

بررسی خواص ساختاری و الکترونی بلور CaS

مرضیه میرفندرسکی، هادی اکبرزاده و علی مختاری

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۸۱/۳/۲۱ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۱/۸/۱)

چکیده

خواص ساختاری و الکترونی بلور کلسیم سولفید با استفاده از روش FP-LAPW^۱ محاسبه شده است. برای انجام محاسبات از تقریبهای چگالی موضعی (LDA) و شیپ تعمیم یافته (GGA) برای جمله تبدیلی همبستگی استفاده شده است. خواص ساختاری حالت زمینه برای فازهای اول (ساختار نمک طعام) و دوم (ساختار کلرید سزیم) بررسی شد. مقادیر بدست آمده از جمله پارامتر تعادلی شبکه، مدول تراکمی، مشتق مدول تراکمی نسبت به فشار و فشار گذار، سازگاری خوبی با نتایج تجربی دارند. خواص الکترونی برای هر دو فاز مورد بررسی قرار گرفت. مقدار گاف انرژی محاسبه شده مانند محاسبات دیگران که بر نظریه تابعی چگالی استوار است کوچکتر از مقدار تجربی بدست آمد. این اختلاف ناشی از نادیده گرفتن ناپیوستگی در پتانسیل تبدیلی همبستگی در محاسبات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی است. انگل و وسکو پتانسیل تبدیلی دقیق را برای چند اتم، با استفاده از مدل پتانسیل بهینه شده، بدست آوردند و سپس با استفاده از رابطه ویریال پتانسیل تبدیلی همبستگی جدید EV-GGA^۲ را ارائه کردند. با به کار بردن پتانسیل تبدیلی همبستگی جدید گاف انرژی بدست آمده به تجربه نزدیکتر شد. در نهایت در مورد امکان وجود فاز سوم (ساختار بلند روی) در این بلور تحقیق کردیم.

واژه‌های کلیدی: نظریه تابعی چگالی، FP-LAPW، CaS

۱. مقدمه

در سالهای اخیر مطالعه خواص ساختاری و الکترونی سولفیدهای قلیایی خاکی بدلیل کاربردهای فراوانی که در صنعت دارند مورد توجه ویژه قرار گرفته است. از جمله این کاربردها می‌توان بکارگیری آنها در ساخت صفحه تلویزیون، لوله اشعه کاتدی، آشکارسازهای اشعه مادون سرخ و مگنتو اپتیکها را نام برد [۱]. علیرغم کاربرد روبه افزایش این مواد و مطالعات پراکنده انجام شده بر روی آنها هنوز ابهاماتی در مورد خواص ساختاری و الکترونی آنها وجود دارد که یک بررسی همه جانبه را طلب می‌کند. در کار حاضر خواص ساختاری و

الکترونی بلور کلسیم سولفید بررسی شده است. این بلور در فشارهای معمولی در فاز B_۱ (ساختار نمک طعام) است که با افزایش فشار دستخوش تغییر فاز مرتبه اول به فاز B_۲ (ساختار سزیم کلرید) می‌شود. این گذار فاز برای اولین بار در سال ۱۹۹۴ با آزمایش پراش اشعه ایکس مشاهده شد [۲]. کاملترین مطالعه نظری بر روی این ترکیب در سال ۱۹۹۸ توسط شمیم بانو و همکارانش [۳] با روش بستگی قوی-ارییتال مافین تین خطی (TB-LMTO) و با تقریب چگالی موضعی (LDA) برای پتانسیل تبدیلی همبستگی انجام شده است. البته در سال ۱۹۸۹ با روش LAPW و با تقریب LDA

1. Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave
2. Engel and Vosko's Generalized Gradient Approximation

آن روی مرز کره مافین تین بدست می‌آیند. در این روش پتانسیل و چگالی بار بسطی به شکل زیر دارند:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{درون کره} \\ \sum_K V_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} & \text{بیرون کره} \end{cases} \quad (3)$$

لازم به ذکر است که در معادلات تک ذره‌ای کوهن شم بدلیل نامشخص بودن جمله تبادلی همبستگی معمولاً یکی از تقریبهای چگالی موضعی (LDA) و یا شیب تعمیم یافته (GGA) اعمال می‌شود. در این محاسبات هر دو تقریب LDA و GGA به ترتیب طبق مراجع [۷] و [۸] بکار گرفته شدند.

برای انجام محاسبات از برنامه رایانه‌ای وین ۹۷ که توسط بلاها و همکارانش نوشته شده است [۹] استفاده شد. شعاع کره‌های مافین تین Ca و S بترتیب ۲ و ۱/۹ بوهر انتخاب شدند. درون کره‌ها چگالی بار و پتانسیل بر حسب هارمونیکهای کروی تا $l=6$ بسط داده شد. تعداد یک هزار نقطه K در تمام منطقه بریلونن انتخاب شد. تعداد توابع پایه در ناحیه بین جایگاهی با مقدار $8 = R_{mt} \times K_{max}$ محدود شد که در آن R_{mt} کوچکترین شعاع کره مافین تین و K_{max} بردار موج قطع می‌باشد (K_{max} توابع پایه ناحیه بین کرات را محدود می‌کند).

