

Ca₅N₄高压新相的第一性原理研究

时旭含 李海燕 姚震 刘冰冰

First-principles study of Ca₅N₄ at high pressure

Shi Xu-Han Li Hai-Yan Yao Zhen Liu Bing-Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 067101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20191808

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191808>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ce-La-Th合金高压相变的第一性原理计算

First-principles calculations of high pressure phase transition of Ce-La-Th alloy

物理学报. 2019, 68(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182128>

蓝宝石冲击消光晶向效应的第一性原理

Crystal-orientation effects of the optical extinction in shocked Al₂O₃: a first-principles investigation

物理学报. 2020, 69(4): 046201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190955>

方镁石高压结构预测和高温结构稳定性研究

High-pressure structure prediction and high-temperature structural stability of periclase

物理学报. 2019, 68(12): 126201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190204>

高压下富氢化合物的结构与奇异超导电性

Structures and novel superconductivity of hydrogen-rich compounds under high pressures

物理学报. 2017, 66(3): 036102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.036102>

同步辐射高压单晶衍射实验技术

High pressure single-crystal synchrotron X-ray diffraction technique

物理学报. 2017, 66(3): 036203 <https://doi.org/10.7498/aps.66.036203>

Ca₅N₄ 高压新相的第一性原理研究*

时旭舍 李海燕 姚震† 刘冰冰‡

(吉林大学物理学院, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2019年11月28日收到; 2019年12月31日收到修改稿)

通过在氮中引入杂质离子, 利用高压手段获得具有新奇结构的多氮化合物是目前被广泛应用的研究方法. 钙氮材料在催化、光电方面有着广泛的应用. 具有较低电离能的钙 (Ca) 元素很容易和氮原子形成离子键钙氮化物. 高压为寻找新型钙氮化合物提供了全新的技术途径. 因此, 利用高压方法, 通过改变配比的方式, 寻找具有新奇特性的钙氮高压结构, 是一项非常有意义的工作. 本文利用基于密度泛函理论的结构搜索方法, 在 100 GPa 条件下, 通过预测得到了一个稳定的 Ca₅N₄ 相. 该结构内部氮原子之间以 N-N 共价单键键合, 氮原子和钙原子之间是离子键相互作用, 且钙氮之间的电荷转移量为 1.26 e/N atom. 能带结构计算表明 *P*2₁/*c*-Ca₅N₄ 是一个直接带隙为 1.447 eV 的半导体结构. 最后, 系统地给出了该结构的拉曼振动光谱, 并指认了拉曼振动模式, 为实验合成该结构提供了理论指导.

关键词: 高压, 碱土金属, 钙氮化物**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.Dg, 71.20.Nr**DOI:** 10.7498/aps.69.20191808

1 引言

氮原子有五个价电子 (2s²2p³), 具有丰富的成键方式^[1]. 氮在大气中含量最丰富, 常压下, 氮气 (N₂) 分子之间存在弱的范德瓦耳斯作用力. 高压下, N₂ 分子之间的距离逐渐减小, 当 N₂ 分子间的范德瓦耳斯作用力接近于分子间的共价键作用力时, 氮分子内的共价三键发生解离, 氮原子间重新键合, 形成非分子相, 称为共价聚合氮结构^[2-6]. 聚合氮不需要氧气, 靠自身分解便可释放能量, 其产物是对环境无污染的氮气, 是一种潜在的高能量密度清洁材料, 在能量存储、火箭推进剂和炸药方面有着广泛的应用前景. 理论和实验对聚合氮的研究工作均取得了一定的进展. 如理论报道的聚合氮结构: 网络状 cg-N^[7,8]、笼状 N₁₀^[9]、层状 LP-N^[10] 以及

