



بررسی خواص الکترونی AuCl در فاز زینک‌بلند با تقریب GGA

پروین بهزادی

شرکت تولید و بهره‌برداری سد و نیروگاه دز

چکیده

در این مقاله پارامترهای ساختاری، خواص الکترونی از جمله ساختار نواری، چگالی حالت‌های جزئی، و به منظور پایداری دینامیکی نمودار پاشندگی فونونی ترکیب AuCl در فاز، زینک‌بلند محاسبه شده‌است. محاسبات در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی بر پایه‌ی موج تخت، به روش شبه‌پتانسیل توسط بسته‌ی نرم‌افزاری کوانتوم اسپرسو انجام شده‌است. از نمودار چگالی حالت‌های جزئی مشخص شد که رسانش این ترکیب بر عهده‌ی اربیتال‌های 5s و 4p اتم طلا است. و همچنین نمودار ساختار نواری بیانگر خاصیت رسانایی این ترکیب در فاز زینک‌بلند می‌باشد.

واژگان کلیدی: ترکیب AuCl، نظریه‌ی تابعی چگالی، کوانتوم اسپرسو

مقدمه

ترکیب AuCl (کلرید طلا) به عنوان یک ماده چندشکلی شناخته شده است که می‌تواند در فازهای مختلفی نظیر سنگ نمک و زینک‌بلند وجود داشته باشد. فاز زینک‌بلند، که به نام ساختار اسپالیت (sphalerite) نیز شناخته می‌شود، یک ساختار بلوری مکعبی با گروه فضایی F-43m است. فاز زینک‌بلند AuCl به دلیل خواص الکترونی، اپتیکی و کاتالیزوری منحصر به فرد خود مورد توجه محققان قرار گرفته است. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که این فاز می‌تواند کاربردهای گسترده‌ای در فناوری‌های پیشرفته داشته باشد. (Smith, 2021) پژوهش‌های بیشتر در این زمینه می‌تواند به درک بهتر و توسعه این ترکیب در کاربردهای مختلف کمک کند. محاسبات نظری با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) برای بررسی طبیعت فلزی AuCl در فاز زینک‌بلند انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که این ترکیب دارای چگالی حالت‌های الکترونی نزدیک به سطح فرمی است که نشانه‌ای از رفتار فلزی می‌باشد. (Wu et al, 2018) یکی از کاربردهای مهم کلرید طلا در فرآیندهای آبکاری الکتریکی است، آبکاری شامل رسوب یک لایه طلا بر روی یک سطح، معمولاً از طریق فرآیند الکترولیتی انجام پذیر است. کلرید طلا می‌تواند به عنوان منبعی از یون‌های طلا در این فرآیندها عمل کند و امکان رسوب لایه نازکی از طلا را بر روی مواد مختلف مانند کانکتورها، سوئیچ‌ها و بردهای مدار چاپی فراهم کند. (Burke, 2022) پایداری بالای طلا آن را برای کاربردهای تماس مستقیم در قطعات الکترونیکی مناسب می‌کند.

روش محاسبات

محاسبات بر اساس نظریه تابعی چگالی و با استفاده از پایه‌های موج تخت توسط نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو انجام گرفته است. (Palomino, 2008) در این محاسبات از شبه‌پتانسیل‌های ساخته شده بار پایسته و از تقریب چگالی تعمیم یافته استفاده کرده‌ایم. (Perdew, 1996) اربیتال‌های ظرفیت (که محاسبات فقط برای آن‌ها انجام می‌شود) برای عنصر Au و Cl به ترتیب عبارتند 5p, 5d, 6s و 3s, 3p، ثابت شبکه برابر با $a = 6/04$ آنگستروم برای فاز زینک‌بلند می‌باشد. انرژی قطع را که برابر با حد بالای انرژی توابع موج پایه است و مشخص‌کننده مرز جدایی بین الکترون‌های ظرفیت و مغزه می‌باشد؛ محاسبه شده است. همچنین مقادیر مربوط به دقت همگرایی بر مبنای انرژی، تعداد چرخه‌ها، تعداد امواج تخت تولید شده، ابعاد منطقه بریلوئن نمونه انتخابی و تعداد K-point های تولید شده توسط اسپرسو در حالت خودسازگار scf با تقریب GGA برای فاز زینک‌بلند کلرید طلا در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: مشخصات مقادیر مربوط به چرخه خودسازگار scf برای فاز زینک‌بلند AuCl