۳. نتایج

۳.۱. خواص ساختاری

برای یافتن خواص ساختاری حالت پایه بلور انرژی یاخته بسط به ازا حجم‌های مختلف اطراف حجم تعادلی برای هر دو فاز محاسبه شد. انرژی‌های محاسبه شده را با معادله حالت مورناگون برازش داده و نمودار انرژی بر حسب حجم رسم شد (شکل ۱). با بکار بردن این معادله برای هر دو ساختار ثابت شبکه، مدول حجمی، مشتق مدول حجمی نسبت به فشار با دو تقریب LDA و GGA محاسبه شد که نتایج در جدول ۱ با داده‌های تجربی و نظری دیگران مقایسه شده است.

همان طور که در جدول ۱ دیده می‌شود ثابت شبکه‌ای که با روش FP-LAPW و با تقریب شیب تعمیم یافته بدست آورده‌ایم به مقدار تجربه نزدیکتر است. با مقایسه ثابت شبکه محاسبه شده در دو تقریب چگالی موضعی و شیب تعمیم یافته به نظر می‌رسد در تقریب چگالی موضعی یک فشار مثبت

[۴] و در سال ۱۹۹۱ با روش هارتری فوک [۵] محاسبات ساختار نواری بر روی ترکیب فوق انجام گرفته است. گاف انرژی در دو روش اول به مقدار قابل توجهی کمتر و در روش سوم بیشتر از مقدار تجربی بدست آمده است. گرچه در مورد منشأ این خطا نظرات یکسانی وجود ندارد لیکن در مورد روشهای مبتنی بر نظریه تابعی چگالی عده زیادی علت این اختلاف را به تقریب چگالی موضعی نسبت می‌دهند. لذا برای رفع این شبهه نیاز است با تقریبهای پیشرفته‌تر محاسبات را تکرار نمود. در کار حاضر محاسبات با روش FP-LAPW و با تقریبهای LDA و شیب تعمیم یافته GGA برای پتانسیل تبادلی همبستگی انجام شده است. در قسمت بعد در مورد روش محاسبه توضیحاتی ارائه شده است.

در محاسبات انجام شده ابتدا خواص ساختاری و الکترونی فازهای اول (ساختار نمک طعام) و دوم (ساختار کلرید سزیم) بررسی و با نتایج دیگران مقایسه شد. سپس به بحث در مورد علت تفاوت بین مقادیر گاف انرژی محاسبه شده با تجربه و روش اصلاح آن پرداختیم و در نهایت امکان وجود فاز سوم (ساختار بلند روی) را در این بلور بررسی کردیم.

۲. جزئیات محاسبه

محاسبات ما بر نظریه تابعی چگالی استوار است و از روش FP-LAPW برای حل معادلات تک ذره‌ای کوهن شم استفاده کردیم [۶]. در این روش برای حل معادلات تک ذره با در نظر گرفتن کره‌هایی اطراف یونها سلول واحد به دو قسمت تقسیم می‌شود. با انتخاب دو نوع پتانسیل در این دو قسمت توابع پایه به دو شکل متفاوت زیر انتخاب می‌شوند:

$$\Phi_{\vec{k}_n}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}(\vec{k}_n) u_l(r, E_1) + B_{lm}(\vec{k}_n) \dot{u}_l(r, E_1)] Y_{lm}(\hat{r}) \\ \Omega^{-1/2} e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} \end{cases} \quad (1)$$

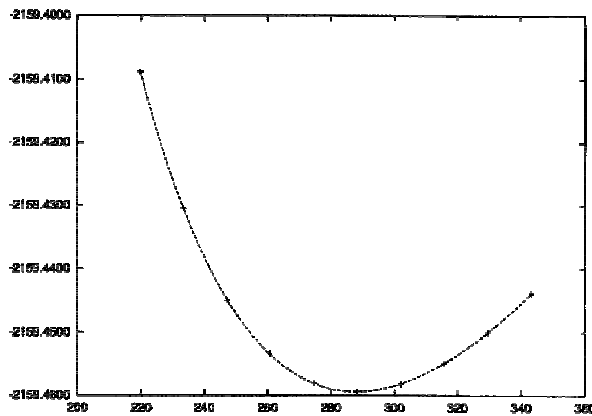
که جمله اول برای درون کره‌ها و جمله دوم برای بسط توابع موج در خارج کره‌های موفین تین به کار می‌رود:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_n \alpha_n \Phi_n(\vec{r}) \quad (2)$$

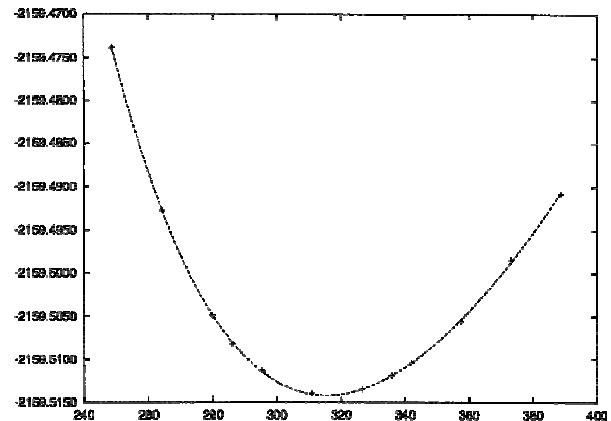
در روابط فوق Ω حجم سلول واحد، $u_l(r, E_1)$ تابع موج شعاعی، $\dot{u}_l(r, E_1)$ مشتق u_l نسبت به انرژی و A_{lm} و B_{lm} ضرایبی هستند که با اعمال شرط پیوستگی تابع موج و مشتق

