



مطالعه ارتعاشات شبکه‌ای و خواص نوری ترکیب شبه الماسی $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$

پرستو صالح امین؛ اصغر اسمعیلی*

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده: ترکیب $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ با ساختار بلوری چهارضلعی یکی از ترکیبات الماس مانند است که به دلیل وجود یون های مغناطیسی در ساختار آن، دارای خواص مغناطیسی نوری خاصی است. به منظور بررسی خواص ساختاری، نوری و الکترونیکی این ترکیب، محاسبه اصول اول را با روش شبه پتانسیل بر اساس تئوری تابعی چگالی انجام داده ایم. چگالی کل و جزئی حالات برای این ترکیب برای حالت های اسپین بالا و پایین مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان دهنده مغناطش بالا و هیبریداسیون بالا اوربیتال های اتم های مس است. نتایج ساختار نواری برای حالت های اسپین بالا و پایین، خاصیت نیم-فلزی این ترکیب را ثابت می کند. بررسی پراکندگی فونون برای بررسی حالت های نوری و صوتی استفاده شده است. در نهایت، خواص نوری منحصر به فردی برای هدایت الکتریکی، ضریب جذب و بازتاب $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ مشاهده شد.

واژگان کلیدی: ساختار شبه الماسی، $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ ، روش ابتدا به ساکن، خواص نوری، پراکندگی فونونی.

* a.esmaeili@urmia.ac.ir

(Cu) یا نقره (Ag)، II نماد عنصر روی (Zn)، کادمیوم (Cd)، منگنز (Mn) و یا آهن (Fe)، III نماد آلومینیوم (Al)، گالیوم (Ga) و یا ایندیوم (In) و VI نماد عنصر گوگرد (S)، سلیوم (Se) و یا تلوریوم (Te) است [۳،۴].

این مواد با توجه به ساختار بلوری خاص خود و به دلیل رفتارهای ارتجاعی، ترمودینامیکی، الکترونیکی و مغناطیسی عالی و خواص فیزیکی منحصر به فردشان، کاربردهای بسیار زیادی در زمینه های مختلف نظیر اسپینترونیک، نور غیرخطی، ترموالکترونیک و سیستم های فوتوولتایی دارند [۵،۶]. موادی موسوم به کالکوژنیدهای کواترنر، یکی دیگر اعضای ترکیبات چهارتایی

۱- مقدمه

در سال های اخیر، ترکیبات از نوع چهارتایی^۱ برای طراحی نیم رساناها مورد استفاده قرار می گیرند. دلیل این امر را می توان به قابلیت تنظیم پذیری بالای آنها برای ترکیب عناصر مختلف نسبت داد [۱،۲].

نیم رساناهای شبه الماسی با فرمول شیمیایی $\text{I-II}_2\text{-III-VI}_4$ جزو این ترکیبات به حساب می آیند که در آن، I نماد عنصر مس

¹ Quaternary-type compounds

مقاومت متعادل از خود نشان می‌دهد که نشان دهنده این است که این ترکیب از نظر مکانیکی پایدار و از نظر الاستیک ناهمسانگرد است. افزون بر آن خواص ترمودینامیکی مورد مطالعه نیز نشان دهنده میل بالای این ترکیب به آرایش نوع P است. چگالی حالت این ماده نشان دهنده پیوند قوی بین جفت اتم‌های Cu-Se, Mn-Se و نیز In-Se به دلیل هیبریداسیون خاص آن است [۱۷]. ترکیب $CuMn_2InSe_4$ جزو نیم‌رساناهای مغناطیسی نیز به شمار می‌آید. نیم‌رساناهای مغناطیسی به دلیل خواص ویژه مغناطیسی و مغناطیسی-نوری ناشی از وجود یون‌های مغناطیسی در شبکه بلوری خود، مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. این ماده یک ترکیب معمولی با ساختار آدامانتان ($C_{10}H_{16}$) است و می‌توان آن را به عنوان مشتق از ساختار اسفالریت (ساختار ZnS) توصیف کرد [۱۸، ۱۹]. انتظار می‌رود که این دسته از مواد با گاف نواری صفر، همراه با ساختار نواری خاص و حالت‌های الکترونیکی که نشان می‌دهند، دسته جدیدی از مواد را تشکیل دهند که پایه‌ای برای نسل بعدی دستگاه‌های اسپینترونیکی، الکترونیکی و نوری باشند.

