнитного момента у гидридов железа при давлениях выше 100 ГПа [13], расчеты проводились без учета спин-поляризации.

Для учета температурного эффекта использовался метод решеточной динамики в квазигармоническом приближении также в рамках теории функционала плотности. Расчет кривых дисперсии фононов осуществлялся с помощью программы PHONOPY [29].

Для топологического анализа структур использовался программный пакет ToposPro (http://topospro.com) и коллекции топологических типов периодических сеток Topological Types Database (TTD) [30]. Связь между атомами была определена из разбиения Вороного кристаллического пространства путем учета всех межатомных контактов с телесными углами граней полиэдров Вороного не менее 1.5 % от общего телесного угла 4π стерадиан. Для обозначения топологии сеток использовались трехбуквенные символы номенклатуры Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) [31]. Сетки, которые отсутствуют в RCSR, обозначены символами номенклатуры ToposPro NDk-n [32], где N – последовательность координационных чисел (КЧ) всех неэквивалентных узлов сетки, D – периодичность сетки (D = M, C, L, T для 0-, 1-, 2-, 3-периодических сеток), а n – порядковый номер сетки во множестве всех неизоморфных сеток с заданной последовательностью ND. Информацию о топологических аналогах можно получить в свободном доступе на сайте https://topcryst.com.

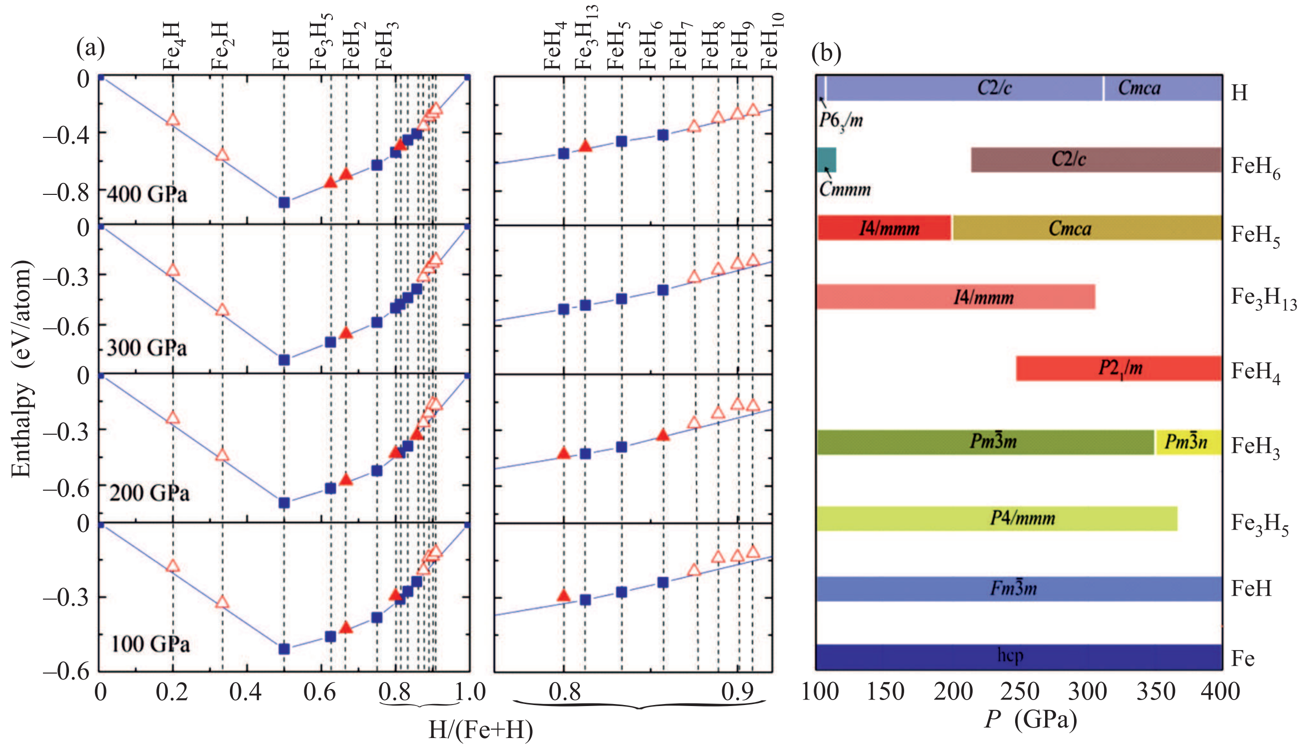

Рис. 1. (Цветной онлайн) Выпуклые оболочки системы Fe–H (a) и соответствующие полиморфные переходы (b); предсказанные нами структуры показаны пустыми треугольниками, структуры, взятые из литературных данных – залитыми квадратами (стабильные структуры) и треугольниками (метастабильные)

Результаты и обсуждение.