之字链状 A7-N^[11] 等. 实验上, Eremets 等^[12] 和 Tomasio 等^[13] 分别通过激光加热金刚石对顶砧实验技术成功合成出了 cg-N (110 GPa, 2000 K) 和 LP-N (150 GPa, 3000 K) 聚合氮结构, 验证了理论研究工作. 然而, 聚合氮只能在高温、高压的极端条件下才能合成, 并且只能稳定在高压的条件下, 这种苛刻的合成条件和稳定条件限制了聚合氮的应用. 近年来的研究表明, 引入配位元素, 利用配位元素和氮元素之间形成的离子键相互作用, 可以获得稳定性更高的多氮聚合结构. 相关研究也取得了很大的进展, 如引入碱金属元素 (*M* = Li, Na, K, Rb, Cs), 可以获得具有氮六环结构的 MN₃ 多氮聚合结构以及具有氮五环结构的 MN₅ 多氮聚合结构^[14-20]. 当引入碱土金属元素 (*M* = Be, Mg, Ca, Sr), 可以获得具有扶手椅链结构的 MN₄ 多氮聚合结构^[21-24]. 理论计算表明, 引入配位元素获得

* 国家科技支撑计划 (批准号: 2018YFA0305900)、国家自然科学基金 (批准号: 11634004, 51320105007, 11604116, 51602124) 和教育部长江学者和创新团队发展计划 (批准号: IRT1132) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yaozhen@jlu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: liubb@jlu.edu.cn

的多氮聚合结构比纯氮聚合结构的稳定性提高了 2—3 倍以上. 因此, 利用配位元素与氮元素之间复杂的电子结构相互作用, 开展多氮聚合结构的高压研究, 很可能获得结构更新奇、稳定性更高的多氮聚合结构, 是一项非常有意义的工作.

Ca 元素在地球中含量丰富, 其电离能 ($I_1 = 590 \text{ kJ/mol}$) 远低于同主族的 Be (900 kJ/mol) 和 Mg (738 kJ/mol), 更易和氮原子形成具有离子键相互作用的钙氮化物. 钙氮化物在工业生产领域有着广泛的应用, 如 Ca_3N_2 是合成其他多元氮化物理想的前驱体, 同时因其催化特性, 在立方氮化硼工业生产过程中被广泛应用^[25–27]. 室温下 Ca_2N 是一种顺磁、二维层状带电体结构, 在光电方面应用广泛. 同时, 由于其阴离子 $[\text{N}_2]^{2-}$ 结构含有氮-氮双键, 又是潜在的能源材料^[28]. 理论上, 对不同配比的 Ca-N 二元化合物给出了详细的报道, 前人通过结构预测方法, 给出了钙氮体系八个配比 Ca_xN_y ($x:y = 2:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5$) 的常压/高压结构^[29]. 如常压下四种稳定配比的 CaN , CaN_2 , Ca_3N_2 , Ca_2N 钙氮化合物. 随着压力的升高, 更多配比的稳定钙氮化合物陆续被发现, 如氮-氮双键结构的 Ca_2N_3 , 扶手椅型氮链结构的 CaN_4 、氮五环结构的 CaN_5 和氮六环结构的 CaN_3 . 其中, 富氮结构 CaN_3 , CaN_4 , CaN_5 在高能量密度材料领域有着潜在的应用前景. 此外, 压力作为独立于组分和温度的力学参量, 可以有效减小分子、原子之间的间距, 改变价电子轨道间的杂化模式, 降低化学势垒, 是生成新物质结构非常有效的手段^[30–32]. 因此, 利用高压方法, 通过改变配比的方式, 寻找具有新奇特性的钙氮高压结构, 是一项非常有意义的工作.

本文在密度泛函理论框架下, 采用基于粒子群算法的结构搜索方法, 结合 VASP 结构计算软件包, 搜索配比为 5:4 和 2:5 的钙氮体系在 100 GPa 下的能量最优结构. 通过热力学稳定性、动力学和机械稳定性的分析, 寻找区别于以往的钙氮结构、且具有优异性能的稳定高压结构, 进一步丰富 Ca-N 体系高压结构. 结果表明, Ca_2N_5 在 100 GPa 下热力学不稳定, 而 Ca_5N_4 在 100 GPa 下同时满足热力学稳定性、机械稳定性和动力学稳定性. 能带结构计算表明具有 $P2_1/c$ 对称性的 Ca_5N_4 是直接带隙为 1.447 eV 的半导体结构. 群论分析表明该结构共有 51 种振动模式, 其中 24 种拉曼振动模式,

并详细指认了所有的拉曼振动模式. 该研究不仅从理论上提出了一种新配比的钙氮高压稳定结构, 丰富了钙氮高压相图, 而且给出了该结构的 Raman 振动模式, 为实验合成该高压相提供了理论指导.