۲- روش محاسبات

به منظور بررسی و مطالعه ارتعاشات شبکه‌ای و نوری ترکیب $CuMn_2InSe_4$ ، محاسبات با استفاده از مفاهیم اولیه در چارچوب نظریه تابعی چگالی^۶ (DFT) با روش شبه‌پتانسیل^۷ و استفاده از تقریب شیب تعمیم‌یافته^۸ (GGA) [۲۰] برای تخمین پتانسیل تبادلی همبستگی^۹ با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو^{۱۰} [۲۱] انجام شده است. شایان ذکر است که تقریب شیب تعمیم یافته برای سیستم‌های مغناطیسی مناسب‌تر است و دقت بیشتری دارد. تمامی پارامترهای موثر بر انرژی ساختار نظیر انرژی قطع تابع موج، تعداد نقاط k در منطقه اول بریلوئن و ثابت‌های شبکه ابتدا بهینه‌سازی شده است و سپس در محاسبات به کار گرفته شده‌اند. پس از بهینه‌سازی مقدار ۸۰ ریدبرگ برای انرژی قطع تابع موج در محاسبات منظور شده است و انتگرال‌های منطقه اول

هستند که در زمینه دست‌یابی به انرژی پاک و قابل تجدید مورد استفاده قرار می‌گیرند [۷]. این کالکوژنیدهای چهارتایی مشخصاً رسانایی حرارتی بالایی ندارند، اما به نظر می‌رسد که به دلیل فواصل بین اتمی مختلف و تغییر شبکه، پراکندگی فونونی مؤثری را ایجاد کنند [۸-۱۰]. با وجود این که تعداد زیادی از ترکیبات این گروه، خواص نیم‌رسانایی از خود نشان می‌دهند اما برخی از ترکیبات آن نظیر $CuNi_2InTe_4$ دارای خواص فلزی هستند و یا برخی از ترکیبات این گروه جزو نیم‌رساناهای بدون گاف اسپینی^۱ قرار می‌گیرند [۱۱، ۱۲] که به آن‌ها نیم‌فلز نیز می‌گویند و در زمینه اسپینترونیکی کاربرد دارند.

در نیم‌فلزها تنها در یک جهت اسپینی، گاف انرژی کوچکی در اطراف سطح انرژی فرمی وجود دارد. درحالی که در جهت اسپینی دیگر گاف انرژی دقیقاً صفر است، یعنی بالاترین نوار ظرفیت با پایین‌ترین نوار رسانش روی سطح انرژی فرمی یکدیگر را قطع می‌کنند، لذا ساختار نواری خاصی که در این مواد دیده می‌شود به آن‌ها خواص ویژه‌ای می‌دهد، انرژی تقریباً برابر با صفر برای برانگیختن الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش و در نتیجه تحرک بسیار بالای الکترون و قطبش اسپینی ۱۰۰٪ برای حامل‌های برانگیخته از خواص این دسته از مواد است [۱۳]. ترکیب $CuMn_2InSe_4$ با خاصیت نیم‌فلزی یکی از اعضای این خانواده است که در این پژوهش به آن خواهیم پرداخت. این ترکیب، نخستین بار توسط دلگادو^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۶ سنتز شده است و تمامی مشخصات ساختاری نظیر ساختار هندسی، ثابت‌های شبکه، حجم بهینه و گروه فضایی آن به صورت تجربی گزارش شده است [۱۴]. افزون بر آن در سال ۲۰۱۸ دو گروه پژوهشی بری^۳ [۱۵] و هان^۴ و همکارانش [۶] به بررسی خاصیت نیم‌فلزی این ترکیب پرداخته‌اند. در سال ۲۰۱۹ تاثیر استرین بر خواص الکترونی، مغناطیسی و ترمودینامیکی این ترکیب توسط یانگ^۵ و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت [۱۶]. مدول‌های الاستیک تک‌بلوری و چند بلوری محاسبه شده، نشان می‌دهد که $CuMn_2InSe_4$ در برابر تنش‌های خارجی یک

⁶ Density Functional Theory

⁷ Pseudo Potentials

⁸ Generalized Gradient Approximation

⁹ Exchange Correlation Potentials

¹⁰ Quantum Espresso

¹ Spin-gapless semiconductors

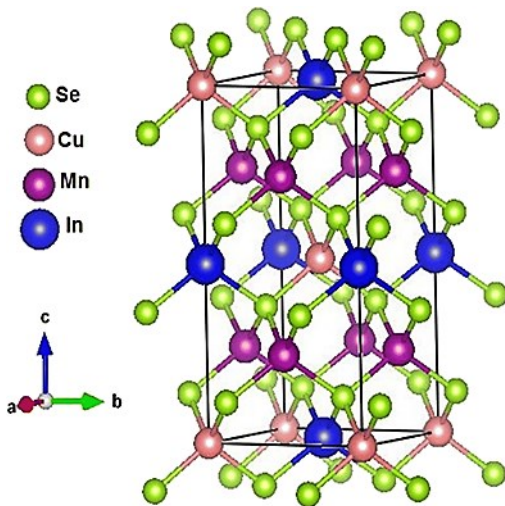
² Delgado

³ Berri

⁴ Han

⁵ Yang

ثابت شبکه این ترکیب بعد از بهینه‌سازی برابر با $a=5,85 \text{ \AA}$ و $c=11,60 \text{ \AA}$ است که اختلاف کمتر از ۱ درصد برای ثابت شبکه در مقایسه با مقدار گزارش شده در مقاله تجربی بیان‌گر دقت خوب محاسبات است [۱۴].



