

Investigating the electronic and band structures of CdBr₂ by DFT method

Hamdollah Salehi¹
Nastaran Asareh²

Received: 2016-01-06

Accept: 2017-10-09

Abstract

In this paper we studied the CdBr₂ structure properties, for example lattice constant, bulk module, energy band structure, volume optimization and electronic charge. The calculations have been performed using the PWscf method in the framework of density functional theory by the Espresso package. The obtained results showed the existence of energy gap 2.8 eV in Γ point, and also an ionic feature for this compound. The results are in good agreement with those obtained by other calculations.

Keywords: CdBr₂, Perturbation density functional theory, Pseudopotential, band structure, Quantum Espresso.

¹ **Corresponding author:** Associate Professor of Physics, Shahid Chamran University of Ahvaz

² M. Sc. student

بررسی ساختار الکترونی و نوارهای انرژی $CdBr_2$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی^۱

حمدا... صالحی*^۲، نسترن آساره^۳

تاریخ ارسال: ۱۳۹۴/۱۰/۱۶

تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۰۷/۱۷

چکیده

در این مقاله ساختار الکترونی $CdBr_2$ ، از جمله ثابت‌های شبکه، مدول حجمی و مشتق آن، ساختار نوارهای انرژی، محاسبه شده است. محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی براساس موج تخت و با روش شبه پتانسیل توسط بسته نرم‌افزاری کوانتوم اسپرسو انجام شده است. نتایج مدول حجمی بیانگر سخت بودن این ترکیب است و به راحتی تغییر شکل نمی‌دهد. در نمودار ساختار نوارهای انرژی، ترازهای انرژی سطح فرمی را قطع نکرده‌اند و کافی در حدود $2/8$ الکترون ولت در نقطه Γ را نشان می‌دهد. چگالی ابرالکترونی نیز بیانگر پیوند یونی بین ترکیب است. نتایج به دست آمده سازگاری خوبی با دیگر محاسبات دارد.

واژه‌های کلیدی: $CdBr_2$ ، نظریه تابعی چگالی، اختلالی، شبه پتانسیل،

ساختار نواری، کوانتوم اسپرسو

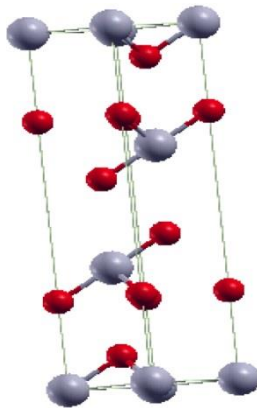
^۱ شناسه دیجیتال (DOI): 10.22051/jap.2017.8110.1026

^۲ دانشیار گروه فیزیک دانشگاه شهید چمران اهواز؛ salehi_h@scu.ac.ir

^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد

مقدمه

کادمیوم برماید $CdBr_2$ از ترکیبات گروه II-VII₂ است که نیم‌رسانا می‌باشد [۱]. این بلور دارای ساختار لایه‌ای، از نوع $CdCl_2$ با گروه فضایی D_{3d}^5 است که از ورقه‌های دوتایی تنگ‌پکیده شش‌گوشی شامل یون‌های هالوژنی با کاتیون فلزی کوچک در میان این پوشش تشکیل شده است [۲-۴]. یاخته قراردادی شامل تک ملکول بوده و یون کادمیوم توسط شش یون برم به صورت شش وجهی احاطه شده است [۵]. بلور این شبکه پیچیده به طور قوی ناهمسانگرد است [۶]. کادمیوم بروماید پودری سفیدرنگ مایل به زرد است که در آب، الکل، اتر، استون و آمونیاک مایع قابل حل است و در ساخت فیلم عکاسی، کنده کاری و حکاکی بر روی سنگ استفاده می‌شود. کادمیوم بروماید توسط کادمیوم گرم با بخار برومین آماده می‌شود [۷]. کادمیوم برومید از ترکیبات گروه II-VII₂ جدول تناوبی است که نیم‌رسانا می‌باشد. ساختار بلوری آن در سال ۱۹۶۲ توسط میتچل کشف شد. ساختار بلوری برمید کادمیوم تری گونال (رومبوهدرال) می‌باشد که پایه آن شامل دو اتم است. یاخته قراردادی این ترکیب هگزاگونال می‌باشد. در شکل (۱) شکل بلوری ترکیب توسط نرم‌افزار xcrystden رسم شده است. لذا در این کار ویژگی‌های ساختاری کادمیوم برماید از جمله ثابت شبکه، مدول حجمی، ساختار نواری، چگالی ابر الکترونی و... با استفاده از نظریه تابعی چگالی با روش شبه پتانسیل و با تقریب‌های مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد.



