نشریه علمی

تحقیقات در علوم مهندسی سطح و نانو مواد

سال ۱، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۱ ۵۶

بررسی خواص ساختاری و فونونی کاربید سریم در مقایسه با کاربید لانتانیوم

آزاده اعظمی

گروه فیزیک، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

چکیده

در این تحقیق خواص ساختاری، نواری و فونونی ترکیب کاربید سریم و کاربید لانتانیوم با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن مبتنی بر نظریه تابعی چگالی و کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو با استفاده از تقریب LDA بررسی شده است. نتایج محاسبات چگالی حالت‌های کلی نشان داد که هر دو ترکیب کاربید سریم و کاربید لانتانیوم دارای ماهیت فلزی هستند. نتایج ساختار نواری ماهیت فلزی هر دو ترکیب را تأیید نمود و محاسبات ساختاری انجام شده با استفاده از تقریب LDA برای هر دو ترکیب تراکم‌پذیری و سختی تقریبا یکسانی را نشان داد. نتایج محاسبات فونونی هیچ گاف فرکانسی را برای ترکیب کاربید سریم نشان نداد درحالیکه محاسبات مشابه در محدوده‌ی $229\ cm^{-1}$ تا $261\ cm^{-1}$ یک گاف فرکانسی را برای ترکیب کاربید لانتانیوم نشان می‌دهد. می‌توان نتیجه گرفت که در محدوده گاف مشاهده شده هیچ نوسان صوتی صورت نمی‌گیرد و نور و گرما از بلور عبور نخواهد کرد.

واژه‌های کلیدی: *نظریه تابعی چگالی، کد کوانتوم اسپرسو، کاربید سریم، کاربید لانتانیوم، تقریب LDA*

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۲۲

Investigating the structural and phononic properties of cerium carbide compared to lanthanum carbide

Azadeh aezami

Department of Physics, Ahvaz Branch, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

Abstract

In this research, the structural and phononic properties of the combination of cerium carbide and lanthanum carbide have been investigated using first principle calculations based on density functional theory by Espresso quantum. The results of density of states calculations showed that both cerium carbide and lanthanum carbide compounds have metallic properties. The structural calculations performed using the LDA approximation for both compounds showed almost the same compressibility and hardness. The results of phonon calculations did not show any frequency gap for cerium carbide composition, while similar calculations in the range of 229 cm^{-1} to 261 cm^{-1} show a frequency gap for lanthanum carbide composition. The results show that there is no acoustic oscillation in the range of the observed gap and light and heat will not pass through the crystal.

Keywords: *density functional theory, Espresso quantum code, cerium carbide, lanthanum carbide, LDA approximation*

