

文章编号: 2096-1618(2021)02-0238-06

# CdGeAs<sub>2</sub> 晶体热力性质的第一性原理研究

侯博仁, 虞游

(成都信息工程大学光电工程学院, 四川 成都 610225)

**摘要:**采用密度泛函理论和密度泛函微扰理论研究了 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体的晶格动力学和热力学性质。通过计算给出了布里渊区中  $\Gamma$  点的声子频率和对称性分类, 拉曼活性和红外活性的声子频率与实验值和其它理论计算值一致; 得到 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体沿高对称线的声子色散曲线和相对应的声子态密度。根据计算出的声子态密度并结合准谐近似方法进一步计算出包括声子贡献的赫尔姆赫兹自由能、内能、熵、热容量和热膨胀系数等热力学参量。

**关键词:** CdGeAs<sub>2</sub>; 密度泛函理论; 第一性原理; 声子; 热力学性质

**中图分类号:** O472<sup>+</sup>.2

**文献标志码:** A

**doi:** 10.16836/j.cnki.jcuit.2021.02.017

## 0 引言

研究发现, 黄铜矿结构的晶体, 如 ZnGeP<sub>2</sub>、Cd-GeAs<sub>2</sub>、AgGaS<sub>2</sub>、AgGaSe<sub>2</sub> 和 CdSiP<sub>2</sub> 等具有优异的中远红外高功率转换特性。其中, 砷锗镉(CdGeAs<sub>2</sub>) 晶体作为一种有应用前景的红外非线性光学材料, 被称为红外非线性光学晶体中的“圣石”, 具有最高的非线性光学系数( $d_{36} = 236 \text{ pm/V}$ ); 较宽的红外透过范围( $2.3 \sim 18 \text{ }\mu\text{m}$ ); 适宜的双折射率( $n_e - n_o \approx 0.09$ ); 较大的抗激光损伤阈值( $4 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ ) 和较高的热导率( $42 \sim 93 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )<sup>[1-2]</sup>。正是由于具有这些优异特性, 使其可用于制作倍频、混频等红外参量振荡器件, 在红外光谱、激光定向干扰、激光对抗、红外医疗、远距离传感等军事和民用领域具有广阔的应用前景。

国外对 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体的生长研究始于 20 世纪 70 年代, 自从 1975 年 Feigelson 等人在 Bi 的稀释溶液中首次成功制备了无裂纹的 CdGeAs<sub>2</sub> 单晶以来<sup>[3]</sup>, 国外分别采用化学气相输运法、垂直布里奇曼法、水平梯度冷凝法以及微重力浮区法等进行了晶体的制备研究<sup>[4-6]</sup>。目前, 美国、俄罗斯、德国、加拿大和印度等国均有对 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体研究的相关报道。其中, 美国和俄罗斯的生长技术较为领先, 尤其是斯坦福大学材料研究中心、BAE System 公司和 Wright 实验室, 已经能够生长出较高品质的单晶。而国内对 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体的研究起步较晚, 目前仅见哈尔滨工业大学杨春晖教授课题组<sup>[7-8]</sup>、中科院安徽光机所吴海信研究员课题组<sup>[9]</sup>和四川大学朱世富教授课题组<sup>[10-12]</sup>有相关研究工作报道。虽然国内外已成功生长出外观完整的 Cd-

GeAs<sub>2</sub> 单晶体, 但晶体存在开裂现象, 导致完整晶体尺寸较小。

目前为止, 关于 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体的热力学性质如内能、自由能、比热、熵、热膨胀系数等的报道较少。Newmann 等<sup>[13]</sup>根据经验公式粗略地估计了 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体线热膨胀系数的平均值。Zapol 等<sup>[14]</sup>用准谐德拜模型计算得到了 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体在静态平衡和室温时的德拜温度。Kumar 等<sup>[15]</sup>在引入等离子能量( $\hbar\omega$ )的条件下采用修正的经验公式计算出 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体线热膨胀系数。Yu 等<sup>[16]</sup>采用准谐德拜模型计算得到了 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体的德拜温度、比热、热膨胀系数等热力学量。但是从微观物理机制出发研究 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体的热力学性质的报道很少。本文采用第一性原理密度泛函理论(DFT)<sup>[17]</sup>和密度泛函微扰理论(DFPT)<sup>[18]</sup>计算 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体的动力学性质, 包括声子谱和声子态密度。根据计算出的声子谱和声子态密度计算晶体的热容、自由能、内能、熵、热膨胀系数等热力学性质, 从微观机理解释 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体存在明显热膨胀各向异性的物理机制。

