

# Фазовые соотношения карбидов железа Fe<sub>2</sub>C, Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> при давлениях и температурах ядра Земли

Сагатов Н. Е., Гаврюшкин П. Н., Медриш И. В., Инербаев Т. М., Литасов К. Д.

## Аннотация

На основе первопринципных расчетов в рамках теории функционала плотности и алгоритмов предсказания структур определены фазы карбидов железа устойчивые при P-T параметрах ядра Земли. Показано, что карбид железа Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> не устойчив и разлагается на смесь более простых карбидов Fe<sub>2</sub>C и Fe<sub>3</sub>C во всем интервале давлений и температур, характерных для внутреннего ядра Земли. Дальнейшее разложение карбида Fe<sub>3</sub>C на смесь Fe+Fe<sub>2</sub>C оказывается невыгодным. Также предсказана новая низкотемпературная модификация Fe<sub>3</sub>C-C2/m-II динамически и термодинамически устойчивая в интервале давлений 290-305 ГПа.

## Ключевые слова:

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

# 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>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр. Ак. Коптюга 3, 630090, Новосибирск, Российская Федерация

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Пирогова 2, 630090, Новосибирск, Российская Федерация

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

<sup>4</sup>Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению (МНИЦТМ), Самарский университет, 443011 Самара, Россия

<sup>5</sup>Евразийский Национальный Университет Л.Н. Гумилева, Сатбаева 2, 010008, Астана, Казахстан

На основе первопринципных расчетов в рамках теории функционала плотности и алгоритмов предсказания структур определены фазы карбидов железа устойчивые при P-T параметрах ядра Земли. Показано, что карбид железа  $Fe_7C_3$  не устойчив 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.

**Ключевые слова:** Карбиды железа, USPEX, AIRSS, предсказание кристаллических структур, квазигармоническое приближение.

## ВВЕДЕНИЕ

Система Fe-C является одной 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 ( $Fe_3C$ ,

$\text{Fe}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ ,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{C}$ ) [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  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  [Chabot et al., 2008; Nakajima et al., 2009]. Тем не менее, теоретически было показано, что при давлениях внутреннего ядра Земли (выше  $\sim 330$  ГПа) карбид железа  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  энергетически менее выгоден по сравнению с механической смесью  $\text{Fe}_2\text{C}$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$  при 0 К [Weerasinghe et al., 2011]. Расчеты, учитывающих тепловые колебания атомов и характеризующих устойчивость карбидов  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_2\text{C}$  при высоких температурах, не проводилось.

$\text{Fe}_3\text{C}$  при стандартных условиях кристаллизуется в виде цементита ( $Pnma$ ), стабильность которого экспериментально показана вплоть до давлений 250 ГПа [Takahashi et al., 2012]. Поиск структур методом случайной выборки выявил новую структуру с симметрией  $Cmcm$ , более выгодную, чем цементит при давлениях выше 326 ГПа [Weerasinghe et al., 2011]. В следующей работе по предсказанию структур, на основе эволюционных алгоритмов, были обнаружены две еще более энергетически выгодные структуры с симметрией  $I-4$  и  $C2/m$  [Бажанова и др., 2012].

Карбид железа  $\text{Fe}_2\text{C}$  образуется в закаленных сталях в форме  $\epsilon$ -карбида с симметрией  $P6_3/mmc$  [Jack, 1951]. В закаленном мартенсите  $\text{Fe}_2\text{C}$  представлен в форме другой полиморфной модификации  $\eta$ - $\text{Fe}_2\text{C}$ , изоструктурной карбиду и нитриду кобальта  $\text{Co}_2\text{N}$  и  $\text{Co}_2\text{C}$  [Hirotsu, Nagakura, 1972]. На основе первопринципных расчетов было установлено, что при атмосферном давлении фаза  $\eta$ - $\text{Fe}_2\text{C}$  энергетически более выгодна по сравнению с  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{C}$  [Lv et al., 2008]. Методом случайной выборки с помощью программного пакета AIRSS при 150 ГПа была выявлена новая структура  $\text{Fe}_2\text{C}$ - $Pnma$  [Weerasinghe et al., 2011]. Эволюционным методом, использующим код USPEX, была обнаружена еще одна структура  $\text{Fe}_2\text{C}$  с аналогичной симметрией  $Pnma$  [Бажанова и др., 2012]. На настоящий момент обе этих фазы имеют одинаковое обозначение  $\text{Fe}_2\text{C}$ - $Pnma$ , а их структурного сравнения не производилось. Далее фазу, предсказанную с помощью алгоритма AIRSS [Weerasinghe et al., 2011], мы называем  $\text{Fe}_2\text{C}$ - $Pnma$ -I, а фазу, предсказанную алгоритмом USPEX [Бажанова и др., 2012], -  $\text{Fe}_2\text{C}$ - $Pnma$ -II. Первопринципные расчеты свидетельствуют, что при 0 К переход от  $\eta$ - $\text{Fe}_2\text{C}$  к  $\text{Fe}_2\text{C}$ - $Pnma$ -II происходит при давлении порядка 28 ГПа [Литасов и др., 2015]. Данный результат, как разложение карбида железа  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ , относятся к температуре 0 К.

