

# 黄铜矿 $\text{MgGeP}_2$ 的几何结构, 弹性性质和热学性质的研究

董玉静, 高延利  
(信阳学院理工学院, 信阳 464000)

**摘要:** 利用第一性原理的密度泛函方法对  $\text{MgGeP}_2$  结构性质, 弹性性质和热力学性质进行了系统的研究, 得到了平衡态的晶格常数, 能带带隙, 弹性系数和其他相关的热力学参数. 通过对结果进行理论分析发现:  $\text{MgGeP}_2$  在零压下属于直接带隙半导体, 带隙值为 1.522 eV. 而弹性性质计算说明  $\text{MgGeP}_2$  是各向异性且具有良好塑性的材料. 在 0~40 GPa 的压强和 0~800 K 温度范围内, 利用准谐德拜模型理论计算了热膨胀系数, 热容  $C_V$  和  $C_p$ , 焓和德拜温度随压强和温度的变化趋势.

**关键词:**  $\text{MgGeP}_2$ ; 密度泛函理论; 能带结构; 弹性性质; 热力学性质

**中图分类号:** O472      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2017)05-1001-06

## Study on the structural, elastic and thermal properties of chalcopyrite $\text{MgGeP}_2$

DONG Yu-Jing, GAO Yan-Li

(School of Science and Technology, Xinyang University, Xinyang 464000, China)

**Abstract:** The structural, elastic and thermal properties of  $\text{MgGeP}_2$  crystal have been studied comprehensively with the first-principle method based on the density function theory. The equilibrium lattice constant, the energy gap, the elastic coefficient and other related thermal parameters of  $\text{MgGeP}_2$  have been discussed in this paper. The results are analyzed theoretically and show that the compound of  $\text{MgGeP}_2$  at zero-pressure is direct band-gap semiconductor and the value of energy gap is 1.522 eV. Furthermore, Calculation of elastic properties in this crystal indicates that the  $\text{MgGeP}_2$  is an anisotropic and ductile material. In addition, the effects of temperature and pressure on the thermal properties such as Debye temperature, the thermal expansion coefficient and heat capacity  $C_V$  and  $C_p$  are also worked out by the quasi-harmonic Debye model in the range of 0~40 GPa and 0~800 K.

**Keywords:**  $\text{MgGeP}_2$ ; DFT; Band structure; Elastic properties; Thermal properties

## 1 引言

三元黄铜矿半导体材料具有直接带隙, 吸收系数和非线性光学系数较强等特点, 在光伏方面有很好的应用前景, 引起了人们广泛地关注和研

究<sup>[1-10]</sup>. 以  $\text{MgGeP}_2$  为代表的三元(II-IV-V<sub>2</sub>)黄铜矿材料被投入了大量的精力进行研究. 早在1984年, Jaffe等人<sup>[1]</sup>研究报道了  $\text{MgGeP}_2$  的结构参数和电子结构中的带隙值( $E_g = 2.1$  eV); 1993年 Zunger<sup>[11]</sup>也进行了相关研究. 随着科学技术的

发展和理论方法的不断完善; 2012 年 Shaposhnikov<sup>[7]</sup>用第一性原理给出了 II-IV-V<sub>2</sub> (II = Be, Mg, Zn, Cd; IV = Si, Ge, Sn; V = P, As) 晶体结构, 电子性质和光学性质, 并证明了 MgGeP<sub>2</sub> 是直接带隙半导体. 利用第一性原理计算 MgYZ<sub>2</sub> (Y = Si, Ge; Z = N, P) 的电子和光学性质, 发现 MgGeP<sub>2</sub> 在很大的波长区域内都具有折射和双折射现象<sup>[8,12,13]</sup>, 验证了该材料在光子学, 光电学和光学方面都有很好的潜力.

虽然 MgGeP<sub>2</sub> 在电子性质方面研究较多, 但是高压和高温情况下的弹性性质和热学性质却鲜有报道. 利用第一性原理计算和分析 MgGeP<sub>2</sub> 的电子性质, 弹性性质和热学性质对其在材料各方面的应用都有很好的指导意义. 发展到现在, 第一性原理<sup>[14-18]</sup>已经非常成熟, 被广泛应用到很多三元半导体材料的研究, 比如 ZnGeP<sub>2</sub><sup>[19]</sup>, Ag 基黄铜矿<sup>[20]</sup>和 CuTlSe<sub>2</sub><sup>[21]</sup>. 本文主要利用第一性原理的密度泛函方法研究 MgGeP<sub>2</sub> 的晶体结构, 对弹性性质和热学性质进行了探讨, 为后续三元半导体材料的研究提供了参考.

