

# Cu<sub>3</sub>N 弹性和热力学性质的第一性原理研究\*

李世娜<sup>†</sup> 刘 永

(燕山大学理学院, 秦皇岛 066004)

(2010 年 1 月 11 日收到; 2010 年 1 月 30 日收到修改稿)

利用基于密度泛函理论的第一性原理全势线性缀加平面波方法, 研究了立方反 ReO<sub>3</sub> 结构 Cu<sub>3</sub>N 在零温 (0 K) 零压下的平衡晶格常数、体弹模量及其对压强的一阶导数, 计算结果与其他实验及理论结果基本相符. 同时得出 Cu<sub>3</sub>N 的弹性常数, Poisson 比等, 并分析出 Cu<sub>3</sub>N 在零温零压下是稳定的. 通过准谐 Debye 模型计算 Cu<sub>3</sub>N 的热力学性质, 得到了 Cu<sub>3</sub>N 的晶格常数、等压比热容、等容比热容、热胀系数与温度和压强之间的关系, 同时计算出不同温度不同压强下其体弹模量及 Debye 温度的值.

**关键词:** 热力学性质, 弹性常数, 第一性原理, Cu<sub>3</sub>N

**PACC:** 0570C, 6220D, 7115A

## 1. 引 言

过渡金属氮化物由于在磁学、光学和形态学等方面的极好性质及在电子器件等领域的应用引起了人们的广泛兴趣, 如化合物 BN, AlN 等, 但共价氮化铜 (Cu<sub>3</sub>N) 为人们所不熟悉. Cu<sub>3</sub>N 是一种以共价键结合的金属氮化物. 块体的 Cu<sub>3</sub>N 晶体密度为 5.84 g/cm<sup>3</sup>, 分子量为 204.63, 颜色呈黑绿色或红褐色. 无毒廉价材料 Cu<sub>3</sub>N 具有较高的电阻率, 较低的热分解温度和独特的光电特性在光存储器件和高速集成电路应用方面备受关注<sup>[1,2]</sup>. 此外, Cu<sub>3</sub>N 还是应用于低磁阻隧道结的阻挡层的候选材料<sup>[3]</sup>.

在 3d 过渡金属 (Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu) 的氮化物中, 随着原子序数的增大, 与 N<sub>2</sub> 气反应活性依次降低, Cu 的反应活性最低. 起初 Cu<sub>3</sub>N 只能通过 Cu<sub>2</sub>O 和 NH<sub>3</sub> 作为初始材料通过复分解反应制备得到<sup>[4]</sup>. 近年来人们使用多种制备技术获得 Cu<sub>3</sub>N 薄膜, 如直流反应溅射法<sup>[5]</sup>、射频磁控溅射法<sup>[6]</sup>、分子束外延法<sup>[7]</sup>、脉冲激光反应沉淀法<sup>[8]</sup>等. Cu<sub>3</sub>N 薄膜的生长条件对它的结构性性质等有一定的影响. 国际上报道的有关 Cu<sub>3</sub>N 的物理及化学性质并不一致: Cu<sub>3</sub>N 有时候表现出低反射率高阻抗的半导体性质,

有时候表现出金属性质<sup>[8,9]</sup>; Maruyama 和 Marushita 指出 Cu<sub>3</sub>N 薄膜晶格常数  $a > 3.868 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) 为导体, 小于  $3.868 \text{ \AA}$  为绝缘体<sup>[3]</sup>; 热分解温度在 100—400 °C 之间<sup>[7,10,11]</sup>等. 因此对 Cu<sub>3</sub>N 开展研究非常有必要.

Cu<sub>3</sub>N 是立方反 ReO<sub>3</sub> 结构, 空间点群是 Pm-3m, 一个晶胞中 Cu 原子占据各立方边边线的中心位置而 N 原子占据立方晶胞的 8 个顶点, 此结构的体心位置有一较大间隙, Cu 原子以及其他原子如 Pd、碱金属原子等很有可能进入此位置导致 Cu<sub>3</sub>N 的电学性能、光学性能等发生很大的变化<sup>[2,12]</sup>. Yu 等<sup>[13,14]</sup>得出 Cu<sub>3</sub>N 的带隙随压强的增大而减小. 在高压下反 ReO<sub>3</sub> 结构的 Cu<sub>3</sub>N 由半导体向金属相转变. 这使得该材料具有很大的潜在应用价值. 但是运用全势线性缀加平面波法计算弹性常数, 以及结合 Debye 模型计算 Cu<sub>3</sub>N 的热力学性质还没有具体的报道.