## 1 晶体结构及计算方法

### 1.1 晶体结构

CdGeAs<sub>2</sub> 晶体属于 II-IV-V<sub>2</sub> 型黄铜矿结构半导体, 42 m 点群, 其晶体结构可以看作两个二元立方闪锌矿晶胞的叠加, 相当于将闪锌矿的  $c$  轴方向扩大了两倍。实际上, 闪锌矿结构中只有一种阳离子, 而三元黄铜矿结构中有两种不同类型的阳离子, 所以造成了

黄铜矿结构体系对称性的下降。一般来说, II-V 原子键长( $d_{\text{II-V}}$ )和 IV-V 原子键长( $d_{\text{IV-V}}$ )是不相等的, 导致两种不同的结构变形: 第一种变形是阴离子的占位发生了变化, 对于闪锌矿, 阴离子的内坐标  $u=0.25$ , 而对于黄铜矿来说, 内坐标  $u=0.25+(d_{\text{II-V}}^2-d_{\text{IV-V}}^2)/a^2$ , 其中  $a$  为沿  $x$  或  $y$  方向的晶格常数; 第二种变形是沿  $z$  方向的晶格常数  $c$  不等于  $2a$ , 也就是说  $c/a$  不等于 2。对于 II-IV-V<sub>2</sub> 型黄铜矿结构来说, 大部分情况下  $u=0.214 \sim 0.304$ ,  $c/a=1.769 \sim 2.016$ <sup>[19]</sup>, CdGeAs<sub>2</sub> 晶体的结构参数也在这一边界范围内。

在 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体结构中, Cd、Ge 和 As 三种原子形成四面体, 阴离子 As<sup>3-</sup> 位于四面体的中心, 阳离子 Cd<sup>2+</sup>、Ge<sup>4+</sup> 分别占据四面体的 4 个顶角, 在每一个结构层中, 阳离子 Cd<sup>2+</sup> 和 Ge<sup>4+</sup> 都按一定的顺序排列。

1.2 计算方法

计算工作采用了基于密度泛函理论的第一性原理 VASP 程序包<sup>[20]</sup>完成, 粒子间的相互作用采用投影缀加平面波 (PAW) 赝势方法, 交换关联能采用广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE 泛函<sup>[21]</sup>。Cd、Ge、As 参与计算的价电子分别为: 4d<sup>10</sup>5S<sup>2</sup>, 4S<sup>2</sup>4P<sup>2</sup>, 4S<sup>2</sup>4P<sup>3</sup>。在电子自洽迭代循环中, 总能收敛的标准为  $1 \times 10^{-4}$  eV/Å, 原子弛豫收敛的标准为  $1 \times 10^{-6}$  eV。根据截断能和 K 点的收敛测试结果, 截断能设置为 550 eV, K 点网格设置为  $5 \times 5 \times 3$ , 可以保证系统总能很好地收敛。

2 结果与讨论

2.1 结构优化

为了得到合理的计算结果, 一个稳定的晶体结构是必须的, 根据晶胞总能量最小化原理得到稳定结构的晶格参数, 得出的晶胞参数如表 1 所示。表 1 给出了 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体稳定结构的晶格常数:  $a=6.070$  Å,  $c/a=1.887$ , 内坐标  $u=0.2764$ 。优化出的晶格常数  $a$  与实验值  $5.942 \sim 5.946$ <sup>[5, 22-23]</sup> 比较接近,  $a$  值和  $c$  值的最大误差范围分别为  $2.09\% \sim 2.15\%$  和  $2.07\% \sim 2.17\%$ 。由于优化的是理想晶体, 没有考虑零点运动和热效应, 所以与实验值存在一定的误差。内坐标的值也在大部分 II-IV-V<sub>2</sub> 型黄铜矿结构内坐标范围内<sup>[19]</sup>。Pandey<sup>[24]</sup> 和 Zapol<sup>[14]</sup> 分别用 GULP 和 CRYSTAL95 程序优化了 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体的结构, 其结果与本文的计算值接近。后续的物理性质计算中均采用优化出的晶格参数。