## 2 计算方法

本文计算采用的是 CASTEP<sup>[22,23]</sup> 软件进行计算, 此模块是基于密度泛函方法的从头算量子力学程序. 在计算过程中, 利用平面波赝势和超软赝势, 交换关联能采用广义梯度近似 (GGA-PBE)<sup>[23-27]</sup>, 平面波截断能  $E_{\text{cut}}$  取为 550 eV. 自洽场运算中, 自洽精度设为每个原子能量收敛至 5.0 ~ 6.0 eV, 作用在每个原子上的力不超过 0.01 eV, 内应力不大于 0.02 GPa. 结构优化采用了 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 算法, 布里渊区积分采用  $5 \times 5 \times 5$  网格, 计算结果收敛.

## 3 结果和讨论

### 3.1 结构参数和能带

MgGeP<sub>2</sub> 属于体心四方晶系材料, 黄铜矿结构, 原胞中含有 8 个原子, 空间晶体结构群为  $I\bar{4}2D$  (No: 122). 除此之外, 根据资料显示还有三种衍生晶体结构, 分别是: NaCl 石盐 (B1) 结构, 空间群为  $Fm\bar{3}m$  (No: 255); 四方晶体结构, 空间群为  $P4/mmm$  (No: 123)<sup>[13]</sup>; 立方体闪锌矿结构, 空间群为  $F\bar{4}3m$  (No: 216)<sup>[28]</sup>. 在这些结构中黄铜矿结构是最稳定, 所以以黄铜矿结构进行优化并研究其相关性质, 结构如图 (1) 所示, 其原子的坐

标位置分别为: Mg (0.0, 0.0, 0.0), Ge (0.0, 0.0, 0.5), X ( $u$ , 0.25, 0.125). 其中  $u$  为内部结构参数,  $u = 0.25 + (R_{\text{Mg-P}}^2 - R_{\text{Ge-P}}^2)/a^2$ , 式中,  $R_{\text{Mg-P}}$  为 Mg 原子与 P 原子间的键长, nm;  $R_{\text{Ge-P}}$  为 Ge 原子与 P 原子间的键长, nm.

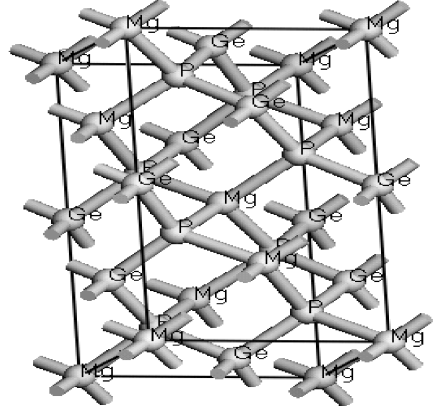


图 1 黄铜矿 MgGeP<sub>2</sub> 的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of MgGeP<sub>2</sub> compounds in chalcopyrite phase

为了确定 MgGeP<sub>2</sub> 基态结构参数, 首先利用 Murnaghan 状态方程<sup>[29]</sup> (EOS) 对不同体积下的总能量进行优化, 从而得到原胞能量的最小值所对应的体积. 优化后的参数和键长列于表 1. 从表中可以看出, 此次计算得到的结果与实验值, 以及其他理论计算结果符合很好. 该结果表明这种方法得到结果的正确性并为后续研究弹性性质、热学性质提供了很好的基础数据. 利用 GGA 方法计算 MgGeP<sub>2</sub> 结构能带带隙值如表 2 所示, 带隙值为 1.522 eV. 通过对比不同方法得到的带隙值发现, 利用 PLS 方法得到的带隙值最大, 而采用 GGA, EV 和 FP-LAPW 三种方法得到的结果比较接近.