شکل ۱: ساختار بلوری شبه‌ماسی $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$

۲-۲- چگالی حالت‌های الکترونی

به منظور بررسی خواص الکترونی $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ ، چگالی حالت‌های الکترونی کل آن برای حالت‌های اسپین بالا و اسپین پایین در شکل ۲ نمایش داده شده است. چگالی حالت‌ها، در پدیده‌های تراپردی بسیار حائز اهمیت است. با استفاده از آن علاوه بر محاسبه گاف نواری می‌توان سهم مربوط به اوربیتال هر یک از اتم‌های شرکت‌کننده در ترکیب را به درستی تعیین نمود. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، نمودار چگالی حالت‌های الکترونی برای دو حالت اسپین بالا و اسپین پایین نامتقارن است. این عدم تقارن نشان‌دهنده خاصیت مغناطیبه بودن این ماده است که با نتایج حاصل از سایر پژوهش‌ها تطابق دارد [۱۸].

با توجه به شکل ۲، در انرژی‌های بالاتر از سطح انرژی فرمی ($\Delta E > 0$) در حالت اسپین بالا سهم اتم‌های Se و In تقریباً مساوی اما کمی بیشتر از دو اتم دیگر است، که این خاصیت تا محدوده نوار رسانش نیز ادامه دارد. اما در نزدیکی سطح انرژی فرمی ($\Delta E = 0$) سهم اتم In کاهش یافته (همانند Cu و Mn) و سهم Se بیش‌تر از سایر اتم‌ها است.

بریلوئن با استفاده از مشبندی $6 \times 6 \times 6$ برای شبکه وارون k در نظر گرفته شده است. در اجرای واهلش ساختاری، همگرایی انرژی با دقت 10^{-6} و نیروی وارد بر اتم‌ها نیز کمتر از $0,001 \text{ Ry/bohr}$ در نظر گرفته شده است. در بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو معادلات تک ذره‌ای کوهن شم با استفاده از روش شبه‌پتانسیل و بسط توابع موج الکترون‌های ظرفیت بر حسب امواج تخت حل می‌شود. شبه‌پتانسیل‌های انتخابی ما از نوع فوق‌نرم^۱ هستند و اوربیتال‌های ظرفیت که در این شبه‌پتانسیل در نظر گرفته شده است، برای اتم Cu اوربیتال‌های $4s$ و $4p$ ، اتم Mn اوربیتال‌های $3s$ ، $3p$ و $3d$ و اتم In اوربیتال‌های $4s$ ، $4d$ و $5s$ و $5p$ و اتم Se اوربیتال‌های $4s$ و $4p$ هستند.

۳- نتایج

۲-۱- ساختار

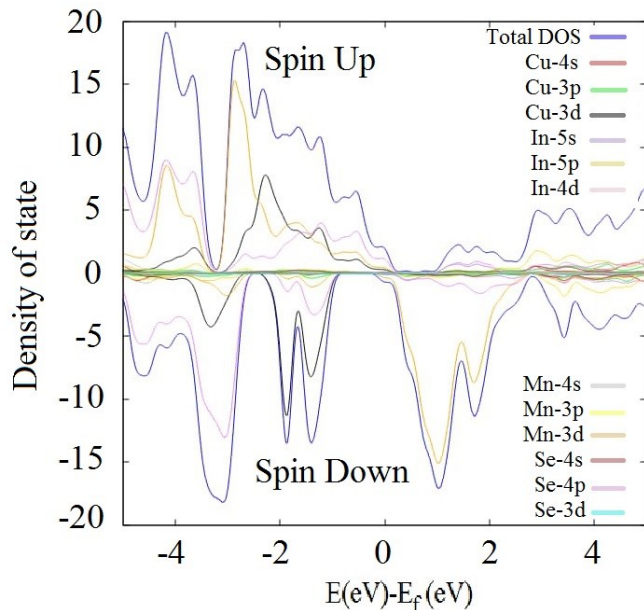
مطابق شکل ۱، سلول واحد تتراگونال بلور شبه الماسی $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ دارای ۱۶ اتم است که شامل ۲ اتم مس (Cu)، ۴ اتم منگنز (Mn)، ۲ اتم اینیدیوم (In) و ۸ اتم سلیوم (Se) می‌باشد. این ساختار را می‌توان به عنوان یک سلول واحد مکعبی دو دوره‌ای در جهت محور z در نظر گرفت، که در آن اتم روی به طور منظم توسط سه نوع کاتیون فلزی جایگزین می‌شود. همچنین هر کاتیون فلزی به صورت هماهنگ توسط چهار آنیون در نزدیک‌ترین همسایه، یک ساختار پیوندی چهارضلعی تشکیل می‌دهد. [۲]. نتایج حاصل از مطالعه ساختار بلوری این ماده به وسیله آنالیز XRD در پژوهش دلگادو و همکارانش [۱۴] آورده شده است که حاکی از ساختار استانییتی^۲ و تتراگونال این ترکیب است. نتایج ثابت شبکه این ترکیب، در پژوهش حاضر و سایر پژوهش‌های تجربی و نظری در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: مقادیر ثابت‌های شبکه تجربی و تئوری