2 理论计算方法

钙氮体系的高压结构搜索是采用基于粒子群优化算法的 CALYPSO 结构预测软件完成的^[33]. 结构优化和性质计算采用 VASP 软件完成^[34], 声子谱计算采用 PHONOPY 软件包完成^[35], Raman 光谱是用 Quantum Espresso 软件计算完成, 电子转移是采用 Bader 软件完成^[36]. 计算采用广义梯度近似方法^[37], 选用基于 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函的投影缀加平面波 (PAW) 赝势^[38]. Ca 和 N 原子的价电子分别是 $3s^23p^64s^2$ 和 $2s^22p^3$. 结构弛豫和性质计算的截断能分别是 520 和 600 eV, 能量收敛标准为 $1 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, 力收敛标准为 $-5 \times 10^{-3} \text{ eV/\text{Å}}$. 布里渊 K 点取样是以 Gamma 为中心, 密度为 $2\pi \times 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ 网格. 结构的形成焓计算公式为

$$\Delta H_f(\text{Ca}_x\text{N}_y) = [H(\text{Ca}_x\text{N}_y) - xH(\text{Ca}) - yH(\text{N})]/(x+y),$$

$x:y$ 分别为 2:1, 3:2, 5:4, 1:1, 2:3, 1:2, 2:5, 1:3, 1:4, 1:5. 在对结构的拉曼计算过程中采取模守恒赝势, 应用平面波基组和赝势方法, 交换关联能为 Perdew-Wang 局域密度近似, 截断能分别为 80 Ry 和 320 Ry.

3 结果与讨论

分别选取 1 → 4 倍胞, 在 100 GPa 下开展结构预测, 每代产生 50 个结构, 共计 30 代. 该预测工作顺利地找到了前人已经报道的稳定结构相, 如 CaN 的 $Pbam$ 相、 CaN_2 的 $Pbam$ 相以及 Ca_2N 的 $I4/mmm$ 相, 证明了本文理论预测的可靠性. 通过对 Ca_2N_5 和 Ca_5N_4 两种配比的钙氮化物高压结构搜索, 分别获得了两个配比的最优结构. 为了确定新获得的最优结构的热力学稳定性, 借助于已经报道的配比为 2:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 的 Ca_xN_y 钙氮化合物, 绘制了体系在 100 GPa 下的凸包图. 如图 1 所示, 位于凸包图上的用红实线相连的是热力学稳定的结构, 用黑实线相连的没

有位于凸包图上的则是一些不稳定或者亚稳定结构. 可以看出, Ca_2N_5 不具有热力学稳定性, 而 Ca_5N_4 具有热力学稳定性. 图 2 给出了 Ca_5N_4 单胞结构图及多面体单元结构图. Ca_5N_4 是空间群为 $P2_1/c$ 单斜晶体结构. 晶格常数为 $a = 8.701 \text{ \AA}$, $b = 5.847 \text{ \AA}$, $c = 5.573 \text{ \AA}$, 晶格夹角为 $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 143.63^\circ$. $P2_1/c$ - Ca_5N_4 的原子占位为 Ca1 (0.6833, 0.66271, 0.74828), Ca2 (0.24663, 0.66164, 0.44596), Ca3 (0.0, 0.0, 1.0), N1 (0.02894, 0.1585, 0.69206), N2 (0.431, 0.53487, 0.01961). Ca_5N_4 中的 Ca 原子有两种配位形式, 一种是每个钙原子被 6 个氮原子包围形成六配位的八面体结构 (图 2(b)), 另一种是每个钙原子被 7 个氮原子包围形成七配位的十面体结构 (图 2(c)), 与经典的八面体结构不同的是, 十面体结构中 5 个氮原子位于同一平面, 这其中就存在一个 N2 单元, 其余的 2 个氮原子分居面的两侧, 并且八面体和十面体之间是彼此共面链接的. 结构中的氮原子类型有两种, 分别是独立的氮原子和双氮键合结构. 其中, 双氮键合结构形成的共价键键长是 1.442 \AA , 大于氮氮双键 (1.20 \AA) 和三键 (1.10 \AA) 的键长, 属于 N—N 单键 ($> 1.3 \text{ \AA}$).