本文利用全势线性缀加平面波方法研究了块状反 ReO<sub>3</sub> 结构 Cu<sub>3</sub>N 的基本性质参数, 获得了 Cu<sub>3</sub>N 的平衡晶格常数  $a$ , 体弹模量及其对压强的一阶导数、弹性常数. 另外, 通过准谐 Debye 模型计算了 Cu<sub>3</sub>N 在压强 0—5 GPa, 温度 0—700 K 范围内的 Debye 温度、热容量、热胀系数  $\alpha$  等热力学性质.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10974228)、河北省教育厅科研基金 (批准号: 2009158) 和燕山大学博士基金 (批准号: B321) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: lish1990@sohu.com

## 2. 模拟方法

本文采用基于第一性原理的密度泛函理论<sup>[15]</sup>全势线性缀加平面波法<sup>[16]</sup>进行计算,使用广义梯度近似处理交换相关势能(WIEN2K 软件包<sup>[17]</sup>).对 Kohn-Sham 方程和能量泛函进行了自洽求解,可以得到所求电子体系的基态密度、总能和能量本征值.在缀加平面波方法中,空间被分割为间隙区(intertitial region, 简记为 IR)和以原子位置为中心的非重叠糕模球(muffin-tin, 简记为 MT).每个 MT 球内波函数球谐基矢的角动量截断取为  $l_{\max} = 10$ .波函数的平面波截断由  $R_{\text{MT}} * K_{\max} = 8$  决定,其中  $R_{\text{MT}}$  是晶胞中最小的 MT 半径,  $K_{\max}$  是平面波展开中最大的倒格子矢量.在电荷密度 Fourier 展开中  $G_{\max} = 14$ . Cu 和 N 的 MT 半径分别取为 1.8 a. u., 1.6 a. u.. 自洽循环计算的收敛标准为 0.0001 电荷电量.

为了研究 Cu<sub>3</sub>N 的热力学性质,使用了准谐 Debye 模型<sup>[18,19]</sup>.在此模型中, Cu<sub>3</sub>N 的非平衡 Gibbs 函数  $G^*(V; P, T)$  形式如下:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(\theta(V); T), \quad (1)$$

在(1)式的右边,  $E(V)$  表示每个原胞的总能量,  $P, V$  和  $T$  分别表示压强、体积和温度,  $A_{\text{vib}}$  是振动的 Helmholtz 自由能, 其中  $\theta(V)$  是 Debye 温度. 考虑到准谐近似并使用声子态密度的 Debye 模型,  $A_{\text{vib}}$  可表示为<sup>[20,21]</sup>

$$A_{\text{vib}}(\theta; T) = nk_{\text{B}}T \left[ \frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right], \quad (2)$$

$D(\theta/T)$  是 Debye 积分,  $n$  是每个原胞中包含的原子数,  $k_{\text{B}}$  是 Boltzmann 常数. 对于各项同性的固体来说,  $\theta$  可表达为<sup>[21]</sup>

$$\theta = \frac{\hbar}{k_{\text{B}}} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_{\text{s}}}{M}}, \quad (3)$$

$M$  是每个原胞中分子的质量,  $B_{\text{s}}$  是用来表示晶体压缩率的绝热体积模量,  $\sigma$  是 Poisson 比, 可以表达为<sup>[20]</sup>

$$B_{\text{s}} \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2},$$

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left( \frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3}, \quad (4)$$

非平衡 Gibbs 函数  $G^*(V; P, T)$  对体积求最小值, 即

$$\left[ \frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0. \quad (5)$$

通过(5)式可以得到热状态方程(EOS),

$$\left( \frac{dE}{dV} \right)_{P, T} + P - \frac{U_{\text{vib}}}{V} \gamma = 0, \quad (6)$$

其中振动内能  $U_{\text{vib}}$  和 Grüneisen 参数  $\gamma$  表达式分别为<sup>[21]</sup>

$$U_{\text{vib}} = nk_{\text{B}}T \left[ \frac{9\theta}{8T} + 3D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right], \quad (7)$$

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V}. \quad (8)$$

等温体弹模量  $B_T$ , 等容热容  $C_V$ , 等压热容  $C_P$  和热膨胀系数  $\alpha$  分别表示为<sup>[18]</sup>

$$B_T = \left[ V \left( \frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \right]_{V_{\text{opt}}(P, T)}, \quad (9)$$

$$C_V = 3nk \left[ 4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right], \quad (10)$$

$$C_P = C_V + TV\alpha^2 B_T = C_V(1 + \alpha\gamma T), \quad (11)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V}. \quad (12)$$