Предсказания структур. В ходе проведенных предсказаний структур новых термодинамически стабильных модификаций гидридов железа не обнаружено.

Среди предсказанных структур составов Fe_2H и Fe_4H были выявлены две новые модификации гидридов железа, Fe_4H–$P2/m$ и Fe_2H–$P\bar{3}m1$, динамически стабильные в интервале давлений 100–400 ГПа. Более детальная информация о данных структурах представлена в дополнительных материалах (табл. S1, рис. S1 и S2). В этих структурах железо образует плотнейшую гексагональную упаковку **(hcp)**, а атомы водорода располагаются в октаэдрических пустотах. По-видимому, эти структуры аналогичны структурам Fe_4H и Fe_2H, предсказанным в работе [17]. На основании этого можно заключить, что гидриды, обогащенные железом, не стабильны во всем диапазоне давлений, что соответствует результатам работы [17]. В случае карбидов и нитридов железа структуры с плотнейшей упаковкой металла и атомами легких элементов, распределенными по октаэдрическим пустотам, так называемые фазы внедрения, также не имеют полей термодинамической стабильности [17, 33–35]. Однако они широко представлены в случае фосфидов железа при высоких давлениях [36, 37].

Среди предсказанных структур составов, FeH_7, FeH_8, FeH_9 и FeH_{10}, наиболее энергетически выгодными оказываются структуры с гантелеобразными группами (молекулами) H_2, которых не наблюдается для гидридов с меньшим содержанием водорода.

Фазовые диаграммы. Для оценки термодинамической стабильности гидридов железа состава Fe_mH_n рассчитывалась энтальпия их образования $\Delta H(Fe_mH_n)$ относительно энтальпий чистого железа $mH(Fe)$ и водорода $nH(H)$ по следующей формуле: $\Delta H(Fe_mH_n) = [H(Fe_mH_n) - mH(Fe) - nH(H)]/(m+n)$. На основании полученных значений $\Delta H(Fe_mH_n)$, определялась стабильность структур относительно разложения с помощью математической конструкции, называемой выпуклой оболочкой (*convex hull*). Структуры, соответствующие точкам такой оболочки на графике состав – энтальпия, стабильны относительно распада на смесь компонентов, соответствующих по составу соседним точкам выпуклой оболочки. Структуры, находящиеся выше выпуклой оболочки, нестабильны и распадаются на аналогичную изохимическую смесь. Нами были построены выпуклые оболочки при температурах 0, 500, 1000 и

