

高压物理学报

FeO₂与FeO₂He晶格热导率与声速特征的第一性原理研究

吴潇 马阳阳 杨述 何开华 姬广富

First Principles Study of Lattice Thermal Conductivity and Sound Velocity Characteristics of FeO₂ and FeO₂He

WU Xiao, MA Yangyang, YANG Shu, HE Kaihua, JI Guangfu

引用本文:

吴潇, 马阳阳, 杨述, 等. FeO₂与FeO₂He晶格热导率与声速特征的第一性原理研究[J]. 高压物理学报, 2021, 35(3):032201. DOI: 10.11858/gywlb.20200659

WU Xiao, MA Yangyang, YANG Shu, et al. First Principles Study of Lattice Thermal Conductivity and Sound Velocity Characteristics of FeO₂ and FeO₂He[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2021, 35(3):032201. DOI: 10.11858/gywlb.20200659

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11858/gywlb.20200659>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

压力作用下Mg₂X(X=Si, Ge)相热力学性质的第一性原理研究

Thermodynamic Properties of Mg₂X (X=Si, Ge) Phases under Pressure by First-Principles Calculations

高压物理学报. 2018, 32(3): 032201 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20170630>

钙钛矿结构ZrBeO₃稳定性的第一性原理研究

First-Principles Study on Structural Stability of Perovskite ZrBeO₃

高压物理学报. 2020, 34(1): 011202 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190802>

辉石结构与相变的第一性原理研究

Structural Properties and Phase Transition of Pyroxene Polymorphs from First-Principles

高压物理学报. 2017, 31(2): 125 <https://doi.org/10.11858/gywlb.2017.02.004>

高压下石榴子石结构和弹性的第一性原理研究

Structure and Elasticity of Garnet under High Pressure by First-Principles Simulation

高压物理学报. 2019, 33(6): 060104 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190785>

高压下P42/mmm和Pnm晶体结构SnO₂密度泛函研究

Rutile and CaCl₂ Structure of SnO₂ Phase Transition under High-Pressure Studied by First-Principles Method

高压物理学报. 2017, 31(1): 81 <https://doi.org/10.11858/gywlb.2017.01.012>

基于第一性原理计算IrSb压力相变

Pressure-Induced Phase Transformations of IrSb from First-Principles Calculations

高压物理学报. 2019, 33(5): 052203 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190716>

DOI: 10.11858/gywlxb.20200659

FeO₂ 与 FeO₂He 晶格热导率与声速特征的第一性原理研究

吴潇¹, 马阳阳¹, 杨述¹, 何开华¹, 姬广富²

(1. 中国地质大学(武汉)数学与物理学院, 湖北 武汉 430074;

2. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理重点实验室, 四川 绵阳 621999)

摘要: 高温高压实验研究发现了一种新型铁氧化物 FeO₂, 其可以稳定地存在于地球内部。理论研究表明, FeO₂ 可以与 He 在高温高压下发生反应, 形成 FeO₂He, 借此解释了地球内部 He 的赋存机制。采用第一性原理方法, 对比研究了 FeO₂ 和 FeO₂He 两种矿物在下地幔条件下的晶格热导率和声速特征。计算结果表明, FeO₂He 的晶格热导率比 FeO₂ 的晶格热导率高很多, 并且其随压力的变化也比 FeO₂ 大。两种矿物的晶格热导率与温度的变化关系都接近 T^{-1} , 与传统半导体的结论一致。分析表明, 两种矿物的群速度差异较小, 对晶格热导率的影响有限; 两种矿物的非谐散射率有较大的差异, 是导致两者晶格热导率差异的主要原因。FeO₂He 的剪切和压缩波波速都比 FeO₂ 大一些, 但两者的波速都比下地幔主要矿物钙钛矿的波速小, 符合 D'' 层超低声速的特征。

关键词: FeO₂; FeO₂He; 晶格热导率; 波速; 第一性原理

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

在地球内部温度压力条件下, 铁能形成多种形式的氧化物^[1-5]。最近的高温高压实验研究^[6-7]发现了一种新型铁氧化物 FeO₂, 它可以通过 Fe₂O₃ 与 O₂ 在高温高压下反应形成 (75 GPa, 1600 K), 并且在核幔边界仍然能够稳定存在, 可以在下地幔累积形成丰富的储氧层^[6-7]。X 射线衍射 (XRD) 测量以及理论计算表明, FeO₂ 具有黄铁矿 FeS₂ 的结构, 其 Fe—O 键及 O—O 键键长分别为 1.792 Å 和 1.937 Å。其中, O—O 键长比氧气分子中的 O—O 键长 (1.21 Å) 更长, 特殊的键长使得 FeO₂ 具有一些特殊的物理性质。研究人员通过第一性原理计算了高温高压下 FeO₂ 的相图、电子结构和弹性性质, 揭示了 FeO₂ 在 D'' 层条件下具有较低的地震波速, 符合该区域超低声速区的特征^[8-10]。