表 1 CdGeAs <sub>2</sub> 晶体晶格参数				
方法	$a$	$c$	$c/a$	$u$
This work	6.070	11.456	1.887	0.2764
Calc. [14]	5.951	11.221	1.886	0.2790
Calc. [25]	5.914 (LDA)	11.325	1.915	0.2650
	5.940 (GGA)	11.227	1.890	0.2650
Expt. [5]	5.942	11.224	1.889	0.2870
Expt. [23]	5.943	11.216	1.887	0.2795
Expt. [24]	5.946	11.213	1.886	—

2.2 声子谱

根据晶格振动理论, 振动频率  $\omega$  是波矢  $q$  的函数, 散射关系可以描述为:  $\omega=\omega_j(q)$ , 其中  $j$  是频率支的标注。晶格中有  $n$  个原子就对应  $3n$  个分支, 其中有 3 个声学分支, 其余为光学分支。在第一布里渊区范围内, 这些色散曲线展示了在  $q$  空间的对称性。当  $q \approx 0$  时, 这些振动模式主要表现为拉曼散射和红外吸收。所以当  $q=0$  时, 也就是在第一布里渊区的中心 ( $\Gamma$  点), 这些振动频率被称作简正模式。对于四方晶系的 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体, 其原胞中有 8 个原子, 所以有 24 条色散曲线, 意味着在  $\Gamma$  点有 24 个简正振动模式。晶格振动总的不可约表示为

$$1A_1+2A_2+3B_1+4B_2+7E$$

根据群理论分析得到, 在布里渊区中心  $\Gamma$  点的声学 and 光学支的不可约表示为

$$\Gamma_{\text{aco}}=1B_2+1E,$$

$$\Gamma_{\text{opt}}=1A_1+2A_2+3B_1+3B_2+6E.$$

由于  $\Gamma$  点声学分支的频率值都为 0, 在此不考虑声学分支。根据晶体  $D_{2d}$  点群不可约表示的特征标表分析可知, 所有的光学模中, 仅有  $B_2$  和  $E$  模为红外活性,  $A_1$ 、 $B_1$ 、 $B_2$  和  $E$  4 种振动模为拉曼活性。 $B_2$  和  $E$  两个振动模式包含长程极化作用, 极化导致这两个振动分裂为纵向光学 (longitudinal optic, LO) 和横向光学 (transverse optic, TO) 模式, 也就是所谓的 LO/TO 分裂。3 个  $B_2$  模式沿着  $c$  轴 (光轴) 方向极化, 而 6 个  $E$  模式则沿着垂直  $c$  轴方向极化。具有  $A_1$  和  $A_2$  对称性的光学模对应于阴离子 ( $\text{As}^{3-}$ ) 的位移, 而具有  $B_1$ 、 $B_2$  和  $E$  对称性的光学模对应于阳离子 ( $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Ge}^{4+}$ ) 的位移。红外活性  $B_2$  模包含每一个阳离子对的同步运动, 而两个阴离子对沿着  $c$  轴方向会产生一个偶极矩。对于另一个红外活性  $E$  模, 每一个阳离子对和每一个阴离子对的合成运动是沿着  $x$  轴或  $y$  轴, 导致了在  $x$ - $y$  平面双重简并和偶极矩的出现。由于  $A_1$  和  $B_1$  模没有离子的相位运动, 也就不会有偶极矩产生, 所以这两个振动模式不具有红外活性而是具有拉曼活性。对于  $A_2$  振动模式, 阳离子对没有相位运动, 不产生偶极矩, 它既没有拉曼活性也没有红外活性。

图 1 是计算得到的 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体沿高对称线的声子色散曲线。从图中可以看出, 计算出的谱线共有 24 个分支, 上面 6 条分支和下面 18 条分支之间有一个明

显的带隙,且频率最大值没有超过 $280\text{ cm}^{-1}$ 。在  $\text{Cd-GeAs}_2$  晶体中,原子振动的频率范围与  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$  和  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2^{\text{V}}$  化合物的原子振动频率范围一致,一般在  $100 \sim 500\text{ cm}^{-1}$ [25]。在 $260\text{ cm}^{-1}$ 附近,6 条分支几乎是平坦的,形成了一个分离的窄带,除了这 6 条振动分支,其余的分支都有较大色散。