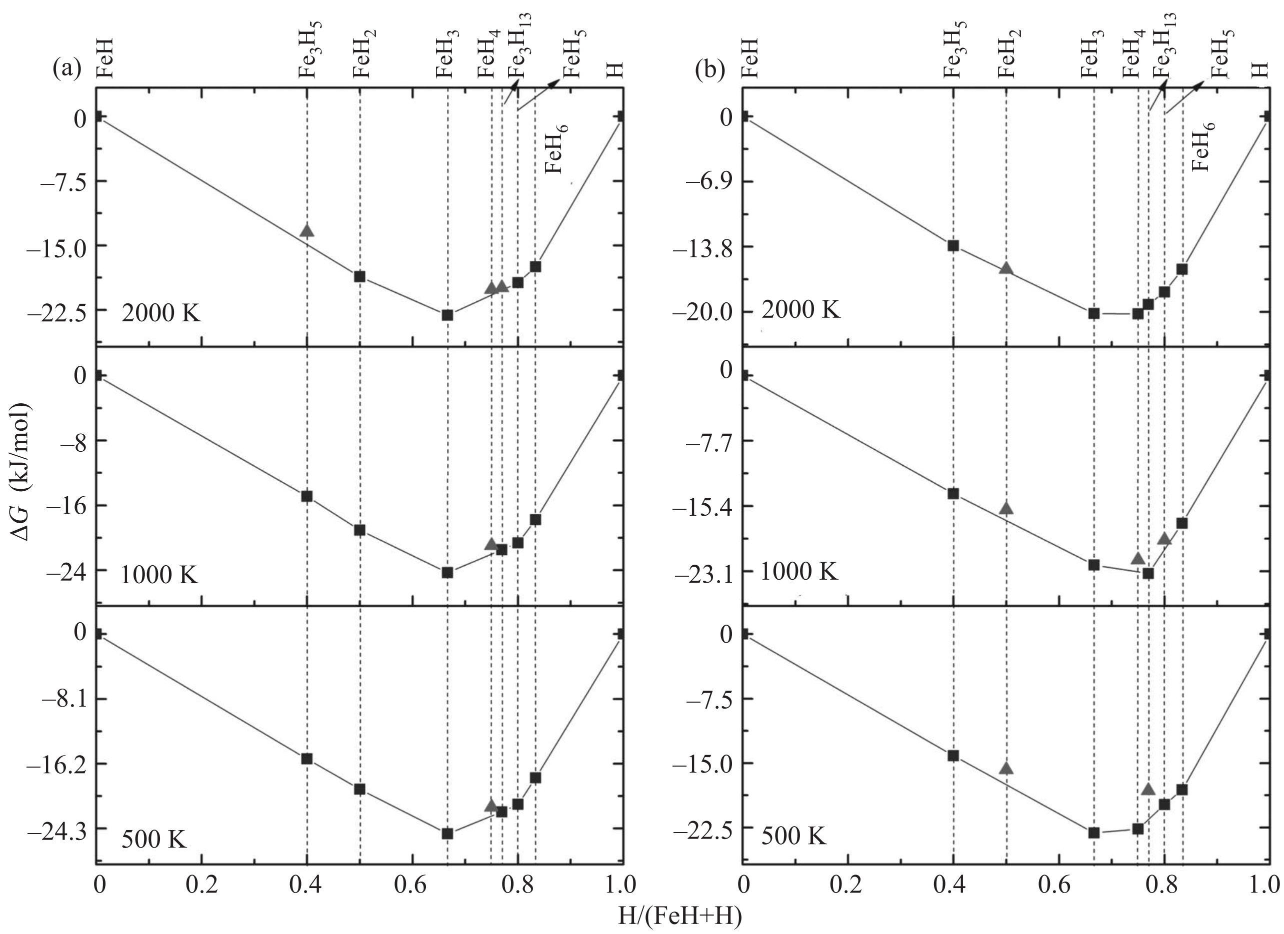

Рис. 2. (Цветной онлайн) Выпуклые оболочки для системы FeH–H при 500, 1000, 2000 K и давлениях 200 ГПа (a) и 400 ГПа (b)

2000 K и давлениях 100, 200, 300, 400 ГПа для структур, известных ранее и предсказанных в настоящей работе (рис. 1 и 2).

Фазовые соотношения, полученные при 0 K, в целом согласуются с имеющимися данными [13, 17–20]. К этому можно добавить, что гидриды FeH, FeH_3 и FeH_5 стабильны в интервале давлений 100–400 ГПа, а гидриды $Fe_3H_5{-}P4/mmm$ и $Fe_3H_{13}{-}I4/mmm$ становятся термодинамически нестабильны при давлениях выше 300 ГПа. Температура оказывает существенный эффект на стабильность гидридов железа. Так, метастабильный во всем рассматриваемом диапазоне давлений при 0 K гидрид FeH_2 с ростом температуры стабилизируется относительно разложения (рис. 2a). Моновариантная граница для реакции разложения $4FeH_2 = Fe_3H_5 + FeH_3$ представлена на рис. S3 дополнительного материала. FeH_5 и Fe_3H_{13}, метастабильные при 400 ГПа и 0 K, по мере нагревания стабилизируются относительно разложения (рис. 2b). В результате при температурах выше 1000 K и давлении 400 ГПа стабильны все стехиометрии, за исключением FeH_2, что подразумевает возможность их синтеза в эксперименте.