شکل ۱: شکل بلوری ترکیب $CdBr_2$

توصیف روش

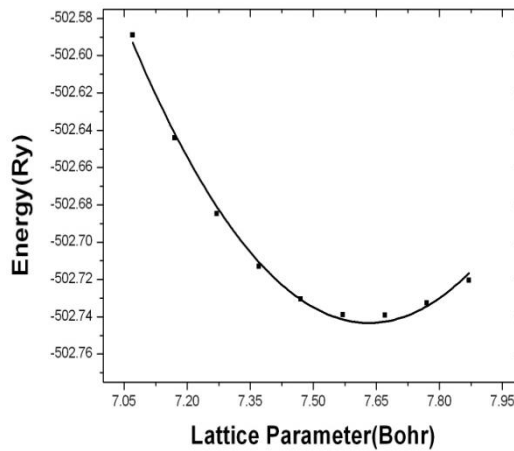
محاسبات براساس نظریه تابعی چگالی و با استفاده از پایه های موج تخت توسط بسته نرم افزاری کوانتوم اسپرسو انجام گرفته است [۸]. چون در روش تابعی چگالی با استفاده از موج تخت، حجم محاسبات بالاست بنابراین شبه پتانسیلی که بتواند خواص بلور را توصیف نماید و هم چنین حجم محاسبات را کاهش دهد، بسیار با اهمیت است. در این محاسبات از شبه پتانسیل های ساخته شده به روش بقاء نرم استفاده کرده ایم و ارییتال های ظرفیت برای اتم های کادمیوم و برم به ترتیب $(4d, 5s)$ و $(4s, 4p)$ در نظر گرفته شده اند. ساختار آن هگزاگونال است و ثابت های شبکه ای که در این محاسبات از آن استفاده شده اند برابر با $a=3/954$ و $c=18/672$ آنگستروم [۲] می باشند. در محاسبات همگرایی را بر مبنای انرژی قرار دادیم که با ۸ چرخه و با دقت 10^{-5} ریدبرگ به همگرایی رسیدیم. نمونه برداری از منطقه اول بریلوئن با یک توزیع $12 \times 12 \times 6$ و تعداد ۴۳۶ نقطه که به روش مونخورست-پک تولید شده اند صورت گرفته است [۹].

نتایج

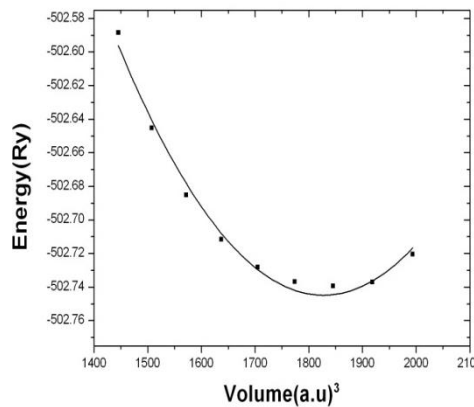
الف: پارامترهای ساختاری

پارامتر شبکه تعادلی، پارامتر شبکه ای است که کمینه انرژی به ازای آن روی می دهد، لذا گام اول برای محاسبه خواص ساختاری یک ترکیب، یافتن پارامتر شبکه به نحوی است که به ازای آن بلور هیچ گونه فشار انبساطی و یا تراکمی را احساس نکند. این پارامترها به صورت تجربی اندازه گیری شده اند، اما برای تأیید نتایج محاسباتی خود، دوباره ثابت شبکه را تعیین می کنیم. پارامترهای شبکه بلور $CdBr_2$ با استفاده از کد PWscf محاسبه، و در شکل (۲) نمودار انرژی بر حسب پارامتر شبکه a رسم شده است که با توجه به شکل، مقدار کمینه آن به عنوان پارامتر شبکه انتخاب می شود. در شکل (۳) نمودار انرژی کل بلور بر حسب تغییرات حجم یاخته قراردادی رسم شده است. چون آنجا که همیشه حالت با کمترین انرژی، حالت تعادل است، هدف از رسم این نمودار یافتن حجم یاخته قراردادی ترکیب به ازای کمترین مقدار انرژی است. براساس این نمودار مقداری برای کمترین