В настоящей работе мы провели детальный поиск новых структур карбидов железа  $\text{Fe}_2\text{C}$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$  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 et al., 2006a, 2006b; Lyakhov et al., 2010; Lyakhov et al., 2013] и AIRSS [Pickard, Needs, 2006; Pickard, Needs, 2011], основанных на принципиально различных подходах. Оба метода показали свою эффективность для предсказания кристаллических структур самых разнообразных соединений [Weerasinghe et al., 2015; Gavryushkin et al., 2017; Бажанова и др., 2017; Smith et al., 2018; Гаврюшкин и др., 2018], в том числе и карбидов [Weerasinghe et al., 2011; Бажанова и др., 2012] и родственных им нитридов железа [Гаврюшкин и др., 2018].

Расчёты электронной структуры проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) методом псевдопотенциала, в программном пакете VASP 5.3 [Kresse, 1996; Kresse, Joubert, 1999]. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении обобщенного градиента по схеме Пердю-Бюрке-Эрнцерхофа (PBE) [Perdew et al., 1996]. Выбор псевдопотенциала был проведен на основе теста по воспроизведению экспериментальной и теоретической 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 and Mibe, 2010; Chen et al., 2012] показывают исчезновение магнитного момента для  $Fe_3C$  в интервале давлений 40-65 ГПа и для  $Fe_2C$  – 100 ГПа, расчёты при более высоких давлениях проводились без учёта спин-поляризации.

Расчеты по предсказанию структур проводились для составов  $Fe_2C$  и  $Fe_3C$  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, отбиралось 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 расчётов методов AIRSS, случайным образом генерировалось и оптимизировалось 1000-1200 структур, из которых отбирались наиболее выгодные энергетически представители. Во всех расчётах, 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  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$ , 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 –  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ , 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  $i$ -ой 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. Свободная энергия электронов, в этом случае, имеет вид:

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

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  $G = F + PV$ .

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 проводился с помощью программы FindSym [Stokes, Hatch, 2005] и Pseudo [Kroumova 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, размещенным на сайте [topospro.com](http://topospro.com), по структурной базе данных ICSD\_2018\_1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Карбид железа  $Fe_3C$ .** Результаты предсказания структур  $Fe_3C$  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  $Fe_3C$ : цементит, *Стст* и *I-4*. Также оба метода выявили новую структуру  $Fe_3C$ -*C2/m*. Данная структура отличается от таковой, найденной Бажановой и др. с аналогичной группой симметрии (*C2/m*) [Бажанова и др., 2012]. Далее, структуру, найденную в работе [Бажанова и др., 2012], мы будем обозначать *C2/m-I*, найденную в рамках настоящего исследования – *C2/m-II*. Структурные данные модификаций *C2/m-II* приведены в табл. 2.

*C2/m-II* – это моноклинный аналог структуры *Стст*, 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  $Cmcm$  составляет  $\sim 18$  мэВ/ф.е 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. 2а). 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 (рис. 2б). Фононные дисперсионные кривые подтверждают динамическую стабильность цементита и предсказанных фаз  $I-4$ ,  $C2/m-I$  и  $C2/m-II$  при давлениях ядра Земли (рис. 3).

P-T 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 её 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.

