

PACS: 31.15.A-; 46.70.-P; 62.20.D-; 62.20.de; 65.40.De; 65.40.-b ; 65.60.+a ; 71.20.-b

THEORETICAL INVESTIGATION OF FUNDAMENTAL INHERENT PHYSICAL AND OPTOELECTRONIC PROPERTIES OF ZnSnSb₂ CHALCOPYRITE SEMICONDUCTOR

 Shalini Tomar^a,  Shiv Raj Bhardwaj^b,  Saral Kumar Gupta^a,  Ajay Singh Verma^{a*}

^aDepartment of Physics, Banasthali Vidyapith, Rajasthan, (India) 304022

^bDepartment of Physics, B S A College Mathura, (India) 281004

*Corresponding Author: ajay_phy@rediffmail.com, Mobile: +91 9412884655

Received November 18, 2019; revised November 22, 2019; accepted December 18, 2019

Here in, we have investigated fundamental inherent physical properties like as structural, electronic, optical, elastic, thermal etc of the ZnSnSb₂ by using the accurate full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method. These materials have higher energy gaps and lower melting points as compared to their binary analogues, because of which they are considered to be important in crystal growth studies and device applications. For structural properties, the minimization has been done in two steps, first parameter u is minimized by the calculation of the internal forces acting on the atoms within the unit cell until the forces become negligible, for this MINI task is used, which is included in the WIEN2K code. Second, the total energy of crystal is calculated for a grid of volume of the unit cell (V) and c/a values. Five values of c/a are used for each volume and a polynomial is fitted to the calculated energies to calculate the best c/a ratio. We have presented the electronic and optical properties with the recently developed density functional of Tran and Blaha. Furthermore, optical features such as dielectric functions, refractive indices, extinction coefficient, optical reflectivity, absorption coefficients, optical conductivities, were calculated for photon energies up to 40 eV. We have used WC and TB-mBJ exchange correlation potential for these properties and yield a direct band gap of 0.46 eV for this material and the obtained electronic band gap matches well with the experimental data. The TB-mBJ potential gives results in good agreement with experimental values that are similar to those produced by more sophisticated methods, but at much lower computational costs. The main peaks of real part of the electronic dielectric function $\epsilon_1(\omega)$ which is mainly generated by electronic transition from the top of the valence band to the bottom of conduction band, occurs at 1.59 eV and $\epsilon_1(\omega)$ spectra further decreases up to 4.99 eV. The imaginary part of the electronic dielectric constant $\epsilon_2(\omega)$ is the fundamental factor of the optical properties of a material. The proposed study shows that the critical point of the $\epsilon_2(\omega)$ occurs at 0.42 eV, which is closely related to the obtained band gap value 0.46 eV. The maximum reflectivity occurs in region 3.74-11.33 eV. This material has non-vanishing conductivity in the visible light region (1.65 eV-3.1 eV), the main peak occurs at 3.80 eV, which fall in the UV region. The elastic constants at equilibrium in BCT structure have also determined. The elastic stiffness tensor of chalcopyrite compounds has six independent components, because of the symmetry properties of the space group, namely C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} and C_{66} in Young notation. The thermal properties such as thermal expansion, heat capacity, Debye temperature, entropy, Grüneisen parameter and bulk modulus were calculated employing the quasi-harmonic Debye model at different temperatures and pressures and the silent results were interpreted. To determine the thermodynamic properties through the quasi-harmonic Debye model, a temperature range 0 K 500 K has been taken. The pressure effects are studied in the 0–7 GPa range. Similar trends have been observed in the considered temperature range, but above 600 K trends get disturbed which may be due to melting of material. Based on the semi-empirical relation, we have determined the hardness of the materials, which attributed to different covalent bonding strengths. Most of the investigated parameters are reported for the first time.

KEYWORDS: Ab-initio calculations; electronic properties; optical properties; elastic constants; thermal properties

The A^{II} B^{IV} C₂^V semiconductors have recently received attention due to their potential usage in various nonlinear laser devices [1-3], i.e. second harmonic generation, sum mixing, difference frequency generation and parametric oscillation covering a broad part of the electromagnetic spectrum from ultraviolet to the infrared through the visible region. These materials have higher energy gaps and lower melting points as compared to their binary analogues, because of which they are considered to be important in crystal growth studies and device applications. Apart from it, the other important technological applications of these materials are in light emitting diodes, infrared detectors, infrared oscillations, etc [4-8].