研究表明, 在下地幔中有 He 的存在, 并且确定 He 可以在高温高压环境下与水、铁以及离子化合物等发生反应^[11-14], 但仍然无法确定 He 是以何种形式存在于地球深部^[15-17]。有学者通过结构搜索发现 He 可以与 FeO₂ 在高温高压下反应形成稳定的 FeO₂He^[18]。FeO₂He 的结构具有立方特征, 其中 He 和 O 原子构成反萤石结构, Fe 原子分布在六面体的顶点和面上, Fe—O 键的键长大约为 1.87 Å, O—Fe—O 的键角为 70.53°。计算表明, FeO₂He 是第一个可以在核幔边界稳定存在的含 He 化合物, 它的稳定存在为地球深部 He 库的存在提供了一种合理的解释。

新矿物的物理性质对地球物理模型的建立至关重要。有学者系统地研究了 FeO₂ 与 FeO₂He 的相

* 收稿日期: 2020-12-21; 修回日期: 2021-01-20

基金项目: 国家自然科学基金 (41474067)

作者简介: 吴潇 (1995—), 女, 硕士研究生, 主要从事高温高压材料的模拟计算研究。

E-mail: wuxcug@163.com

通信作者: 何开华 (1978—), 男, 教授, 主要从事纳米材料和矿物材料的模拟计算研究。

E-mail: khhe@cug.edu.cn

图、电子结构、弹性性质及热力学稳定性等物理性质,并得到了很有意义的结果^[19-22]。之前的研究缺乏对矿物晶格热导率的探讨,而矿物晶格热导率是一个非常重要的物理量,是建立地球深部热结构模型的关键参量。为此,本研究将通过第一性原理计算 FeO₂ 和 FeO₂He 两种新矿物在高温高压下的晶格热导率和声速特征,并与核幔边界处主要矿物的性质进行比较。

1 研究方法

FeO₂ 和 FeO₂He 都属于立方晶系,FeO₂ 与黄铁矿 FeS₂ 具有相同的晶体结构^[19],其空间群为 $Pa\bar{3}$, 晶胞中包含 12 个原子,晶格参数 $a = 4.1953 \text{ \AA}$ 。FeO₂He 的空间群为 $Fm\bar{3}m$, 晶胞中包含 16 个原子,晶格参数 $a = 4.3215 \text{ \AA}$ ^[18]。

本研究采用基于密度泛函理论(Density of functional theory, DFT)的第一性原理软件 VASP^[23] 完成几何结构优化及自由能计算。交换关联能采用 GGA 描述,考虑到过渡金属元素的强关联作用,采用 GGA + U 对 FeO₂ 和 FeO₂He 两种矿物的结构进行优化和自由能计算^[24-25],其中 U 值和 J 值采用前人的经验数据^[10,21]。FeO₂ 和 FeO₂He 都是在高压下稳定存在,所以 Fe 以低自旋态的形式存在。在所有优化过程中,对 K 点采用 Monkhorst-Pack^[26] 方法生成以 Γ 点为中心的 $15 \times 15 \times 15$ 网格,平面波截断能取 700 eV。总能量的收敛阈值设置为 1×10^{-6} eV/cell,原子力的收敛阈值为 10^{-3} eV/cell。

晶格热传导过程是一个非简谐过程,本研究考虑到了三阶原子间相互作用力常数,其中二阶力常数和声子谱的计算采用有限位移法,通过基于准谐近似的 PHONOPY^[27] 软件计算。计算过程中两种矿物均采用 $2 \times 2 \times 2$ 的超胞, K 点网格采用 $2 \times 2 \times 2$,其他参数的设置与优化计算完全相同。计算三阶力常数时,力相互作用的原子间距离设置为 4.0 \AA , q 点网格取 $13 \times 13 \times 13$ 。得到位移结构后采用 VASP 进行计算,获得二阶和三阶力常数,然后导入 ShengBTE,即可计算晶格热导率^[28]。