انرژی و حجم متناظر آن بدست می آید. سپس با استفاده از حجم بهینه و مقدار کمینه پارامتر شبکه a و از رابطه میان این دو، مقداری برای پارامتر شبکه c و نسبت c/a بدست آوردیم که مقادیر و درصد اختلاف آن ها را با نتایج تجربی در جدول (۱) آورده شده است. از طرف دیگر چون مقدار نظری برای این ترکیب یافت نشده است لذا فقط با مقادیر تجربی مقایسه شده است.



شکل ۲: نمودار انرژی بر حسب پارامتر شبکه a



شکل ۳: نمودار انرژی بر حسب حجم یاخته قراردادی

جدول ۱: پارامترهای ساختاری محاسبه شده در کار حاضر و مقایسه آن با نتایج دیگران

کمیت های محاسبه شده	کار حاضر	کار دیگران
		کمیت های تجربی [۱۰]
$a(\text{Å})$	۴/۰۳۹	۳/۹۵۴
درصد اختلاف با مقدار تجربی	۲	
$c(\text{Å})$	۱۹/۳۲۸	۱۸/۶۷۲
درصد اختلاف با مقدار تجربی	۳	
c/a	۴/۷۸۵	۴/۲۲۷
درصد اختلاف با مقدار تجربی	۱/۵	
$V(A^{\circ})^3$	۲۷۳/۰۹۹	۲۵۲/۸
درصد اختلاف با مقدار تجربی	۸	
$B(\text{GPa})$	۲۴/۹	-
B'	۰/۷۰۱	-
$\kappa(\text{GPa})^{-1}$	۰/۰۳۴	-
E_0	-۵۰۲/۷۳۹۳۲	-

بررسی تاثیر فشار بر روی ساختار

برای بررسی اثر تغییرات فشار روی ساختار هگزاگونال $CdBr_2$ ، بایستی وابستگی حجم به فشار را از معادله حالت مورناگون به دست آورد [۱۱]. در این معادله انرژی کل به صورت تابعی از حجم به صورت زیر بیان می شود:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B'} \left[\frac{V}{V_0} + \frac{(V/V_0)^{1-B'} - B'}{B' - 1} \right] \quad (1)$$

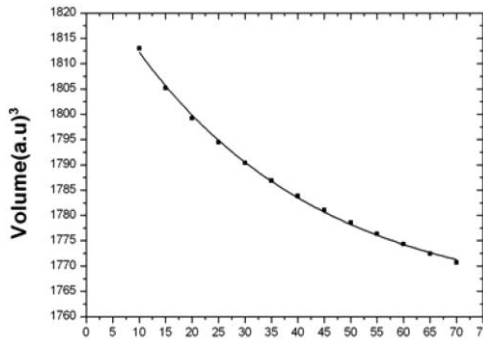
که در آن V_0 حجم سلول اولیه، E_0 انرژی حالت پایه در دما و فشار صفر، B_0 مدول حجمی و B' مشتق آن است.

برای این کار ابتدا از معادله فوق نسبت به حجم مشتق گرفته، سپس با توجه به رابطه ترمودینامیکی $dE = -PdV$ وابستگی حجم به فشار با رابطه زیر داده می شود.

$$V(P) = V_0 \left[\frac{B'}{B} P + 1 \right]^{-1/B'} \quad (2)$$

که در آن V_0 حجم بهینه، B مدول حجمی، B' مشتق آن و P فشار است. در این رابطه مقادیر B' ، V_0 و B را با استفاده از محاسبات در جدول (۱) جای گذاری می کنیم. نمودار وابستگی حجم به فشار در بازه صفر تا ۷۵ گیگاپاسکال برای ترکیب $CdBr_2$ در ساختار