انرژی قطع (Ry)	تعداد k-point ها	ابعاد منطقه بریلوئن	تعداد امواج تخت تولید شده	تعداد چرخه‌ها	دقت همگرایی (Ry)	مقادیر مربوطه
۷۰	۷۲	۱۲×۱۲×۱۲	۳۶۹۵	۶ چرخه	4×10^{-8}	GGA

نتایج

پارامترهای ساختاری

پارامترهای ساختاری محاسبه شده در این پژوهش شامل ثابت شبکه بهینه (a)، مدول حجمی (B)، مشتق آن (B') با مقادیر نظری مشابه با این ساختار در جدول ۲ آورده و مقایسه شده است. مقادیر مدول حجمی (B) تمایل جسم به تغییر شکل در تمام جهات است زمانی که نیروی ثابتی به بلور وارد می‌شود. مدول حجمی عکس تراکم پذیری است و هر چه مقدار آن بیشتر باشد، بلور سخت‌تر و

تراکم پذیری آن کمتر است. مدول حجمی به دست آمده برای کلرید طلا نشان دهنده سختی کم و تراکم پذیری بیشتر این بلور نسبت به کلرید نقره می باشد.

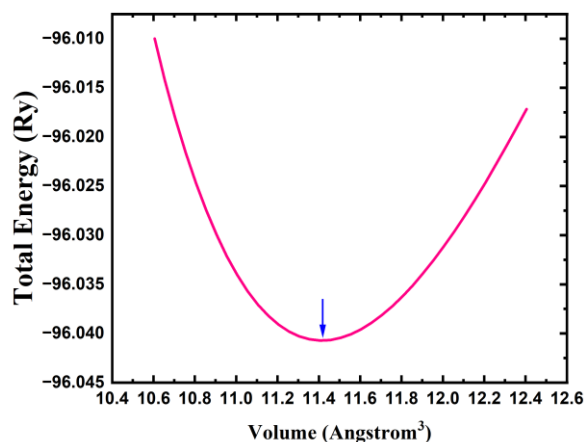
جدول ۲: محاسبه پارامترهای ساختاری ثابت شبکه بهینه (a)، مدول حجمی (B)، مشتق مدول حجمی (B')،

حجم شبکه V و حداقل انرژی شبکه در ساختار AuCl و مقایسه آنها با مقادیر AgCl

کمیت محاسبه شده	a (Å)	B(GPa)	B'	V (Å) ³	Mim-E ₀ (Ry)
کارخاخر (AuCl)	۶/۰۴	۳۸	۵/۳	۵۵/۰۹	-۹۶/۰۴
AgCl (بهزادی ۲۰۲۳)	۵/۶۵	۵۱/۲	۴/۵۲	-	-

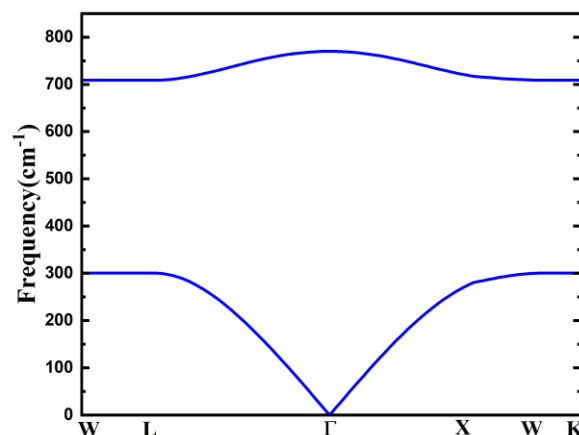
در شکل ۱ حجم بهینه یاخته قراردادی برحسب وردش انرژی کل با تغییرات جزئی در حوالی حجم تعادلی برای AuCl در تقریب شیب تعمیم یافته و فاز زینک بلند نشان داده شده است. برازش انرژی بر حسب حجم با استفاده از رابطه (۱) معادله مورناگون به دست آمده است (Maibam, 2011). نمودار انرژی کل به عنوان تابعی از حجم (E-V) علاوه بر پارامترهای ساختاری، اطلاعات مفیدی در مورد پایداری سامانه در اختیار ما قرار می دهد. بدین صورت که فاز پایدار سامانه، فازی است که کمترین مقدار انرژی را دارا است.

$$E(V) = E(V_0) + \frac{VB_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{B'_0}{B_0}} \frac{1}{\frac{B'_0}{B_0} - 1} + 1 \right] - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \quad (1)$$



شکل ۱: نمودار انرژی کل به عنوان تابعی از حجم برای AuCl در تقریب شیب تعمیم یافته و فاز زینک بلند

در تأیید نتایج پایداری ساختاری، برای بررسی بیشتر امکان فرآوری ترکیب AuCl در ساختار زینک بلند، پایداری دینامیکی این ترکیبات را ارزیابی خواهیم کرد. برای این منظور در شکل ۲ منحنی پراکندگی فونونی ترکیب AuCl در ساختار زینک بلند ترسیم شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می گردد هیچ بسامد فونونی موهومی در راستای نقاط پرتقارن منطقه اول بریلوئن برای ساختار AuCl وجود ندارد. بنابراین ترکیب AuCl از نظر دینامیکی در فاز زینک بلند پایدار است و قابلیت ساخت به صورت تجربی را دارد.