晶格热导率可描述为^[29-30]

$$\kappa = \frac{1}{3N\Omega} \sum_q C_q v_q^2 \tau_q \quad (1)$$

式中: N 为原子个数, Ω 为晶胞体积, C_q 为热容量, v_q 为群速度, τ_q 为声子寿命。利用 DFT 计算得到群速度(v_q)和声子寿命(τ_q)。

2 结果与讨论

2.1 FeO₂ 和 FeO₂He 的晶格热导率

图 1(a) 给出了在 300 K 条件下 FeO₂ 和 FeO₂He 的晶格热导率随压力的变化关系。可以看到,FeO₂ 和 FeO₂He 两种矿物的晶格热导率在各自稳定的压力范围内都接近线性增加。FeO₂ 的晶格热导率随着压力的变化较平缓,变化曲线的斜率为 $0.1104 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$; FeO₂He 的晶格热导率随压力的变化比较剧烈($3.0406 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$)。在 135 GPa、300 K 条件下,FeO₂ 和 FeO₂He 的晶格热导率分别为 7.825 和 $127.991 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, FeO₂He 的晶格热导率比 FeO₂ 的大很多。下地幔中的主要矿物有方镁石 MgO、钙钛矿 Perovskite(Pv)及其相变后的后钙钛矿 Post-Perovskite(PPv)。在 135 GPa、300 K 条件下,MgO 的晶格热导率为 $400.586 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[31-33],明显高于相同条件下其他矿物。PPv 能在核幔边界稳定存在,其晶格热导率为 $149.381 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[34-35],与 FeO₂He 的晶格热导率比较接近。图 1(b) 给出了 FeO₂ 和 FeO₂He 的晶格热导率随温度的变化关系。随着温度的升高,两种矿物的热导率逐渐减小。通常情况下,半导体的晶格热导率(κ)与温度 T 的变化关系符合 $\kappa = \kappa_{300 \text{ K}, 135 \text{ GPa}} (300/T)^n$ ^[36]。通过拟合两种矿物在 135 GPa 下的晶格热导率,发现两种矿物的参数 n 都接近为 1.1,即非常接近 T^{-1} 这一关系,与传统的半导体晶格热导率特征比较吻合。

下面从影响晶格热导率的几个关键参数来讨论两种新矿物的晶格热导率出现差异的原因。从式(1)可以看出,热导率的变化受热容 C_q 、群速度 v_q 以及声子寿命 τ_q 的影响。随着温度的升高,热容 C_q 逐渐增

大达到饱和值 k_B , 此后不再随温度变化, 所以在下地幔条件下热容对两种矿物晶格热导率的影响比较有限, 需要重点关注影响晶格热导率的另外两个因素 v_q 和 τ_q 。

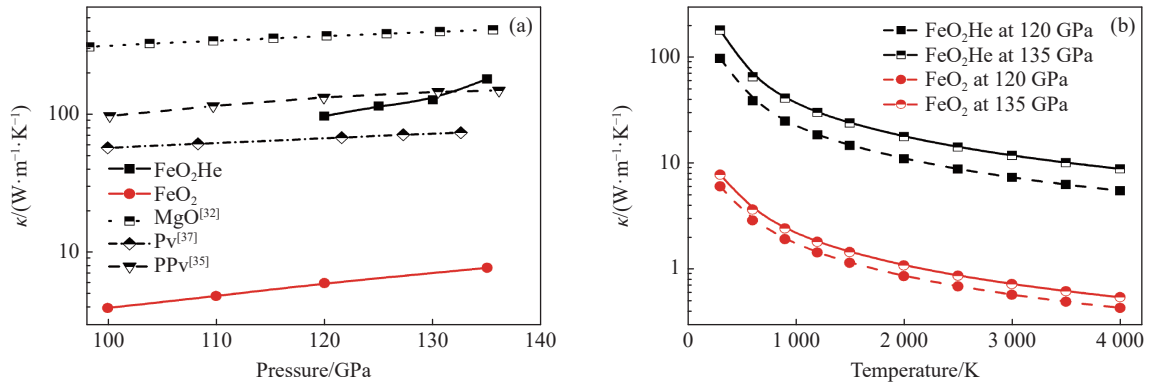


图 1 (a) 300 K 下 FeO₂ 和 FeO₂He 的热导率(κ)随压力的变化关系; (b) FeO₂ 和 FeO₂He 的热导率随温度的变化关系

Fig. 1 (a) Pressure dependence of the thermal conductivity (κ) of FeO₂ and FeO₂He at 300 K; (b) temperature dependence of the thermal conductivity of FeO₂ and FeO₂He