A considerable amount of experimental and theoretical work related to the prediction of crystal structures, lattice constants, phase diagrams and related properties has been done during the last few years [9-13]. But comparatively, less attention, however, has been paid to the ZnSnSb₂ which adopts a chalcopyrite structure [14,15]. Tenga et al [16] have studied the high temperature form of ZnSnSb₂ which adopted a disordered cubic sphalerite structure where Zn and Sn atoms are randomly distributed over the same crystallographic position. A first principles investigation by the same group suggests that the tetragonal low-temperature form of ZnSnSb₂ has a narrow band gap of about 0.2 eV in agreement with the semimetal behavior of the material. Very recently, Mishra et al [17] have demonstrated the effect of the p-d hybridization, structural distortion and cation electronegativity on the band gap of the ZnSnSb₂ by using Tight binding Linear Muffin-Tin orbital method.

In the paper we present the structural, electronic, optical, elastic and thermal properties of ZnSnSb₂ in chalcopyrite phase. We have presented the theoretical study of expansion coefficient (α), heat capacities (C_v and C_p), bulk modulus (B and B_s), Debye temperature (θ_D), hardness (H) and Grüneisen parameter (γ) of ZnSnSb₂ which are nevertheless scarce in literature. The outline of the paper is as follows. In section II we have given a brief review of the computational scheme

used. The calculations of the structural, electronic and optical properties along with the computed elastic and thermal properties are described in section III; while the summary and conclusions are drawn in section VI.

COMPUTATIONAL METHODS

The calculations were done using FP-LAPW computational scheme [18,19] as implemented in the WIEN2K code [20]. The FP-LAPW method expands the Kohn-Sham orbitals in atomic like orbitals inside the muffin-tin (MT) atomic spheres and plane waves in the interstitial region. The Kohn-Sham equations were solved using the recently developed Wu-Cohen generalized gradient approximation (WC-GGA) [21,22] for the exchange-correlation (XC) potential. It has been shown that this new functional is more accurate for solids than any existing GGA and meta-GGA forms. For a variety of materials, it improves the equilibrium lattice constants and bulk moduli significantly over local-density approximation [23] and Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [24] and therefore is a better choice. For this reason we adopted the new WC approximation for the XC potential in studying the present systems. Further for electronic structure calculations modified Becke-Johnson potential (TB-mBJ) [25] as coupled with WC-GGA is used.

The valence wave functions inside the atomic spheres were expanded up to $l=10$ partial waves. In the interstitial region, a plane wave expansion with $R_{MT}K_{max}$ equal to seven was used for all the investigated systems, where R_{MT} is the minimum radius of the muffin-tin spheres and K_{max} gives the magnitude of the largest K vector in the plane wave expansion. The potential and the charge density were Fourier expanded up to $G_{max} = 10$. We carried out convergence tests for the charge-density Fourier expansion using higher G_{max} values. The R_{MT} (muffin-tin radii) are taken to be 2.2, 2.22 and 2.15 (in atomic unit) for Zn, Sn and Sb respectively. The modified tetrahedron method [26] was applied to integrate inside the Brillouin zone (BZ) with a dense mesh of 5000 uniformly distributed k-points (equivalent to 405 in irreducible BZ) where the total energy converges to less than 10^{-6} Ry.

RESULTS AND DISCUSSION

Structural Properties

The ternary chalcopyrite semiconductor crystallizes in the chalcopyrite structure with space group $I - \bar{4}2d$ (D_{2d}^{12}). The Zn atom is located at (0,0,0); (0,1/2,1/4), Sn at (1/2,1/2,0); (1/2,0,1/4) and Sb at (u,1/4,1/8); (-u,3/4,1/8); (3/4,u,7/8); (1/4,-u,7/8). Two unequal bond lengths d_{Zn-Sb} and d_{Sn-Sb} result in two structural deformations, first is characterized by u parameter defined as $u=0.25+(d_{Zn-Sb}^2 - d_{Sn-Sb}^2)/a^2$ where a is the lattice parameter in x and y direction, and the second parameter $\eta=c/a$, where c is lattice parameter in z direction which is generally different from 2a.

To determine the best energy as a function of volume, we minimized the total energy of the system with respect to the other geometrical parameters. The minimization is done in two steps, first parameter u is minimized by the calculation of the internal forces acting on the atoms within the unit cell until the forces become negligible, for this MINI task is used which is included in the WIEN2K code. Second, the total energy of crystal is calculated for a grid of volume of the unit cell (V) and c/a values, where each point in the grid involves the minimization with respect to u. Five values of c/a are used for each volume and a polynomial is then fitted to the calculated energies to calculate the best c/a ratio. The result is an optimal curve (c/a, u) as a function of volume. Further a final optimal curve of total energy is obtained by minimizing the energy versus [V, c/a (V), u (V)] by FP-LAPW calculations and Murnaghan equation of state [27].