表 1 不同方法下 MgGeP<sub>2</sub> 的晶格参数, 键长, 带隙的实验值与理论值

Tab. 1 The theoretical and experimental data of lattice constants, bond length, energy-gap of MgGeP<sub>2</sub> under different methods

	This work	Other theoretical calculations				
$a$ (Å)	5.748	5.652 <sup>a</sup>	5.656 <sup>b</sup>	5.779 <sup>c</sup>	5.787 <sup>d</sup>	5.715 <sup>e</sup>
$c$ (Å)	10.887	10.115 <sup>a</sup>	107.712 <sup>b</sup>	10.607 <sup>c</sup>	10.740 <sup>d</sup>	10.516 <sup>e</sup>
$u$	0.278	0.30 <sup>a</sup>	0.277 <sup>b</sup>	0.279 <sup>c</sup>	0.278 <sup>d</sup>	0.280 <sup>e</sup>
$d$ (Mg,p)	2.544	2.539 <sup>c</sup>	2.546 <sup>d</sup>			
$d$ (Ge,p)	2.355	2.340 <sup>c</sup>	2.355 <sup>d</sup>			
$E_g$ (eV)	1.522	1.5 <sup>f</sup>	1.6 <sup>g</sup>	3.0099 <sup>h</sup>	2.1 <sup>i</sup>	1.39 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> FP-LAPW Ref. [8], <sup>b</sup> Ref. [11], <sup>c</sup> GGA-AM05 Ref. [13], <sup>d</sup> GGA Ref. [7], <sup>e</sup> GW Ref. [30], <sup>f</sup> GGA Ref. [12], <sup>g</sup> EV Ref. [12], <sup>h</sup> (PLS) Ref. [31], <sup>i</sup> Ref. [1]

### 3.2 弹性性质

材料的弹性性质不仅联系了力学性质和热学性质, 还提供了晶体对外应力反应的重要信息, 能够体现材料抵抗外力变形的能力. 在晶体弹性变形范围内, 施加应变可以计算得到与之相对应的应力, 然后根据广义胡克定律中应力与应变的关系 (Stress-Strain) 求得弹性常数. 利用 GGA-PBE 方法和 Birch-Murnaghan (EOS) 状态方程拟合出泊松比  $\nu$ , 弹性常数  $C_{ij}$ , 体积模量  $B$  和它的一阶导数  $B'$ , 并与其它文献中的值进行比较 (见表 2). MgGeP<sub>2</sub> 黄铜矿结构中有  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  和  $C_{66}$  六个独立的弹性常数. 要使 MgGeP<sub>2</sub> 获得力学稳定性必须满足以下准则<sup>[32-35]</sup>:  $C_{11} > 0$ ,  $C_{33} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{66} > 0$ ,  $(C_{11} - C_{12}) > 0$ ,  $(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) > 0$  和  $[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2] > 0$ . 由力学稳定准则验证, MgGeP<sub>2</sub> 四方晶体符合稳定条件, 结构可以稳定存在. 由表 2 中的结果可以发现, 在两种不同基矢下计算的结果与其它理论值<sup>[13]</sup> 符合很好. 一般说来, 对于四方晶系材料, 通过弹性常数  $C_{ij}$  可以用来确定沿  $a$ -轴和  $c$ -轴的线性压缩系数, 公式可以表示为<sup>[31]</sup>:

$$\chi_a = -\left. \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial p} \right|_{p=0} = \frac{C_{33} - C_{13}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2} = 3.43 \text{ TPa}^{-1} \quad (1)$$

$$\chi_c = -\left. \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial p} \right|_{p=0} = \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2} = 6.16 \text{ TPa}^{-1} \quad (2)$$

$$\chi = -\left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{p=0} = 2\chi_a + \chi_c = 13.02 \text{ TPa}^{-1} \quad (3)$$

表 2 MgGeP<sub>2</sub> 的弹性常数  $C_{ij}$  (GPa), 泊松比  $\nu$ , 体积模量  $B$  (GPa) 体积模量一阶导数  $B'$  计算值和其他理论值.

Tab. 2 Calculated elastic constants  $C_{ij}$  (GPa), poisson ratio  $\nu$ , bulk modulus  $B$  (GPa) and its first derivative  $B'$  of MgGeP<sub>2</sub> compared to the theoretical data.