分析群速度和声子寿命对晶格热导率的影响前, 先讨论决定晶格热导率的声子所在频率范围。图 2 显示了累积晶格热导率随频率变化的关系。可见, 两种矿物的晶格热导率随着频率的增加迅速达到饱和, 晶格热导率的主要贡献来源于频率低于 80 rad/ps 的声子贡献。对于 FeO₂He, 频率低于 80 rad/ps 的声子对热导率的贡献约为 90%; 而对于 FeO₂, 频率低于 80 rad/ps 的声子对热导率的贡献在 86% 左右。随着压力的增大, 声子的频率范围会稍微扩大, 因此累积晶格热导率达到饱和的最大频率也会稍微增大。结合声子谱 (见图 3), 可以看出两种矿物的晶格热导率主要由声学波声子提供, 而光学波声子的贡献很小。通过计算发现: FeO₂ 的 3 支声学波声子对晶格热导率的总贡献为 61%, 其中纵声学支占总贡献的 24%, 两个横声学支占总贡献的 18% 和 19%; FeO₂He 的 3 支声学波声子对晶格热导率的总贡献为 81%, 其中纵声学支格波占总贡献的 35%, 两个横声学支对晶格热导率的贡献为 15% 和 31%。

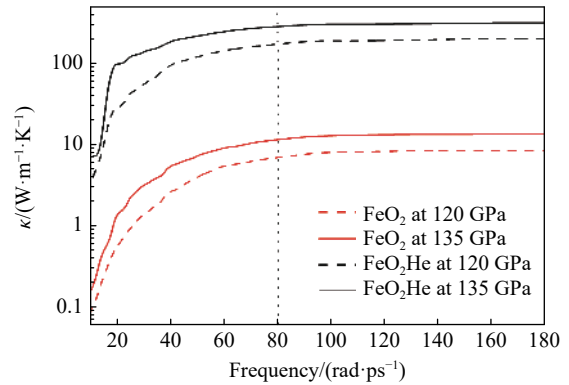


图 2 FeO₂ 和 FeO₂He 在 300 K 下的累计晶格热导率随频率的变化关系

Fig. 2 Frequency dependence of cumulative thermal conductivity (κ) of FeO₂ and FeO₂He at 300 K

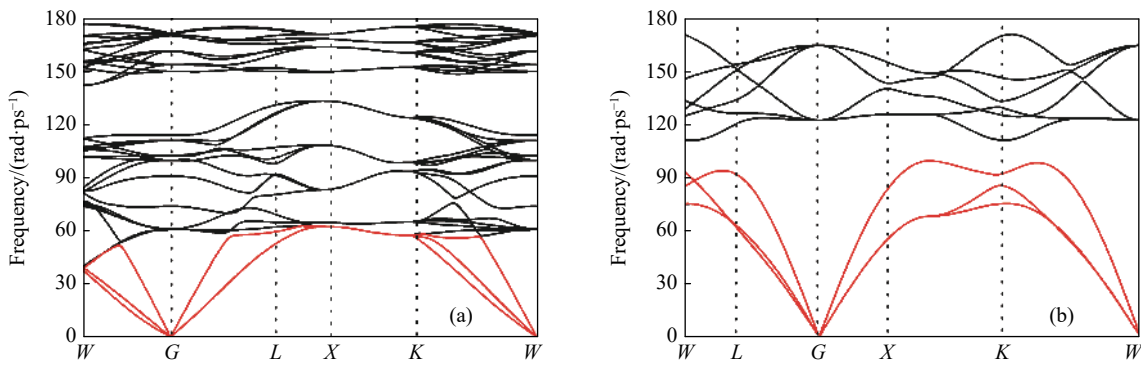


图 3 FeO₂ (a) 和 FeO₂He (b) 在 135 GPa 下的声子谱

Fig. 3 Phonon dispersions of FeO₂ (a) and FeO₂He (b) at 135 GPa

图 4(a) 给出了群速度随频率的变化关系。对比 FeO₂ 和 FeO₂He 的 v_q , 从低频部分不难发现, FeO₂He 的声子速度略大于 FeO₂ 的声子速度, 支持 FeO₂ 含 He 后晶格热导率增加。但是从平均速度来看, 速度差异不是决定晶格热导率差异的主要原因, 所以主要考虑 τ_q 对热导率的影响。图 4(b) 给出了非谐散射率 (τ_q^{-1}) 随频率的变化关系。因为晶格热导率主要由低频声子贡献, 在频率低于 80 rad/ps 的情况下, FeO₂ 的非谐散射率接近 FeO₂He 的 10 倍, 与两者晶格热导率间的差异比较符合, 说明 τ_q 是影响两者晶格热导率的主要因素。