جدول ۱. پارامترهای ساختاری محاسبه شده در کار حاضر و مقایسه آنها با نتایج دیگران

	FP-LAPW GGA	FP-LAPW LDA	TB-LMTO LDA[۳]	[۱]PW-PP	تجربه [۲]
a_0 (a.u.) _{B1}	۱۰/۸۰۶	۱۰/۵۱۷	۱۰/۵۹۹	۱۰/۲۶۱	۱۰/۷۵۴
B(GPa) _{B1}	۵۶/۳۱۲	۶۶/۴۸۶	۷۷/۹۶	۶۳/۸	۶۴/۰
B'(B1)	۳/۸۸۲۵	۴/۰۹۱۳	—	—	—
a_0 (a.u.) _{B2}	۶/۶۰۳	۶/۴۱۵	—	—	—
B(GPa) _{B2}	۵۷/۲۰۰	۶۹/۹۷۶	—	—	—
B'(B2)	۴/۰۲۷۱	۴/۰۴۴۴	—	—	—
P_T (GPa)	۳۸/۵۶	۳۶/۹	۳۷/۱	۴۹/۸	۴۰/۰



(ب)



(الف)

شکل ۱. نمودار انرژی (Ryd.) بر حسب حجم (a.u.^۳) (الف) ساختار نمک طعام (ب) ساختار سزیم کلراید با تقریب GGA.

باعث کاهش پارامتر تعادلی شبکه و افزایش استحکام پیوند می‌شود. لذا تراکم‌پذیری بلور در این حالت کاهش و مدول حجمی افزایش می‌یابد. حال آنکه در تقریب GGA عکس این حالت رخ می‌دهد.

بنا به تعریف فشار گذار، فشاری است که در آن انرژی آزاد گیس دو ساختار مساوی باشد، لذا در دمای صفر کلوین خواهیم داشت:

$$G_V|_B = G_V|_B \Rightarrow (E_V + P_T V_V)|_B$$

$$= (E_V + P_T V_V)|_B \Rightarrow P_T = -\frac{\Delta E}{\Delta V} \quad (۴)$$

فشار تغییر فاز با رسم شیب مشترک دو منحنی E-V تعیین و در جدول ۱ درج شده است. همانگونه که دیده می‌شود فشار

مجازی به سیستم وارد می‌شود و بنابراین ثابت شبکه مقداری کوچکتر از تجربه بدست می‌آید، در صورتیکه در تقریب شیب تعمیم یافته یک فشار منفی کوچک به سیستم وارد می‌شود و ثابت شبکه کمی بزرگتر از تجربه بدست می‌آید. چنین فشار مجازی در بعضی از ساختارهای دیگر نیز مشاهده شده است [۱۰].

مدول حجمی در تقریب شیب تعمیم یافته کوچکتر و در تقریب چگالی موضعی بزرگتر از مقدار تجربی بدست آمده است. این نتیجه را نیز می‌توان به فشارهای مجازی ناشی از دو تقریب LDA و GGA که در بالا اشاره شد مربوط کرد. از آنجایی که مدول حجمی عکس تراکم‌پذیری است می‌توان چنین استدلال کرد که در تقریب LDA فشار مجازی مثبت

آنجا ناشی می‌شود که در این تقریب از استتار در بر هم‌کنش کولنی صرف‌نظر شده است. انیزیمو و گونارسون [۱۲] نشان داده‌اند که نادیده گرفتن استتار در نظریه هارتری فوک باعث دو تا سه برابر شدن گاف انرژی می‌شود. جدول ۲ همچنین نشان می‌دهد که در محاسبات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی گاف انرژی حدود ۴۰ الی ۵۰ درصد کمتر از مقدار تجربی است. غالباً منشأ این خطا را به تقریب LDA نسبت می‌دهند لیکن محاسبات ما نشان می‌دهد که حتی با بکار بردن تقریب بهتر GGA نیز بهبود چشمگیری در نتیجه حاصل نمی‌شود. همانطور که مشاهده می‌شود از تقریب LDA به GGA گاف انرژی حدود ۰/۲ بیشتر می‌شود. سهم عمده این افزایش ناشی از بکار بردن پارامتر تعادلی به دست آمده در هر یک از تقریبهای LDA و GGA، برای انجام محاسبات خواص الکترونی است. تقریب LDA پارامتر شبکه را کمتر از مقادیر واقعی نشان می‌دهد به همین دلیل بلور تحت فشار مجازی است و نتیجه آن مقدار کم گاف انرژی است. به این ترتیب به نظر می‌رسد ریشه خطا را باید در خود نظریه تابعی چگالی جستجو کرد. حال به بحث نظری و شیوه رفع این خطا می‌پردازیم:

در نظریه تابعی چگالی برای استخراج معادلات کوهن شم از انرژی نسبت به چگالی با اعمال قید ثابت و صحیح بودن تعداد ذرات وردش می‌گیریم. در سال ۱۹۸۲ پردو و همکارانش [۱۳] با به کار بردن یک دستگاه شامل تعداد ذرات کسری (M) به این نتیجه رسیدند که گاف انرژی واقعی از ناپیوستگی مشتق انرژی حالت پایه دستگاه M الکترونی در عبور از اعداد صحیح به دست می‌آید:

$$E_g = \left\{ \frac{\delta E_v[n]}{\delta n(r)} \Big|_{N+\delta} - \frac{\delta E_v[n]}{\delta n(r)} \Big|_{N-\delta} \right\}_{\delta \rightarrow 0} \quad (5)$$

که در آن N تعداد الکترونهاست. در دستگاه برهمکنشی این ناپیوستگی از دو منبع ناشی می‌شود که یکی ناپیوستگی تابعی انرژی جنبشی و دیگری ناپیوستگی تابعی انرژی تبادل همبستگی است. حال آنکه در سیستم غیر برهمکنشی کوهن شم، انرژی تبادل همبستگی پیوسته است و تنها ناپیوستگی انرژی جنبشی غیر صفر باقی می‌ماند. لذا نتیجه می‌شود که [۱۶، ۱۵]:

$$E_g = \Delta_{KS} + \Delta_{xc} \quad (6)$$

گذاری که ما با تقریب GGA محاسبه کرده‌ایم نسبت به روش‌های دیگر به تجربه نزدیکتر است.

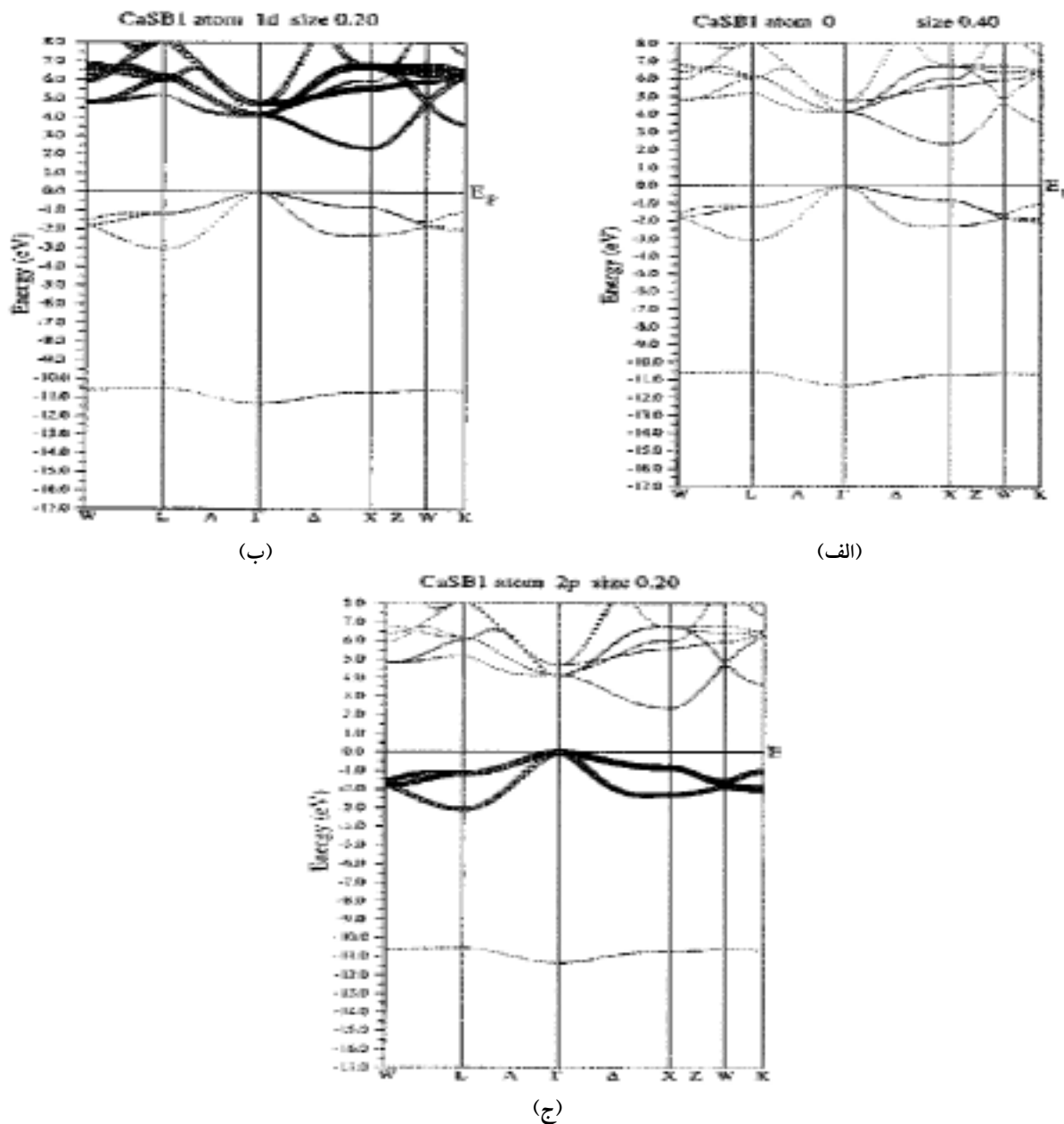
در مجموع می‌توان چنین نتیجه گرفت که در بیشتر موارد روش FP-LAPW با تقریب شیب تعمیم یافته در مقایسه با روشهای شبه پتانسیل و نیز TB-LMTO به نتایج بهتری منجر می‌شود.