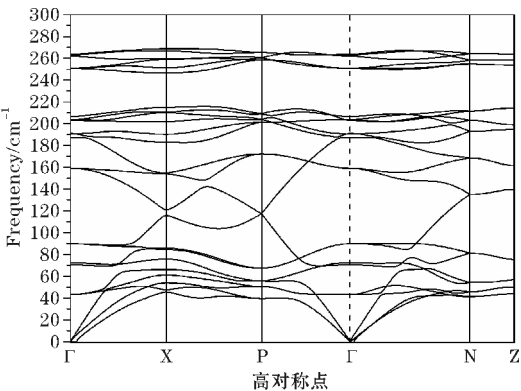


图1  $\text{CdGeAs}_2$  晶体沿高对称线的声子色散曲线

表 2 给出了布里渊区中心区域  $\Gamma$  点的对称性分类和相应的声子频率,并给出了不同振动模的频率值以及 LO/TO 分裂情况。将计算结果与红外[25-27]和拉曼[27]测量的实验值以及其它理论的计算结果[28-30]同时列出,以便于比较。在表中可将  $\Gamma$  点的声子频率分成 3 部分:低频区( $43 \sim 90\text{ cm}^{-1}$ ),中频区( $158 \sim 212\text{ cm}^{-1}$ )和高频区( $250 \sim 272\text{ cm}^{-1}$ )。 $\text{A}_1$  模的计算值为 $190.2\text{ cm}^{-1}$ ,与实验值 $196\text{ cm}^{-1}$ [27]符合得很好。我们注意到,在  $50 \sim 500\text{ cm}^{-1}$ ,红外和拉曼实验并没有观察到  $\text{A}_2$  模,与上文理论分析得到的  $\text{A}_2$  模既没有拉曼活性也没有红外活性是一致的。但是本文从理论计算中得到了  $\text{A}_2$  模的频率值,与其它理论值符合得较好。关于  $\text{A}_2$  模检测,一般的红外和拉曼设备是无法实现的,需要用非弹性中子散射谱仪。 $\text{B}_1$  模的 3 个频率值分别在上文总结的低、中、高三个频率区域内,计算结果与实验值符合较好。

表 2  $\text{CdGeAs}_2$  晶体布里渊区中心区域  $\Gamma$  点的声子频率

	Present	LO/TO Experiment			LO/TO Theory				
		Ref. [26]	Ref. [27]	Ref. [25]	Ref. 28	Ref. 29	Ref. 30		
E	271.8/263.1	280/272	283.1/272.1	290/275	282/273	279/269	280	281	279
	250.5/250.4	258/255	256.9/257.7	264/259	259/256	248/244	257	256	257
	205.3/203.4	206/201	201.7/198.5	209/203	205/202	199/197	205	206	207
	160.6/158.8	161/159	160.2/157.4	165/160	162/160	167/165	155	154	156
	89.8/89.7	98/95	93.4/93.0	97/96	87/86	114/114	80	93	77
	43.3/43.2	—	—	48/46	80/80	97/97	65	47	67
$\text{B}_2$	268.3/261.6	278/270	278.0/270.3	284/273	276/267	280/271	282	281	281
	212.0/206.2	210/203	210.5/201.5	216/205	210/201	206/198	211	212	212
	70.4/70.4	—	—	73/73	85/85	109/108	76	76	76
$\text{B}_1$	250.5	—	—	260	245	242	254	251	254
	190.6	—	—	165	167	169	162	168	162
	72.4	—	—	75	84	105	75	71	75
$\text{A}_2$	202.7	—	—	—	200	208	201	195	202
	186.7	—	—	—	155	170	169	175	169
$\text{A}_1$	190.2	—	—	196	188	185	182	182	182

2.3 声子态密度

图 2 为计算得到的  $\text{CdGeAs}_2$  晶体的声子态密度,声子态密度是对声子数的归一化。材料的热力学性质与晶格振动相关,所以声子振动频率和声子态密度的计算结果的准确性将直接影响热力学性质计算结果的准确性。从上文的分析可以看出,计算出的声子振动频率与实验值符合得很好,从而保证了热力学计算结果的可靠性。

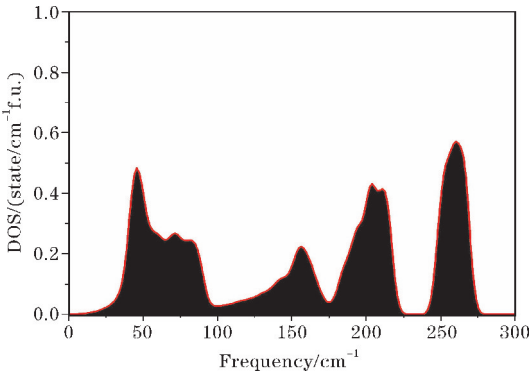


图2  $\text{CdGeAs}_2$  晶体的声子态密度 DOS

## 2.4 内能和自由能

一个系统的热力学性质通常是由适当的热力学势所决定,这个势与给定的系统相关。在这一系统中,把体积  $V$  和温度  $T$  看作是自变量,相应的势就是自由能  $F$ 。在绝热 B-O 近似下,一个半导体的自由能  $F$  可以表示为

