

Теоретическое исследование нитридов железа γ' -Fe₄N и ε -Fe_xN при давлениях до 500 ГПа

З. И. Попов¹⁾, 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' -Fe₄N, ε -Fe₃N_{0.75}, ε -Fe₃N, ε -Fe₃N_{1.25}, ε -Fe₃N_{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

				70	[5, 10, 12].	γ -Fe ₄ N	
		[1, 2].		298			
		(Fe ₄ N		ε -Fe ₃ N _{0.75}		17	
2.7–2.0 μ B).						33	
		[3, 4].				[10, 13].	[14]
						P–V–T-	ε -
				Fe ₃ N _x (x = 0.8),			Fe–N
				30			1273
						Fe ₄ N	
[5, 6].				Fe ₃ N			
							300–673
				20–30			ε -Fe ₃ N _{0.8}
		[7].				ε -Fe ₃ N.	
	Fe–N	0.1					
) ζ -Fe ₂ N.			γ -Fe ₄ N (
				ε -Fe ₃ N _x			
		x = 0.75–1.4	[8, 9].				
	ε -Fe ₃ N		P6 ₃ 22,	/			
	P312.		ε -Fe ₃ N _x				
					[10–12, 14, 15].		
		ε -Fe ₃ N _x		γ -Fe ₄ N			
	8.5(8)	1373(150)		[10]			
15(2)	1600(200)	[11].					
	γ -Fe ₄ N, ε -Fe ₃ N _{1.05}	ε -Fe ₇ N ₃					

¹⁾e-mail: zipcool@bk.ru

VASP 5.3 (Vienna Ab-initio Simulation Package) [16–18] (DFT) [19, 20] PAW- [21, 22]. (GGA) – PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof). 700 k - [23], 2000/ N , N –

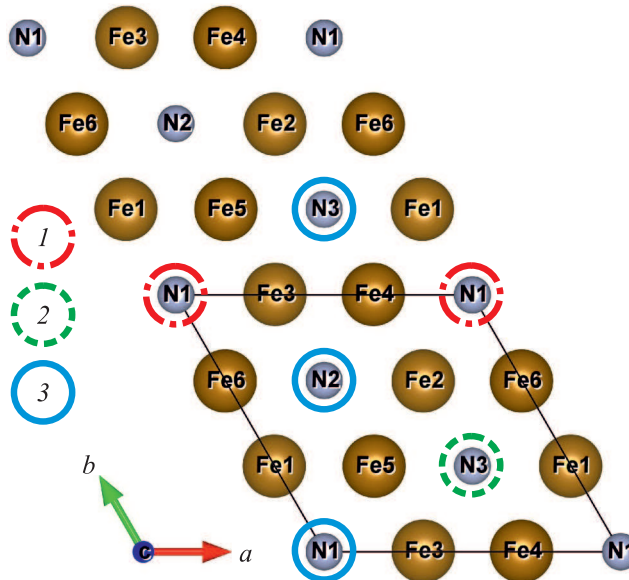


Рис. 1. Суперячейка $1 \times 2 \times 1$ ϵ -Fe₂N. Цифрами обозначены позиции, из которых удаляются атомы азота для получения стехиометрий: 1 – ϵ -Fe₃N_{1.25}; 2 – ϵ -Fe₃N; 3 – ϵ -Fe₃N_{0.75}

γ' -Fe₄N $Pm - 3m$, ϵ -Fe₃N_{0.75} $P312$, ϵ -Fe₃N $P312$, ϵ -Fe₃N_{1.25} $P312$, ϵ -Fe₃N_{1.5} $P312$.

$1 \times 2 \times 1$ $P312$ ϵ -Fe₂N. ϵ -Fe₃N_{1.25}, ϵ -Fe₃N_{1.00}, ϵ -Fe₃N_{0.75}.

[10]. ϵ -Fe₃N_{0.75}, Fe₃N, 2.01 ϵ -Fe₃N_{1.25}, Fe₃N_{1.5} 1.47 μ_B . 0.3 ()

$$\Delta E(\text{Fe}_x\text{N}) = E(\text{Fe}_x\text{N}) + yE(\text{Fe}) - E(\text{Fe}_{(x+y)}\text{N}), \quad (1)$$

ϵ -Fe₃N_{0.75} γ' -Fe₄N ΔE 15 [25]. 7 ϵ -Fe₃N_{1.25} ϵ -Fe₃N 50–70 150 125 ϵ -Fe₃N_{1.25} 125 ϵ -Fe₃N_{1.25} 40–50 250 ϵ -Fe₂N (.4). ϵ -Fe₃N ϵ -Fe₃N_{1.25} + 0.75Fe. 10 ϵ -Fe₃N_{0.75} ϵ -Fe₃N_{1.5} + 1.5 Fe. ϵ -Fe₃N_{0.75} ϵ -Fe₃N

8.5(8) 1373(150) K [10]. 1 25 ϵ -Fe₃N. (.2). 42 ϵ -Fe₃N ϵ -Fe₃N_{1.25} + 0.75Fe. 10 ϵ -Fe₃N_{0.75} ϵ -Fe₃N_{1.5} + 1.5 Fe. ϵ -Fe₃N_{0.75} ϵ -Fe₃N