Further we have used the calculated lattice constants for determination of inter atomic distance for A – C and B – C bonds by the following relations [15].

$$x = 0.5 - (c^2 / 32 a^2 - 1/16)^{1/2}; \quad d_{A-C} = [a^2x^2 + (4a^2 + c^2) / 64]^{1/2};$$

$$d_{B-C} = [a^2(1/2 - x)^2 + (4a^2 + c^2) / 64]^{1/2}; \quad d \text{ (in \AA)} = (d_{A-C} + d_{B-C})/2. \quad (1)$$

We have also calculated the bulk modulus (B in GPa) by using the semi-empirical equations developed by Verma and co-authors [28, 29] for chalcopyrite semiconductors as follows,

$$B = A + S \times \sqrt[4]{Z_1 Z_2 Z_3} \times \left(\frac{k_B T_m}{\Omega} \right), \quad (2)$$

$$B = 4056 (Z_1 Z_2 Z_3)^{0.15} d^{-5}, \quad (3)$$

where k_B , T_m , Ω and d is the Boltzman's constant, melting temperature, bond volume and inter atomic distance respectively; $Z_1 Z_2 Z_3$ (product of ionic charges) 48 for $A^{II}B^{IV}C_2^V$ semiconductors. A and S are constants and the values are 9.09042 and 38.47051 respectively for the chalcopyrite semiconductors. Table 1 presents the lattice constants and obtained along with the bulk modulus and its pressure derivative (B'). The calculated total energy per ZnSnSb₂ unit as a function of volume is shown in Fig. 1.

**ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНИХ ФІЗИЧНИХ ТА ОПТОЕЛЕКТРОННИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ХАЛКОПІРИТУ ZnSnSb₂****Ш. Томар^a, Ш.Р. Бхардвай^b, С.К. Гупта^a, А.С. Верма^a**^aФізичний факультет, Банастхалі Від'яніт, Раджастан, (Індія) 304022^bФізичний факультет, BSA Коледж Матура, (Індія) 281004

В статті досліджено невід'ємні фундаментальні фізичні властивості, такі як структурні, електронні, оптичні, пружні, теплові тощо для ZnSnSb₂, використовуючи точний повний потенціал лінеаризованої розширеної плоскої хвилі (FP-LAPW). Ці матеріали мають більш високі енергетичні щільності та нижчі температури плавлення порівняно з їх бінарними аналогами, через що вони вважаються важливими в дослідженнях росту кристалів та в застосуванні для пристроїв. Для структурних властивостей мінімізація проводиться в два етапи, перший параметр μ мінімізується шляхом обчислення внутрішніх сил, що діють на атоми всередині одиничної чарунки, поки сили не стануть незначними, для цього використовується завдання MINI, що входить до коду WIEN2K. По-друге, загальна енергія кристала обчислюється для сітки об'єму одиничної чарунки (V) та співвідношення c/a . Для кожного об'єму використовується п'ять значень c/a , і застосовується поліноміальна підгонка до обчислених енергій, щоб отримання найкращого співвідношення c/a . Ми представили електронні та оптичні властивості з нещодавно розробленим функціоналом щільності Tran і Vbha. Крім того, оптичні характеристики, такі як діелектричні функції, показники заломлення, коефіцієнт згасання, оптична відбивна здатність, коефіцієнти поглинання, оптична провідність, розрахували для енергій фотона до 40 еВ. Для цих властивостей ми використовували WC і TB-mBJ обмінний кореляційний потенціал і отримали величину забороненої зони у діапазоні 0,46 еВ для цього матеріалу, і отримана заборонена зони діапазону добре відповідає експериментальним даним. Потенціал TB-mBJ дає хорошу згоду з експериментальними значеннями, подібними до тих, що отримуються більш досконалими методами, але за значно менших обчислювальних витрат. Основні піки реальної частини електронної діелектричної функції $\epsilon_1(\omega)$, яка в основному генерується електронним переходом від вершини валентної зони до нижньої зони провідності, настає при 1,59 еВ, а спектри $\epsilon_1(\omega)$ далі зменшуються до 4,99 еВ. Уявна частина електронної діелектричної постійної $\epsilon_2(\omega)$ є основним фактором оптичних властивостей матеріалу. Пропоноване дослідження показує, що критична точка $\epsilon_2(\omega)$ виникає при 0,42 еВ, що тісно пов'язане з отриманим значенням щільності в діапазоні 0,46 еВ. Максимальна відбивна здатність виникає в області 3,74-11,33 еВ. Цей матеріал має не зникаючу провідність у зоні видимого світла (1,65 еВ – 3,1 еВ), основний пік настає при 3,80 еВ, який потрапляє у УФ область. Визначено також пружні константи при рівновазі в структурі ВСТ. Тензор пружної жорсткості сполук халькопіриту має шість незалежних компонентів через властивості симетрії просторової групи, а саме: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} та C_{66} у нотації Юнга. Теплові властивості, такі як теплове розширення, теплоємність, температура Дебая, ентропія, параметр Грюнайзена та об'ємний модуль, були обчислені за допомогою квазігармонічної моделі Дебая при різних температурах і тиску. Для визначення термодинамічних властивостей за допомогою квазігармонічної моделі Дебая було взято температурний діапазон 0 К-500 К. Ефекти тиску досліджено в діапазоні 0 – 7 ГПа. Подібні тенденції спостерігаються і в розглянутому діапазоні температур, але вище 600 К тренди порушуються, що може бути пов'язано з плавленням матеріалу. Виходячи з напівемпіричного відношення, ми визначили твердість матеріалів, що пов'язано з різною силою ковалентного зв'язку. Про більшість досліджуваних параметрів повідомляється вперше.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: обчислення Ab-initio; електронні властивості; оптичні властивості; пружні константи; теплові властивості

