



بررسی ابتدا به ساکن خواص الکترونی و نوری ترکیب CeO_2

سمیه عظیمی^۱، آزاده حقیقت زاده^{۲*}، آزاده اعظمی^۱

^۱گروه فیزیک، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

^۲مرکز تحقیقات مهندسی سطح پیشرفته و نانو مواد، گروه فیزیک، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

چکیده

در این تحقیق، خواص الکترونی و نوری دی اکسید سربوم (CeO_2) با به کارگیری روش شبه پتانسیل در چارچوب نظریه ی تابع چگالی و با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو تحت شرط پایستگی بار و در دو تقریب تبدلی-همبستگی LDA و GGA مورد بررسی قرار گرفت. پس از اینکه ساختار دی اکسید سربوم بهینه سازی شد، محاسبات مربوط به بررسی خواص الکترونی و نوری ترکیب دی اکسید سربوم انجام شد. در بخش خواص الکترونی، نتایج بدست آمده با داده های گزارش شده در تحقیقات پیشین مقایسه گردید و نشان داده شد که تقریب چگالی موضعی (LDA) بیشترین انطباق را با مقادیر تجربی و نظری دارد. گاف نواری، ساختار نواری و چگالی حالات محاسبه و مورد تحلیل قرار گرفت. تقریب LDA مقدار گاف نواری را $5/5 eV$ نشان داد، در حالی که تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) به دلیل همپوشانی ترازهای انرژی با سطح فرمی، قادر به تعیین دقیق گاف نواری نبوده و گاف مشخصی برای ترکیب دی اکسید سربوم ارائه نداد. در بخش خواص نوری، بخش های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک مورد بررسی قرار گرفت. ضرایب خاموشی، شکست و بازتاب استخراج گردید. با استفاده از محاسبه طیف اتلاف انرژی گاف نوری ترکیب دی اکسید سربوم $2/7 eV$ بدست آمد.

واژه های کلیدی: کد کوانتوم اسپرسو، نظریه تابعی چگالی، تقریب GGA، تقریب LDA، دی اکسید سربوم

ایمیل نویسنده مسئول: haghighatzadeh@iau.ac.ir, azadeh.haghighatzadeh.physics@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۰/۶ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۱۱/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۲/۳

۱-مقدمه

تولید کارآمد مواد، دستگاه ها و سیستم ها با کنترل ساده در مقیاس نانومتری و بهره برداری از خواص جدید آنها، پدیده نوظهوری است که در مقیاس نانو توسعه یافته است [۱].

دی اکسید سربوم (CeO_2) یک نیم رسانای اکسیدی با ساختار بلوری فلوریت (مکعبی) است که به دلیل خواص

فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد، توجهات گسترده ای را در حوزه های تحقیقاتی مختلف از کاتالیست تا الکترونیک و فوتونیک به خود جلب کرده است. این ماده که به رنگ زرد کم رنگ یا سفید یافت دیده می شود، دارای گاف انرژی مستقیم حدود $3/2 eV$ است. در این ساختار بلوری، هر یون سربوم (Ce^{4+}) توسط هشت یون اکسیژن در یک آرایش مکعبی با