	This work	Other theoretical calculations <sup>a</sup>
$C_{11}$	110.532	104.171
$C_{12}$	62.768	50.432
$C_{13}$	65.863	56.555
$C_{33}$	89.033	78.615
$C_{44}$	42.514	36.122
$C_{66}$	37.410	42.104
$B$	64.52 <sup>b</sup> 76.820 <sup>c</sup> 78.689 <sup>d</sup>	67.74
$B'$	4.308	
$\nu$	0.393 <sup>b</sup>	0.313

<sup>a</sup> GGA-AM05 方法 Ref. [13], <sup>b</sup> Birch - Murnaghan 状态方程拟合, <sup>c</sup> GGA-PBE 方法, <sup>d</sup>  $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$  方程.

的体积模量值 ( $B = 76.82$  GPa) 与通过弹性常数计算得到的结果 ( $B = \chi^{-1} = 76.8$  GPa) 非常一致, 这就充分证明了六个弹性常数  $C_{ij}$  计算精度是比较高的. 在对线性压缩常数对比发现,  $a$  轴线性压缩系数  $\chi_a$  小于  $c$  轴线性压缩系数  $\chi_c$ . 利用 Voigt - Reuss - Hill 对  $C_{ij}$  算术平均的方法<sup>[36]</sup> 计算得到:

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} = 77.248 \text{ GPa};$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} = 20.252 \text{ GPa} \quad (4)$$

其中, 下角标 V 和 R 表示 Voigt 和 Reuss 模量的平均值. 同时, 杨氏模量  $E_H$  和泊松比  $\nu$  可通过  $B_H$  和  $G_H$  由以下关系得到:

$$E_H = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} = 55.873 \text{ GPa};$$

$$\nu = \frac{3B_H - 2G_H}{6B_H + 2G_H} = 0.452 \quad (5)$$

杨氏模量可以用来表征材料的刚度, 计算值越大, 刚度越大. MgGeP<sub>2</sub> 的弹性模量计算值只有 55.873 GPa, 说明其刚度较小. 而泊松比  $\nu$  可以用来评估晶体材料的抗剪切稳定性, 得到的值越大, 材料的塑性越好. MgGeP<sub>2</sub> 的泊松比  $\nu$  为 0.452, 比铅 (0.42) 还要大, 可见其塑性较好.  $B_H/G_H$  的比值可以用来判断材料的延展性和脆性, 当  $B_H/G_H > 1.75$  且  $\nu > 0.26$  时, 材料延展性较好, 反之则为脆性<sup>[34,37]</sup>. 由计算结果可以看出, MgGeP<sub>2</sub> 的  $B_H/G_H$  比值远大于 1.75, 以此可以说明此半导体具有良好的延展性. 在其他 Mg 基半导体如 MgSiP<sub>2</sub>, MgSiAs<sub>2</sub>, MgSiSb<sub>2</sub><sup>[4]</sup> 中也有相同的性质. 而 Zener 各向异性指数可以用  $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$ <sup>[37]</sup> 来计算得到, 当  $A = 1$  材料变为各向同性; 反之则是各向异性, MgGeP<sub>2</sub> 的指数  $A = 1.78 > 1$ , 说明具有高度的各向异性.

图 2(a) 展示了零压下体弹模量随温度的变化关系. 他们的关系可以通过方程<sup>[32]</sup> 表达出来:

$$B_T(p, T) = -V \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_T = V \left( \frac{\partial^2 G^*(V; p, T)}{\partial V^2} \right)_{p, T} \quad (6)$$

其中,  $G^*$  是吉布斯函数,  $V$  表示体积. 根据图 2(a) 可以看出在 0~100 K 的范围内, 体弹模量  $B$  近似为常数, 当  $T > 100$  K 时, 零压下随温度的增加而降低. 利用 origin 8.0 软件, 对  $B-T$  的变化关系拟合得到了三次多项式为:  $B = 64.29258 - 2.51 \times 10^{-3} T - 3.67389 \times 10^{-6} T^2 + 2.45958 \times 10^{-9} T^3$ .