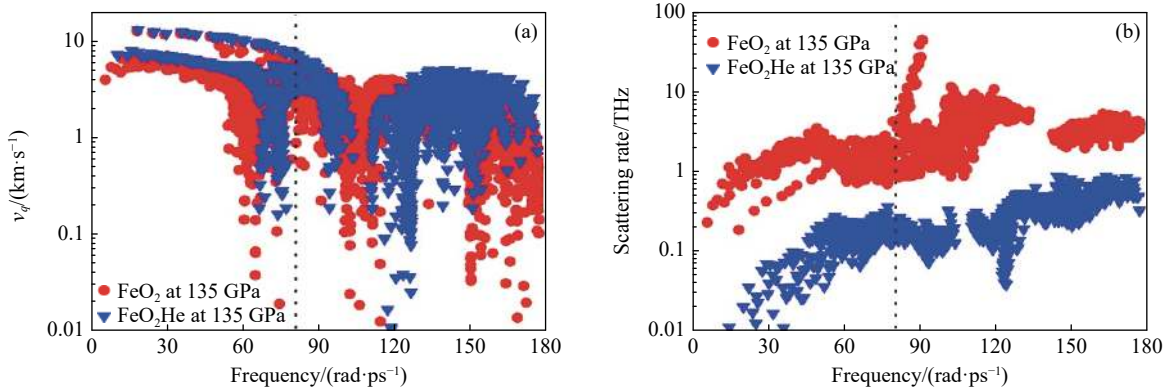


图 4 FeO₂ 和 FeO₂He 在 135 GPa 下的群速度 (a) 和散射率 (b) 随频率的变化关系

Fig. 4 Frequency dependence of the group velocity (v_q) (a) and scattering rate (τ_q^{-1}) (b) of FeO₂ and FeO₂He at 135 GPa

非谐散射矩阵主要受三阶力常数以及加权相空间 (W_q) 的影响。非谐散射率与三阶力常数有着直接的关联, 力常数越大, 产生的非谐散射率越大。在 135 GPa、300 K 条件下, FeO₂He 的最大三阶力常数为 44.43 eV/Å³, 而 FeO₂ 的最大三阶力常数为 106.29 eV/Å³, FeO₂ 的三阶力常数是 FeO₂He 的 2.4 倍左右, 支持 FeO₂ 有更大非谐散射率的结论。为了描述三声子散射过程, 前人提出了加权相空间 W_q 的概念^[29-30]。三声子散射过程的总 W_q 由两个独立的散射通道组成, 即吸收过程 (W_q^+) 和发射过程 (W_q^-)。散射相空间代表了 3 种声子相互作用的传热通道, W_q 的变化趋势与非谐散射率的变化趋势一致。图 5 给出了两种矿物的 W_q^+ 和 W_q^- 随频率的变化关系。无论是吸收还是发射过程, FeO₂ 的 W_q^+ 和 W_q^- 都比 FeO₂He 更大, 尤其是频率小于 80 rad/ps 的声子 (晶格热导率的主要贡献), 两种矿物的 W_q 差异尤为明显。因此, 无论是三阶力常数还是 W_q , 都证实了 FeO₂ 具有较大的非谐散射率, 即较短的寿命, 从而具有较小的晶格热导率。

2.2 FeO₂ 和 FeO₂He 的弹性和声速特征

下地幔的主要矿物 (方镁石、钙钛矿、后钙钛矿) 含 Fe 后会导致声速减小, 因此矿物含 Fe 可能是造成 D'' 层超低声速区特征的原因之一。本研究所讨论的 FeO₂ 和 FeO₂He 是 Fe 的氧化物或其产物, 其弹性性质和声速特征值得关注。首先计算了 FeO₂ 和 FeO₂He 的弹性常数, 即体积模量和剪切模量, 结果如图 6(a) 所示。可以看到, FeO₂He 的剪切模量比 FeO₂ 的剪切模量大, 两者的剪切模量随压力的变化很小。在 125 GPa 前, FeO₂He 的体积模量比 FeO₂ 更大一些; 但 FeO₂ 的体积模量随压力的变化更大; 超过 125 GPa 后, FeO₂ 的体积模量更大些。根据公式 $v_p = \sqrt{(B+4G/3)/\rho}$ 和 $v_s = \sqrt{G/\rho}$ (其中 v_p 为压缩波波速, v_s 为剪切波波速, ρ 为密度, B 为体积模量, G 为剪切模量), 计算了两种矿物的压缩波波速和剪切波