## 3. 结果与讨论

### 3.1. Cu<sub>3</sub>N 基本的性质参数

为了确定立方反 ReO<sub>3</sub> 结构 Cu<sub>3</sub>N 的体结构性质, 我们采用 Murnaghan 状态方程进行拟合<sup>[22]</sup>, 计算了晶体体积与系统总能之间的关系. 图 1 为本文研究的 Cu<sub>3</sub>N 的结构图, 浅色小球表示 N 原子, 黑色大球表示 Cu 原子. 图 2 为总能量  $E$  和原胞体积  $V$  的关系, 本文计算出的能量为图中纵轴所示能量减去 136596 eV. 由图 2 知, Cu<sub>3</sub>N 在零温零压下,  $V =$

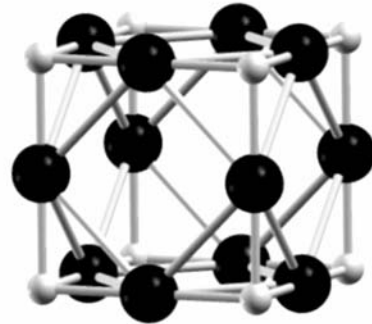


图 1 Cu<sub>3</sub>N 结构图

56.3201 Å<sup>3</sup> 是最稳定. 由此, 可求出零温零压下的晶格常数  $a_0 = 3.833$  Å, 体弹模量  $B_0$  及其对压强的一阶导数  $B'_0$ , 如表 1 所示. 所得结果与其他理论计算结果和实验结果相符合.

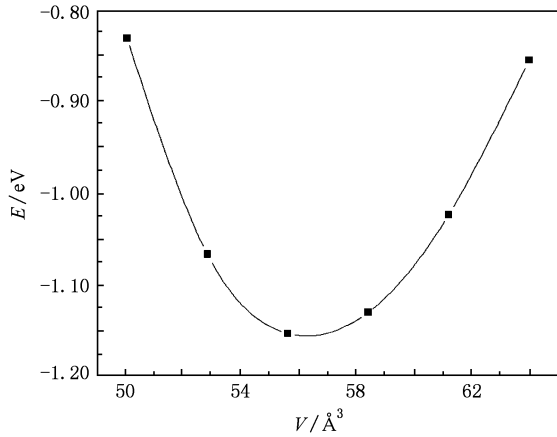


图 2 能量与体积关系图

表 1 在零温零压下 Cu<sub>3</sub>N 的晶格常数、体积模量及其对压强的一阶导数

	本文计算值	其他理论值		实验值
$a_0/\text{Å}$	3.833	3.82 <sup>[2]</sup>	3.846 <sup>[12]</sup> 3.868 <sup>[13]</sup>	3.83 <sup>[23]</sup>
$B_0/\text{GPa}$	116	104 <sup>[2]</sup>	114 <sup>[12]</sup> 108 <sup>[13]</sup>	
$B'_0$	4.72	5.26 <sup>[2]</sup>	4.7 <sup>[12]</sup> 4.66 <sup>[13]</sup>	

### 3.2. 弹性常数

弹性性质跟晶体的比热容、Debye 温度和热容等性质密切相关. 在研究立方反 ReO<sub>3</sub> 结构的 Cu<sub>3</sub>N 的弹性常数时, 能获得其结构稳定性等方面的信息. 立方晶格 Cu<sub>3</sub>N 体系中包含 3 个独立的弹性系数  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  和  $C_{44}$ . 如图 3 弹性常数  $C_{ij}$  通过以下 3 种变形方式得到: 1) 与结构优化相似的均匀体积膨胀和收缩的变形 (EOS, 如图 3 (a) 所示); 2) 沿 [111] 体对角的菱方 (rhomb) 变形如图 3 (b) 所示; 3) 保持体积恒定沿 [001] 方向的四方 (tetra) 变形如图 3 (c) 所示. 其中本文计算出的能量为图中纵轴所示能量减去 136596 eV. 弹性常数通过体积模数  $B$ , 剪切模量  $G$ , 杨氏模量  $E$  和 Poisson 比  $\sigma$  来决定晶体对外力的响应<sup>[24]</sup>.