此外, 值得注意的是由 GGA-PBE 方法得到

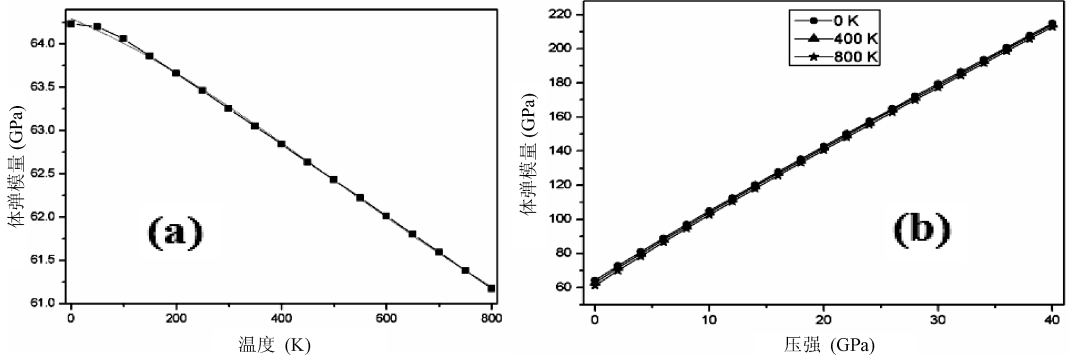


图 2 体弹模量随温度(a)和压强(b)的变化  
Fig. 2 The bulk modulus versus temperature (a) and pressure (b)

在  $T=0, 400, 800$  K 温度下体弹模量与压强的关系如图 2(b)所示. 由此可以看出, 随着压强的升高, 相同的温度下体弹模量近乎为直线. 压强的增加和温度的降低对材料的影响很相似, 因为温度的变化会影响材料的硬度.

3.3 热学性质

利用准谐德拜模型研究了在  $0\sim 40$  GPa 压强

和  $0\sim 800$  K 温度范围内  $MgGeP_2$  的热学性质. 图 3 显示了体积比  $V/V_0$  随温度和压强的变化关系, 在不同的压强下, 体积比  $V/V_0$  随温度升高而降低, 变化比较缓慢. 但是在不同的温度下却随压强的增加几乎成线性降低, 由此可以看出压强对体积比  $V/V_0$  的影响要比温度大.

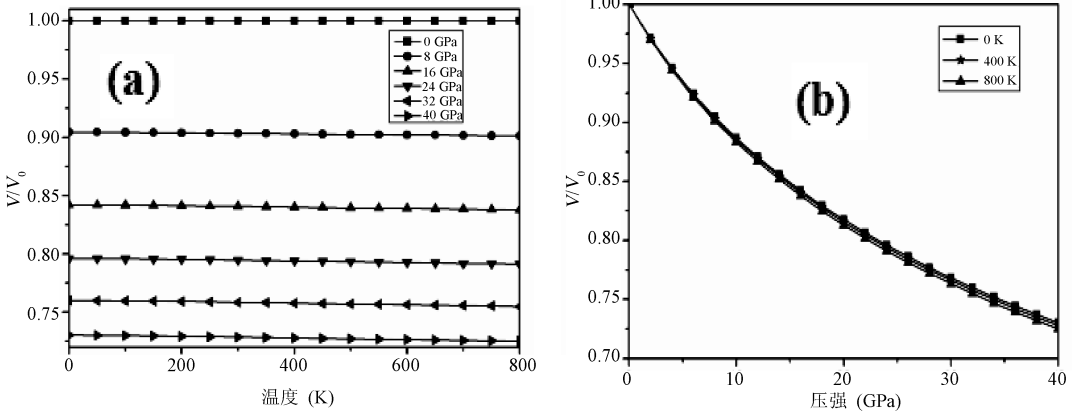


图 3  $MgGeP_2$  不同温度和不同压强下体积比  $V/V_0$  的变化曲线  
Fig. 3 Variations of the ratio  $V/V_0 - T$  (a) and  $V/V_0 - p$  (b) of  $MgGeP_2$

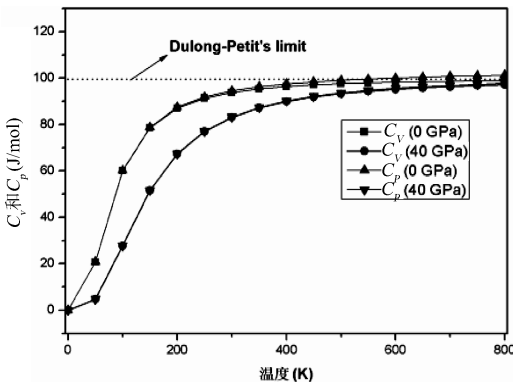


图 4 不同压强下  $MgGeP_2$  的热容随温度的变化曲线  
Fig. 4 Heat capacity of  $MgGeP_2$  versus temperature under different pressures