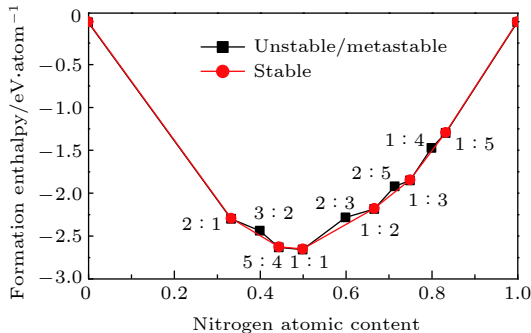


图 1 100 GPa 下 Ca-N 体系落在凸包图上热力学稳定的各比例
Fig. 1. Stable phases on the convex hulls of Ca-N system at 100 GPa.

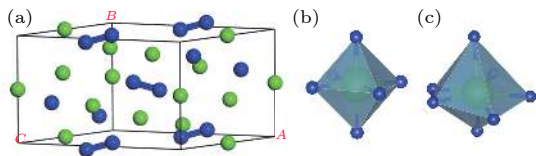


图 2 100 GPa 下预测得到的 Ca_5N_4 晶体结构图 ((a)) 及多面体单元结构 ((b), (c))
Fig. 2. Crystalline structure of the predicted stable Ca_5N_4 : (a) $P2_1/c$ phase at 100 GPa; (b), (c) the polyhedron units of Ca_5N_4 .

为了确定 Ca_5N_4 结构的动力学稳定性和机械稳定性, 计算了该结构的声子谱和弹性常数. 如图 3 所示, Ca_5N_4 的 $P2_1/c$ 相结构在 100 GPa 下的声子谱中没有虚频, 说明该结构具有动力学稳定性. 弹性常数计算结果表明, 该结构弹性模量矩阵具有 13 个独立的刚度矩阵元, 分别为 $C_{11} = 491.812 \text{ GPa}$, $C_{12} = 254.816 \text{ GPa}$, $C_{13} = 194.381 \text{ GPa}$, $C_{15} = 6.354 \text{ GPa}$, $C_{22} = 486.404 \text{ GPa}$, $C_{23} = 204.206 \text{ GPa}$, $C_{25} = -21.519 \text{ GPa}$, $C_{33} = 469.087 \text{ GPa}$, $C_{35} = 15.203 \text{ GPa}$, $C_{44} = 167.03 \text{ GPa}$, $C_{46} = -11.832 \text{ GPa}$, $C_{55} = 134.979 \text{ GPa}$, $C_{66} = 190.363 \text{ GPa}$. 满足单斜结构相机械稳定性的力学判据标准 [24]:

$$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0,$$

$$[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0,$$

$$(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) > 0, (C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0,$$

$$(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0, [C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2)$$

$$+ 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{23}^2C_{33}] > 0.$$

因此, 该结构也具有机械稳定性. 通过以上讨论可知, 在 100 GPa 条件下, 获得了同时满足热力学稳定、动力学稳定以及机械稳定的新高压 $P2_1/c$ 相 Ca_5N_4 结构.