۲.۳. خواص الکترونی

نوارهای انرژی بلور در راستاهای تقارنی محاسبه و در شکل ۲- الف نمایش داده شده است. دیده می‌شود که بلور یک نیمه رسانا با گاف انرژی غیر مستقیم از نوع $\Gamma-X$ است (قله نوار ظرفیت در نقطه تقارنی Γ و ته نوار رسانش در نقطه تقارنی X قرار گرفته است). از آنجا که در روش FP-LAPW توابع موج الکترونیهای والانس در درون کره مافین تین بر حسب اربیتالهای اتمی (هارمونیکهای کروی) بسط داده می‌شوند لذا ضرائب بسط سهم این اربیتالها را در توابع موج الکترونی بلور مشخص می‌کنند. با رسم نوارهای انرژی همراه با سهم اربیتالها (شکل ۲- ب و ۲- ج) مشاهده می‌شود که الکترونهاي اتم Ca در ساختن نوارهای رسانش و الکترونهاي اتم S در ساختن نوارهای ظرفیت بیشترین سهم را دارند. نوارهای رسانش عمدتاً با اربیتالهای d اتم Ca و نوارهای بالای ظرفیت با اربیتالهای p اتم S شکل گرفته است. سهم اربیتالهای s اتم S در نوارهای پایین ظرفیت چشمگیر است.

چگالی حالتها برای اربیتالهای مختلف اتمهای Ca و S که در شکل ۳ رسم شده‌اند صحت نتایج فوق را تأیید می‌کنند. مشاهده می‌شود که چگالی حالت در نواحی با انرژی پایین (کمتر از ۱۰ eV-) با اربیتالهای s اتم S و نواحی با انرژی میانی (۰-۵ eV) با اربیتالهای p اتم S و ناحیه بالای تراز فرمی با اربیتالهای d اتم Ca شکل گرفته اند. در این شکل تراز فرمی با یک خط عمودی مشخص شده است که از انرژی صفر می‌گذرد و نوارهای والانس با گافی حدود ۷/۵ الکترون ولت به دو ناحیه مجزا تقسیم شده‌اند.

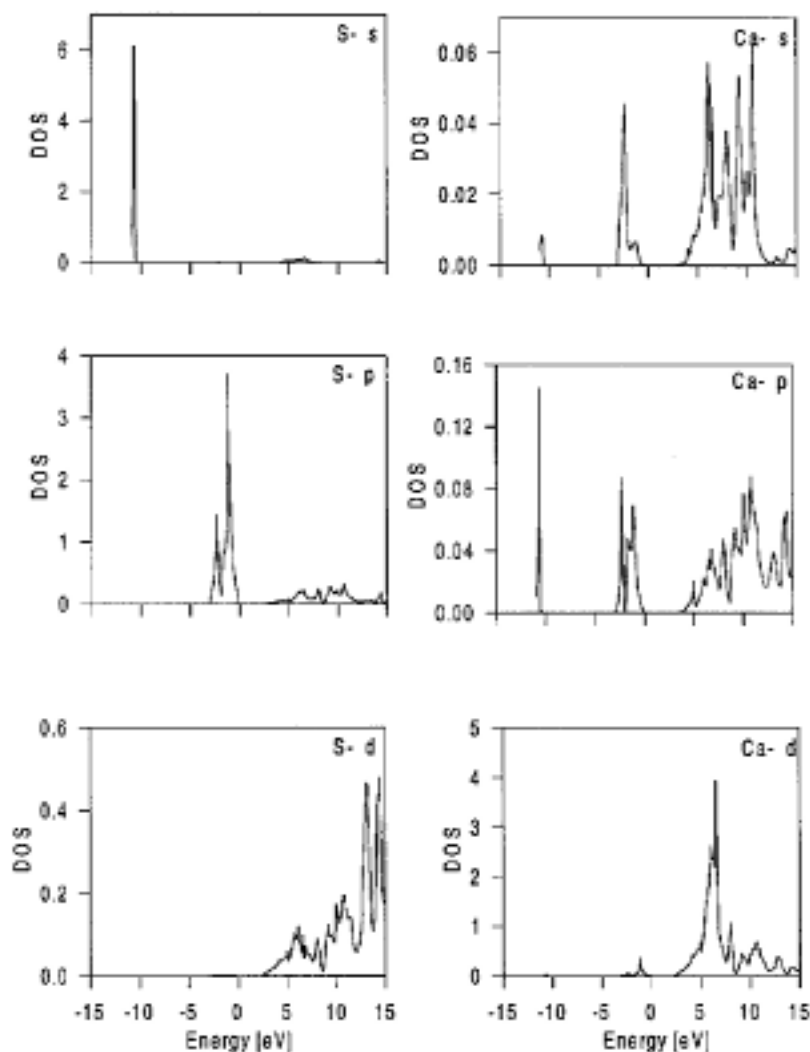
مقدار گاف انرژی محاسبه شده در کار حاضر همراه با نتایج تجربی و نظری دیگران در جدول ۲ ارائه شده است. دیده می‌شود که گاف انرژی محاسبه شده با تقریب هارتری فوک حدود دو برابر مقادیر تجربی است. این تفاوت چشمگیر از



شکل ۲. (الف) نوار انرژی بلور CaS، (ب) نوار انرژی بلور همراه با سهم اربیتالهای d اتم Ca و (ج) نوار انرژی بلور همراه با سهم اربیتالهای p اتم S.