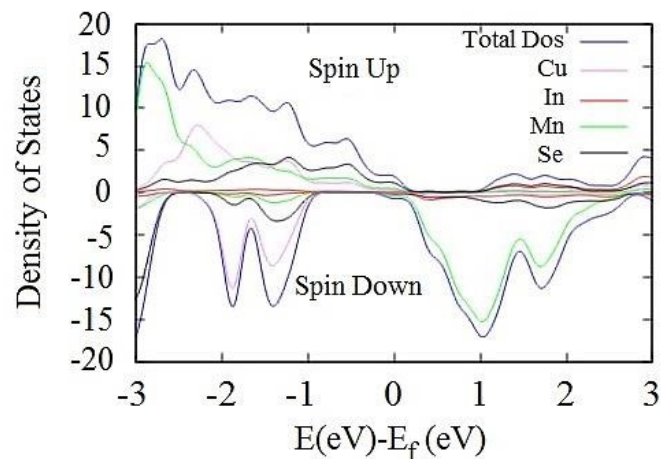
	پژوهش حاضر	نتایج تجربی	پژوهش‌های تئوری
$a(\text{\AA})$	۵,۸۳	۵,۸۱ [۱۴]	۵,۸۶ [۶], ۵,۸۱ [۱۸]
$c(\text{\AA})$	۱۱,۶۰	۱۱,۵۷ [۱۴]	۱۱,۷۶ [۶], ۱۱,۵۱ [۱۸]

^۱ Ultrasoft pseudopotential

^۲ Stannite structure



شکل ۳: نمودار چگالی حالت‌های جزئی $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ در دو حالت اسپین بالا و پایین



شکل ۲: چگالی حالت‌های الکترونی $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ در حالت اسپین بالا و اسپین پایین

در انرژی‌های کمتر از انرژی فرمی ($\Delta E < 0$) نیز، سهم اتم‌های Cu و Mn بیش‌تر از In و Se است که سهم این دو اتم نیز یکسان است. در حالت اسپین پایین، در انرژی‌های بالاتر از سطح انرژی فرمی سهم اتم Mn بیشتر است که این امر از نوار رسانش تا نزدیک سطح انرژی فرمی نیز ادامه دارد اما در انرژی‌های کمتر از سطح انرژی فرمی، سهم اتم Cu و نیز Se بیش‌تر از بقیه است.

سهم اوربیتالی اتم‌های این ترکیب بر اساس نمودار چگالی حالت‌های جزئی نیز در شکل ۳ نشان داده شده است. سطح زیر منحنی چگالی حالت‌ها، بیان‌گر تعداد حالت‌های مجاز الکترونی در بازه مشخصی از انرژی است. هنگامی که اتم در بلور واقع شود، شکل اوربیتال‌ها و نحوه توزیع تعدادی از اوربیتال‌های الکترونی نسبت به حالتی که اتم منزوی باشد، تغییر می‌کند. اوربیتال‌هایی که در پیوند شرکت می‌کنند، تغییر شکل می‌دهند و اصطلاحاً هیبرید می‌شوند. مشارکت اوربیتال‌ها در پیوند باعث پهن‌شدگی منحنی چگالی حالت‌ها می‌گردد.

باتوجه به شکل ۳، در حالت اسپین بالا، در محدوده نوار ظرفیت اوربیتال In-5p ($\Delta E < 0$) بیش‌ترین سهم را در پیوند و هیبریداسیون داشته است و بعد از آن سهم اوربیتال‌های In-5s و Cu-3d مشهودتر است؛ در محدوده نوار رسانش ($\Delta E > 0$) نیز، مشارکت اوربیتال Mn-3p بیش‌تر از بقیه اتم‌ها است.

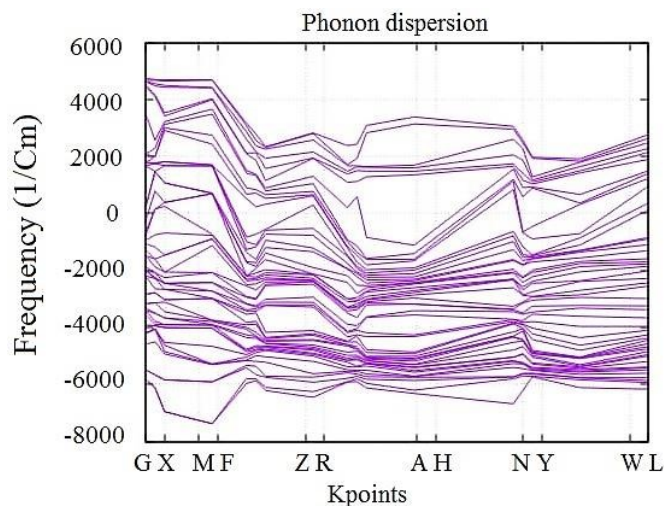
در حالت اسپین پایین، در نوار رسانش، اوربیتال Mn-3d نقش اصلی را دارد، و در محدوده نوار ظرفیت نیز، مشارکت اصلی متعلق به اوربیتال‌های In-5s و Cu-3d است.