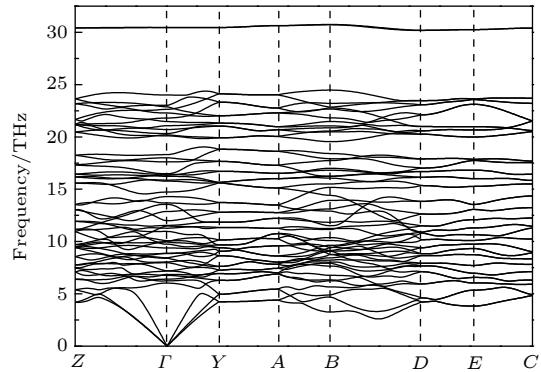


图 3 $P2_1/c$ 相在 100 GPa 下的声子色散曲线图
Fig. 3. Phonon dispersion curves of $P2_1/c$ phase at 100 GPa.

为了研究 Ca_5N_4 结构的成键方式和电子结构性质, 分别计算了该结构的电子局域函数 (ELF)、能带结构和投影态密度 (PDOS). 图 4 为 Ca_5N_4 的二维 ELF 图, 橘红色区域局域性函数值为 1, 对应代表电子高度局域, 成键方式为较强的共价键, 蓝色则对应局域函数值为 0, 代表高度离域的电子分布. 可看出, 双氮键合结构的外侧形成高度局域的孤对电子, 氮原子间电子局域性很强, 属于共价 sigma 键, 该结果与我们通过键长判定其为 N—N 单键的

结论一致. 同时, 钙原子附近电子离域性较强, 说明钙原子和氮原子间形成了离子键相互作用. 如图 5 所示, 能带结构和 PDOS 的研究结果表明, $P2_1/c$ 相能带展宽较为平稳, 具有较强的电子局域性. 没有能带贯穿费米能级, 是直接带隙为 1.447 eV 的半导体结构. 从 PDOS 可以看出 $P2_1/c$ - Ca_5N_4 的费米能级附近的价带区域主要是由氮原子的 N_p 电子贡献, 而导带区域则主要是由钙原子的 Ca_d 电子贡献, 这也说明了钙原子与氮原子之间存在电子转移现象, 与前面 ELF 分析结果相一致. 通过 Bader 软件定量计算表明, $P2_1/c$ - Ca_5N_4 结构中每个氮原子从钙原子获得约 1.26 个电子, 这与前面的 ELF 和 PDOS 的分析结果相一致.

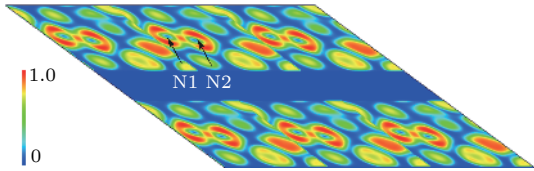


图 4 $P2_1/c$ - Ca_5N_4 结构在 100 GPa 下的二维 ELF 图
Fig. 4. Cross-sections of electron local function of $P2_1/c$ - Ca_5N_4 at 100 GPa.

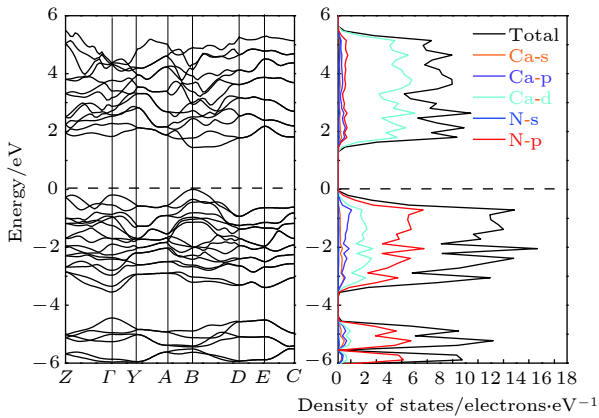


图 5 $P2_1/c$ - Ca_5N_4 在 100 GPa 下的电子能带结构图和 PDOS
Fig. 5. Band structure and projected density of states of $P2_1/c$ - Ca_5N_4 at 100 GPa, respectively.