جدول ۲. نتایج حاصل از محاسبه گاف انرژی در کار حاضر و مقایسه با کار دیگران

	FP-LAPW LDA	FP-LAPW GGA	FP-LAPW EV-GGA	TB-LMTO LDA[۳]	LAPW LDA[۴]	هارتری-فوک [۵]	تجربه [۱۴]
نوع گاف	$\Gamma - X$	$\Gamma - X$	$\Gamma - X$	$\Gamma - X$	$\Gamma - X$	$\Gamma - \Gamma$	$\Gamma - X$
گاف انرژی (eV)	۲/۱۸۳۸	۲/۳۹۸۲	۳/۲۰۱۳	۲/۳۶	۲/۱۴۳	۸/۴	۴/۴۳۴
در صد اختلاف با مقدار تجربی	۵۰/۷	۴۵/۹	۲۷/۸	۴۶/۷	۵۱/۶		۰

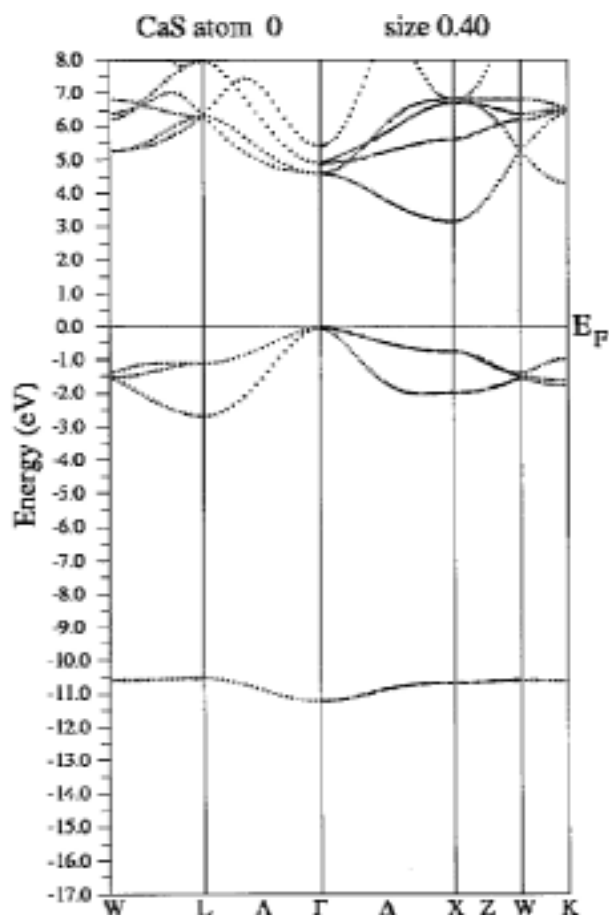


شکل ۳. چگالی حالت‌های اربیتال‌های s, p و d اتم‌های S و Ca.

همبستگی با تقریب محاسبه می‌شود و با مشتق تابعی گرفتن از آن، پتانسیل تبدالی همبستگی به دست می‌آید و پس از پایان مرحله خودسازگاری از این پتانسیل برای به دست آوردن ویژه مقادیر انرژی استفاده می‌شود. لذا چون شکل‌های تقریبی انرژی تبدالی همبستگی ناپیوستگی ناشی از عبور از اعداد صحیح را شامل نمی‌شود، پتانسیل تبدالی همبستگی هم به طور صحیح به دست نمی‌آید و در نتیجه ویژه مقادیر انرژی دارای خطای زیادی هستند. حال اگر به نحوی پتانسیل تبدالی همبستگی به طور دقیق‌تر محاسبه شود و در حل معادلات کوهن شم از آن استفاده شود گاف انرژی تصحیح خواهد شد. به عبارت دیگر جمله Δ_{xc} که قبلاً به حساب نمی‌آمد، حال بصورت تقریبی در محاسبات وارد می‌شود. نکته قابل توجه این است که در

که در آن Δ_{KS} گاف انرژی محاسبه شده توسط ویژه مقادیر کوهن شم است و Δ_{xc} ناپیوستگی انرژی تبدالی همبستگی است که در رهیافت کوهن شم نادیده گرفته می‌شود.

اگر معادلات کوهن شم با تقریب چگالی موضعی حل شود نه تنها ناپیوستگی Δ_{xc} نادیده گرفته می‌شود بلکه علاوه بر آن Δ_{KS} نیز با تقریب محاسبه می‌شود و ممکن است Δ_{KS}^{LDA} که با تقریب چگالی موضعی محاسبه می‌شود مساوی مقدار دقیق گاف کوهن شم، Δ_{KS} ، نباشد. استفاده از تقریب دقیق‌تر شیب تعمیم یافته بجای چگالی موضعی و محاسبه Δ_{KS} با این تقریب (Δ_{KS}^{GGA}) تنها خطای دوم را کاهش می‌دهد لیکن نادیده گرفتن Δ_{xc} کماکان بعنوان منشاء خطا پا بر جاست. در به کار بردن نظریه تابعی چگالی معمولاً انرژی تبدالی



شکل ۴. نوارهای انرژی به دست آمده برای فاز B1 با استفاده از پتانسیل EV-GGA.