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

**Карбид железа  $Fe_2C$ .** Как отмечалось выше, предсказано две различных 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. 6).

Статические расчёты зависимости энтальпии от давления показали, что  $Pnma-I$  фаза переходит в  $Pnma-II$  при 350 ГПа (рис. 5). 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 P-T параметров ядра и мантии Земли.

**Поиск структурных аналогов.** Проведенный топологический анализ показал, что два карбида,  $\text{Fe}_3\text{C-I-4}$  и  $\text{Fe}_2\text{C-Pnma-I}$ , принадлежат к относительно распространенным структурным типам, в то время как третья структура,  $\text{Fe}_2\text{C-Pnma-II}$ , описывается новой топологией, не имеющей аналогов в структурной базе данных неорганических соединений. Для  $\text{Fe}_3\text{C-I-4}$  было обнаружено 40 топологических аналогов, а для  $\text{Fe}_2\text{C-Pnma-I}$  – 406 аналогов.

Из 40 аналогов структуры  $\text{Fe}_3\text{C-I-4}$ , 38 бинарных и 2 тройных соединения. Из 38 бинарных соединений 10 относятся к интерметаллидам. Наиболее химически близкими аналогами являются фосфид  $\text{Fe}_3\text{P}$  [Blanc et al., 1967], сульфид  $\text{Fe}_3\text{S}$  [Fei et al., 2000] и борид железа  $\text{Fe}_3\text{B}$  [Wang et al., 1980], а также фосфиды переходных металлов  $\text{Ni}_3\text{P}$  [Aronsson, 1955],  $\text{Mn}_3\text{P}$  [Spriggs, 1970],  $\text{Nb}_3\text{P}$  [Lomnitskaya et al., 1988],  $\text{Tc}_3\text{P}$  [Rühl et al., 1982].

Из 406 аналогов  $\text{Fe}_2\text{C-Pnma-I}$ : 46 – это бинарные соединения, 359 – тройные и одно четверное соединения, 208 соединений относятся к интерметаллидам.  $\text{Fe}_2\text{C-Pnma-I}$  имеет структурную аналогию с  $\text{Fe}_2\text{S-Pnma}$  [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  $\text{Co}_2\text{P}$  [Rundqvist, 1960] и  $\text{Ru}_2\text{P}$  [Rundqvist, 1960].

**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 P-T диаграмме граница этой реакции имеет изогнутую форму с несколькими изломами (рис. 8а), обусловленными фазовыми переходами в продуктах реакции  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_2\text{C}$ , которые были описаны выше. Согласно построенной P-T



диаграмме смесь карбидов  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_2\text{C}$  энергетически выгоднее  $\text{h-Fe}_7\text{C}_3$  во всем интервале P-T параметров ядра Земли. Стабилизация продуктов реакции в этом случае достигается за счет перехода цементита в фазу *I-4* (рис.8б).

Также за счёт 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, соответствующем границе внутреннего и внешнего ядра, и 0 К разница энергий  $\text{Fe}+\text{Fe}_2\text{C}$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$  составляет 53.7 мЭВ/ф.е и с увеличением температуры она растёт. 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  $\text{hcp-Fe}$  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  $\text{hcp-Fe}$ . Таким образом, дефицит плотности внутреннего ядра относительно  $\text{hcp-Fe}$  может быть скомпенсирован за счет добавки 35.8-51.2 мас.% карбида  $\text{Fe}_3\text{C-I-4}$  при 5000-6000 К или 23.1–33.4 мас.% карбида  $\text{Fe}_2\text{C-Pnma-II}$ . Такие концентрации карбидов соответствуют содержанию углерода 2.4-3.5 мас.% для фазы  $\text{Fe}_3\text{C-I-4}$  и 1.5-2.3 мас.% для фазы  $\text{Fe}_2\text{C-Pnma-II}$  (табл. 3). Представленные в настоящей работе результаты сопоставимы с оценками, проведенными на основе расчетов плотности  $\text{Fe}_2\text{C}$  при  $T = 0$  К: 2.6 – 3.7 мас.% [Бажанова и др., 2012].