هگزاگونال در شکل (۴) نشان داده شده است. از این نمودار مشخص است که با افزایش فشار حجم سلول واحد کاهش می‌یابد. تغییرات کم حجم در بازه مورد بررسی نشان دهنده تراکم‌پذیری کم این ترکیب و در نتیجه سختی زیاد آن می‌باشد و انتظار می‌رود که اتم‌ها در فاصله دورتری از هم قرار گیرند. با استفاده از معادله حالت مورناگون می‌توان تغییرات پارامترهای شبکه تعادلی بر حسب فشار را محاسبه نمود، این تغییرات بر حسب فشار برای پارامتر a و c در شکل (۴) رسم شده است. همان طور که می‌دانیم a_0 و c_0 پارامترهای شبکه در فشار تعادلی می‌باشند. با توجه به نمودار شکل (۴) در می‌یابیم که با افزایش فشار حجم سلول واحد و پارامتر شبکه کاهش می‌یابد، که این امر با واقعیت سازگاری دارد.



شکل ۴: نمودار حجم بر حسب فشار بر اساس رابطه مورناگون

تراکم‌پذیری بلور

تراکم‌پذیری حجمی از رابطه زیر به دست می‌آید [۱۲]:

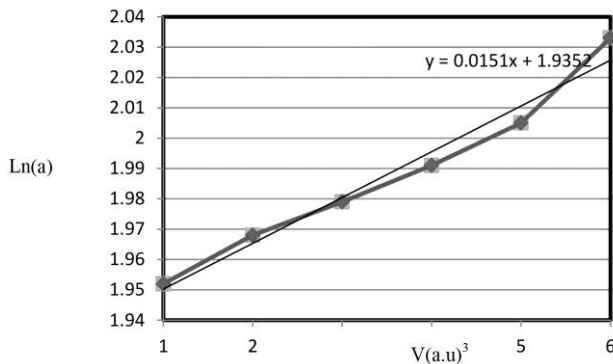
$$K_v = -\frac{1}{V_0} \frac{dV}{dP} \quad (3)$$

برای محاسبه تراکم‌پذیری ابتدا شیب منحنی شکل (۴) را به دست آورده و آن را در رابطه (۳) قرار می‌دهیم و از آن جا تراکم‌پذیری حجمی را محاسبه می‌کنیم. در این جا V_0 حجم یاخته بسپت در فشار تعادلی می‌باشد و مقدار آن از جدول (۱) در رابطه (۳) قرار می‌گیرد. تراکم‌پذیری که در واقع عکس مدول حجمی است، با استحکام‌پذیری بلور رابطه

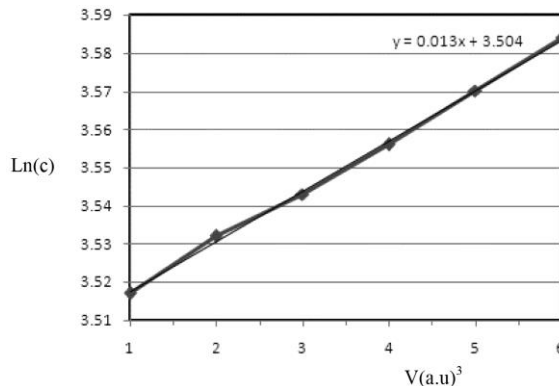
عکس دارد و هر چه تراکم پذیری بلور کم تر باشد، استحکام بلور و قابلیت چکش خواری ترکیب بیشتر است. همچنین می توان تراکم پذیری خطی را در راستای محورهای a و c از رابطه زیر به دست آورد [۱۲]:

$$K_r = -\frac{V_0}{B_0} \frac{d \ln(r)}{dV} \quad (۴)$$

در این رابطه r نمایانگر پارامترهای شبکه a ، c و V_0 حجم سلول تعادلی، B_0 مدول حجمی در فشار صفر است. برای به دست آوردن تراکم پذیری خطی در راستای a و c باید ابتدا نمودار $\ln a$ و $\ln c$ را بر حسب حجم تعادلی رسم نمود، که در شکل (۵) و (۶) نشان داده شده است، سپس با محاسبه شیب این نمودارها و جایگذاری مقادیر V_0 و B_0 در رابطه (۴)، مقدار تراکم پذیری خطی در راستای محور a و c را محاسبه کنیم.