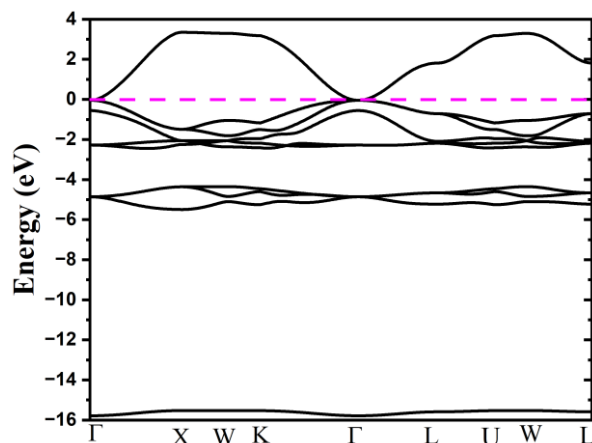
شکل ۲: منحنی پراکندگی فونونی ترکیب AuCl در ساختار زینک

ویژگی الکترونی

برای شناسایی ماهیت الکترونی ساختار کلرید طلا ساختار نوار الکترونی و چگالی حالت‌های جزئی ترکیب ذکر شده را در فاز زینک بلند مورد بررسی قرار می‌دهیم.

ساختار نوری

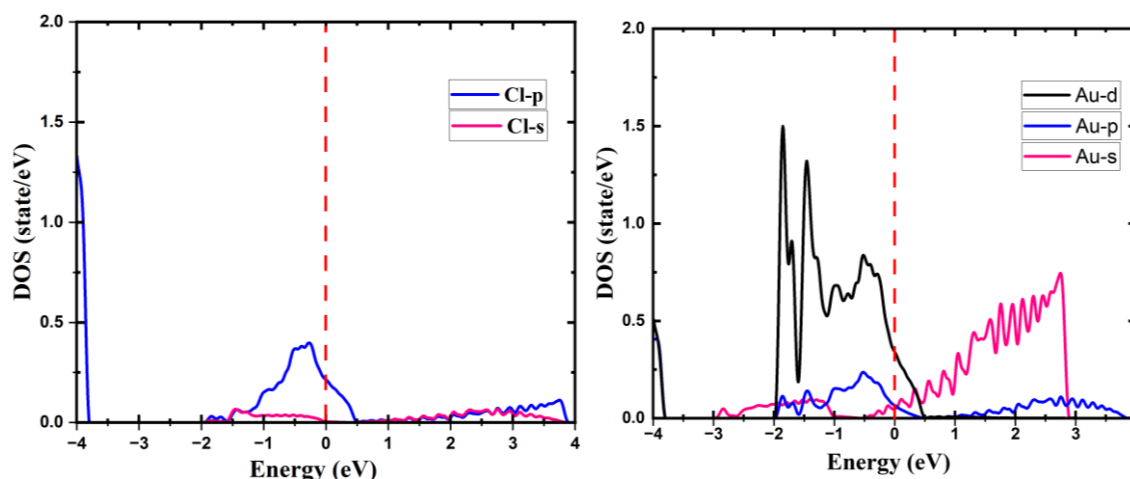
از ساختار نوری می‌توان اطلاعاتی را در مورد ماهیت بلور از لحاظ فلز یا غیر فلز بودن، اندازه گاف انرژی و نوع آن از لحاظ مستقیم یا غیرمستقیم بودن به دست آورد. ساختار نوری AuCl برای تقریب GGA در محدوده انرژی ۴- تا ۴ الکترون‌ولت در راستای خطوط تقارنی در شکل ۳ رسم شده است. در این شکل انرژی فرمی به عنوان مبدأ و مقیاس انرژی بر حسب الکترون‌ولت می‌باشد و با خط چین نشان داده شده است. با توجه به شکل مذکور می‌توان مشاهده کرد که ساختار کلرید طلا دارای گاف نوری نیست زیرا نوارهای الکترونی سطح فرمی را قطع کرده‌اند که این نتیجه ماهیت فلزی این ساختارها را پیش‌بینی می‌کند.