## БЛАГОДАРНОСТИ

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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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, р. 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, р. 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  $Fe_7N_3$  // *Письма в ЖЭТФ*, 2018, т. 107 (6), р. 389-393.
- 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), р. 214-223.
- Литасов К.Д., Шацкий А.Ф.** Современные представления о составе ядра Земли // *Геология и геофизика*, 2016, т. 57 (1), р. 31-62.
- Aronsson B.** The crystal structure of  $Ni_3P(Fe_3P\text{-Type})$  // *Acta Chem. Scand.*, 1955, v. 9, р. 137-140.
- Blanc A., Fruchart E., Fruchart R.** Etude magnetique et cristallographique des solutions solides  $(Fe_{1-x}Cr_x)_3P$  et de la phase ferromagnetique  $Fe_5B_2P$  // *Ann. Chim.(Paris)*, 1967, v. 2, р. 251-254.
- Blatov V.A.** Multipurpose crystallochemical analysis with the program package TOPOS // *IUCr CompComm Newsletter*, 2006, v. 7, р. 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, р. 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. Ac.*, 2008, v. 72, р. 4146-4158.
- Chen B., Gao L., Lavina B., Dera P., Alp E.E., Zhao J., Li J.** Magneto-elastic coupling in compressed  $Fe_7C_3$  supports carbon in Earth's inner core // *Geophys. Res. Lett.*, 2012, v. 39, р. L18301.
- Dziewonski A.M., Anderson D.L.** Preliminary reference Earth model // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1981, v. 25, р. 297-356.
- Fei Y., Li J., Bertka C.M., Prewitt C.T.** Structure type and bulk modulus of  $Fe_3S$ , a new iron-sulfur compound // *Am. Mineral.*, 2000, v. 85, р. 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., Litasov K.D.** Aragonite-II and  $CaCO_3\text{-VII}$ : new high-pressure, high-temperature polymorphs of  $CaCO_3$  // *Cryst. Growth Des.*, 2017, v. 17, р. 6291-6296.
- Glass C.W., Oganov A.R., Hansen N.** USPEX—Evolutionary crystal structure prediction // *Comp. Phys. Comm.*, 2006, v. 175, р. 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, р. 645-655.
- Jack K.** Structural transformations in the tempering of high-carbon martensitic steels // *J. Iron Steel I.*, 1951, v. 169, р. 26-36.

**Kresse G.** G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6, 15 (1996) // *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.

**Lomnitskaya Y.F., Zakharets L., Kondratyuk G.** Reaction of niobium and phosphorus with vanadium or chromium // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 1988, v. 24, p. 610-614.

**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., Stokes H.T., Zhu Q.** New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX // *Comp. Phys. Comm.*, 2013, v. 184, p. 1172-1182.

**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.

**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.

**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.

**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 // *Journal of Physics: 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*, 1960, v. 185, p. 31.

**Rundqvist S.** The structures of  $\text{Co}_2\text{P}$ ,  $\text{Ru}_2\text{P}$  and related phases // *Acta Chem. Scan*, 1960, v. 14, p. 1961-1979.

**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  $\text{CaCO}_3$  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  $\text{Ni}_3\text{P}$ - $\text{Fe}_3\text{P}$  // *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  $\text{Fe}_3\text{C}$  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  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$  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 // *Journal of Physics: 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.

**Рис. 1.** Соотношение теоретических и экспериментальных зависимостей объема элементарной ячейки от давления для цементита ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) и  $\text{Fe}_2\text{C}$ -*Pnma*-II при 300 К.

**Рис. 2.** Зависимость энтальпии от давления  $\text{Fe}_3\text{C}$  без учёта колебаний (а) и с учетом нулевых колебаний (б) ( $T=0$  К).

**Рис. 3.** Фононные дисперсионные кривые модификаций карбида железа  $\text{Fe}_3\text{C}$ : цементит (а), *C2/m*-I (б), *I-4* (в) и *C2/m*-II (г).

**Рис. 4.** P-T диаграмма карбида железа  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

**Рис. 5.** Зависимость энтальпии от давления для *Pnma* модификаций карбида железа  $\text{Fe}_2\text{C}$ .

**Рис. 6.** Фононные дисперсионные кривые  $\text{Fe}_2\text{C}$ -*Pnma*-I (а) и *-Pnma*-II (б).

**Рис. 7.** Фазовая P-T диаграмма карбида железа  $\text{Fe}_2\text{C}$ .

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

**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 P-T параметрах ядра Земли в сравнении с моделью PREM и чистым hcp железом.