حالت شبه پایدار است و فاز پایدار همان ساختار نمک طعام می باشد (شکل ۵). به نظر می رسد که اگر شرایط آزمایشگاهی را طوری فراهم کنیم که بلور در حجمی بزرگتر تشکیل شود، امکان به تله افتادن سیستم در حالت شبه پایدار و تشکیل ساختار بلند روی وجود خواهد داشت لیکن اعمال اندکی فشار باعث می شود که سیستم به ساختار پایدار نمک طعام منتقل شود.

نتایج حاصل از محاسبات با تقریب GGA برای خواص ساختاری در جدول (۳) ارائه شده است. لازم به ذکر است که به دلیل اینکه تعداد عملهای تقارنی بلور در این فاز کمتر از دو فاز دیگر است، سرعت محاسبه به طور چشمگیری کاهش می یابد.

روشهای قبل (GGA, LDA) انرژی تبادل همبستگی مناسب به دست می آمد ولی پتانسیل تبادل همبستگی به دلیل عدم وجود ناپیوستگی در انرژی تبادل همبستگی درست به دست نمی آمد. به عبارت دیگر تقریبهای GGA مختلف به طور همزمان نمی تواند انرژی و پتانسیل تبادل همبستگی را به صورت دقیق ارائه کند. انگل و وسکو [۱۷] سعی کردند که به یک پتانسیل تبادل همبستگی بهینه برسند هر چند ممکن بود که انرژی تبادل همبستگی خطای زیادی را شامل شود. آنها با به کار بردن روش پتانسیل بهینه برای چند اتم توانستند به یک پتانسیل تبادل همبستگی (EV-GGA) بهینه برسند و ادعا کردند که با استفاده از این پتانسیل خواص الکترونی سیستم خوب به دست می آید. دوفک و همکارانش [۱۸] با به کار بردن این پتانسیل برای چندین بلور به این نتیجه رسیدند که خواص ساختاری خیلی دورتر از واقعیت به دست می آید ولی نتایج به دست آمده برای خواص الکترونی بهتر از تقریبهای GGA دیگر است. ما برای بلور CaS در فاز B1 این نوع پتانسیل را به کار بردیم و در توافق با نتایج دوفک و همکارانش، پارامتر تعادلی شبکه خیلی بزرگ و مدول حجمی را خیلی کوچک به دست آوردیم. به همین دلیل به کار بردن این پتانسیل در حالت کلی توصیه نمی شود. نتیجه به دست آمده برای خواص الکترونی حاکی از آن است که شکل نوارهای انرژی رفتاری مشابه با نتایج قبل را دارد ولی گاف انرژی به تجربه نزدیکتر می شود. نتایج محاسبات در جدول ۲ و نمودار نوارهای انرژی به دست آمده از این روش در شکل ۴ درج شده است.

۳.۳. بررسی امکان وجود فاز سوم (ساختار بلند روی):

بلور MgS یکی دیگر از سولفیدهای قلیایی خاکی است و خواصی مشابه CaS دارد. برای این بلور فاز سوم با ساختار بلند روی پیشنهاد شده است و با روشهای نظری این فاز پایدار شناخته شده است [۱۴]. به دلیل مشابهت ساختاری دو ترکیب بر آن شدیم امکان وجود این فاز را برای بلور CaS نیز بررسی کنیم. به این منظور ابتدا انرژی بلور در این فاز را در چندین حجم محاسبه و با رسم نمودار انرژی بر حسب حجم این فاز، مشاهده کردیم که ساختار پایدار برای این فاز وجود دارد. اگر این نمودار با دو نمودار انرژی بر حسب حجم در دو فاز دیگر مقایسه شود، مشاهده خواهیم کرد که این فاز مربوط به یک

با رسم ساختار نواری این فاز مشاهده شد که نوارهای هدایت با اربیتال‌های d اتم کلسیم و نوار ظرفیت با اربیتال‌های p اتم S ساخته می‌شود. گاف انرژی غیر مستقیم بین Γ تا K و به مقدار $\Delta_{KS}^{GGA} = 3/638$ eV بدست آمد.

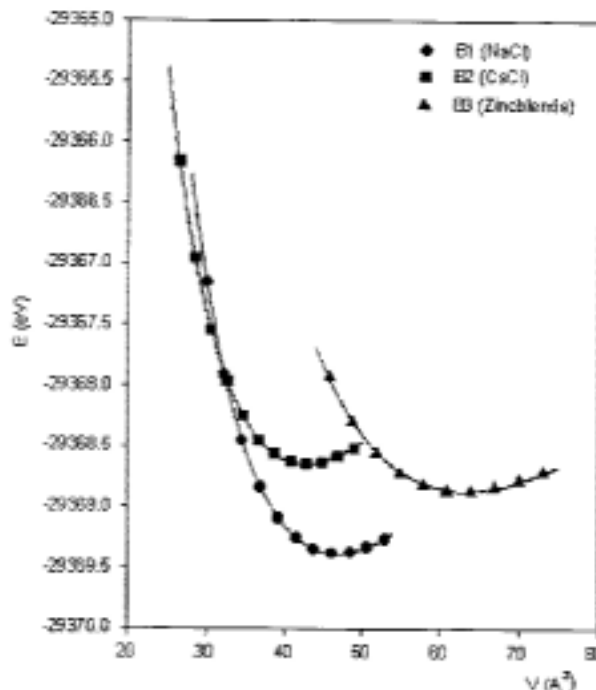
با به کار بردن پتانسیل EV-GGA باز هم پارامتر شبکه خیلی بزرگ و مدول حجمی خیلی کوچک به دست آمده، ولی برای گاف انرژی عدد ۴/۵۲ به دست آمده است که بیشتر از مقدار قبلی است. طبق بحثهای قبل ادعا می‌شود که این مقدار برای گاف انرژی به تجربه نزدیک‌تر است.