立方晶格的体弹模量与弹性常数  $C_{ij}$  之间的关系为<sup>[25]</sup>:  $B = 1/3(C_{11} + C_{12})$ . 根据 Voigt 近似, 剪切模量  $G_V$  跟晶体弹性常数  $C_{ij}$  有如下关系:  $G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5$ . 然而根据 Reuss 近似, 又可得剪切模量  $G_R$  跟晶体弹性常数  $C_{ij}$  之间有如下关系:  $G_R = 5$

$(C_{11} - C_{12})C_{44}/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]$ . Hill 证明, Voigt 和 Reuss 的方程描述的分别是晶体剪切模量的上限和下限, 给出晶体的剪切模量:  $G = 1/2(G_V + G_R)$ . 杨氏模量  $E$ , 剪切模量  $G$  及体弹模量  $B$  之间的关系式为:  $E = 9GB/(3B + G)$ .

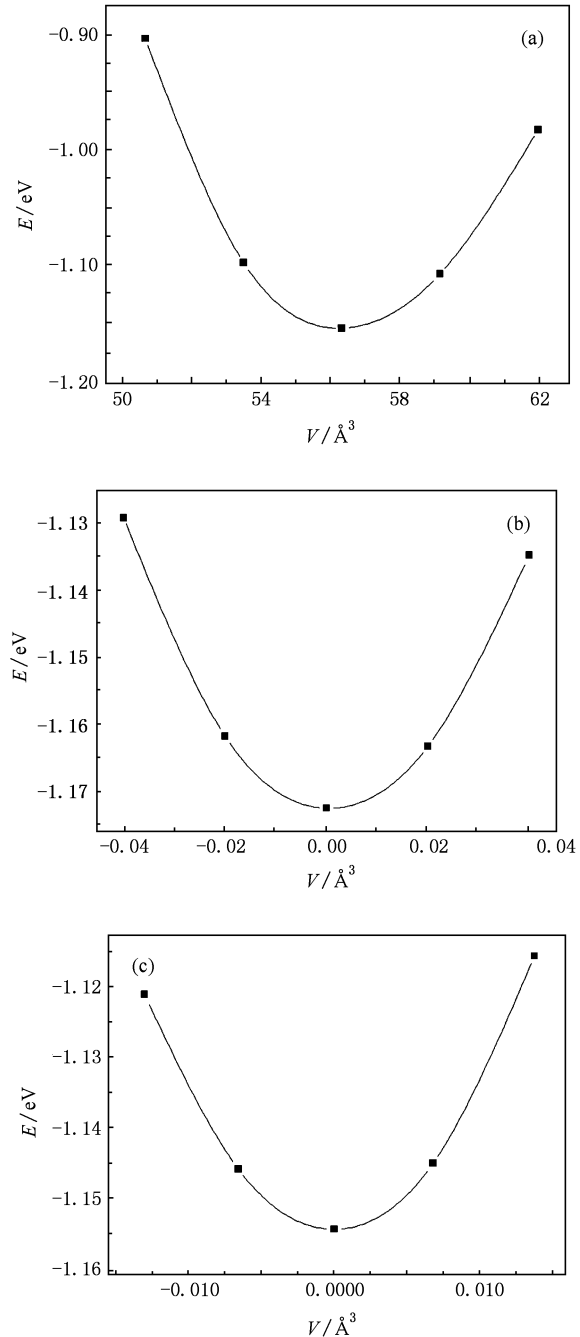


图 3 Cu<sub>3</sub>N 三种弹性应变曲线 (a) 体积膨胀与压缩的变形, (b) 菱方变形, (c) 四方变形

计算出的 Cu<sub>3</sub>N 的弹性常数  $C_{ij}$ , 剪切模量  $G$  等参数如表 2 所示. 本文得到的 Poisson 比为  $\sigma = (3B$

$-E)/6B = 0.358102$ . 由表 2,  $\text{Cu}_3\text{N}$  满足以下条件<sup>[24]</sup>:

$$\begin{aligned} B &= (C_{11} + 2C_{12})/3 > 0, \\ C_{44} &> 0, \\ C_{11} &> 0, \\ C_{12} &< B < C_{11}. \end{aligned} \quad (13)$$

立方反  $\text{ReO}_3$  结构的  $\text{Cu}_3\text{N}$  在零温零压平衡条件下是稳定的.