**Табл. 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	<i>Pnma</i>	4	<i>Pnma</i>	4	<i>Pnma</i>	4	<i>Pnma</i>	4
300	<i>C2/m</i>	4	<i>C2/m</i>	4	<i>Pnma</i>	4	<i>Pnma</i>	4
400	<i>C2/m</i>	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.

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

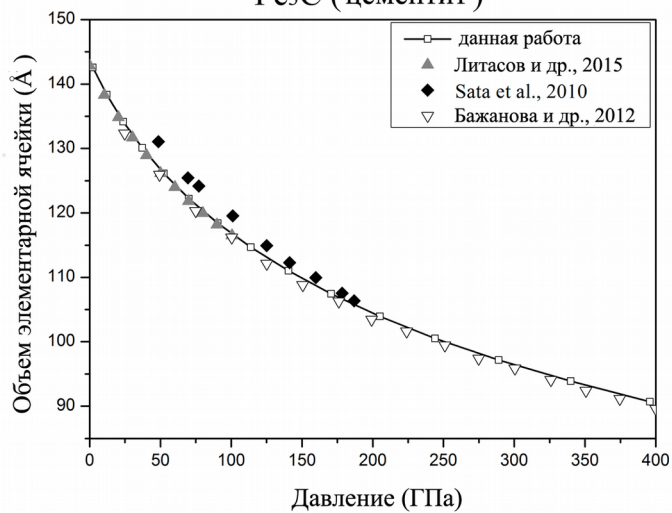
Фаза	Давление (ГПа)	Прост. группа	Параметры решетки (Å, град.)			Координаты атомов			
						Атом	x	y	z
C2/m - II	300	C2/m (#12)	$a = 7.360$	$b = 2.232$	$c = 5.827$	Fe1	0.3718	0.00000	0.55424
			$\alpha = 90.00$	$\beta = 93.075$	$\gamma = 90.00$	Fe2	0.36303	0.00000	-0.06767
						Fe3	0.06651	0.00000	0.75963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

**Табл. 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.

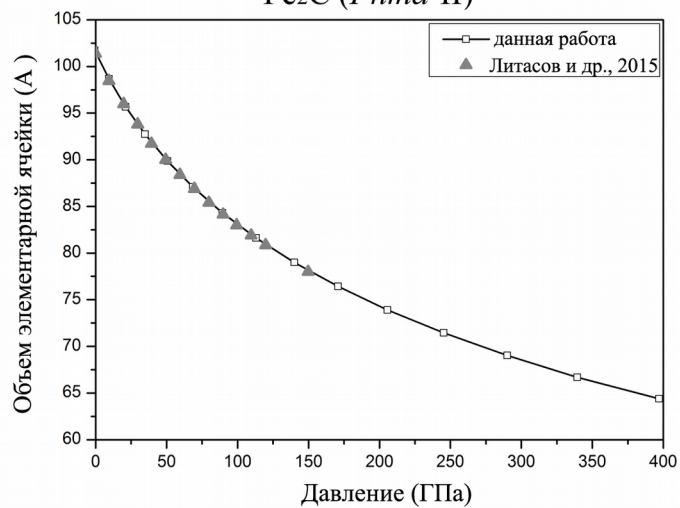
Фаза	Температура, К	$\rho_{329\text{ГПа}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{364\text{ГПа}}$ , г/см <sup>3</sup>	С, мас. %	$\bar{M}$ , а.е.м.
PREM		12.76	13.09		49
$\text{Fe}_3\text{C-I-4}$	5000	12.252	12.559	3.4-3.5	49.6
	6000	12.132	12.456	2.4-2.6	51.12
$\text{Fe}_2\text{C-Pnma-II}$	5000	11.742	12.03	2.2-2.3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