Ca_5N_4 空间群为 $P2_1/c$, 对应的点群为 $C_{2h}(2/m)$, 群论分析表明结构共有 51 种振动模式, 其中 24 种为拉曼振动模式, 结构振动模式遵循下面的不可约表示:

$$\Gamma_{\text{acoustic}} = A_u + 2B_u, \quad (1)$$

$$\Gamma_{\text{optic}} = 12A_g + 14A_u + 12B_g + 13B_u, \quad (2)$$

其中 A 模式和 B 模式表示非简并态. 如图 6 所示, 通过 Raman 振动的分析, 给出了振动模式和

对应峰的指认. 其中 168.1, 227.4, 268.2, 284.8, 359.9, 460.7, 567.2, 652.3, 749.8, 828.2, 851.2 和 1125.0 cm^{-1} 归属于 A_g 拉曼振动模式; 206.3, 270.9, 298.3, 338.7, 386.4, 441.6, 584.6, 662.6, 751.9, 872.4, 902.1 和 1124.1 cm^{-1} 归属于 B_g 拉曼振动模式. 该 Raman 振动模式的指认为实验合成该高压相提供了理论性指导. 同时, 对 $P2_1/c$ - Ca_5N_4 结构进行了 X 射线衍射 (XRD) 理论计算, 并绘制得到 XRD 图谱, 如图 7 所示, 为实验合成提供更全面的理论指导.

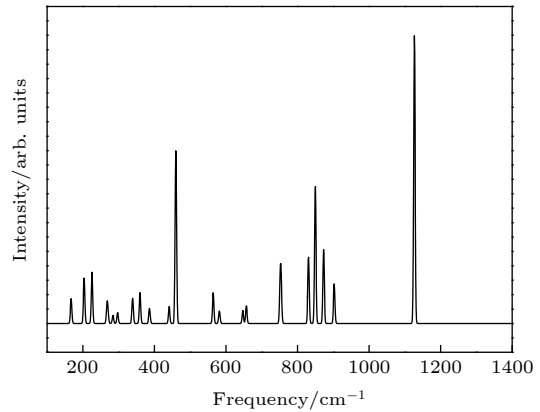


图 6 $P2_1/c$ - Ca_5N_4 在 100 GPa 下的拉曼光谱
Fig. 6. Raman spectrum of $P2_1/c$ - Ca_5N_4 at 100 GPa.

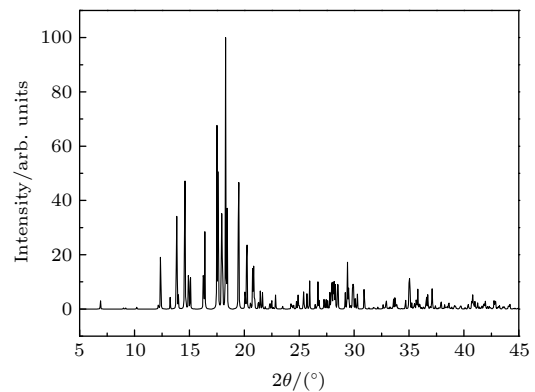


图 7 $P2_1/c$ - Ca_5N_4 在 100 GPa 下的 XRD 图谱
Fig. 7. The X-ray diffraction spectrum of $P2_1/c$ - Ca_5N_4 at 100 GPa.

4 结 论

利用第一性原理结合结构搜索技术, 在 100 GPa 条件下预测出一个新的空间群为 $P2_1/c$ 的 Ca_5N_4 相, 丰富了钙氮体系高压相. 通过形成焓计算、声子谱、弹性常数的计算表明, 该结构同时具有热力学稳定性、动力学稳定性和机械稳定性.

通过成键分析表明, 该结构内部氮原子之间以 N—N 单键键合, 氮原子和钙原子之间是离子键相互作用. 通过电子结构性质的计算发现, $P2_1/c$ - Ca_5N_4 是一个直接带隙为 1.447 eV 的半导体结构, 费米能级附近的价带主要是由氮原子的 N_{p} 电子贡献, 而导带则主要由钙原子的 Ca_{d} 电子贡献, 说明钙原子与氮原子之间存在电子转移现象. Bader 计算表明 $P2_1/c$ - Ca_5N_4 结构中平均每个氮原子从钙原子获得的电子数约为 1.26e. 最后计算了 $P2_1/c$ - Ca_5N_4 结构的拉曼振动光谱及 XRD 光谱, 指认了拉曼振动模式, 为实验合成该结构提供了理论指导.