表 2  $\text{Cu}_3\text{N}$  的弹性常数  $a$  及各弹性模数值(单位:GPa)

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G$	$B$	$E$
本文计算值	242.2	54.0	17.0	36.6	116.7	99.4
平面波赝势法 <sup>[19]</sup>	234.2	54.4	17.5	46.5	114.3	122.8

### 3.3. 热力学性质

本文有效地利用准谐 Debye 模型,计算了  $T$  在 0—700 K,  $P$  在 0—5 GPa 范围内立方反  $\text{ReO}_3$  结构的  $\text{Cu}_3\text{N}$  的热力学性质.

$\text{Cu}_3\text{N}$  的晶格常数  $a$  随  $T$  和  $P$  的变化如图 4 所示. 在给定  $P$  下  $a$  随  $T$  升高而增大,而在给定  $T$  下随  $P$  的增大而减小. 这是因为对材料增加  $P$  与降低  $T$ ,所起到的效应几乎是等同的.

从图 5 中得到了零压下  $\text{Cu}_3\text{N}$  的体弹模量跟  $T$  的关系. 当  $T < 50$  K 时,  $B$  几乎保持不变,当  $T > 50$  K 时,随着  $T$  的增加,  $B$  急剧减小. 由上,零压下  $T < 50$  K 时,  $a$  几乎保持不变,而  $T > 50$  K,  $a$  随  $T$  的升高而急剧增大,导致了  $\text{Cu}_3\text{N}$  的体弹模量随  $T$  升高而急剧减小. 表 3 给出体弹模量  $B_T$  及 Debye 温度  $\Theta$  与  $T$  和压强的关系. 两者都是随  $T$  的升高而减小,随  $P$  的增大而增大. 通过 Debye 模型得出的零温零压下的体弹模量与用第一性原理(见表 1)得出的结果相比误差为 1.08%,两者结果基本相符. 本文计算出在  $T = 300$  K 零压下,  $\text{Cu}_3\text{N}$  的 Debye 温度  $\Theta = 327.62$  K.

图 6 为  $\text{Cu}_3\text{N}$  的热容量在给定压强下随  $T$  的变化曲线.  $C_p$  与  $C_v$  的关系如(11)式.  $C_p$  与  $C_v$  随  $T$  的升高而增大,随压强的增大而减小.  $C_v$  在低温时变化较快,与  $T^3$  成比例,是因为 Debye 模型的准谐近似. 在高温时,准谐效应受限,受非谐效应的影响,  $C_v$  趋向于 Dulong-Pettit 极限(对于单原子固体,  $C_v \sim 3N_A K_B$ ),即  $\text{Cu}_3\text{N}$  的  $C_v$  趋向于  $99.77 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . 这符合固体的共同性质.  $C_p$  在低温时较快变大,而在高温时并不趋于固定值.

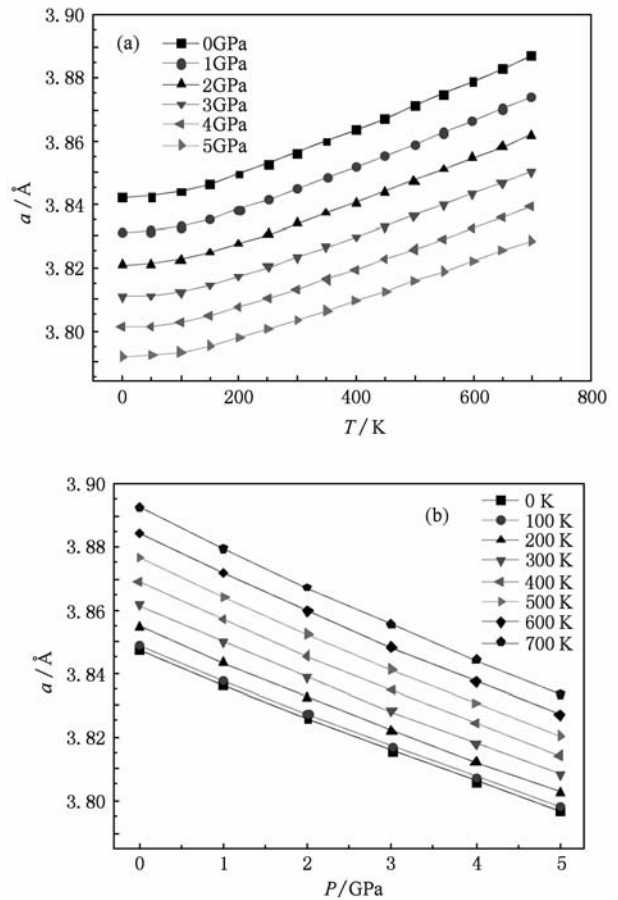


图 4  $\text{Cu}_3\text{N}$  的  $a$  与  $T, P$  的关系 (a)  $a$  分别在 0, 1, 2, 3, 4, 5 GPa 随  $T$  的变化; (b)  $a$  分别在 0, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 K 随压强的变化