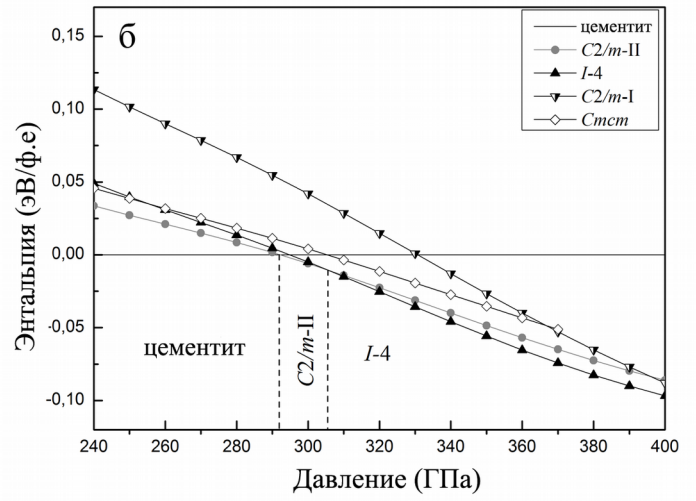
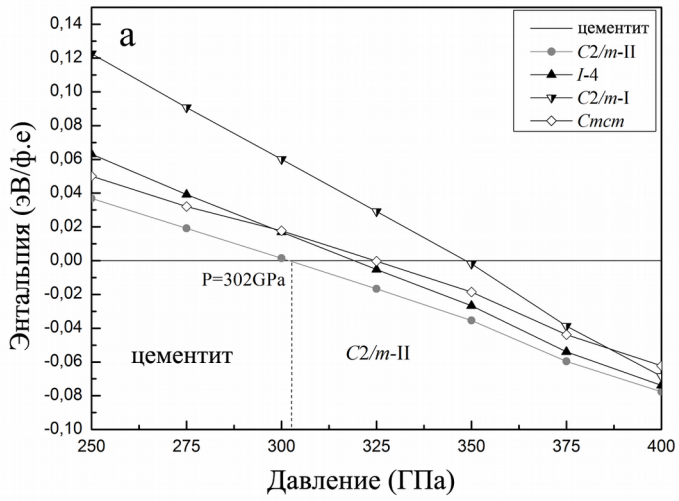


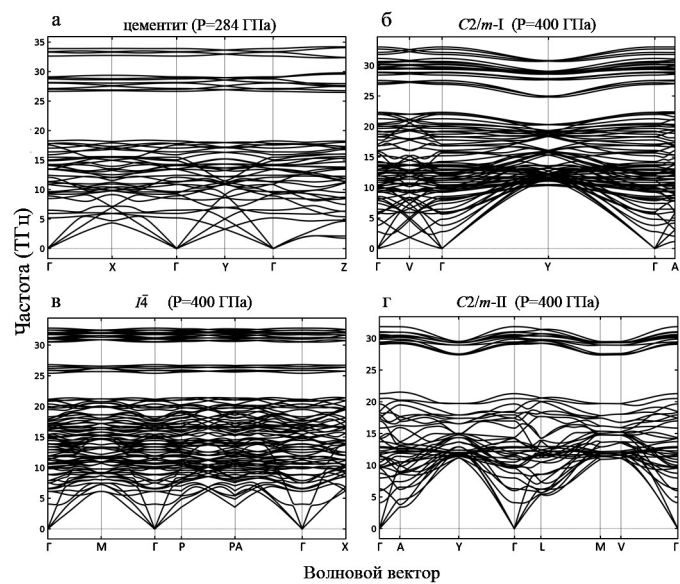
Fe<sub>3</sub>C (цементит)