热容是研究材料振动性质和其他方面应用的一个非常重要的常数.  $MgGeP_2$  的定压热容 ( $C_p$ ) 和定容热容 ( $C_V$ ) 在  $0$  和  $40$  GPa 随温度的变化关系在图 4 中显示. 其中定容热容 ( $C_V$ ) 可以表示为<sup>[38]</sup>:

$$C_V = 3nk \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta T}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \right] \quad (7)$$

其中,  $n$  是单位体积内的原子数,  $D(\theta/T)$  是德拜积分. 从图中可以看出, 随着温度的升高热容增加. 定压热容 ( $C_p$ ) 和定容热容 ( $C_V$ ) 在低温范围 ( $T < 400$  K) 都与  $T^3$  成比例, 而随着温度的升高逐渐趋近于杜隆-伯蒂近似 (Dulong-Petit's limit), 这和其他所有固体材料具有相同的性质. 这个结

果表明, 离子之间的相互作用对纳米复合材料的热容有很大的影响, 尤其在低温范围内. 在低温范围内, 定容热容 ( $C_V$ ) 的变化依赖于压强和温度的变化, 遵循德拜模型的准谐近似, 非谐效应的影响较小; 但是在高温范围内, 非谐效应则起主导作用, 使定容热容 ( $C_V$ ) 逐渐趋近于一个近似值为  $97.17 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

$\text{MgGeP}_2$  的热膨胀系数  $\alpha (10^{-5}/\text{K})$ , 熵  $S$  和德拜温度  $\theta_D$  随温度和压强的变化曲线如图 5 所示. 从图 (a) 中发现在零压和低温 ( $T < 200 \text{ K}$ ) 下, 热膨胀系数  $\alpha$

随温度升高成指数关系上升. 在温度高于  $200 \text{ K}$  时, 逐渐趋于一个稳定的变化关系, 图 (a) 中的小图表示在  $400 \text{ K}$  时热膨胀系数随温度的变化关系, 通过对比发现温度的影响要大于压强. 而图 (b) 则给出了熵在  $0 \text{ GPa}$  压强下随温度的变化和在  $400 \text{ K}$  下随压强的变化, 且变化趋势相反. 固体的德拜温度  $\theta_D$  决定了热容, 熔点和热振动频率的大小, 其作为压强和温度的变化关系曲线在图 (c) 中已显示. 由此可以看出, 随着压强的增加德拜温度  $\theta_D$  升高, 而随着温度的升高出现缓慢降低的趋势, 最后趋近于  $337.35 \text{ K}$ .

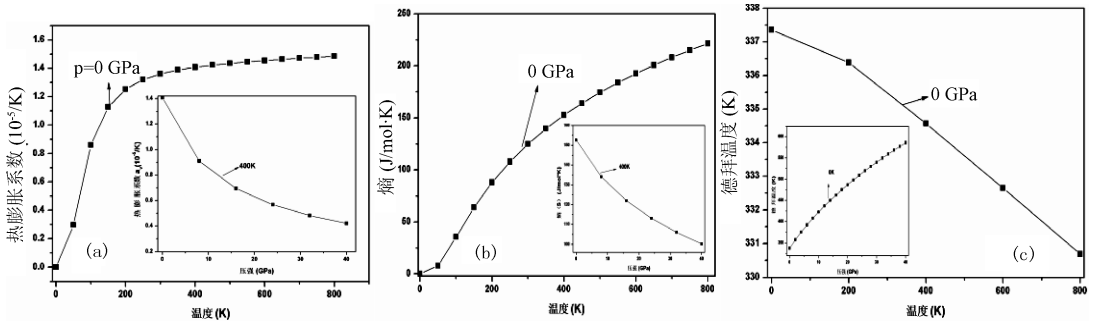


图 5 热膨胀系数(a), 熵(b)和德拜温度(c)随压强和温度的变化曲线

Fig. 5 Thermal expansion coefficient (a) entropy (b) and the Debye temperature (c) versus temperature and pressure