В исследованном диапазоне давлений 100–400 ГПа полиморфизм фиксируется лишь для трех из восьми гидридов железа, FeH_3, FeH_5 и FeH_6, представленных в виде модификаций: $FeH_3{-}Pm\bar{3}n$ и $FeH_3{-}Pm\bar{3}m$, $FeH_5{-}I4/mmm$ и $FeH_5{-}Cmca$, $FeH_6{-}Cmmm$ и $FeH_6{-}C2/c$. Для этих полиморфных модификаций нами были определены PT-поля устойчивости, соответствующие фазовые диаграммы показаны на рис. 3. Во всех случаях кривые фазовых равновесий характеризуются положительным наклоном, причем значения давлений переходов сильно зависят от температуры. Наибольшая зависимость проявляется в случае фазовой границы $FeH_5{-}I4/mmm$ – $FeH_5{-}Cmca$, для которой нагревание от 0 до 1000 K приводит к увеличению давления перехода на 100 ГПа. Сильное влияние температуры на давление перехода связано с небольшой разницей энтальпий полиморфных модификаций FeH_5 при низких температурах, что приводит к существенно-

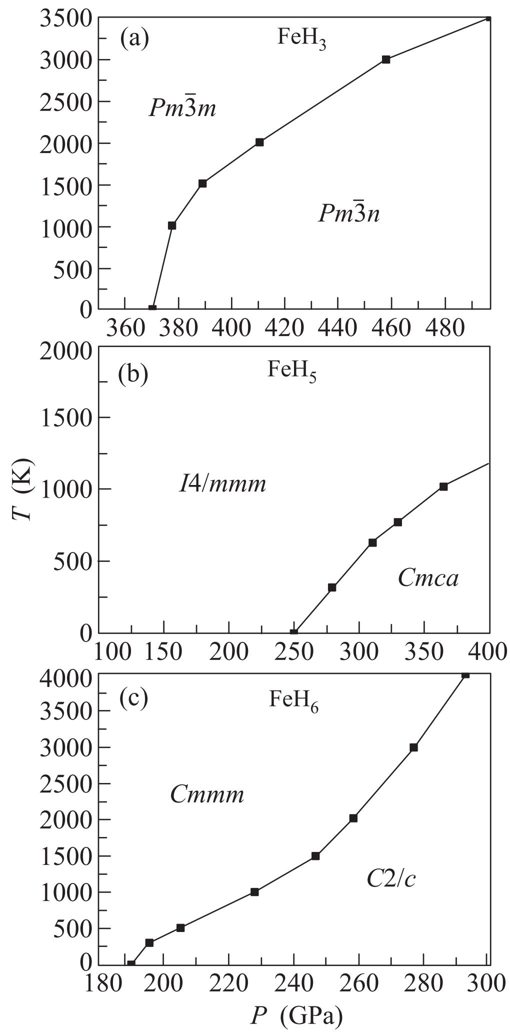

Рис. 3. Фазовые PT-диаграммы FeH_3 (a), FeH_5 (b) и FeH_6 (c)

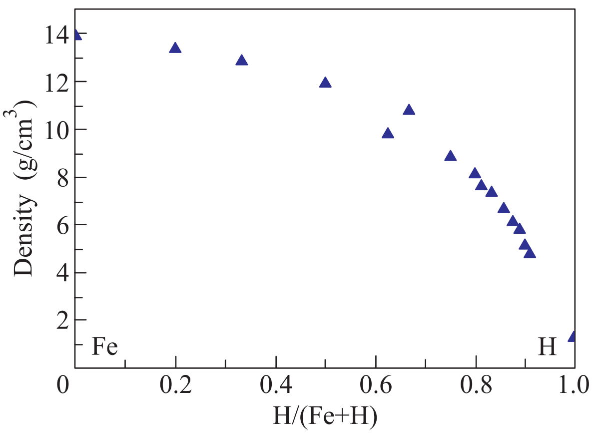

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость плотности гидридов железа от состава при давлении 350 ГПа и температуре 4000 K

му сдвигу давления полиморфного перехода за счет энтропийного члена энергии Гиббса.