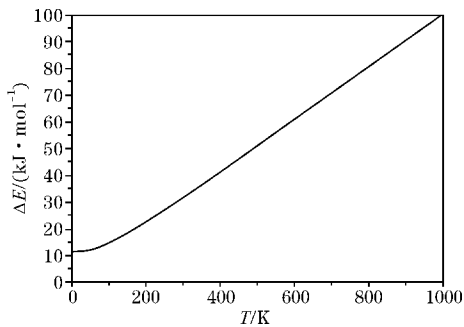
$$F = E + \Delta F = E + \Delta E - TS \quad (1)$$

式中,  $E$  是静态时电子贡献的内能,  $\Delta F$  是声子贡献的赫尔姆赫兹自由能,  $\Delta E$  和  $S$  分别是声子贡献的内能和熵。对绝缘体来说,电子熵对  $S$  没有贡献,所以在式(1)中不包含电子熵的贡献。因而,式(1)中  $\Delta E$  和  $\Delta F$  是重点要计算的两个量。计算  $\Delta E$  和  $\Delta F$  通常用的是简谐近似,其计算公式<sup>[31]</sup>为

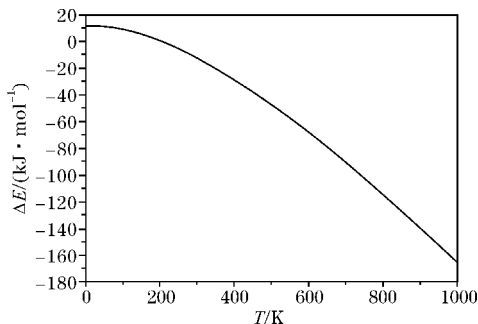
$$\Delta F = 3nNk_B T \int_0^{\omega_{\max}} \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right\} g(\omega) d\omega \quad (2)$$

$$\Delta E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_{\max}} \omega \coth \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (3)$$

式中,  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $n$  是原胞中原子数目,  $N$  是晶胞数目,  $\omega$  为声子频率,  $\omega_{\max}$  是声子频率最大值,  $g(\omega)$  是归一化的声子态密度,可表示为  $\int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = 1$ 。在图3中,分别给出了内能  $\Delta E$  和赫尔姆赫兹自由能  $\Delta F$  随温度  $T$  的变化关系,温度变化范围为 0 ~ 1000 K。  $\Delta F$  和  $\Delta E$  在温度为 0 K 时表现为零点运动,可以通过表达式  $\Delta F_0 = \Delta E_0 = 3nN \int_0^{\omega_{\max}} (\hbar \omega / 2) g(\omega) d\omega$  计算获得。本工作中,零点能仅仅从  $\Gamma$  点 Hessian 矩阵对角化得到的振动频率积分求和得到。对 CdGeAs<sub>2</sub> 来说,计算得到  $\Delta F_0 = \Delta E_0 = 11.4$  kJ/mol。



(a)  $\Delta E$  与  $T$  的关系



(b)  $\Delta F$  与  $T$  的关系

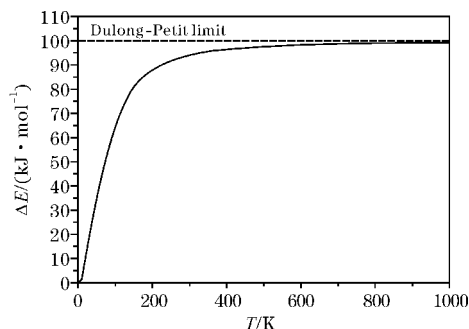
图3  $\Delta E, \Delta F$  与  $T$  的关系

## 2.5 热容和熵

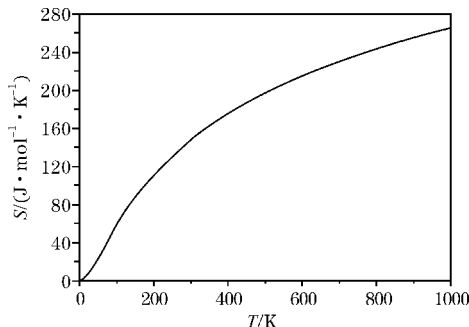
根据简谐近似,定容热容量  $C_V$  的表达式<sup>[31]</sup>为

$$C_V = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)^2 \text{csch}^2 \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (4)$$