۲-۳- بررسی ساختار نواری

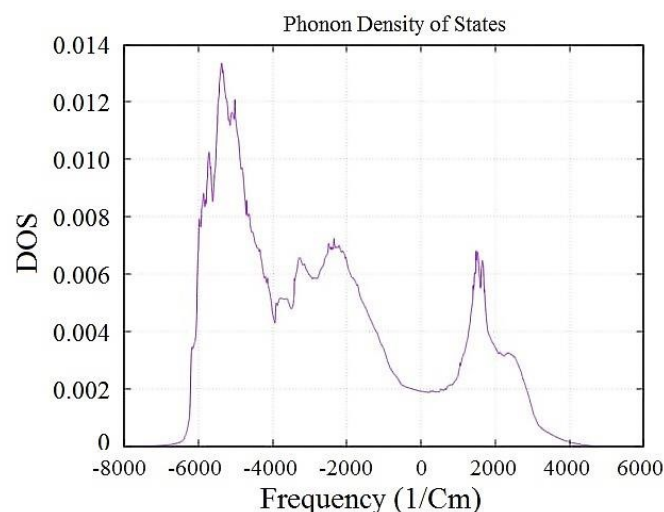
از ساختار نواری می‌توان اطلاعاتی در مورد ماهیت الکتریکی بلورها، اندازه گاف انرژی (در صورت وجود) و نیز نوع گاف را به دست آورد. گاف نواری یکی از سودمندترین جنبه‌های ساختار نواری است که بر روی ویژگی‌های نوری و الکتریکی تأثیرگذار است. ساختار نواری فاز تتراگونال $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ در دو حالت اسپین بالا و اسپین پایین به ترتیب در شکل‌های ۴-الف و ۴-ب نشان داده شده است. مطابق ساختار نواری به دست آمده، گاف انرژی کوچکی در حالت اسپین پایین در محدوده خط تقارنی G به اندازه تقریبی ۱ eV مشاهده می‌شود که حاکی از نیم‌رسانا بودن ماده است. همچنین در حالت اسپین بالا نیز نوارهای انرژی تراز فرمی را فقط در نقطه G قطع کرده‌اند و در این ناحیه تبهگن هستند. مقدار گاف انرژی در حالت اسپین بالا نیز در این نقطه تقریباً صفر (عدم وجود گاف انرژی در حالت اسپین بالا) است که نشان از خاصیت نیم‌فلزی ماده مورد مطالعه است و تأییدی بر کاربرد آن در تجهیزات اسپینترونیک است.

اگر سلول واحد n اتمی باشد، تعداد کل شاخه‌ها $3n$ خواهد بود که تعداد شاخه‌های آکوستیکی ۳ (با ۲ شاخه عرضی و یک شاخه طولی) و شاخه‌های نوری $3(n-1)$ هستند (با $(n-1)$ شاخه طولی و $2(n-1)$ شاخه عرضی). در حالت پایه، $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ دارای ۱۶ اتم است بنابراین طیف فونونی ۴۸ شاخه خواهد داشت (در شکل ۵ نیز قابل مشاهده هستند) که ۳ شاخه سهم آکوستیکی و ۴۵ شاخه آن نوری است.

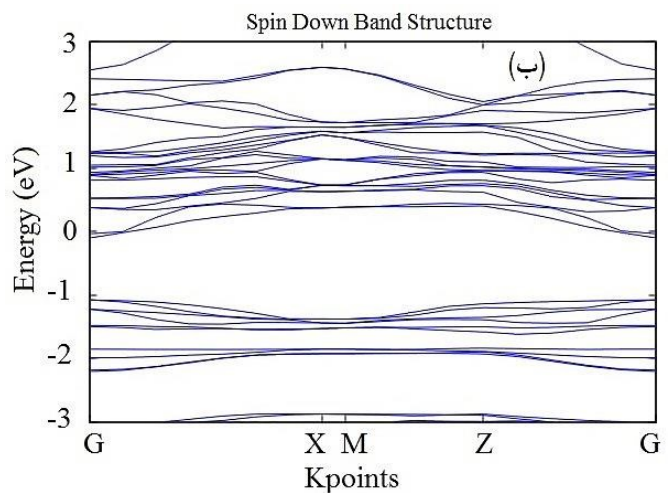
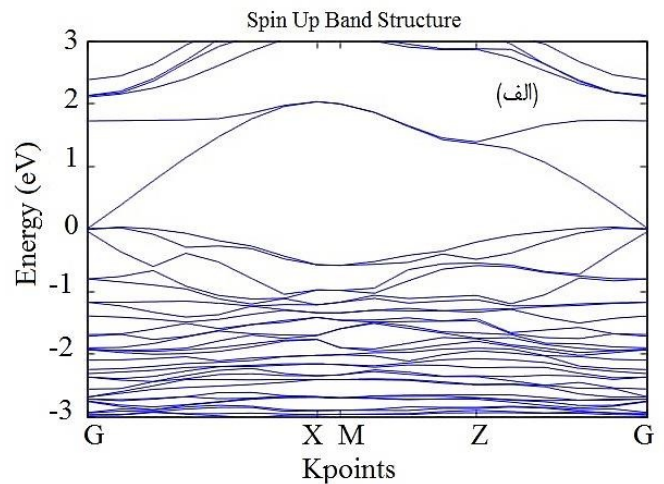
مطابق شکل، بیش‌ترین بسامد فونونی در محدوده فرکانسی $4600/\text{cm}$ و $-7500/\text{cm}$ است. در محدوده فرکانس‌های $2000/\text{cm}$ ، $-2000/\text{cm}$ و $-5500/\text{cm}$ تراکم فونون‌ها قابل مشاهده است که این تراکم‌ها به صورت پیک‌هایی در نمودار چگالی حالت‌های فونونی ۶ ظاهر شده‌اند.