وجوه مرکز پر (FCC) احاطه شده و هر یون اکسیژن نیز در مرکز یک چهاروجهی از یون‌های سریوم قرار دارد [۱]. از ویژگی‌های برجسته این ماده می‌توان به پایداری حرارتی فوق‌العاده (نقطه ذوب حدود ۲۴۰۰ درجه سانتی‌گراد)، هدایت الکتریکی سطحی قابل توجه [۲]، سختی مکانیکی بالا [۳]، ضریب شکست نوری مطلوب [۴] و فعالیت فوتوکاتالیستی کارآمد اشاره نمود [۵،۶]. شایان ذکر است که این خواص، به‌ویژه ویژگی‌های نوری و فوتوکاتالیستی، شدیداً به پارامترهایی همچون ساختار بلوری، اندازه ذرات، ریخت‌شناسی سطح و همچنین نوع و غلظت ناخالصی‌های موجود در شبکه وابسته هستند [۷،۸]. کاربردهای گسترده دی‌اکسید سریوم در فرآیندهای کاتالیستی مهم مانند تبدیل آب-گاز و کراکینگ کاتالیستی نیازمند درک عمیق از خواص الکترونی و نوری آن در سطح بنیادی است. در سال‌های اخیر، تحقیقات زیادی بر روی مهندسی این خواص در نانو ساختارهای نیم رسانا از طریق آلایدن با عناصر مختلف متمرکز شده است. به عنوان مثال، برخی از گروه پژوهشی به سنتز و بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات دی‌اکسید سریوم آلایده شده با آهن پرداختند [۸،۹]. لورینت ترافولت^۱ و همکاران نیز از این نانوذرات به عنوان جاذب مؤثر در فیلترهای فرابنفش بهره بردند [۱۰]. از سویی دیگر، ویگنسلوان^۲ و همکاران تأثیر جایگزینی یون مس بر ویژگی‌های ساختاری، نوری و حسگری رطوبت نانوذرات دی‌اکسید سریوم را مطالعه کردند [۱۱]. پیشرفت‌های اخیر در تکنیک‌های تجربی و محاسباتی، افق‌های جدیدی را برای درک عمیق‌تر این ماده گشوده است. برای نمونه، یک مطالعه بسیار جدید با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری

رزولوشن بالا و بهینه‌سازی ازدحام ذرات، بازسازی سطح (۱۰۰) CeO_2 را آشکارسازی کرده که برای درک فعالیت کاتالیستی آن حیاتی است [۱۲]. مطالعات دیگر بر روی کاربردهای نوین این ماده متمرکز شده‌اند، از جمله استفاده از نانو کامپوزیت‌های MXene- CeO_2 برای ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی حساس به یون‌های مس [۱۳] و توسعه مواد مبتنی بر دی‌اکسیدسریوم برای کاربردهای پیشرفته در کاتالیست نوری و الکتریکی جهت پالایش محیط زیست و تبدیل انرژی [۱۴]. در حوزه نظری نیز مطالعاتی با وضوح اوربیتالی و با استفاده از نظریه‌ی تابع چگالی هیبریدی و آنالیز COHP به بررسی دقیق‌تر مکانیسم‌های بازسازی سطح و برهم‌کنش‌های شیمیایی پرداخته‌اند [۱۵، ۱۲]. هدف از این پژوهش، بررسی ابتدا به ساکن ویژگی‌های الکترونی و نوری ترکیب دی‌اکسیدسریوم با بهره‌گیری از نظریه‌ی تابع چگالی (DFT) و روش شبه‌پتانسیل است. محاسبات با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو و در چارچوب محاسبات خودسازگار (PwScf) انجام شد. برای توصیف دقیق‌تر پتانسیل تبادل-همبستگی، از دو تقریب چگالی موضعی (LDA) و شیب تعمیم‌یافته (GGA) استفاده شد.

۲- روش انجام محاسبات

در این پژوهش، خواص الکترونی و نوری دی‌اکسید سریوم در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی و با استفاده از دو تقریب LDA و GGA مورد بررسی قرار گرفت. کلیه محاسبات در بسته نرم‌افزاری کوانتوم اسپرسو انجام شد. پس از فرایند بهینه‌سازی، انرژی جنبشی قطع برابر با 80 Ry برای هر دو تقریب LDA و GGA بدست