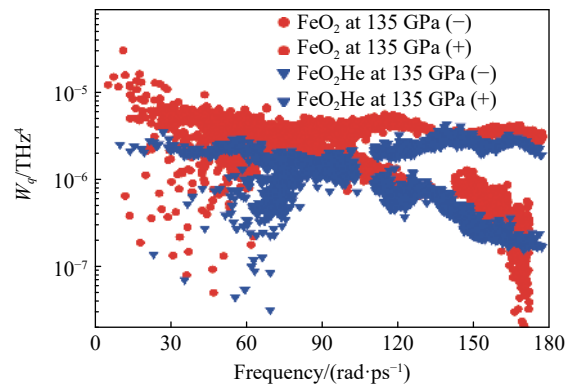


图 5 135 GPa 下 FeO₂ 和 FeO₂He 的 W_q 随频率的变化关系

Fig. 5 Frequency dependence of W_q of FeO₂ and FeO₂He at 135 GPa

波速。计算结果表明: FeO₂He 的剪切波波速比 FeO₂ 更大; 与剪切模量相似, 两者的剪切波波速随压力的变化不大。在 135 GPa 下, FeO₂He 和 FeO₂ 的剪切波波速分别为 7.33 和 6.12 km/s, 与 Huang 等^[20] 报道的结果一致。在所讨论的压力范围内 (110~135 GPa), FeO₂He 的压缩波波速比 FeO₂ 的大; FeO₂He 的压缩波波速随压力的增幅较小, 而 FeO₂ 的压缩波波速随压力的增幅较大, 135 GPa 时两者的波速相差较小, 分别为 12.59 和 11.97 km/s, 与前人的报道相似。对比 D"层中的主要矿物 Pv 和 PPv 的波速^[38] 可以发现, FeO₂ 和 FeO₂He 的波速小很多, 符合该区域超低声速区的特征。

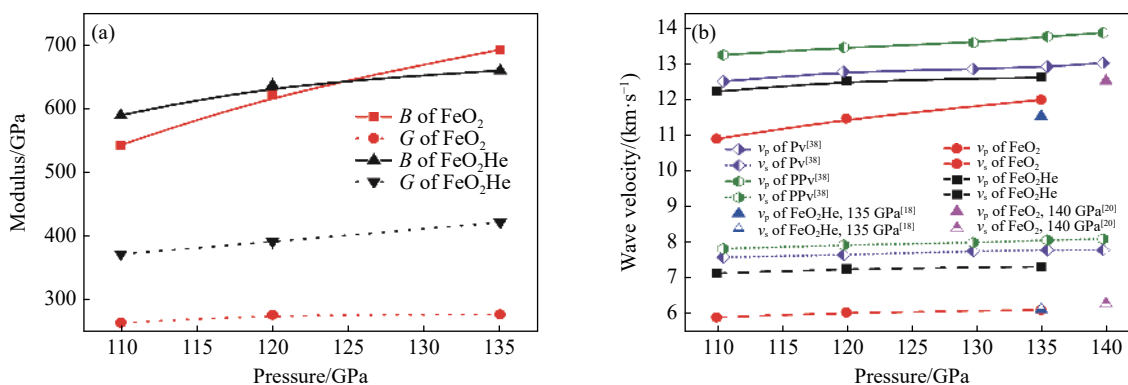


图 6 FeO₂ 和 FeO₂He 的体积模量(B)、剪切模量(G) (a) 和声速 (b) 随压力的变化关系(300 K)

Fig. 6 Pressure dependence of bulk modulus (B) and shear modulus (G) (a) and wave velocity (b) of FeO₂ and FeO₂He (300 K)

3 结 论

采用第一性原理计算了 FeO₂ 和 FeO₂He 的晶格热导率和地震波速特征。结果表明, FeO₂He 的热导率比 FeO₂ 的大很多, 在 135 GPa、300 K 条件下, FeO₂ 和 FeO₂He 的晶格热导率分别为 127.991 和 7.825 W·m⁻¹·K⁻¹。FeO₂He 的热导率随压力的变化较大, 而 FeO₂ 的晶格热导率随压力的变化较小, 两者随温度的变化关系接近 T^{-1} 关系, 与传统半导体的结论一致。两者的晶格热导率主要由低频声子贡献, 即声学波声子提供。两者的晶格热导率差异主要源于非谐散射率, 群速度的差异较小, 对晶格热导率的影响有限。FeO₂He 的剪切模量比 FeO₂ 的大, 但 FeO₂He 的体积模量随压力的变化较小, 125 GPa 后, FeO₂ 的体积模量比 FeO₂He 的大。在所讨论的压力范围内, FeO₂He 的剪切波波速及压缩波波速都比 FeO₂ 大一些。两种矿物都含有 Fe, 密度较大, 其波速符合超低声速区特征, 与 D"层主要矿物含铁后的结论相似。