## 4 结 论

基于对  $\text{MgGeP}_2$  黄铜矿结构材料弹性和热力学性质研究的缺乏, 利用密度泛函方法和准谐德拜模型对基本参数进行了研究和对比. 计算得到了晶格参数 ( $a, c$ ), 能带带隙 ( $E_g$ ), 弹性常数 ( $C_{ij}$ ), 体弹模量 ( $B$ ) 及对应的一阶导数 ( $B'$ ), 热容和熵. 将结果与实验值进行了对比和讨论, 得到以下结论: (1) 由能带结构和总态密度图发现,  $\text{MgGeP}_2$  黄铜矿结构材料是直接带隙半导体材料, 带隙值为  $1.522 \text{ eV}$ . (2) Zener 各向异性指数  $A$  和  $B_H/G_H$  显示  $\text{MgGeP}_2$  材料是各向异性的, 且具有良好的塑性. (3) 热膨胀系数, 德拜温度和热容随温度和压强的变化关系也第一次进行了计算. 结果表明: 在给定的温度下, 热容随压强的增加而降低; 而在相同的压强下, 随温度的升高而增大. 此外, 热膨胀系数在低于  $200 \text{ K}$  的温度范围内, 随温度增加呈指数关系增加; 此后在高温范围内, 逐渐趋于稳定的值.

## 参考文献:

[1] Jaffe J E, Zunger A. Theory of the band-gap anomaly in  $\text{ABC}_2$  chalcopyrite semiconductors [J]. Phys Rev B, 1984, 29: 1882.

[2] Erwin S C, Zutic I. Tailoring ferromagnetic chalcopyrites [J]. Nat Mater, 2004, 3: 410.

[3] Paudel T R, Lambrecht W R L. First-principles study of phonons and related ground-state properties and spectra in  $\text{Zn-IV-N}_2$  compounds [J]. Phys Rev B, 2008, 78: 115204.

[4] Shi L W, Hu J, Qin Y, *et al.* First-principles study of structural, elastic and lattice dynamical properties of chalcopyrite  $\text{BeSiV}_2$ , and  $\text{MgSiV}_2$ , ( $V = \text{P, As, Sb}$ ) [J]. J Alloys Compd, 2014, 611: 210.

[5] Hu J, Shi L W, Qin Y, *et al.* Phase transitions, band structures, elastic and lattice dynamic properties of  $\text{Cd-SnV}_2$  ( $V = \text{P, As, Sb}$ ) under pressure from first principles [J]. Mater Sci Semicond Process, 2015, 35: 149.

[6] Ouahrani T. Chemical and physical insight on the local properties of the phosphides  $\text{XSiP}_2$  ( $X = \text{Be, Mg, Cd, Zn and Hg}$ ) under pressure; from first principles calculations [J]. Eur Phys J B, 2013, 86: 1.

[7] Shaposhnikov V L, Kriosheeva A V, Borisenko V E, *et al.* Ab initio modeling of the structural, electronic, and optical properties of  $\text{A}_{II}\text{B}_{IV}\text{C}_{2V}$  semiconductors [J]. Phys Rev B, 2012, 16: 303.

[8] Chiker F, Kebbab Z, Miloua R, *et al.* Birefringence of optically uni-axial ternary semiconductors [J]. Solid State Commun, 2011, 151: 1568.