Received: 12/10/2022
Accepted: 13/12/2022

نویسنده مسئول: آزاده اعظمی

نشانی: اهواز، گروه فیزیک، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی

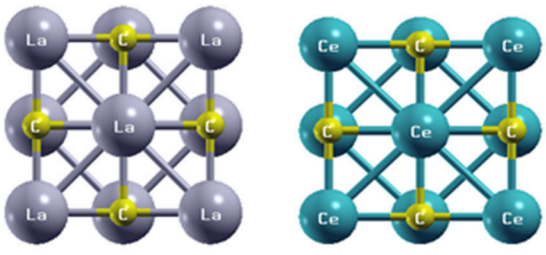
پست الکترونیکی: a.aezami@gmail.com

۱. مقدمه

کاربیدهای فلزات واسطه دارای خواص مکانیکی بسیار خوبی مثل سختی بسیار زیاد، استحکام خوب حتی در دماهای بالا و نقطه ذوب بالا هستند. این مواد به دلیل داشتن پیوند مختلط فلزی و کوالانسی موادی سخت با نقطه ذوب بالا هستند که پژوهشگران و صنعتگران را ترغیب به مطالعه در این زمینه کرده است [۶-۱]. امروز توسعه فناوری، تقاضاهای جدید و پیچیده‌تری را برای موادی ایجاد می‌کند که باید در شرایط دما و فشار در خلأ و در محیط‌های خورنده کار کنند. در نتیجه در حال حاضر اهمیت ویژه‌ای به ترکیبات نسوز فلزات واسطه گروه‌های IV تا VI با غیر فلزاتی مثل B، C و Ni داده می‌شود. این ترکیبات دارای نقطه ذوب بالا و سختی زیاد هستند. ویژگی مقاوم بودن این ترکیبات در برابر خوردگی سبب شده است که در حال حاضر در زمینه‌های مختلف فناوری به طور نسبتا گسترده ای مورد استفاده قرارگیرند. امروزه توجه زیادی به مطالعه طیف وسیعی از خواص کاربیدها و آلیاژهای مبتنی بر آنها مثل خواص الکترونی، ترمودینامیکی، مکانیکی و شیمیایی همچنین به استفاده از کاربیدها به عنوان مواد مقاوم در برابر سایش شده است. مواد مقاوم در برابر سایش که برای کار در دماها و فشارهای بالا لازم است، باید رسانایی خوب و پایداری حرارتی و مکانیکی عالی از خود نشان دهند. از آنجائیکه کاربیدهای فلزات خاکی کمیاب این ویژگی‌ها را دارند، بطور گسترده مورد مطالعه قرار می‌گیرند [۳]. در مطالعه‌ای سنتز خاک کمیاب حاوی کاربیدهای فلزی چند جزئی تک فاز از طریق مسیر پیش‌ساز پلیمر مایع بررسی شده است. سرامیک‌های جدید کاربیدی دارای آنتروپی بالا، حاوی فلزات خاکی کمیاب با ساختار تک فاز به روش پیش‌ساز پلیمری تهیه شده‌اند. تمام سرامیک‌های به‌دست‌آمده دارای ساختار (FCC) از کاربیدهای فلزی و دارای یکنواختی بالا از مقیاس نانو تا میکرو مقیاس هستند [۴]. در این مقاله با هدف بررسی خواص ساختاری، فونونی این ترکیبات به محاسبه ساختار، چگالی حالت کلی و جزئی آنها و همچنین محاسبات ساختار نواری و فونونی پرداخته ایم.

۲. روش انجام محاسبات

در این تحقیق به بررسی اثرات دینامیکی، ویژگی‌های الکترونی و ترمودینامیکی ترکیب کاربید سریم و کاربید لانتانیوم با استفاده از تقریب LDA[1] (تقریب چگالی حالت موضعی) بر پایه نظریه تابعی چگالی و با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو پرداخته شده است [۶]. یکی از مهم‌ترین پارامترها در شبیه‌سازی ساختار و بررسی خواص گوناگون ترکیبات، ثابت‌های شبکه است. وقتی که شبکه در کمینهٔ انرژی خود قرار گرفته باشد ثابت‌های شبکهٔ تعادلی محاسبه می‌گردند. ثابت‌های شبکه در برخی موارد به‌صورت تجربی محاسبه شده‌اند. برای بهینه‌سازی این پارامتر به‌صورت اجراهای خودسازگار متوالی محاسبات صورت گرفته است و در پایان محاسبات به‌ازای هر ثابت شبکه یک انرژی محاسبه شده است. پس از انجام بهینه سازی‌های اولیه انجام شده انرژی قطع[2] برای ترکیب کاربید سریم و کاربید لانتانیوم ۵۰Ry و نقاط ویژه k برای ترکیب‌های کاربید سریم و کاربید لانتانیوم به‌ترتیب در سه جهت برابر ۸×۸×۸ و ۶×۶×۶ به‌دست آمد. ثابت‌های شبکه به‌دست آمده در این محاسبات bohr ۱۰/۱۶ و bohr ۱۰/۰۶ بوهر به‌ترتیب برای ترکیب‌های کاربید سریم و کاربید لانتانیوم است که با نتایج تجربی مطابقت خوبی دارد [۷]. دقت محاسبات انرژی کل 10^{-10} Ry استفاده شده است. به صورت شماتیک ساختارهای بلوری ترکیب‌های کاربید سریم و کاربید لانتانیوم با استفاده از نرم افزار جانبی xcrysden در شکل ۱ نشان داده شده است.