参考文献:

- [1] OZAWA H, HIROSE K, TATENO S, et al. Phase transition boundary between B1 and B8 structures of FeO up to 210 GPa [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2010, 179(3): 157–163.
- [2] BYKOVA E, DUBROVINSKY L, DUBROVINSKAIA N, et al. Structural complexity of simple Fe₂O₃ at high pressures and temperatures [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10661.
- [3] WOODLAND A B, FROST D J, TROTS D M, et al. *In situ* observation of the breakdown of magnetite (Fe₃O₄) to Fe₄O₅ and hematite at high pressures and temperatures [J]. *American Mineralogist*, 2012, 97(10): 1808–1811.
- [4] LAVINA B, DERA P, KIM E, et al. Discovery of the recoverable high-pressure iron oxide Fe₄O₅ [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108(42): 17281–17285.
- [5] LAVINA B, MENG Y. Unraveling the complexity of iron oxides at high pressure and temperature: synthesis of Fe₅O₆ [J]. *Science Advances*, 2015, 1(5): e1400260.
- [6] HU Q, KIM D Y, LIU J, et al. Dehydrogenation of goethite in Earth's deep lower mantle [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(7): 1498–1501.

- [7] HU Q, KIM D Y, YANG W, et al. FeO₂ and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles [J]. *Nature*, 2016, 534(7606): 241–244.
- [8] BIRCH F. Elasticity and constitution of the Earth's interior [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1952, 57(2): 227–286.
- [9] TERASAKI H, FISCHER R A. Mechanisms and geochemical models of core formation: physics and chemistry of the lower mantle and core [M]. Wiley, 2016:181–190.
- [10] LIU J, HU Q, KIM D Y, et al. Hydrogen-bearing iron peroxide and the origin of ultralow-velocity zones [J]. *Nature*, 2017, 551(7681): 494–497.
- [11] LIU H, YAO Y, KL UG, DENNIS D. Stable structures of He and H₂O at high pressure [J]. *Physical Review B*, 2015, 91(1): 014102.
- [12] DONG X, OGANOV A R, GONCHAROV A F, et al. A stable compound of helium and sodium at high pressure [J]. *Nature Chemistry*, 2017, 9(5): 440–445.
- [13] MONSERRAT B, MARTINEZ-CANALES M, NEEDS R J, et al. Helium-iron compounds at terapascal pressures [J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(1): 015301.
- [14] LIU Z, BOTANA J, HERMANN A, et al. Chemistry without chemical bonds: reactivity of He with ionic compounds under high pressure [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 951.
- [15] HART S R, HAURI E H, OSCHMANN L A, et al. Mantle plumes and entrainment: isotopic evidence [J]. *Science*, 1992, 256(5056): 517–520.
- [16] JACKSON M G, CARLSON R W, KURZ M D, et al. Evidence for the survival of the oldest terrestrial mantle reservoir [J]. *Nature*, 2010, 466(7308): 853–856.
- [17] JACKSON M G, KONTER J G, BECKER T W. Primordial helium entrained by the hottest mantle plumes [J]. *Nature*, 2017, 542(7641): 340–343.
- [18] ZHANG J, LV J, LI H, et al. Rare helium-bearing compound FeO₂He stabilized at deep-Earth conditions [J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(25): 255703.
- [19] JANG B G, KIM D Y, SHIM J H. Metal-insulator transition and the role of electron correlation in FeO₂ [J]. *Physical Review B*, 2017, 95(7): 075144.
- [20] HUANG S Y, SHAN Q, WU X. Elasticity and anisotropy of the pyrite-type FeO₂H-FeO₂ system in Earth's lowermost mantle [J]. *Journal of Earth Science*, 2018: 1293–1301.
- [21] LU C, AMSLER M, CHEN C. Unraveling the structure and bonding evolution of the newly discovered iron oxide FeO₂ [J]. *Physical Review B*, 2018, 98(5): 054102.
- [22] ZHANG X L, NIU Z W, ZHAO Z J, et al. First-principles thermoelasticity and stability of pyrite-type FeO₂ under high pressure and temperature [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 719: 42–46.
- [23] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3): 1758–1775.
- [24] CEPERLEY D M, ALDER B J. Ground state of the electron gas by a stochastic method [J]. *Physical Review Letters*, 1980, 45(7): 566–569.
- [25] KRUKAU A V, VYDROV O A, IZMAYLOV A F, et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 125(22): 3865.
- [26] MONKHORST H J. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Physical Review B*, 1976, 16(4): 1748–1749.
- [27] TOGO A, OBA F, TANAKA I. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures [J]. *Physical Review B*, 2008, 78(13): 134106.
- [28] LI W, CARRETE, KATCHO N, et al. ShengBTE: a solver of the Boltzmann transport equation for phonons [J]. *Computer Physics Communications*, 2014, 185(6): 1747–1758.
- [29] LI W, MINGO N. Lattice dynamics and thermal conductivity of skutterudites CoSb₃ and IrSb₃ from first principles: why IrSb₃ is a better thermal conductor than CoSb₃ [J]. *Physical Review B*, 2014, 90(9): 094302.
- [30] LI W, MINGO N. Thermal conductivity of fully filled skutterudites: role of the filler [J]. *Physical Review B*, 2014, 89(18): 184304.
- [31] SONG Y L, HE K H, SUN J, et al. Effects of iron spin transition on the electronic structure, thermal expansivity and lattice