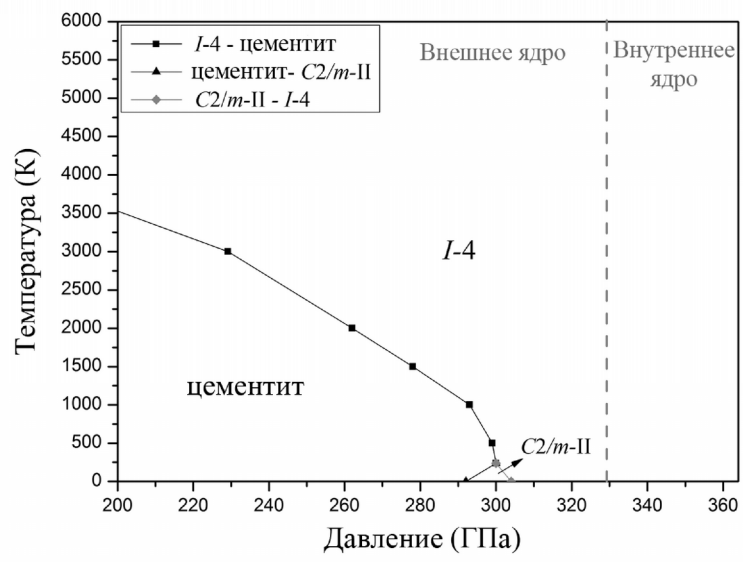


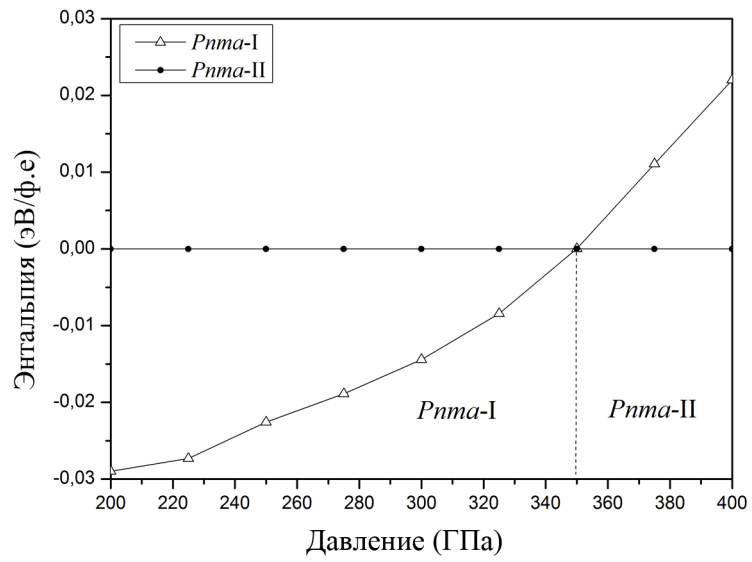
Fe<sub>2</sub>C (*Pnma*-II)

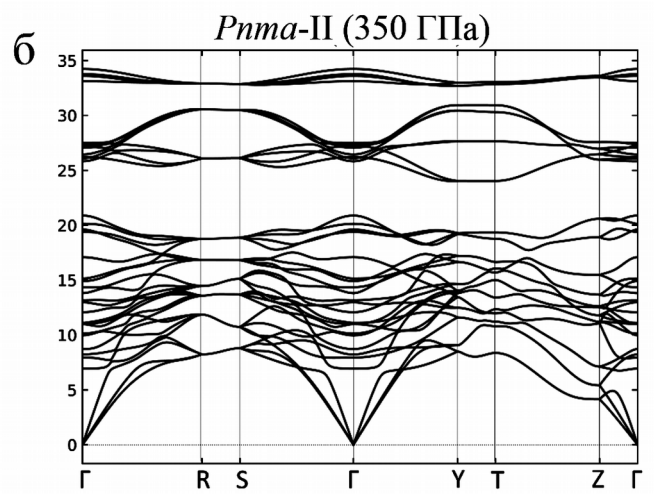
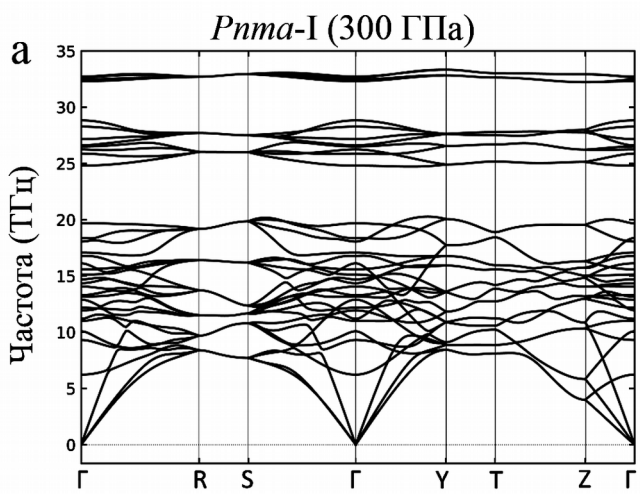












Волновой вектор