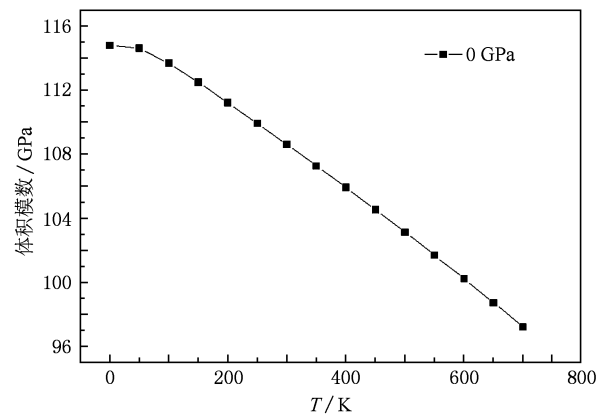
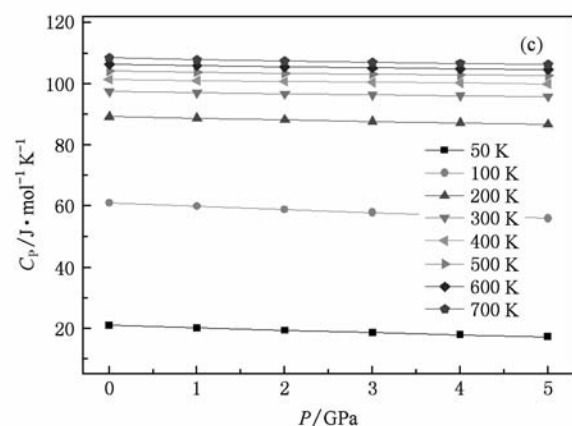
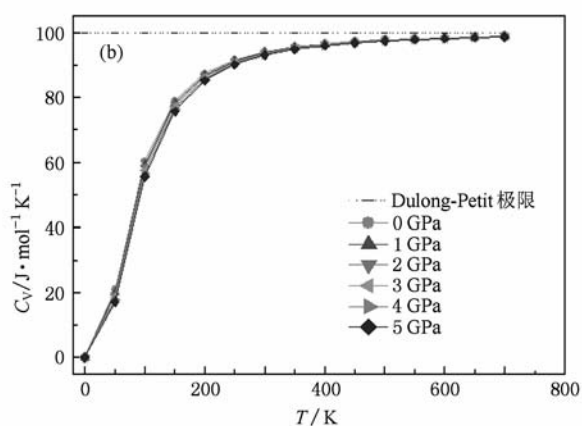
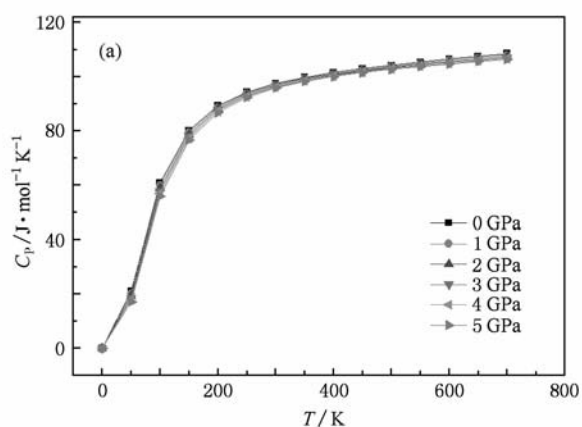
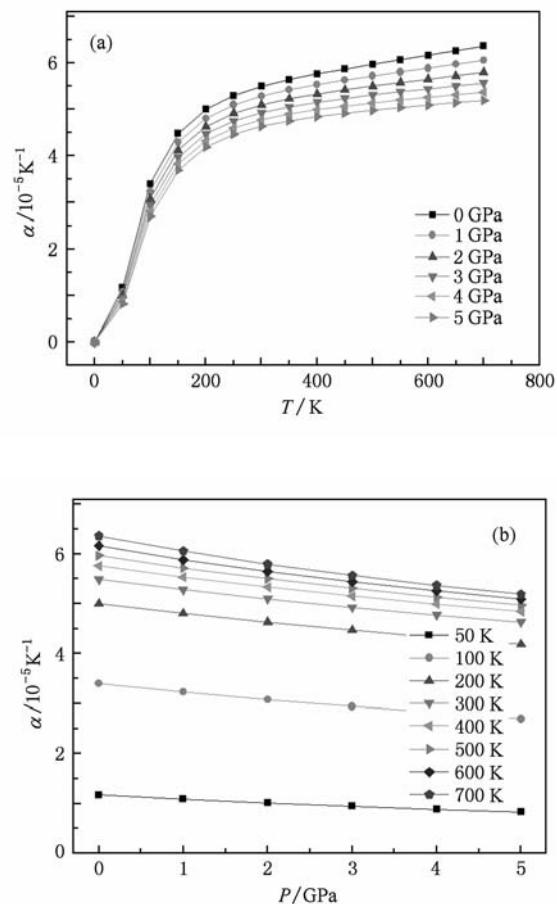