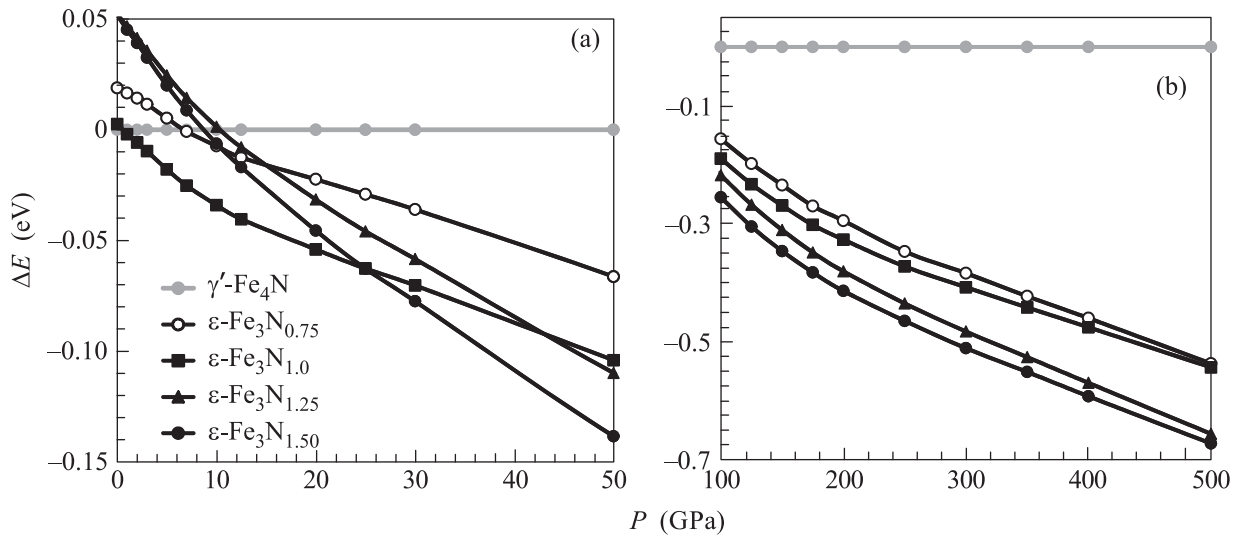


Рис. 2. Разница энthalпии образования исследованных нитридов железа относительно γ' -Fe₄N при давлениях 0–50 ГПа (а) и 100–500 ГПа (б)

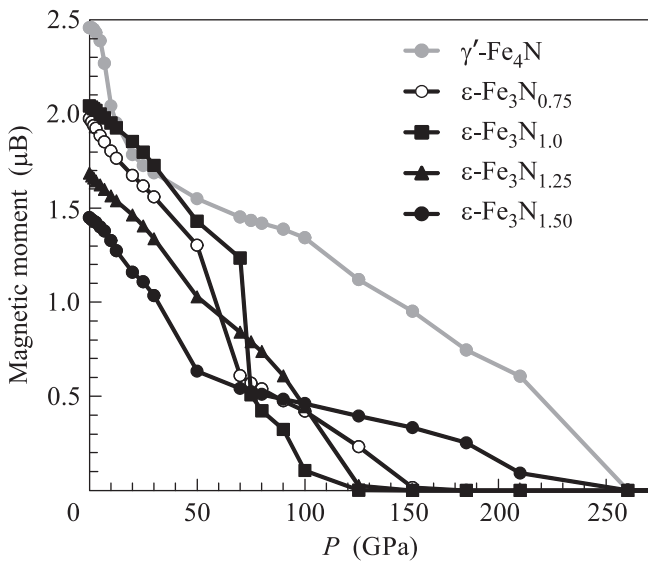


Рис. 3. Зависимость магнитного момента исследованных нитридов железа от давления

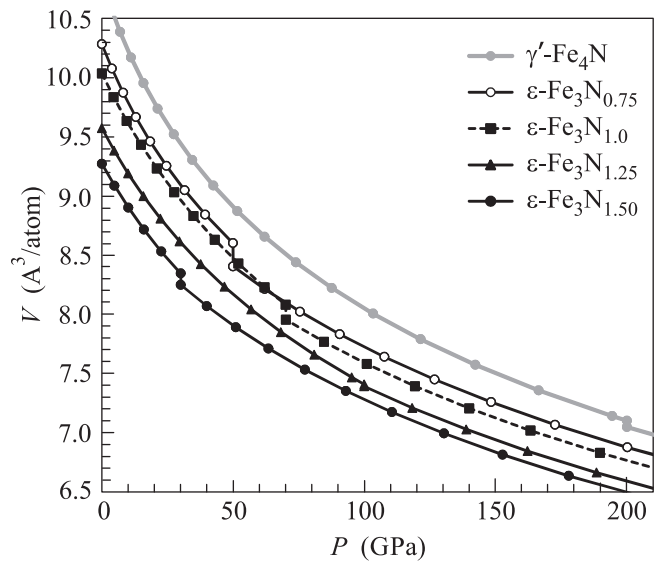


Рис. 4. Зависимости объема ячейки исследованных нитридов железа от давления, рассчитанные с помощью уравнения состояния Берча–Мурнагана [27]

50–70
 γ' -Fe₄N
 5–10
 2–3 %
 (.4).
 K'
 [27].
 [26]

0–500
 K₀ K'
 [6].
 (-).

Рассчитанные параметры уравнений состояния соединений Fe_xN и магнитный момент на один атом Fe при $P = 0 \text{ ГПа}^*$

Нитрид	PP , ГПа	E_0 , эВ/атом	M , μ_B	V_0 , $\text{\AA}^3/\text{атом}$	БМ		В	
					K_0 , ГПа	K'	K_0 , ГПа	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, P – интервал давлений для расчета

initio
 $Fe_3N_{1.25}$, ϵ - $Fe_3N_{1.5}$
 500
 2-3 %
 γ' - Fe_4N
 ϵ - $Fe_3N_{1.5}$
 285 304
 (# 14-17-00601),
 MD-
 500.2013.5, -2886.2014.2,
 (# 14.B25.31.0032), 2.16

1. H. Jacobs, D. Rechenbach, and U. Zachwieja, J. All. Comp. **227**, 10 (1995).
2. Н. И. Кардолина, 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).