(ب) (الف)

شکل ۱- (الف) ساختارکاربید سریم و (ب) ساختار کاربید لانتانیوم با استفاده از نرم افزار جانبی xcrysden را نشان می دهد

[1] Localized Density Approximation

[2] Ecut

۳. بحث و نتایج

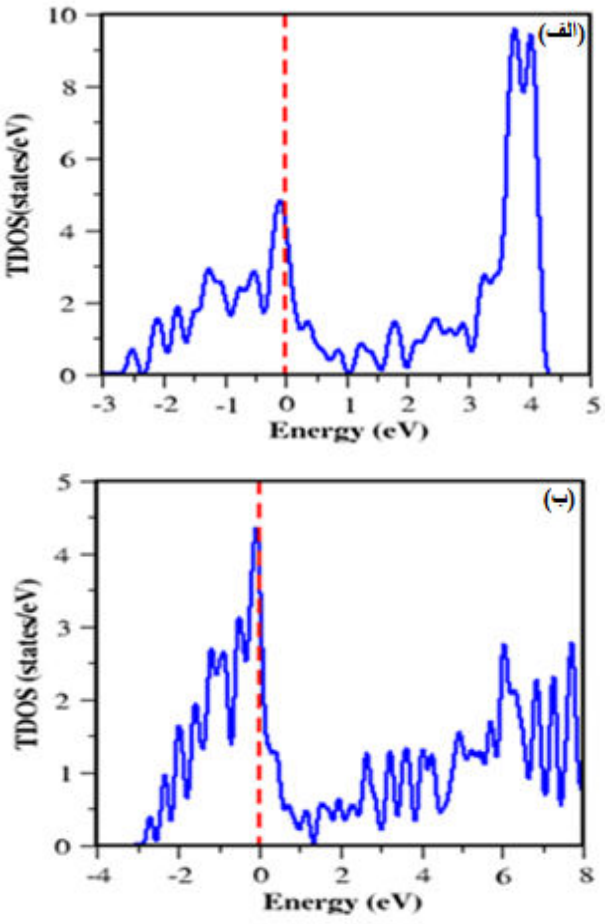
پس از انجام بهینه‌سازی پارامترهای اولیه با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو ابتدا به بررسی خواص ساختاری هر دو ترکیب کاربید سریم و کاربید لانتانیوم پرداخته شده است. در محاسبات جامدات نمودارهای انرژی بر حسب حجم از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. با استفاده از نتایج محاسبات حجم تعادلی، مدول حجمی[1] و تراکم پذیری حجمی هر دو ترکیب کاربید سریم و کاربید لانتانیوم به‌دست آمده و نتایج محاسبات در جدول ۱ آمده است.

نتایج محاسبات در جدول ۱ نشان می‌دهد که سختی هر دو ترکیب و تراکم پذیری[2] آنها تقریبا یکسان است. پس از محاسبات خواص ساختاری به محاسبه چگالی حالت‌های کلی و ساختار نواری هر دو ترکیب پرداخته شده است.

جدول ۱- مقایسه پارامترهای مدول حجمی فشار صفر B_0، مشتق مرتبه اول مدول حجمی B_0 و تراکم پذیری K برای انبوهۀ کاربید سریوم وکاربید لانتانیوم در فاز نمک سنگی نشان می دهد.

پارامترهای ساختاری	LaC	CeC
$B_0(GPa)$	۹۷٫۴۰	۹۷٫۵۰
B_0'	۳٫۸۴	۳٫۵۲
$K(GPa)^{-1}$	۰٫۰۱۰	۰٫۰۱۰

تعداد حالت‌های مجاز در یک بازۀ معین انرژی توسط چگالی حالت‌های الکترونی در یک نوار تعیین گردیده است و با استفاده از آن علاوه بر محاسبۀ مقدار گاف نواری انرژی می‌توان سهم مربوط به هریک از اربیتال‌های اتم‌های شرکت کننده در ترکیب را به درستی مشخص کرد. شکل (۲-الف) نمودارهای چگالی حالت‌های کل کاربید لانتانیوم برحسب انرژی در تقریب‌های مختلف در بازۀ ۳- تا ۵ الکترون ولت را نشان داده است. در نمودار رسم شده تراز فرمی بر روی صفر تنظیم شده و با خط چین قرمز نمایش داده شده است. نتایج نمودار چگالی حالت‌های کلی نشان می‌دهد که این نمودارها گاف انرژی ندارند و بالاترین نوار ظرفیت بر پایین ترین نوار رسانش در تراز فرمی منطبق است. با توجه به شکل (۲-الف) برای ترکیب کاربید لانتانیم در فاز نمک سنگی بیشترین مقدار چگالی حالت‌های اشغال شده در نزدیکی سطح فرمی برای تقریب LDA برابر (states/eV) ۹/۵٤ به‌دست آمده است. در محاسبات چگالی حالت‌های کلی در یافته می شود که در این محاسبات چگالی حالت کلی کاربید سریم گاف انرژی مشاهده نمی گردد و پایین ترین نوار رسانش بر بالاترین نوار ظرفیت در تراز فرمی منطبق است. با توجه به شکل (۲-ب) برای ترکیب کاربیدسریم در فاز نمک سنگی بیشترین مقدار چگالی حالت‌های اشغال شده در نزدیکی سطح فرمی برای تقریب LDA برابر (state/eV) ٤/٥٤ به‌دست آمده است. نتایج به‌دست آمده از چگالی حالت‌های نتایج ساختار نوار انرژی را تایید می‌کند.