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ И ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ
СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ХАЛКОПИРИТА ZnSnSb₂****Ш. Томар^a, Ш.Р. Бхардвай^b, С.К. Гупта^a, А.С. Верма^a**^aФизический факультет, Банастхали Видьяпит, Раджастан, Индия, 304022^bФизический факультет, BSA Колледж Матур, Индия, 281004

В статье исследованы неотъемлемые фундаментальные физические свойства, такие как структурные, электронные, оптические, упругие, тепловые и т.д. для ZnSnSb₂, используя точный полный потенциал линейаризованной расширенной плоской волны (FP-LAPW). Эти материалы имеют более высокие энергетические щели и низкие температуры плавления по сравнению с их бинарными аналогами, поэтому они считаются важными в исследованиях роста кристаллов и в применении для устройств. Для структурных свойств минимизация проводилась в два этапа, первый параметр μ минимизируется путем вычисления внутренних сил, действующих на атомы внутри единичной ячейки, пока силы не станут незначительными, для этого используется задача MINI, которая входит в код WIEN2K. Во-вторых, общая энергия кристалла исчисляется для сетки объема единичной ячейки (V) и соотношения c/a . Для каждого объема используются пять значений c/a , и применяется полиномиальная подгонка вычисленных энергий, для получения наилучшего соотношения c/a . Мы представили электронные и оптические свойства недавно разработанным функционалом плотности Tran и Vbha. Кроме того, оптические характеристики, такие как диэлектрические функции, показатели преломления, коэффициент затухания, оптическая отражательная способность, коэффициенты поглощения, оптическая проводимость, рассчитаны для энергий фотонов до 40 эВ. Для этих свойств мы использовали WC и TB-mBJ обменный корреляционный потенциал и получили величину запрещенной зоны в диапазоне 0,46 эВ для этого материала, и полученная ширина запрещенной зоны хорошо соответствует экспериментальным данным. Потенциал TB-mBJ дает хорошее согласие с экспериментальными значениями, подобные тем, что получаются более совершенными методами, но при значительно меньших вычислительных затратах. Основные пики реальной части электронной диэлектрической функции $\epsilon_1(\omega)$, которая в основном генерируется электронным переходом от вершины валентной зоны до нижней зоны проводимости, наступает при 1,59 эВ, а спектры $\epsilon_1(\omega)$ дальше уменьшаются до 4,99 эВ. Мнимая часть электронной диэлектрической постоянной $\epsilon_2(\omega)$ является основным фактором оптических свойств материала. Предлагаемое исследование показывает, что критическая точка $\epsilon_2(\omega)$ возникает при 0,42 эВ, что тесно связано с полученным значением щели в диапазоне 0,46 эВ. Максимальная отражательная способность возникает в области 3,74 - 11,33 эВ. Этот материал имеет не исчезающую проводимость в зоне видимого света (1,65 эВ – 3,1 эВ), основной пик наступает при 3,80 эВ, который попадает в УФ область. Определены упругие константы при равновесии в структуре ВСТ. Тензор упругой жесткости соединений халькопирита имеет шесть независимых компонентов через свойства симметрии

пространственной группы, а именно: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} и C_{66} в нотации Юнга. Тепловые свойства, такие как тепловое расширение, теплоемкость, температура Дебая, энтропия, параметр Грюнайзена и объемный модуль, были вычислены с помощью квазигармонических модели Дебая при различных температурах и давлениях. Для определения термодинамических свойств с помощью квазигармонических модели Дебая было взято температурный диапазон 0 К-500 К. Эффекты давления исследованы в диапазоне 0-7 ГПа. Подобные тенденции наблюдаются и в рассматриваемом диапазоне температур, но выше 600 К тренды нарушаются, что может быть связано с плавлением материала. Исходя из полуэмпирического отношения, мы определили твердость материала, что связано с разной силой ковалентной связи. О большинстве исследуемых параметров сообщается впервые.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: расчеты Ab-initio; электронные свойства; оптические свойства; упругие постоянные; тепловые свойства