- thermal conductivity of ferropericlase: a first principles study [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 4172.
- [32] OHTA K, YAGI T, HIROSE K, et al. Thermal conductivity of ferropericlase in the Earth's lower mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 465: 29–37.
- [33] DEKURA H, TSUCHIYA T. *Ab initio* lattice thermal conductivity of MgO from a complete solution of the linearized Boltzmann transport equation [J]. *Physical Review B*, 2017, 95(18): 184303.
- [34] OHTA K, YAGI T, TAKETOSHI N, et al. Lattice thermal conductivity of MgSiO₃ perovskite and post-perovskite at the core-mantle boundary [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 349/350: 109–115.
- [35] DEKURA H, TSUCHIYA T. Lattice thermal conductivity of MgSiO₃ postperovskite under the lowermost mantle conditions from *ab initio* anharmonic lattice dynamics [J]. *Geophysical Research Letters*, 2019, 46(22): 12919–12926.
- [36] XU Y Y, SHANKLAND T J, LINHARDT S, et al. Thermal diffusivity and conductivity of olivine, wadsleyite and ringwoodite to 20 GPa and 1373 K [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2004, 143/144: 321–336.
- [37] GHADERI N, ZHANG D B, ZHANG H, et al. Lattice thermal conductivity of MgSiO₃ perovskite from first principles [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 5417.
- [38] CARACAS R, COHEN R E. Effect of chemistry on the stability and elasticity of the perovskite and post-perovskite phases in the MgSiO₃-FeSiO₃-Al₂O₃ system and implications for the lowermost mantle [J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32(16): 367–384.

First Principles Study of Lattice Thermal Conductivity and Sound Velocity Characteristics of FeO₂ and FeO₂He

WU Xiao¹, MA Yangyang¹, YANG Shu¹, HE Kaihua¹, JI Guangfu²

(1. Faculty of Maths and Physics, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China;

2. National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621999, Sichuan, China)

Abstract: Recent experimental studies at high temperature and high pressure reported a new iron oxide, FeO₂, which is stable from 74 GPa to the core-mantle boundary (CMB) pressure. Theoretical investigation also indicated that FeO₂ can react with He at high temperature and high pressure to form FeO₂He, which can explain the enigmatic He reservoir in the Earth. In this work, the lattice thermal conductivities and wave velocities of two minerals have been studied using first principles combined with lattice dynamics method. The calculations show that the lattice thermal conductivity of FeO₂He is larger than that of FeO₂, meanwhile, and the pressure dependence of lattice thermal conductivity of FeO₂He is stronger than that of FeO₂. The temperature dependence of lattice thermal conductivity of both minerals is close to T^{-1} relation, which is similar with those of traditional semiconductor. The group velocities have limited effect on the difference in lattice thermal conductivity between two minerals, and which is determined by the giant discrepancy in the anharmonic scattering rates. The compressive velocity and shear velocity of FeO₂He are larger than those of FeO₂. Their velocities are smaller than the values of perovskite and post-perovskite at the same condition, which implies that FeO₂ and FeO₂He are of the character of ultra-low sound velocity in D' layer.

Keywords: FeO₂; FeO₂He; lattice thermal conductivity; wave velocity; first principles