参考文献

- [1] Pickard C J, Needs R J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 125702
- [2] Erba A, Maschio L, Pisani C, Casassa S 2011 *Phys. Rev. B* **84** 012101
- [3] Hirshberg B, Gerber R B, Krylov A I 2014 *Nat. Chem.* **6** 52
- [4] Özçelik V O, Aktürk O Ü, Durgun E, Ciraci S 2015 *Phys. Rev. B* **92** 125420
- [5] Plašienka D, Martoňák R 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 094505
- [6] Yakub L N 2016 *Low Temp. Phys.* **42** 1
- [7] Martin R M, Needs R J 1986 *Phys. Rev. B* **34** 5082
- [8] Mailhot C, Yang L H, McMahan A K 1992 *Phys. Rev. B* **46** 14419
- [9] Wang X, Wang Y, Miao M, Zhong X, Lv J, Cui T, Li J, Chen L, Pickard C J, Ma Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 175502
- [10] Ma Y, Oganov A R, Li Z, Xie Y, Kotakoski J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 065501
- [11] Bondarchuk S V, Minaev B F 2017 *Comput. Mater. Sci.* **133** 122
- [12] Eremets M I, Gavriluk A G, Trojan I A, Dzivenko D A, Boehler R 2004 *Nat. Mater.* **3** 558
- [13] Tomasino D, Kim M, Smith J, Yoo C S 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 205502
- [14] Zhao J F, Li N, Li Q S 2003 *Theor. Chem. Acc.* **110** 10
- [15] Steele B A, Oleynik I I 2016 *Chem. Phys. Lett.* **643** 21
- [16] Zhang M, Yin K, Zhang X, Wang H, Li Q, Wu Z 2013 *Solid State Commun.* **161** 13
- [17] Peng F, Yao Y, Liu H, Ma Y 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 2363
- [18] Zhang J, Zeng Z, Lin H Q, Li Y L 2015 *Sci. Rep.* **4** 4358
- [19] Wang X, Li J, Zhu H, Chen L, Lin H 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 044717
- [20] Williams A S, Steele B A, Oleynik I I 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 234701
- [21] Wei S, Li D, Liu Z, Wang W, Tian F, Bao K, Duan D, Liu B, Cui T 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 9766
- [22] Yu S, Huang B, Zeng Q, Oganov A R, Zhang L, Frapper G 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 11037
- [23] Wei S, Li D, Liu Z, Li X, Tian F, Duan D, Liu B, Cui T 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 9246
- [24] Hou P, Lian L, Cai Y, Liu B, Wang B, Wei S, Li D 2018 *RSC Adv.* **8** 4314
- [25] Braun C, Börger S L, Boyko T D, Miede G, Ehrenberg H, Höhn P, Moewes A, Schnick W 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 4307
- [26] Hao J, Li Y, Wang J, Ma C, Huang L, Liu R, Cui Q, Zou G, Liu J, Li X 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 16750
- [27] Römer S R, Schnick W, Kroll P 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 2943
- [28] Gregory D H, Bowman A, Baker C F, Weston D P 2000 *J. Mater. Chem.* **10** 1635
- [29] Zhu S, Peng F, Liu H, Majumdar A, Gao T, Yao Y 2016 *Inorg. Chem.* **55** 7550
- [30] Dong X, Oganov A R, Goncharov A F, Stavrou E, Lobanov S, Saleh G, Qian G R, Zhu Q, Gatti C, Deringer V L, Dronskowski R, Zhou X F, Prakapenka V B, Konôpková Z, Popov I A, Boldyrev A I, Wang H T 2017 *Nat. Chem.* **9** 440
- [31] Ma Y, Eremets M, Oganov A R, Xie Y, Trojan I, Medvedev S, Lyakhov A O, Valle M, Prakapenka V 2009 *Nature* **458** 182
- [32] Einaga M, Sakata M, Ishikawa T, Shimizu K, Eremets M I, Drozdov A P, Troyan I A, Hirao N, Ohishi Y 2016 *Nat. Phys.* **12** 835
- [33] Wang Y, Lv J, Zhu L, Ma Y 2012 *Comput. Phys. Commun.* **183** 2063
- [34] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [35] Chaput L, Togo A, Tanaka I, Hug G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 094302
- [36] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354
- [37] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [38] Hammer B, Hansen L B, Nørskov J K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7413