شکل ۵: نمودار پراکندگی فونونی ترکیب $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$



شکل ۶: چگالی حالت‌های فونونی ترکیب $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ بر حسب فرکانس

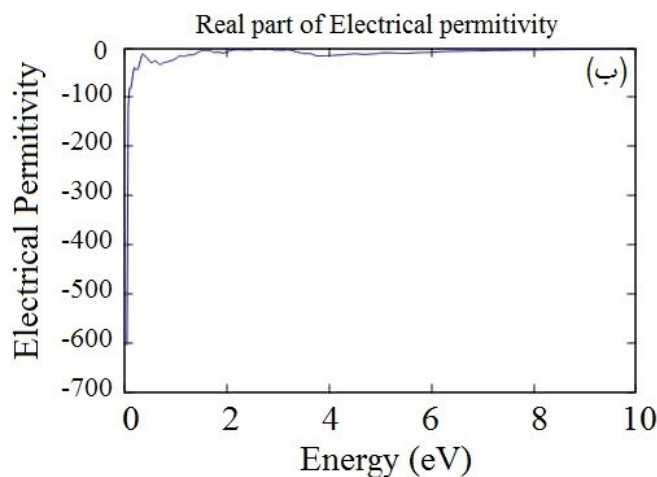
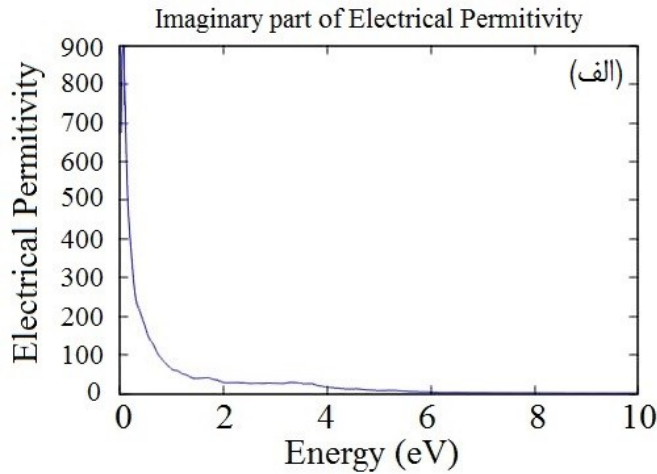


شکل ۴: الف: ساختار نواری $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ در حالت اسپین بالا؛ ب: ساختار نواری $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ در حالت اسپین پایین

۲-۴- بررسی خواص فونونی

منحنی پراکندگی فونونی در شکل ۵ نشان داده شده است. با بررسی طیف فونونی، می‌توان به بسیاری از خواص ماده همچون ظرفیت گرمایی، هدایت گرمایی و غیره دست پیدا کرد. فونون‌ها مدهای ارتعاشی پیوسته‌ای هستند که با بردار موج در بلور انتشار می‌یابند. به ازای یک مقدار معین از بردار موج، بسامد نوسان متفاوت و یا دو مد ارتعاشی مختلف وجود دارد، بنابراین رابطه پراکندگی فونونی در این حالات دارای دو شاخه خواهد بود. این شاخه‌ها به ترتیب شاخه‌های نوری و آکوستیکی نامیده می‌شوند. تعداد شاخه‌ها در منحنی پاشندگی به تعداد اتم‌های سلول واحد بستگی دارد.

پیک منفی قسمت حقیقی گذردهی، نشان دهنده بازتابندگی قوی در ترکیب $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ است.



شکل ۷: الف: نمودار قسمت موهومی گذردهی الکتریکی ترکیب $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ بر حسب انرژی فوتون‌های ورودی؛ ب: نمودار قسمت حقیقی گذردهی الکتریکی ترکیب $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ بر حسب انرژی فوتون‌های ورودی

۳- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، با استفاده از روش ابتدا به ساکن و به‌کارگیری شبیه‌سازی کوانتوم اسپرسو به بررسی برخی خواص نوری و الکترونی ساختار شبه الماسی $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ پرداختیم. این بررسی‌ها شامل چگالی حالت‌های کلی و جزئی ماده در حالت‌های اسپین بالا و پایین، ساختار نواری در حالات اسپین بالا و پایین، چگالی حالت‌های فونونی و پراکندگی فونونی و گذردهی

در شکل ۶ نمودار چگالی حالت‌های فونونی $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ نیز رسم شده است. با توجه به نمودار، بیشینه چگالی فونونی ترکیب مربوط به فرکانس‌های نزدیک به $5500/\text{cm}$ است که در نمودار پاشندگی فونونی نیز قابل مشاهده است. قله‌های مشاهده شده در نمودارهای چگالی حالت‌ها، تکینگی‌های وان هوف هستند که بیانگر ثابت بودن انرژی در آن بسامدها و صفر شدن شیب انرژی هستند.