Значения плотностей гидридов железа с различным количественным отношением Fe : H при давлении 350 ГПа и температуре 4000 K свидетельствует о существенном уменьшении плотности при увеличении концентрации водорода (рис. 4). Плотности структур Fe_2H и Fe_4H ниже плотности чистого железа на 8 и 4 %, что свидетельствует о разуплотнении структуры **hcp**-Fe при внедрении водорода в таких количествах. Гидрид железа с соотношением Fe : H, равным 1 : 1, на 13 % легче чистого железа, при соотношении Fe : H, равным 1 : 6, разность плотностей составляет порядка 50 %. Для компенсации дефицита плотности внутреннего ядра Земли за счет самого обогащенного железом из стабильных гидридов, FeH, необходима его добавка в количестве 20–24 мол. % (0.46–0.57 вес. %), что соответствует ранее полученным результатам [17].

Топологический анализ. Наблюдающееся разнообразие стехиометрий гидридов железа объясняется наличием полисоматических отношений между их структурами, проиллюстрированное в работе [13]. Согласно этим результатам, структуры Fe_3H_5, FeH_2, Fe_3H_{13}, FeH_5 и FeH_6 могут быть построены путем блочной модификации структуры FeH_3. Результаты проведенного нами топологического анализа, представленные в табл. S3 дополнительного материала, свидетельствуют, что в сравнительно простых структурных типах NaCl, Cu_3Au и Cr_3Si кристаллизуются только FeH$-Fm\bar{3}m$, $FeH_3-Pm\bar{3}m$ и $FeH_3-Pm\bar{3}n$ соответственно [17], остальные же соединения принадлежат к уникальным топологическим типам. Таким образом, полисоматизм гидридов железа не имеет аналогов среди соединений неорганической базы данных ICSD.

С целью исследования влияния водорода на подрешетку железа нами также был проведен топологический анализ подрешеток железа и водорода. Согласно результатам этого анализа, подрешетки атомов железа структур FeH$-Fm\bar{3}m$ и $FeH_3-Pm\bar{3}n$ относятся к гранецентрированному и объемно-центрированному типам соответственно, которые также встречаются среди полиморфных модификаций чистого железа. Подрешетка железа другой модификации $FeH_3-Pm\bar{3}m$ относится к примитивному кубическому типу. Сравнительно распространенный топологический тип **(nce)** дают также подрешетки железа модификаций FeH_2-I4/mmm и FeH_5-I4/mmm. Подрешетки железа остальных модификаций относятся либо к редким, как FeH_4-P2_1/m, либо к уникальным топологическим типам, как структуры FeH_6-C2/c, $Fe_3H_{13}-I4/mmm$ и Fe_3H_5-P4/mmm. Аналогичное утверждение справедливо и в отношении подрешеток атомов водорода, большинство из которых относится к уникальным топологическим типам.

Увеличение концентрации водорода в структуре сопровождается сокращением межатомного расстояния H–H, уменьшающегося от 1.5 Å для FeH до 1.1 Å для FeH_6, при 400 ГПа (табл. S2 дополнительного материала). При дальнейшем увеличении концентрации водорода происходит образование гантелеобразных групп H_2 с длиной связи 0.75 Å, что примерно равно длине связи H–H в структуре чистого водорода, которая составляет 0.7 Å. Аналогичные группы представлены в наиболее выгодных структурах FeH_7, FeH_8, FeH_9 и FeH_{10}. Возможно, именно поэтому структуры FeH_x, $x > 6$ энергетически проигрывают структурам с меньшим содержанием водорода ($x \leq 6$), и разлагаются на смесь $FeH_6 + H$. На основании этого можно предположить, что и другие структуры гидридов железа, пересыщенные водородом FeH_x ($x > 10$), будут нестабильны, что соответствует результатам предсказаний [13, 19, 20].

Авторы выражают признательность Информационно-вычислительному Центру Новосибирского государственного университета за предоставление доступа к ресурсам кластера. Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект # 17-17-01177).