First-principles study of Ca_5N_4 at high pressure*

Shi Xu-Han Li Hai-Yan Yao Zhen[†] Liu Bing-Bing[‡]

(State Key Laboratory of Superhard Materials, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 28 November 2019; revised manuscript received 31 December 2019)

Abstract

Recent studies have shown that introducing metal elements into nitrogen matrix can induce more stable poly-nitrogen structures than the pure nitrogen phase due to the ionic interaction between metal elements and nitrogen matrix. Many types of poly-nitrogen structures have been reported by using the alkaline earth metal elements ($M = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) as the coordinate elements. For example, the one-dimensional (1D) infinite armchair poly-nitrogen chain (N_∞) structure and N_6 ring structure are obtained for the MN_4 and MN_3 chemical stoichiometry, respectively. Interestingly, the stabilities of these MN_x structures are enhanced 2–3 times compared with that of the pure nitrogen. Therefore, exploring the novel and stable poly-nitrogen structure by introducing alkaline earth metal elements under high pressure is a great significant job. As an alkaline earth element, Ca is abundant in the earth. Its ionization energy ($I_1 = 590 \text{ kJ/mol}$) is far lower than that of Be (900 kJ/mol) and Mg (738 kJ/mol), which means that Ca can form calcium nitrides more easily. Zhu et al. (Zhu S, Peng F, Liu H, Majumdar A, Gao T, Yao Y 2016 *Inorg. Chem.* **55** 7550) proposed that the Ca-N system can obtain poly-nitrogen structures under high pressure, such as CaN_4 structure with armchair nitrogen chain, CaN_5 and CaN_3 consisting of pentazolate “ N_5 ” and benzene-like “ N_6 ” anions. These poly-nitrogen structures have potential applications in the field of high energy density materials. Here, we report the prediction of Ca-N system at 100 GPa by using particle swarm optimization algorithm technique for crystal structure prediction. A new thermal stable phase with $P2_1/c\text{-Ca}_5\text{N}_4$ space group is found at 100 GPa, which enriches the phase of Ca-N system under high pressure. The dynamic stability and mechanical stability of new phase are confirmed by phono dispersion spectrum and elastic constant calculations. The electron localization function analysis shows that the nitrogen atoms in $P2_1/c\text{-Ca}_5\text{N}_4$ are bonded by N–N single bond and electron transfer from Ca atom to N atom enables Ca_5N_4 to serve as an ionic-bonding interaction structure. Band structure calculation shows that the Ca_5N_4 has a semiconductor structure with a direct band gap of 1.447 eV. The PDOS calculation shows the valence band near Fermi energy is mainly contributed by N_p electrons, while the conduction band is mainly contributed by Ca_d electrons, indicating that electrons are transferred from Ca atom to N atom. Bader calculation shows that each N atom obtains 1.26e from Ca atom in $P2_1/c\text{-Ca}_5\text{N}_4$. The Raman spectrum and X-ray diffraction spectrum are calculated and detailed Raman vibration modes are identified, which provides theoretical guidance for experimental synthesis.

Keywords: high pressure, alkaline earth metal, calcium nitrides

PACS: 71.15.Mb, 71.20.Dg, 71.20.Nr

DOI: 10.7498/aps.69.20191808

* Project supported by the National Key Technologies Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2018YFA0305900), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11634004, 51320105007, 11604116, 51602124), and the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (Grant No. IRT1132).

[†] Corresponding author. E-mail: yaozhen@jlu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: liubb@jlu.edu.cn