۴. نتیجه‌گیری

نتایج محاسبات خواص ساختاری بلور کلسیم سولفید با استفاده از روش FP-LAPW در تقریبهای مختلف LDA و GGA برای فازهای مختلف نظیر نمک طعام، کلرید سدیم و بلندروی تطابق خوبی با کارهای تجربی و کارهای دیگران دارد و در مجموع نتایج تقریب GGA بجز در بالک مدول بهتر از LDA است. در مورد نتایج محاسبات خواص الکترونی باید گفت که رفتار نوارهای انرژی و نوع گاف در فازهای مختلف تطابق خوبی با کارهای دیگران دارد ولی در مورد مقدار گاف انرژی این چنین نیست و اختلاف مقادیر به دست آمده از روشهای مختلف با تجربه زیاد است. با توجه به نتایج به دست آمده تقریب GGA تصحیح زیادی روی گاف انرژی نسبت به تقریب LDA نخواهد داشت. ما در کار حاضر با به کار بردن پتانسیل تبدلی همبستگی انگل و وسکو نتیجه بهتری برای گاف انرژی به دست آوردیم که در مقایسه با کارهای دیگران به تجربه نزدیکتر است.

قدردانی

هزینه این پژوهش از محل اعتبارات پژوهشی دانشگاه صنعتی اصفهان تأمین شده است. ضمناً از آقای سعید جلالی اسدآبادی بدلیل مساعدت در انجام این پژوهش قدردانی می‌شود.



شکل ۵. نمودار انرژی برحسب حجم برای فازهای اول و دوم و سوم با تقریب شیب تعمیم یافته.

جدول ۳. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای فاز سوم (ساختار بلند روی) با به کار بردن تقریب GGA

a_0 (a.u.)	B(GPa)	B'
۱۱/۹۱۴	۳۹/۱۱۴۸	۳/۶۸۶۱

به دلیل اینکه انتظار داشتیم این فاز در فشارهای پایتتر تشکیل شود لذا ثابت‌های اولیه شبکه را بزرگتر از فاز اول یعنی $a=b=c=11/6$ a.u. انتخاب کردیم. شعاع کره مافین تین برای Ca و S به ترتیب ۲/۱ و ۲ ریدبرگ انتخاب شد. مقادیر Kpoint G_{max} و R_{kmax} به ترتیب ۲۵۰۰، ۸ و ۱۶ در نظر گرفته شد. از آنجا که هیچگونه داده تجربی و یا نظری برای این فاز ارائه نشده است لذا امکان مقایسه این نتایج با کار دیگران مقدور نمی‌باشد و این داده‌ها صرفاً بعنوان پیش‌بینی می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند.

مراجع

3. I B Shameem Banu, G Kalpana, B Palanivel, P Shenbagaraman, M Rajagopalan and Mohammed Yousuf, *Int. J. M. Phy.* B12, Nos. 16 & 17 (1998) 1709.

1. R P Rao, *J. Mater. Sci.* 5, No. 21 (1986) 3357.
2. H Lao, R G Greene, K Ghandehari, T Li and A L Ruoff, *Phys. Rev.* B50, No 22 (1994) 16232.

11. P E Van Camp, V E Van Doren and J L Martins, *Phys. Stat. Sol. B190* (1995) 193.
12. V I Anisimov and O Gunnarson, *Phys. Rev. B43* (1991) 7570.
13. J P Perdew, R G Parr, R G Levy and M Balduz, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 1691.
14. Y Kaneko, T Koda, *J. Cryst. Growth*, **86** (1988) 72.
15. L J Sham and M Schluter, *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 1888.
16. J P Perdew and M Levy, *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 1884.
17. E Engel and S H Vosko, *Phys. Rev. B47* (1993) 13164.
18. P Dufek, P Blaha and K Schwarz, *Phys. Rev. B50* (1994) 7279.
4. V S Stepanyuk, A Szasz, O V Farberovich, A A Grigorenko, A V Kozlov, V V Mikh-ailin, *Phys. Stat. Sol. B155* (1989) 215.
5. R Pandey, J E Jaffe and A Barry Kunz, *Phys. Rev. B43*, No. 11 (1991) 5228.
6. O K Andersen, *Phys. Rev. B12*, No. 8 (1975) 3060.
7. J P Perdew and Y Wang, *Phys. Rev. B45* (1992) 13244.
8. J P Perdew, S Burke and M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
9. P Blaha, K Schwarz, and J Luitz, WIEN97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universit"at Wien, Austria), 1999. ISBN 3-9501031-0-4.
10. H Akbarzadeh and M R Mohammadzadeh, *Comp. Mater. Sci.* **8** (1997) 335.