图4(a)给出定容热容量随温度的变化关系。在高温情况下,  $k_B T \gg \hbar \omega_j$ , 此时定容热容量满足经典的 Dulong-Petit 定律。尽管 Dulong-Petit 定律形势很简单,但是它多数晶体在温度高于 300 K 的热容的描述比较准确。在低温限制的情况下,  $\hbar \omega_j \gg k_B T$  的振动模式对热容的贡献可以忽略不计,仅考虑 3 个声学支,且  $\hbar \omega_j$  可以用线性行为来近似,由于量子效应逐渐明显, Dulong-Petit 定律不再适用,此时对固体热容的描述采用德拜模型,即  $T^3$  定律,而  $C_V \propto T^3$ 。



(a)  $C_V$  随温度的变化



(b) 熵  $S$  随温度的变化

图4 定容热容  $C_V$  随温度的变化和熵  $S$  随温度的变化

在热力学体系中,熵  $S$  用于描述系统中微观粒子无规则运动的混乱程度;在信息论中,它又是表示不确定性的量度。晶格振动的熵,从数量上可以定义为<sup>[31]</sup>

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left[ \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar \omega}{2k_B T} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right\} \right] \times g(\omega) d\omega \quad (5)$$

图4(b)给出了熵随温度的变化关系,在 0 ~ 1000 K, 随着温度的增加,熵的值也随之增加。

## 2.6 热膨胀系数

图5给出了体膨胀系数  $\alpha_V$  随温度的变化关系,并与 Liu 等<sup>[10]</sup> 的实验结果进行比较,可以看出在 298 ~ 723 K, 计算结果和实验测试结果一致。计算出室温下 ( $T = 300$  K) 体膨胀系数为  $\alpha_V = 2.90 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , 所以由

$$\alpha_L = \frac{1}{3} \alpha_V \quad (6)$$



可以很方便地得到平均线膨胀系数  $\alpha_L$  为  $9.67 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。沿  $a$  轴和  $c$  轴的线膨胀系数与平均线膨胀系数满足

$$\alpha_L \equiv \frac{1}{3}(2\alpha_a + \alpha_c) \quad (7)$$

更多关于  $\alpha_a$  和  $\alpha_c$  的信息可以从四角失真 ( $\Delta$ ) 与温度的依赖关系获得<sup>[32]</sup>。黄铜矿结构晶体的自由能  $F$  可以展开为  $\Delta$  的函数:

$$F = a_0 + a_1 \Delta + a_2 \Delta^2 + \dots \quad (8)$$

由  $dF/d\Delta = 0$  可以求出  $F$  取最小值时的  $\Delta$  值, 得到

$$\Delta = -\frac{a_1}{2a_2} \quad (9)$$

随之得到  $\Delta$  随温度  $T$  的变化关系:

$$\frac{d\Delta}{dT} = -\frac{1}{2a_2} \frac{da_1}{dT} - \frac{1}{a_2} \frac{da_2}{dT} \Delta = C_0 + C_1 \Delta \quad (10)$$

其中,  $C_0 = -\frac{1}{2a_2} \frac{da_1}{dT}$ ,  $C_1 = -\frac{1}{a_2} \frac{da_2}{dT}$ 。Neumann 计算了  $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}C_2^{\text{V}}$  型结构的  $C_0$  和  $C_1$  的值分别为  $2.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  和  $1.14 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ <sup>[13]</sup>。四角失真也可以表示为  $\Delta \equiv 2 - c/a$ , 所以又可以得到:

$$\frac{d\Delta}{dT} = \frac{c}{a} \left[ \frac{1}{a} \frac{da}{dT} - \frac{1}{c} \frac{dc}{dT} \right] = \frac{c}{a} (\alpha_a - \alpha_c) \quad (11)$$