۲-۴- ضریب گذردهی

نمودار گذردهی الکتریکی ترکیب $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ بر حسب انرژی فوتون‌های ورودی در شکل ۷-الف و ۷-ب نشان داده شده است که شامل قسمت حقیقی (ϵ_1) و قسمت موهومی گذردهی الکتریکی (ϵ_2) است. رسم طیف حاصل از بخش‌های حقیقی و موهومی گذردهی الکتریکی، ما را به درک بهتر ساختار ترکیبات و مطالعه برهمکنش‌های الکترون-فونون در گذارهای بین‌نواری و میان‌نواری رهنمون می‌سازد. قسمت موهومی در مواد عایق و نیم‌رسانا، با آهنگ گذارهای بین‌نواری متناسب است. در مناطقی که قسمت موهومی بیشینه باشد، احتمال گذار بیش‌ترین مقدار را دارد. از آنجایی که مقدار موهومی گذردهی با آهنگ گذارهای بین‌نواری ظرفیت و رسانش متناسب است، می‌توان آن را به میزان جذب فوتون نسبت داد) در حالت معکوس نیز می‌تواند نشان دهنده گذار الکترون از حالت رسانش به مکان‌های خالی نوار ظرفیت (حفره‌ها) نیز باشد. بنابراین، ناحیه موهومی نشان دهنده بیشینه میزان جذب فوتون و بیشینه میزان گسیل فوتون نیز هست. از طرفی، بروز ناگهانی شیب در یکی از مقادیر حقیقی یا موهومی، باعث ایجاد پیک در دیگری می‌شود که در مقایسه دو شکل ۷-الف و ۷-ب آشکار است.

با بررسی پیک ناحیه موهومی در نمودار ۸-الف مشخص می‌گردد که بیشینه جذب فوتون مربوط به انرژی‌هایی در محدوده ۱ الکترون ولت است که تغییر شیب ناگهانی در این ناحیه باعث بروز پیک در قسمت حقیقی شده است.

همان‌طور که ضریب جذب رفتاری مشابه با قسمت موهومی گذردهی الکتریکی ماده دارد، ضریب شکست (بازتابندگی) نیز رفتاری مشابه با ناحیه حقیقی گذردهی الکتریکی دارد. مقادیر

- parabolic-like spin-gapless semiconductors: The case of diamond-like quaternary compound $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$, *Results Phys.* 10 , 01–303, 2018.
- [7] M. Ibáñez, D. Cadavid, R. Zamani, N. García-Castelló, V. Izquierdo-Roca, W. Li, A. Fairbrother, J.D. Prades, A. Shavel, J. Arbiol, others, Composition control and thermoelectric properties of quaternary chalcogenide nanocrystals: the case of stannite $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$, *Chem. Mater.* 24 , 562–570, 2012.
- [8] P. Baláž, M. Baláž, M.J. Sayagués, A. Eliyas, N.G. Kostova, M. Kavanuchová, E. Dutková, A. Zorkovská, Chalcogenide quaternary $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ nanocrystals for solar cells: explosive character of mechanochemical synthesis and environmental challenge, *Crystals.* 7 ,367, 2017.
- [9] D. Shin, B. Saparov, T. Zhu, W.P. Huhn, V. Blum, D.B. Mitzi, $\text{BaCu}_2\text{Sn}(\text{S}, \text{Se})_4$: earth-abundant chalcogenides for thin-film photovoltaics, *Chem. Mater.* 28, 4771–4780, 2016.
- [10] H. Chen, C. Yang, H. Liu, G. Zhang, D. Wan, F. Huang, Thermoelectric properties of $\text{CuInTe}_2/\text{graphene}$ composites, *CrystEngComm.* 15 , 6648–6651, 2013.
- [11] X. Wang, Z. Cheng, G. Liu, X. Dai, R. Khenata, L. Wang, A. Bouhemadou, Rare earth-based quaternary Heusler compounds MCoVZ ($\text{M} = \text{Lu}, \text{Y}; \text{Z} = \text{Si}, \text{Ge}$) with tunable band characteristics for potential spintronic applications, *IUCrJ.* 4 , 758–768, 2017.
- [12] X.-L. Wang, S.X. Dou, C. Zhang, Zero-gap materials for future spintronics, electronics and optics, *NPG Asia Mater.* 2 ,31–38, 2010.
- [13] X.L. Wang, Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* 100 , 156404, 2008.
- [14] G.E. Delgado, V. Sagredo, Crystal structure of the new diamond-like semiconductor $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$, *Bull. Mater. Sci.* 39 ,1631–1634., 2016.
- [15] S. Berri, Search for New Half-Metallic Ferromagnets in Quaternary Diamond-Like Compounds I-II2-III-VI4 and I2-II-IV-VI4 (I= Cu; II= Mn, Fe, Co; III= In; IV= Ge, Sn; VI= S, Se, Te), *J. Supercond. Nov.* الکتریکی هستند. با بررسی چگالی حالت‌های الکترونی و نیز بررسی ساختار الکترونی در حالت اسپین بالا و اسپین پایین، خواص نیم‌فلزی ماده در کنار مغناطیده بودن آن حاصل گردید که با نتایج تجربی و نتایج مورد انتظار برای این ترکیب سازگاری دارد. مطالعه نمودار چگالی حالت‌های جزئی نیز حاکی از مشارکت اوربیتالی بیش‌تر اتم‌های Cu و Mn در هیبریداسیون است. نمودار پاشندگی فونونی این ماده، به دلیل اینکه در حالت پایه ۱۶ اتم داشته، نشان دهنده ۴۸ شاخه است که شامل ۳ شاخه آکوستیکی و ۴۵ شاخه نوری است. نمودار ضریب گذردهی الکترونی ماده، تحت فوتون‌های ورودی در دو حالت حقیقی و موهومی نیز بررسی گردیده است که بررسی ناحیه موهومی نشان دهنده یک جذب قوی در ناحیه ۰٫۲ الکترون ولت و ناحیه حقیقی، نشان دهنده بازتابندگی قوی در این ماده است.