شکل ۳: نمودار ساختار نوری AuCl در فاز زینک بلند GGA

چگالی حالت‌های جزئی (PDOS)، سهم مربوط به اوربیتال هریک از اتم‌های شرکت کننده در ترکیب را مشخص می‌کند. چگالی حالت‌های جزئی مربوط به اوربیتال‌های s، p، d، و Au اتم و اوربیتال‌های s و p اتم Cl برای فاز زینک بلند در شکل (۴) نشان داده شده است در نمودار فوق تراز فرمی بر روی انرژی صفر تنظیم و با خط چین نمایش داده شده است. نمودار چگالی حالت‌های جزئی بر حسب انرژی در گستره ۴- تا ۴ الکترون‌ولت در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به نمودار چگالی حالت‌های جزئی ترکیب AuCl نشان

داده شده است که اوربیتال 4d و 5s اتم طلا و اوربیتال 3p اتم کرب با قطع کردن تراز فرمی خاصیت فلزی کلرید طلا را نشان می‌دهند. خاصیت فلزی و پیوند کووالانسی بین اتم‌های Au و Cl ناشی از همپوشانی این اوربیتال‌ها در اطراف سطح فرمی است. از آنجا که اوربیتال 3p اتم کرب در نوار رسانش دارای انرژی بسیار کمتری نسبت به اوربیتال s اتم Au است بنابراین می‌توان بیان کرد اوربیتال s اتم Au در ساختار زینک بلند AuCl دارای نقش مهمی است.



شکل ۴: نمودار چگالی حالت‌های جزئی برای Au و Cl در ساختار AuCl در فاز زینک بلند

نتیجه‌گیری

در این مقاله خواص ساختاری و الکترونی ترکیب AuCl مورد بررسی قرار گرفت. از منحنی پراکندگی فونونی ترکیب AuCl مشاهده گردید که هیچ بسامد فونونی موهومی در راستای نقاط پرتقارن منطقه اول بریلوئن وجود ندارد. بنابراین ترکیب AuCl از نظر دینامیکی در فاز زینک بلند پایدار است و قابلیت ساخت به صورت تجربی را دارد. مدول حجمی برای این ترکیب ۳۸ GPa با تقریب GGA به دست آمد که نشان‌دهنده سختی کم و تراکم‌پذیری بیشتر این بلور نسبت به کلرید نقره می‌باشد. ساختار نواری این ترکیب بیانگر خاصیت رسانایی این فاز می‌باشد. همچنین از نمودار چگالی حالت‌های جزئی مشخص شد که اوربیتال 3p اتم کرب در نوار رسانش دارای انرژی بسیار کمتری نسبت به اوربیتال s اتم Au است بنابراین می‌توان بیان کرد اوربیتال s اتم Au در ساختار زینک بلند AuCl دارای نقش مهمی است. فاز زینک بلند AuCl به دلیل خواص الکترونی منحصر به فرد خود می‌تواند در کاربردهای مختلفی نظیر کاتالیزورهای شیمیایی و نانومواد مورد استفاده قرار گیرد.

منابع

- Smith, J. A., & Johnson, R. L. (2021). Synthesis and characterization of zinc-blende AuCl nanocrystals. *Journal of Inorganic Chemistry*, 60(4), 567-574.
- Wu, H., & Zhou, Q. (2018). Investigation of the metallic nature of zinc-blende AuCl using density functional theory. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(14), 7712-7722
- Burke, Simon, PMP (16 August 2022). "Gold Plating in Project Management
- L.A.Palomino, M.Lopez-Fuentes, Solid State 1228(2008)
- J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865
- J. Maibam, B. I. Sharma, R. Bhattacharjee, R. Thapa, and R. B. Singh, "Electronic structure and elastic properties of scandium carbide and yttrium carbide: A first principles study," *Physica B: Condensed Matter*. 406, 4041-4045 (2011).



Investigation of electronic properties of AuCl in zincblend phase with GGA

Behzadi, Parvin

Dez dam and power plant production and operation company

Abstract

In this paper, the structural parameters, electronic properties including band structure, density of partial states, and for the dynamic stability of the phonon scattering diagram of the AuCl compound in the zinc bland phase have been calculated. Calculations in the framework of the density functional theory based on the plane wave, using the quasi-potential method, were performed by the Quantum Espresso software package. From the partial states density diagram, it was determined that the conduction of this compound is due to the 5s and p4 orbitals of the gold atom. Also, the band structure diagram shows the conductivity of this compound in the zinc-blende phase.

Keywords: AuCl composition, density functional theory, Quantum Espresso