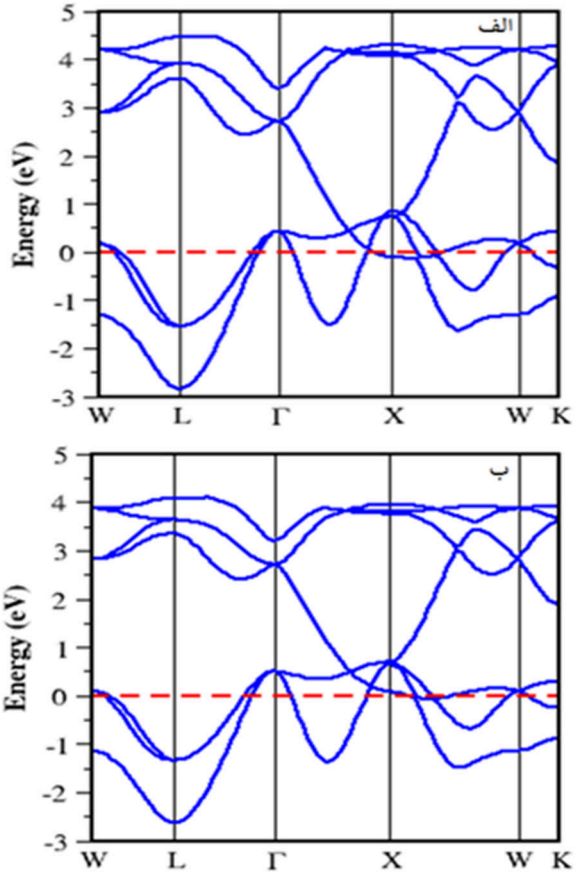


شکل ۲- (الف) نمودار ساختار نوار انرژی برای ترکیب کاربید لانتانیوم (ب) نمودار ساختار نوار انرژی برای ترکیب کاربید سریم.

[1] Bulk modulus

[2] Compressibility

همانطور که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود نوارهای انرژی تراز فرمی را در هر دو ترکیب قطع نموده و وجود ماهیت فلزی را برای هر دو ترکیب تأیید می کند.

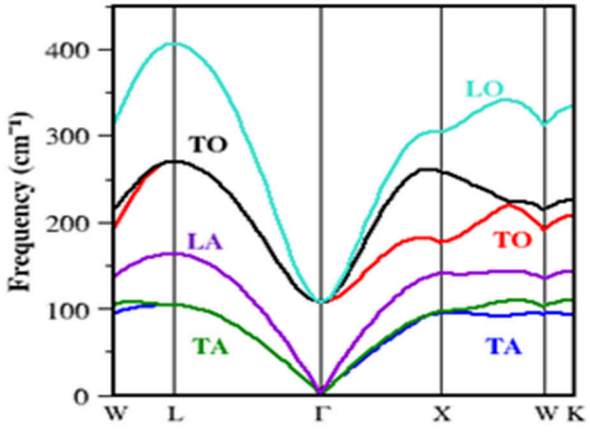


شکل ۳- (الف) نمودار ساختار نوار انرژی برای ترکیب کاربید لانتانیوم (ب) نمودار ساختار نوار انرژی برای ترکیب کاربید سریم.

در نهایت در هر دو ترکیب به بررسی خواص فونونی پرداخته شده است. فونون در فیزیک مادهٔ چگال نقش مهمی دارد. فونون ها کوانتوم ارتعاشات هستند، انرژی کوچک‌ترین کوانتوم ارتعاش از رابطهٔ $\hbar\omega$ به‌دست می آید [۱۰-۸].