结合式(7)和(11), 可以得到  $\alpha_a$  和  $\alpha_c$  方程:

$$\alpha_a = \alpha_L + \frac{1}{3} \frac{a}{c} \frac{d\Delta}{dT} \quad (12)$$

$$\alpha_c = \alpha_L - \frac{2}{3} \frac{a}{c} \frac{d\Delta}{dT} \quad (13)$$

计算出的  $\alpha_a$  和  $\alpha_c$  值分别为  $12.30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  和  $4.41 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 说明 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体有较强的各向异性热膨胀, 所以生长出的单晶体容易出现开裂现象。Kumar等<sup>[15]</sup>用类似的方法计算出的  $\alpha_a$  和  $\alpha_c$  的值分别为  $14.77 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  和  $3.19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 与实验值  $8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  和  $1.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  均有差距<sup>[13]</sup>。这是因为这种计算各向异性热膨胀系数的理论方法需要借助其它的实验数据, 实验数据的可靠性决定着计算结果的准确度, 尽管如此, 它不失为一种计算各向异性热膨胀系数非常有效的方法。

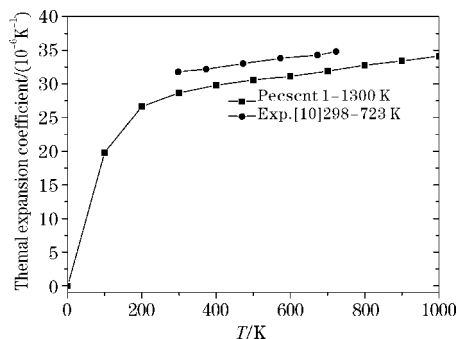


图5 体膨胀系数随温度的变化

### 3 结束语

采用密度泛函理论和密度泛函微扰理论计算了

CdGeAs<sub>2</sub> 晶体的晶格动力学性质, 计算出的声子振动频率可以直接与拉曼、红外和非弹性中子散射的实验值进行比较, 可对实验谱线的解读提供理论支持。目前关于 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体的热力学数据较少, 本文用基于晶格动力学和准谐近似方法计算了 CdGeAs<sub>2</sub> 晶体的热力学性质, 给出了热力学量随着温度的变化关系, 补充完善了 Cd-GeAs<sub>2</sub> 晶体的相关热力学基础数据, 这些数据对于从实验上改进单晶生长工艺具有一定的参考价值。

### 参考文献:

- [1] Byer R L, Kildal H, Feigelson R S. CdGeAs<sub>2</sub>-A new nonlinear crystal phasematchable at 10.6  $\mu\text{m}$  [J]. Applied Physics Letters, 1971, 19(7): 237-240.
- [2] Schunemann P G, Pollak T M. Single crystal growth of large, crack-free CdGeAs<sub>2</sub> [J]. Journal of Crystal Growth, 1997, 174(1/4): 272-277.
- [3] Feigelson R S, Route R K, Swarts H W. Solution growth of CdGeAs<sub>2</sub> [J]. Journal of Crystal Growth, 1975, 28(1): 138-144.
- [4] Feigelson R S, Route R K. Vertical bridgman growth of CdGeAs<sub>2</sub> with control of interface shape and orientation [J]. Journal of Crystal Growth, 1980, 49(2): 261-273.
- [5] Baumgartner F, Lux-Steiner M, Bucher E. Growth of CdGeAs<sub>2</sub> single crystals by the chemical vapor transport method [J]. Journal of Electronic Materials, 1990, 19(8): 777-781.
- [6] Labrie D. Characterization of CdGeAs<sub>2</sub> growth by the float zone technique under microgravity [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 208(1): 379-388.
- [7] Zhu C Q. Two-temperature synthesis of non-linear optical compound CdGeAs<sub>2</sub> [J]. Journal of Crystal Growth, 2016, 455: 129-135.
- [8] 朱崇强, 杨春晖, 孙亮. 非线性光学晶体 CdGeAs<sub>2</sub> 点缺陷的研究 [J]. 化学进展, 2010, 22(2): 315-321.
- [9] 戚鸣, 吴海信, 王振友, 等. 红外非线性晶体 Cd-GeAs<sub>2</sub> 多晶合成 [J]. 人工晶体学报, 2016, 45(4): 868-891.
- [10] Liu W. X-ray study of thermal expansion behaviors and Grüneisen parameters cadmium germanium arsenide crystal over the temperature range 25-450  $^{\circ}\text{C}$  [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114(5).
- [11] Huang W. Vibrational modes of chalcopyrite Cd-GeAs<sub>2</sub> crystal [J]. Materials Research Bulletin, 2016, 81: 107-113.
- [12] Huang W. Correlation between dislocation etch pits, carrier concentration and optical absorption in CdGeAs<sub>2</sub> grown by modified Vertical Bridgman method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 656: 818-824.