1. A. Drozdov, M. Eremets, I. Troyan, V. Ksenofontov, and S. Shylin, Nature **525**, 73 (2015).
2. D. Duan, Y. Liu, F. Tian, D. Li, X. Huang, Z. Zhao, H. Yu, B. Liu, W. Tian, and T. Cui, Sci. Rep. **4**, 6968 (2014).
3. E. Zurek and T. Bi, J. Chem. Phys. **150**, 050901 (2019).
4. D. V. Semenok, A. G. Kvashnin, I. A. Kruglov, and A. R. Oganov, J. Phys. Chem. Lett. **9**, 1920 (2018).
5. C. J. Pickard, I. Errea, and M. I. Eremets, Ann. Rev. Condens. Matt. Phys. **11**, 57 (2019).
6. A. Drozdov, P. Kong, V. Minkov, S. Besedin, M. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. Balakirev, D. Graf, and V. Prakapenka, Nature **569**, 528 (2019).
7. H. Liu, I. I. Naumov, R. Hoffmann, N. Ashcroft, and R. J. Hemley, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **114**, 6990 (2017).
8. M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, and R. J. Hemley, Phys. Rev. Lett. **122**, 027001 (2019).
9. R. Xi, Y. Jing, J. Li, Y. Deng, X. Cao, and G. Yang, J. Phys. Chem. C **123**, 24243 (2019).
10. L. Wang, D. Duan, H. Yu, H. Xie, X. Huang, Y. Ma, F. Tian, D. Li, B. Liu, and T. Cui, Inorg. Chem. **57**, 181 (2017).
11. X.-H. Xiao, D.-F. Duan, Y.-B. Ma, H. Xie, H. Song, D. Li, F.-B. Tian, B.-B. Liu, H.-Y. Yu, and T. Cui, Front. Phys. **14**, 43601 (2019).
12. Q. Zhuang, X. Jin, T. Cui, Y. Ma, Q. Lv, Y. Li, H. Zhang, X. Meng, and K. Bao, Inorg. Chem. **56**, 3901 (2017).
13. A. G. Kvashnin, I. A. Kruglov, D. V. Semenok, and A. R. Oganov, J. Phys. Chem. C **122**, 4731 (2018).
14. A. Majumdar, S. T. John, M. Wu, and Y. Yao, Phys. Rev. B **96**, 201107 (2017).
15. N. Hirao, T. Kondo, E. Ohtani, K. Takemura, and T. Kikegawa, Geophys. Res. Lett. **31**, L06616 (2004).
16. N. Skorodumova, R. Ahuja, and B. Johansson, Geophys. Res. Lett. **31**, L08601 (2004).
17. З. Г. Бажанова, А. Р. Оганов, and О. Джанола, УФН **182**, 521 (2012).
18. F. Li, D. Wang, H. Du, D. Zhou, Y. Ma, and Y. Liu, RSC Adv. **7**, 12570 (2017).
19. N. Zarifi, T. Bi, H. Liu, and E. Zurek, J. Phys. Chem. C **122**, 24262 (2018).
20. S. Zhang, J. Lin, Y. Wang, G. Yang, A. Bergara, and Y. Ma, J. Phys. Chem. C **122**, 12022 (2018).
21. C. J. Pickard and R. Needs, Phys. Rev. Lett. **97**, 045504 (2006).
22. C. J. Pickard and R. Needs, J. Phys. Cond. Matt. **23**, 053201 (2011).
23. G. Kresse and J. Furthmuller, Comput. Ater. Sci. **6**, 15 (1996).
24. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
25. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
26. P. E. Blochl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
27. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
28. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
29. A. Togo and I. Tanaka, Scr. Mater. **108**, 1 (2015).
30. V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, and D. M. Proserpio, Cryst. Growth Des. **14**, 3576 (2014).
31. M. O'Keeffe, M. Peskov, S. Ramsden, and O. Yaghi, Acc. Chem. Res. **41**, 1782 (2008).
32. E. Alexandrov, V. Blatov, A. Kochetkov, and D. Proserpio, Cryst. Eng. Comm. **13**, 3947 (2011).
33. П. Н. Гаврюшкин, Н. Сагатов, З. И. Попов, А. Бехтенова, Т. М. Инербаев, К. Д. Литасов, Письма в ЖЭТФ **107**, 389 (2018).
34. З. И. Попов, К. Д. Литасов, П. Н. Гаврюшкин, С. Г. Овчинников, А. С. Федоров, Письма в ЖЭТФ **101**, 405 (2015).
35. N. Sagatov, P. N. Gavryushkin, T. M. Inerbaev, and K. D. Litasov, RSC Adv. **9**, 3577 (2019).
36. К. Д. Литасов, А. Ф. Шацкий, Геология и Геофизика **57**, 31 (2016).
37. Z. Zhao, L. Liu, S. Zhang, T. Yu, F. Li, and G. Yang, RSC Adv. **7**, 15986 (2017).