- [9] Kumar V, Jha V, Sinha A. Linear properties of ternary chalcopyrite semiconductors [J]. *Indian J Phys*, 2015, 89: 233.
- [10] Zhang Z C, Peng R W, Chen N Y. Artificial neural network prediction of the band gap and melting point of binary and ternary compound semiconductors [J]. *Mater Sci Eng B*, 1998, 54: 149.
- [11] Zunger A, Wagner S, Petroff P M. New materials and structures for photovoltaics [J]. *J Electron Mater*, 1993, 22: 3.
- [12] Sibghat U, Murtaza G, Khenata R, *et al.* Electronic, optical and bonding properties of  $MgYZ_2$  ( $Y=Si, Ge; Z=N, P$ ) chalcopyrites from first principles [J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2014, 26: 79.
- [13] Kocak B, Ciftci Y O. Ab-initio calculations of semiconductor  $MgGeP_2$  and  $MgGeAs_2$  [J]. *Mater Res Bull*, 2016, 77: 300.
- [14] 杨坤, 张春, 张吉东. CrN 弹性和热力学性质的第一性原理研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2016, 53: 835.
- [15] 詹国富, 陈芳琴, 朱俊, 等. 二氧化铂高压结构相变, 弹性和热力学性质的第一性原理计算[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2016, 53: 1290.
- [16] 张春红, 张忠政, 邓永荣, 等. 稀土(Sc, Y, La)掺杂 CdS 光电性质的第一性原理研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2017, 54: 108.
- [17] 王青, 王帅, 戴剑锋, 等. 同主族 Si/C 共掺杂  $TiO_2$  可见光区光催化性能的第一性原理研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2017, 54: 135.
- [18] 罗丽霞, 王永. 氮化钒热力学性质第一性原理研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2015, 52: 353.
- [19] Wei L, Zhang G D, Fan W L, *et al.* Anisotropic thermal anharmonicity of  $CdSiP_2$  and  $ZnGeP_2$ : ab initio calculations [J]. *J App Phys*, 2013, 114: 233501.
- [20] Sharma S, Verma A S, Bhandri R, *et al.* Ab initio studies of structural, electronic, optical, elastic and thermal properties of Ag-chalcopyrites ( $AgAlX_2$ ;  $X=S, Se$ ) [J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2014, 26: 187.
- [21] Dong Y J, Gao Y L. Density function theory of elastic and thermal properties for  $CuTiSe_2$  crystal [J]. *Chalcogenide Lett*, 2016, 13: 515.
- [22] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, *et al.* First principles methods using CASTEP [J]. *Z Kristallogra*, 2005, 220: 567.
- [23] Payne M C, Teer M P, Aaahn D C, *et al.* Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations; molecular dynamics and conjugate gradients [J]. *Rev Mod Phys*, 1992, 64: 1045.
- [24] Perdew J P, Bueke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865.
- [25] 郭雷, 胡舸, 冯文江, 等. 闪锌矿  $MTe$  ( $M=Zn/Mg$ ) 的几何结构、弹性性质、电子结构和光学性质 [J]. *物理化学学报*, 2013, 29: 929.
- [26] 袁俊辉, 高博, 汪文, 等. Y-Cu 共掺杂  $ZnO$  电子结构与光学性质的第一性原理计算[J]. *物理化学学报*, 2015, 21: 1302.
- [27] Stampel C, Van de Walle C G. Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation [J]. *Phys Rev B; Condens Matt*, 1999, 59: 5521.
- [28] Folbeth O G, Pfister H. Neue ternäre halbleitende phosphide  $MgGeP_2$ ,  $CuSi_2P_3$  und  $CuGe_2P_3$  [J]. *Acta Crystallographica*, 1961, 14: 325.
- [29] Murnaghan F D. The compressibility of media under extreme pressures [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1944, 30: 244.
- [30] Schilfgarde M V, Newman N, Peshek T J, *et al.* Mg-IV-V chalcopyrites in thin film tandem photovoltaic cells [C] //Photo Spec Confer IEEE, 2009: 001297.
- [31] Suh C, Rajan K. Combinatorial design of semiconductor chemistry for bandgap engineering: "virtual" combinatorial experimentation [J]. *Appl Surf Sci*, 2004, 223: 148.
- [32] Born M, Huang K, Lax M. Dynamical theory of crystal lattices [J]. *Am J Phys*, 1954, 39: 113.
- [33] Yip S, Li J, Tang M J, *et al.* Mechanistic aspects and atomic-level consequences of elastic instabilities in homogeneous crystals [J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, 317: 236.
- [34] 夏庆林, 易健宏, 彭元东, 等. C 掺杂  $Mg(B_{1-x}C_x)_2$  的电子结构和弹性性质的第一性原理研究[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2011, 16: 7.
- [35] Wang J H, Yip S, Phillpot S R, *et al.* Crystal instabilities at finite strain [J]. *Phys Rev Lett*, 1993, 71: 4182.
- [36] Pugh S F X. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals [J]. *Philos Mag*, 1954, 45: 823.
- [37] Ranganathan S I, Ostoja-starzewski M. Universal elastic anisotropy index [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 055504.
- [38] Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate [J]. *Proc Phys Soc*, 1952, 65: 349.