- [13] Neumann H. Trends in the thermal expansion coefficients of the AIBIIC2VI and AIBIVC2V chalcopyrite compounds [J]. *Kristall und Technik*, 1980, 15(7): 849–857.
- [14] Zapol P. Density functional study of the structure, thermodynamics and electronic properties of CdGeAs<sub>2</sub> [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999, 11(23): 4517–4526.
- [15] Kumar V, Sastry B S R. Relationship between the thermal expansion coefficient, plasmon energy, and bond length of ternary chalcopyrite semiconductors [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2002, 63(1): 107–112.
- [16] Yu Y. Theoretical study of elastic and thermodynamic properties of chalcopyrite CdGeAs<sub>2</sub> [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2013, 417: 83–90.
- [17] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas [J]. *Physical Review*, 1964, 136(3B): 864–871.
- [18] S Baroni. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2001, 73(2): 515–562.
- [19] Jaffe J E, Zunger A. Theory of the band-gap anomaly in ABC<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors [J]. *Physical Review B*, 1984, 29(4): 1882–1906.
- [20] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 15–50.
- [21] Perdew J P. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical review letters*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [22] Pfister H. Kristallstruktur von ternären Verbindungen der Art A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>C<sup>V</sup> [J]. *Acta Crystallographica*, 1958, 11: 221–224.
- [23] Abrahams S C, Bernstein J L. Piezoelectric non-linear optic CuGaSe<sub>2</sub> and CdGeAs<sub>2</sub> Crystal structure, chalcopyrite microhardness, and sublattice distortion [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1974, 61(3): 1140–1146.
- [24] Pandey R. A theoretical study of native acceptors in CdGeAs<sub>2</sub> [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1998, 10(25): 5525–5533.
- [25] Pascual J. Alternating anion-cation bond strengths in CdGeAs<sub>2</sub>: Application to the family of ternary pnictides [J]. *Physical Review B*, 1991, 43(12): 9831–9842.
- [26] Holah G D. Polarised infrared reflectivity of CdGeAs<sub>2</sub> [J]. *Solid State Communications*, 1977, 23(1): 75–78.
- [27] Artus L. Polarized IR reflectivity of CdGeAs<sub>2</sub> [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 1990, 5(2): 239–242.
- [28] Antropova E V, et al. Phonon spectrum and ir optical properties of CdGeAs<sub>2</sub> [J]. *Optics and Spectroscopy*, 1988, 64(6): 766–768.
- [29] Tyuterev V G, Skachkov S I. Lattice Dynamics, Thermodynamic and Elastic Properties of CdGeAs<sub>2</sub> [J]. *Il Nuovo Cimento D*, 1992, 14(1): 1097–1103.
- [30] Artus L, Pascual J. Bond-length dependence of phonon frequencies in tetrahedrally coordinated semiconductors [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1992, 4(26): 5835–5844.
- [31] Lee C, Gonze X. Ab initio calculation of the thermodynamic properties and atomic temperature factors of SiO<sub>2</sub> α-quartz and stishovite [J]. *Physical Review B*, 1995, 51(13): 8610–8613.
- [32] Weaire D, Noolandi J. The structure of chalcopyrite semiconductors [J]. *Journal of Physics Colloques*, 1975, 36(C3): 27–29.

## First-principles Study of the Thermodynamic Properties of CdGeAs<sub>2</sub>

HOU Boren, YU You

(College of Optoelectronic Engineering, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

**Abstract:** We have performed detailed studies of the lattice dynamics and thermodynamic properties of CdGeAs<sub>2</sub> within the density functional theory and density functional perturbation theory. The phonon frequencies at the  $\Gamma$  point of the Brillouin zone are calculated and their symmetry assignments are given. The calculated Raman and infrared active phonon frequencies are in excellent agreement with the experimental values and other calculations. The phonon dispersion curve and the corresponding phonon density of states of the CdGeAs<sub>2</sub> along the high symmetry line are obtained. According to the calculated density of states of phonons and combined with the quasi-harmonic approximation method, thermodynamic parameters including Helmholtz free energy, internal energy, entropy, heat capacity and thermal expansion coefficient contributed by phonons are further calculated.

**Keywords:** CdGeAs<sub>2</sub>; density function theory; first-principles; phonon; thermodynamic properties