شکل ۵: نمودار تغییرات $\ln a$ بر حسب حجم



شکل ۶: نمودار تغییرات $\ln c$ بر حسب حجم

نتایج به دست آمده در جدول (۲) آورده شده است. تاکنون مقادیر نظری و تجربی برای این ترکیب یافت نشده است، لذا فقط مقادیر محاسبه شده توسط خود در این جدول لحاظ شده است. با توجه به مقدار تراکم پذیری حجمی و هم چنین زیاد بودن مقدار مدول حجمی، می توان نتیجه گرفت که بلور $CdBr_2$ یک جسم تقریباً سخت است و به راحتی تغییر شکل نمی دهد و برای ایجاد تغییر شکل در بلور آن انرژی زیادی لازم است. از دو شکل فوق مشخص است، که عرض از مبدأ متفاوت دارند، زیرا مقادیر اولیه a_0 و c_0 با هم اختلاف دارند. با توجه به نتایج به دست آمده می بینیم که تراکم پذیری در راستای محور a بیشتر از تراکم پذیری خطی در راستای محور c می باشد. این نتایج نشان می دهد که بلور کادمیوم بر مایند ناهمسانگرد است و این ناشی از تفاوت طول پیوندها در این ترکیب است. تراکم پذیری درون لایه برم در راستای محور c کم تر از تراکم پذیری در راستای محور a بین لایه های کادمیوم و برم است. این بدان معناست که اتم های کادمیوم با هم پیوند کووالانسی برقرار می کنند در حالی که اتم های کادمیوم و برم توسط پیوندهای یونی ارتباط برقرار می کنند. این می تواند سبب تغییر شکل بیش تر در هنگام اعمال فشار در راستای محور a شود. با توجه به اینکه تراکم پذیری نمادی از استحکام بلور در راستای محور c نسبت به محور a انرژی کم تری نیاز است.

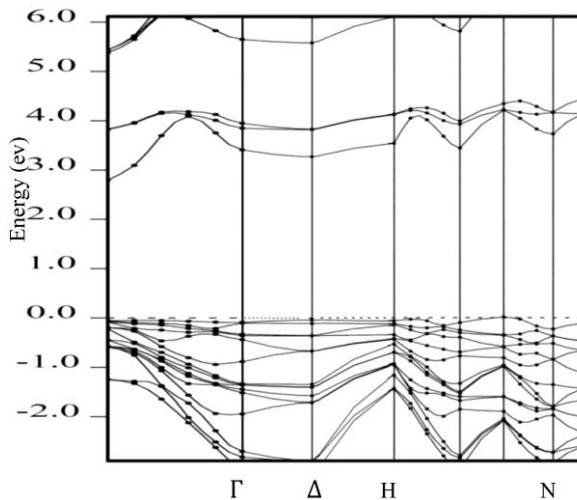
جدول ۲: مقادیر تراکم پذیری $CdBr_2$ در تقریب های مختلف

نتایج کار حاضر	کمیات محاسبه شده
۴/۰۱۶۰۶	$\kappa_V (Gpa)^{-1} \times 10^{-3}$
۱/۶۴۵۱	$\kappa_a (Gpa)^{-1} \times 10^{-3}$
۱/۴۲۵۸	$\kappa_c (Gpa)^{-1} \times 10^{-3}$

ساختار نوارهای انرژی

از ساختار نواری می توان اطلاعاتی را در مورد ماهیت بلور از لحاظ فلز یا غیر فلز بودن، اندازه گاف انرژی در صورت وجود و نوع آن از لحاظ مستقیم یا غیرمستقیم بودن بدست آورد. ساختار نواری $CdBr_2$ در راستای خطوط تقارنی در شکل (۷) رسم شده است. در این