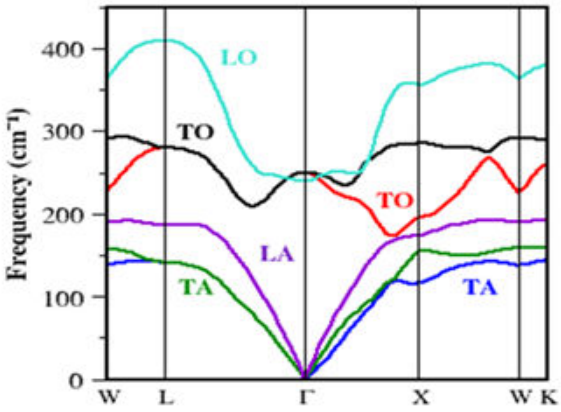
با استفاده از مشتقات مرتبه دوم انرژی کل نسبت به جابه-جایی اتمی، بسامد فونونی در مرکز منطقه بریلوئن محاسبه گردیده است. برای آن‌که از ایجاد بسامدهای منفی در این ساختارها پیش‌گیری شود، پارامترهای مهم ساختارها را از قبیل نیروهای بین اتمی و دقت همگرایی انرژی، به‌صورت کامل پایدار سازی شده است. پراکندگی نوترونی روش رایج برای به‌دست آوردن طیف فونونی می‌باشد ولی ساخت بلورهای بدون نقص و بررسی پراکندگی نوترونی آن‌ها کار دشواری است به‌همین دلیل به‌صورت نظری به بررسی پراکندگی فونونی می‌پردازند. درحالت کلی فونون‌ها به دو دسته صوتی و نوری تقسیم می‌شوند که بسامد شاخه‌های فونونی صوتی در نقطهٔ Γ صفر می‌باشد.

نمودار پراکندگی فونونی در راستای مسیرهای پر تقارن فونونی در شکل ٤ و ٥ برای ترکیب کاربید سریم و کاربید لانتانیوم به‌ترتیب نشان داده شده است. تعداد شاخه‌های فونونی با توجه به تعداد اتم‌های پایه ترکیبات به این صورت محاسبه می‌شود. با داشتن N اتم در پایه تعداد کل شاخه‌های فونونی ۳N خواهد بود که از این تعداد ۳ شاخه صوتی و ۳(N-۱) شاخه نوری می‌باشد. براساس جابه‌جایی اتم‌ها، مدهای بسامدی صوتی و نوری به دو دستهٔ عرضی و طولی تقسیم می‌شوند. اگر راستای ارتعاش و انتشار موج یکسان باشد آن را مد ارتعاشی طولی و اگر بر هم عمود باشند به آن مد ارتعاش عرضی می‌گویند. مدهای عرضی معمولاً در بسامدهای کمتر قرار می‌گیرند. از شاخه‌های فونونی صوتی ۲ مد صوتی عرضی (TA) و یک مد صوتی طولی است (LA) و در نقطهٔ Γ دارای تبهگنی هستند و در شاخه‌های نوری ۲(N-۱) مد نوری عرضی (TO) و (N-۱) مد نوری طولی (LO) هستند.



شکل ٤- نمودار پراکندگی فونونی برای کاربید سریوم را نشان می‌دهد

با توجه به نمودار فوق مشاهده می‌گردد که ترکیب کاربید سریم فاقد بسامد موهومی است و این امر پایداری دینامیکی ترکیب را اثبات می‌کند. مطابق شکل ٤ ترکیب کاربید سریم فاقد گاف نواری نوری است. همچنین در شکل ٥ از نتایج محاسبات فونونی نمودار پرکندگی ترکیب کاربید لانتانیوم رسم شده است.



شکل٥- نمودارهای پراکندگی فونونی برای کاربید لانتانیوم را نشان می‌دهد.

با توجه به نمودار فوق مشاهده می‌شود که هر دو تقریب فاقد فرکانس موهومی هستند و این امر پایداری دینامیکی ترکیب را اثبات میکند. مطابق شکل ٥ در تقریب LDA، یک گاف فرکانسی در محدودهٔ ٢٢٩ cm^{-1} تا ٢٦١ cm^{-1} برای ترکیب کاربید لانتانیوم قابل مشاهده است. بنابراین در این تقریب و در محدوده فرکانس ذکر شده هیچ نوسانی صورت نمی‌گیرد و نور و گرما نمی‌تواند از بلور عبور کند.