图 5 零压下  $\text{Cu}_3\text{N}$  的体弹模量与  $T$  的关系

图 7 为  $\text{Cu}_3\text{N}$  的  $\alpha$  随  $T$  与  $P$  的变化曲线.  $\alpha$  为固定压力下平衡体积随  $T$  变化的变化. 从图 7 中可以看出在给定压强下,  $\text{Cu}_3\text{N}$  的  $\alpha$  随  $T$  的升高而增大,低温时成指数形式增大;在高温时增大较慢,逐渐趋向于一常数. 在给定  $T$  下,  $\alpha$  随压强增大而减小.

表3 不同  $T, P$  下  $\text{Cu}_3\text{N}$  的体弹模量  $B_T$  和 Debye 温度  $\Theta$ 

$T/\text{K}$	$B_T/\text{GPa}$			$\Theta/\text{K}$		
	0	300	600	0	300	600
	114.79	108.61	100.24	335.61	327.62	315.19
	119.53	113.48	105.43	341.93	334.13	322.02
$P/\text{GPa}$	124.26	118.32	110.50	348.12	340.49	328.62
	128.99	123.12	115.50	354.18	346.71	335.04
	133.70	127.89	120.44	360.13	352.80	341.31
	138.41	132.63	125.30	365.98	358.78	347.43

图6  $\text{Cu}_3\text{N}$  的热容量与  $T, P$  的关系 (a)  $C_p$  分别在 0, 1, 2, 3, 4, 5 GPa 随  $T$  的变化; (b)  $C_v$  分别在 0, 1, 2, 3, 4, 5 GPa 随  $T$  的变化; (c)  $C_v$  分别在 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 K 随  $P$  的变化图7  $\text{Cu}_3\text{N}$  的  $\alpha$  与  $T, P$  的关系 (a)  $\alpha$  分别在 0, 1, 2, 3, 4, 5 GPa 随  $T$  的变化; (b)  $\alpha$  分别在 0, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 K 随  $P$  的变化

## 4. 结 论

本文利用基于密度泛函理论的全势线性级加平面波方法计算了  $\text{Cu}_3\text{N}$  的基本性质参数和弹性常数; 利用准谐 Debye 模型研究了  $\text{Cu}_3\text{N}$  的一些热力学性质. 得到立方反  $\text{ReO}_3$  结构的  $\text{Cu}_3\text{N}$  在零温零压下当晶格常数  $a_0 = 3.833 \text{ \AA}$  时最稳定, 与其他实验结果及计算结果基本一致. 通过对晶格的三种形变, 计算出弹性常数  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ , 所得结果与平面波赝势方法得到的结果一致, 表明  $\text{Cu}_3\text{N}$  在静态平衡晶格条件下是稳定的. 进一步计算了  $\text{Cu}_3\text{N}$  的弹性模量、剪切模量、杨氏模量以及 Poisson 比. 在温度 0—700 K, 压强 0—5 GPa 的范围内, 研究  $\text{Cu}_3\text{N}$  的热力学性质, 得到晶格常数随  $P$  增大而减小, 随  $T$  升高而增大; 体弹模量与 Debye 温度随  $P$  增加而变大, 随  $T$  升高而减小. 在  $T = 300 \text{ K}$  零压下,  $\text{Cu}_3\text{N}$  的

Debye 温度  $\Theta$  为 327.62 K. 另外,还得到了  $C_v, C_p, \alpha$  和  $T, P$  的关系,发现热容随着  $P$  增加而减小,热

胀系数随  $P$  的增大而减小等变化规律. 本文对于  $\text{Cu}_3\text{N}$  材料的应用能起到一定的促进作用.