محاسبات از ۴۰۰ نقطه استفاده شده که با روش خود سازگار به دست آمده‌اند. همگرایی را بر مبنای انرژی قرار داده‌ایم که با ۸ چرخه و با اختلاف انرژی از مرتبه 10^{-5} ریدبرگ به همگرایی رسیدیم. در این شکل انرژی فرمی به عنوان مبدأ و مقیاس انرژی بر حسب الکترون ولت می باشد. همان‌طور که از شکل (۷) پیداست نوارهای انرژی تراز فرمی را قطع نکرده‌اند. از طرف دیگر با در نظر گرفتن بر هم کنش اسپینی، گاف نواری تغییری با حالت بدون اسپین ندارد و می‌تواند ناشی از این موضوع باشد که اربیتال d در اتم Cd پر است، بنابراین این ترکیب فاقد خاصیت مغناطیسی است. لذا بر هم کنش اسپینی تأثیر چندانی بر روی آن ندارد. در جدول (۱) گاف نواری محاسبه شده در تقریب های مختلف با مقدار تجربی مقایسه و درصد خطای آن آورده شده است.



شکل ۷: نمودار ساختار نواری $CdBr_2$

همان‌طور که در شکل (۷) دیده می‌شود نوارهای انرژی سطح فرمی را قطع نمی‌کنند، و دارای یک گاف غیرمستقیم در نقطه Γ به اندازه $2/8$ الکترون ولت است. از طرف دیگر با در نظر گرفتن بر هم کنش اسپینی، گاف نواری تغییری با حالت بدون اسپین ندارد و می‌تواند ناشی از این موضوع باشد که اربیتال d در اتم Cd پر است. بنابراین این ترکیب فاقد خاصیت مغناطیسی است. لذا بر هم کنش اسپینی تأثیر چندانی بر روی آن ندارد و پهنای

۵۰ / بررسی ساختار الکترونی و نوارهای انرژی $CdBr_2$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی اختلالی

نوار ظرفیت از صفر الکترون ولت تا ۳- الکترون ولت است. گاف نواری محاسبه شده اختلافی حدود ۱/۲ الکترون ولت با مقدار تجربی آن دارد، که این اختلاف را بایستی در خود نظریه تابعی چگالی جستجو کرد.

جدول ۳: گاف نواری محاسبه شده در کار حاضر با تقریب‌های مختلف $CdBr_2$.

روش	LDA	LDA+SP	تجربی [۱۰]
$E_g(eV)$	۳/۲	۳/۲	۴/۴۰
نوع گاف در راستای $\Gamma \rightarrow N$	غیرمستقیم	غیرمستقیم	غیرمستقیم

نتیجه گیری

در این مقاله محاسبات با استفاده از روش PWscf و در چارچوب نظریه تابعی چگالی اختلالی انجام شده است. پارامترهای محاسبه شده سازگاری خوبی با محاسبات تجربی دارد، و در دیگر موارد تاکنون کاری انجام نشده است تا با آن مقایسه شود، اما با مفاهیم اولیه سازگاری دارد. همچنین نتایج بیانگر سخت بودن این ترکیبات است و به راحتی تغییر شکل نمی دهند.

مراجع

- [1] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structure*, vol.1, Interscience publishers, New York, (1963)
- [2] N. Uyda, *The crystal structure Analysis by the subsidiary Maxma of the Electron diffraction pattern*, suito laboratory), Vol. **35**, No.5-6, (1957)
- [3] S. Kawabata, H. Nakagawa, *journal of Luminescence* **112** (2005)
- [4] M. Terakami, H. Nakagawa, K. Fukui, H. Okamura, T. Hirono, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, H. Kimura, *Journal of Luminescence* **108** (2004)
- [5] T.Tamaki and A. Ito, *Mossbauer studies of Ferrous Ions in Metal Dichloride* , Natrual Science Peport , Ochannomizu University , Vol. **28**, No.2,(1977)

[6] E.V. Baranova, A. L. Kalugin, V. V. Sobolev, V. Val. Sobolev, Journal of Surface investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, Vol. 2, No.5, (2008)

[7] P. Patnaik, *HandBook of Inorganic chemicals*, McGraw-Hill, (2003)

[8] <http://www.PWSCF.org>.

[9] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev*, B 13, 5188 (1997)

[10] E. Fermi, *Rend-Lincei*, 6. 602(1927).

[11] F.D. Murnaghan, in *Proc, Natl, Acad, Sci*, vol. 38, 966-973 (1952)

[12] K. Prassides, Y. Iwasa, T. Ito and et.al, Compressibility of MgB₂ Super conducture, *Cond.Mat*, Vol.128,102507 (2001)