مراجع

- [1] X. Fang, Y. Bando, U.K. Gautam, C. Ye, D. Golberg, Inorganic semiconductor nanostructures and their field-emission applications, *J. Mater. Chem.* 18, 509–522, 2008.
- [2] Y. Li, W. Fan, H. Sun, X. Cheng, P. Li, X. Zhao, Electronic, optical and lattice dynamic properties of the novel diamond-like semiconductors $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, *J. Phys. Condens. Matter.* 23 ,225401, 2011.
- [3] S. Chen, A. Walsh, X.-G. Gong, S.-H. Wei, Classification of lattice defects in the kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ earth-abundant solar cell absorbers, *Adv. Mater.* 25 ,1522–1539, 2013.
- [4] D.W. Davies, K.T. Butler, A.J. Jackson, A. Morris, J.M. Frost, J.M. Skelton, A. Walsh, Computational screening of all stoichiometric inorganic materials, *Chem.* 1 , 617–627, 2016.
- [5] R. Deepika, P. Meena, Preparation and characterization of quaternary semiconductor $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ (CNTS) nanoparticles for potential solar absorber materials, *Mater. Res. Express.* 6,0850b7, 2019.
- [6] Y. Han, R. Khenata, T. Li, L. Wang, X. Wang, Search for a new member of

- Magn. 31 (2018) 1941–1947.
- [16] T. Yang, J. Cao, R. Khenata, Z. Cheng, M. Kuang, X. Wang, Strain effect for the newly discovered spin-gapless diamond-like quaternary-type semiconductor $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$, *J. Alloys Compd.* 793 , 302–313, 2019.
- [17] G.E. Delgado, P. Grima-Gallardo, L. Nieves, H. Cabrera, J.R. Glenn, J.A. Aitken, Structural characterization of two new quaternary chalcogenides: $\text{CuCo}_2\text{InTe}_4$ and $\text{CuNi}_2\text{InTe}_4$, *Mater. Res.* 19 , 1423–1428, 2016.
- [18] L. Salik, A. Bouhemadou, K. Boudiaf, F.S. Saoud, S. Bin-Omran, R. Khenata, Y. Al-Douri, A.H. Reshak, Structural, elastic, electronic, magnetic, optical, and thermoelectric properties of the diamond-like quaternary semiconductor $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$, *J. Supercond. Nov. Magn.* 33 , 1091–1102, 2020.
- [19] J.W. Lekse, M.A. Moreau, K.L. McNerny, J. Yeon, P.S. Halasyamani, J.A. Aitken, Second-harmonic generation and crystal structure of the diamond-like semiconductors $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, *Inorg. Chem.* 48 , 7516–7518, 2009.
- [20] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Phys. Rev. B.* 54 , 16533, 1996.
- [21] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, others, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter.* 21, 395502, 2009.



The optical and lattice vibrational study of diamond like $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ compound

Abstract: The $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$ compound with a tetragonal crystal structure is one of the diamond-like compounds which has special magneto-optical properties due to the presence of magnetic ions in its structure. In order to study the structural, optical and electronic properties of this compound, we have performed first-principles calculation with the pseudo-potential method based on density functional theory. The total and partial density of states for this compound has been studied for spin-up and spin-down states. The results indicate a high magnetization and high hybridization of the orbitals of Cu atoms. Band structure results for spin-Up and spin-Down states proves the half-metallic property for this compound. Phonon dispersion investigation has been used to investigate the optical and acoustic modes. Finally, unique optical properties was observed for the electrical conductivity, absorption coefficient and reflectivity of $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$.

Keywords: Diamond-like compound, $\text{CuMn}_2\text{InSe}_4$, ab-initio method, optical properties, phonon dispersion