- [1] Sieberer M, Khmelevskiy S, Mohn P 2006 *Phys. Rev. B* **74** 14416
- [2] Moreno-Armenta M G, Pe' rez W L, Takeuchi N 2007 *Solid State Sci.* **9** 166
- [3] Borsa D M, Grachev S, Presura C, Boerma D O 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1823
- [4] Hansen M, Anderko K 1958 *Constitution of Binary Alloys* New York: McGraw-Hill
- [5] Maruyama T, Morishita T 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 4104
- [6] Wang J, Chen J T, Miao B B 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 103509
- [7] Borsa D M, Boerma D O 2004 *Surf. Sci.* **548** 95
- [8] Soto G, Diaz J A, de la Cruz W 2003 *Mater. Lett.* **57** 4130
- [9] Soukup L, Sícha M, Fendrych F, Jastrabík L, Hubicka Z, Chvostová D, Síchová H, Valvoda V, Tarasenko A, Studnicka V, Wagner T, Novák M 1999 *Surf. Coat. Technol.* **321** 116
- [10] Pierson J F 2002 *Vacuum* **66** 59
- [11] Moreno-Armenta M G, Martínez-Ruiz A, Takeuchi N 2004 *Solid State Sci.* **6** 9
- [12] Hou Z F 2008 *Solid State Sci.* **10** 1651
- [13] Yu W, Zhao J G, Jin C Q 2005 *Phys. Rev. B* **72** 214116
- [14] Yu W, Li L Y, Jin C Q 2005 *J. Mater. Sci.* **40** 4661
- [15] Schwarz K, Blaha P, Madsen G K H 2002 *Comput. Phys. Commun.* **147** 71
- [16] Pan Z J, Zhang L T, Wu J S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5308 (in Chinese) [潘志军、张澜庭、吴建生 2005 物理学报 **54** 5308]
- [17] Blaha P, Schwarz K, Madsen G, Kvasnicka D, Luitz J 2008 *WIEN2k An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* Vienna University of Technology Inst. of Physical and Theoretical Vienna
- [18] Blanco M A, Francisco E, Luaña V 2004 *Comput. Phys. Commun.* **158** 57
- [19] Chang J, Chen X R, Zhang W, Zhu J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1377
- [20] Wang H Y, Cui H B, Li C Y, Li X S, Wang K F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5598 (in Chinese) [王海燕、崔红保、历长云、李旭升、王狂飞 2009 物理学报 **58** 5598]
- [21] Amrani B, Achour H, Louhibi S, Tebboune A, Sekkal N 2008 *Solid State Commun.* **148** 59
- [22] Murnaghan F D 1944 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A* **30** 5390
- [23] Navío C, Capitán M J, Álvarez J, Yndurain F, Miranda R 2007 *Phys. Rev. B* **76** 085105
- [24] Westbrook J H, Fleischer R L 1995 *Intermetallic Compounds: Principles and Practice* Volume I: Principles (London: John Wiley, Sons) 195—210
- [25] Liu N N, Song R B, Sun H Y, Du D W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7145 (in Chinese) [刘娜娜、宋仁伯、孙翰英、杜大伟 2008 物理学报 **57** 7145]

# First-principles calculation of elastic and thermodynamic properties of copper nitride \*

Li Shi-Na<sup>†</sup> Liu Yong

(*College of Science, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China*)

(Received 11 January 2010; revised manuscript received 30 January 2010)

## Abstract

A first-principles full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on the density functional theory is applied to the study of the static equilibrium lattice structure as well as the elastic constants of the cubic anti-ReO<sub>3</sub> structural copper nitride (Cu<sub>3</sub>N). The quasi-harmonic Debye model, in which the phononic effects are considered, is used to investigate the thermodynamic properties of Cu<sub>3</sub>N. The pressure and temperature dependences of lattice constant, heat capacity and thermal expansion coefficient are successfully obtained. The bulk modulus and Debye temperature are also calculated at different pressures and temperatures.

**Keywords:** thermodynamic properties, elastic constants, first-principles, Cu<sub>3</sub>N

**PACC:** 0570C, 6220D, 7115A

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974228), the Research Foundation of Education Bureau of Hebei Province, China (Grant No. 2009158) and the Yanshan University Doctor Foundation, China (Grant No. B321).

<sup>†</sup> E-mail: lish1990@sohu.com