٤. نتیجه گیری

در این تحقیق به شبیه سازی ترکیب کاربید سریم و کاربید لانتانیوم پرداخته شده است. سپس خواص ساختاری، نواری و فونونی هر دو ترکیب را با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن مبتنی بر نظریه تابعی چگالی و کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو با استفاده از تقریب LDA مورد محاسبه قرار گرفته است. نتایج محاسبات چگالی حالت‌های کلی نشان داده است که هر دو ترکیب کاربید سریم و کاربید لانتانیوم دارای ماهیت فلزی هستند. نتایج ساختار نواری ماهیت فلزی هر دو ترکیب را تأیید می‌نماید و محاسبات ساختاری انجام شده با استفاده از تقریب LDA برای هر دو ترکیب تراکم پذیری و سختی تقریبا یکسانی را نشان داده است. نتایج محاسبات فونونی هیچ گاف فرکانسی را برای ترکیب کاربید سریم نشان نمی‌دهد، درحالیکه محاسبات مشابه در محدوده‌ی ٢٢٩ cm^{-1} تا ٢٦١ cm^{-1} یک گاف فرکانسی را برای ترکیب کاربید لانتانیوم نشان داده است. می‌توان نتیجه گرفت که در این محدوده گاف مشاهده شده هیچ نوسان صوتی صورت نمی‌گیرد و نور و گرما از بلور عبور نخواهد کرد.

مرجع‌ها

[1] H.G. Smith, W. Gläser. "Phonon spectra in TaC and HfC." *Physical Review Letters* , **23** (1970) 1611.

[2] Z. Lv, H .Hu, C. Wu, S. Cui, G. Zhang, W. Feng, "First-principles study of structural stability, electronic and elastic properties of ZrC compounds." *Physica B: Condensed Matter*, **14** (2011) 2750-2754.

[3] H. Li, L. Zhang, Q. Zeng, H. Ren, K. Guan, Q Liu, L. Cheng. "First-principles study of the structural, vibrational, phonon and thermodynamic properties of transition metal carbides TMC (TM= Ti, Zr and Hf)." *Solid State Communications*, **1** (2011) 61-66.

[4] Y. Sun, F. Chen, W. Qiu, L. Ye, W. Han, W. Zhao, H. Zhou and T. Zhao. "Synthesis of rare earth containing single-phase multicomponent metal carbides via liquid polymer precursor route." *Journal of the American Ceramic Society*, **11** (2020) 6081-6087.

[5] A. Krajewski, L. D'alessio, and G. D. Maria. "Physiso-Chemical and Thermophysical Properties of Cubic Binary Carbides." *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, **3** (1998) 341-374.

[6] A. Aliakbari, P. Amiri, H. Salehi. "First-principles investigation of the structural and dynamical stability, electronic and thermal properties of two-dimensional Yn+ 1Cn (n= 1, 2, and 3) MXenes." *FlatChem* **31** (2022) 100328.

[7] H. Zhang, Q .Wu, Z. Hu, H. Li, H. Xiong, A .Xu. "First-principles study on stability, electronic, and mechanical properties of La–C and Ce–C binary compounds." *Journal of Iron and Steel Research International* **26** (2019) 771-778.

[8] S. Touam, R .Belghit, R .Mahdjoubi, Y. Megdoud, H. Meradji, M. Sh. Khanand, and et.al ."First-principles computations of $Y_x Ga_{1-x} Y_x Ga_{1-x}$ As-ternary alloys: a study on structural, electronic, optical and elastic properties." *Bulletin of Materials Science* **43** (2020) 1-11.

[9] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra and et al. "Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials." *Journal of physics: Condensed matter*, **39** (2009): 395502.

[10] C.E. Hu, Z.Y. Zeng, L. Zhang, X.R. Chen, L. C. Cai, and D. Alfè. "Theoretical investigation of the high pressure structure, lattice dynamics, phase transition, and thermal equation of state of titanium metal." *Journal of Applied Physics*, **9** (2010) 093509.