¹ Laurent Trafolt

² Vigneselvan



آورده شده است. محاسبات مربوطه با استفاده از ۱۰۰ نقطه k در منطقه اول بریلوئن و با معیار همگرایی انرژی به مقدار Ry^{-10} انجام شد. براساس محاسبات انجام شده با تقریب LDA، نوار انرژی تراز فرمی را قطع نمی کند که این امر نشان دهنده ماهیت نیم رسانایی برای دی اکسید سربوم است. همچنین این ترکیب در نقطه از گاف نواری مستقیم برخوردار است. مقدار گاف محاسبه شده با تقریب LDA در این پژوهش $5/5 eV$ به دست آمد. مقدار گاف انرژی بدست آمده از نتایج تجربی $3/2 eV$ است [۱۶]، اما در مقایسه با دیگر محاسبات نظری که گاف‌هایی در محدوده $3/2 eV$ تا $6/0 eV$ را پیش بینی کرده‌اند [۱۷]، در جایگاه معقول و قابل دفاعی قرار می‌گیرد. این همخوانی به صورت کلی، قابلیت تقریب LDA در توصیف کیفی خواص الکترونی این ترکیب را تایید می‌کند. در حالی که، نتایج حاصل از تقریب GGA برای ترکیب دی اکسید سربوم هیچ گاف نواری بدست نیامد که نشان می‌دهد نوارهای انرژی از تراز فرمی عبور می‌کنند. این رفتار که با ماهیت نیم‌رسانایی شناخته شده دی اکسید سربوم در تناقض است، به وضوح نشان می‌دهد که تقریب GGA مورد استفاده در این محاسبات، در تعیین دقیق ساختار نواری و موقعیت انرژی فرمی برای ساختار دی اکسید سربوم ناتوان بوده و برتری چشمگیر تقریب LDA را در این زمینه آشکار می‌سازد.

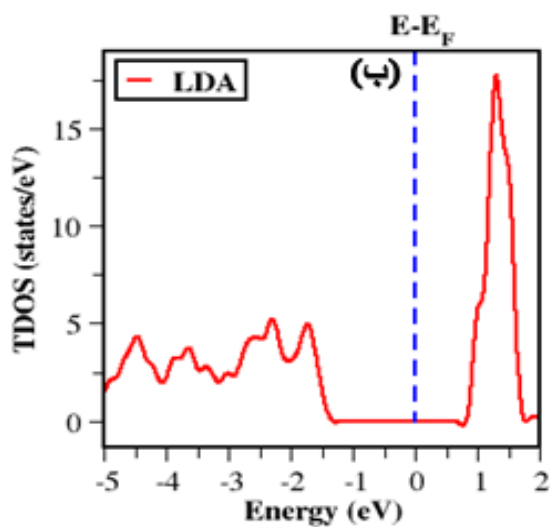
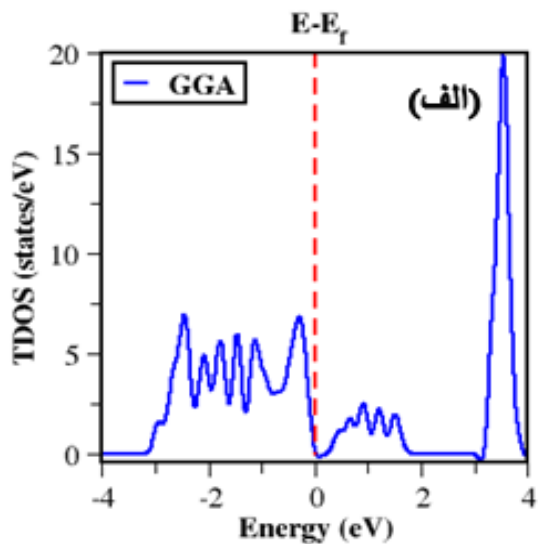
آمد. انتگرال گیری در منطقه اول بریلوئن^۱ با استفاده از یک شبکه یکنواخت از نقاط ویژه k انجام شد؛ نقاط ویژه k $10 \times 10 \times 10$ و $7 \times 7 \times 7$ برای تقریب GGA و LDA به ترتیب بهینه‌سازی شد. در فرایند بهینه‌سازی هندسی ساختار، معیار همگرایی برای انرژی Ry^{-10} و برای نیروی وارد بر هر اتم، مقدار $Ry/Bohr^{-10}$ اعمال شد.

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

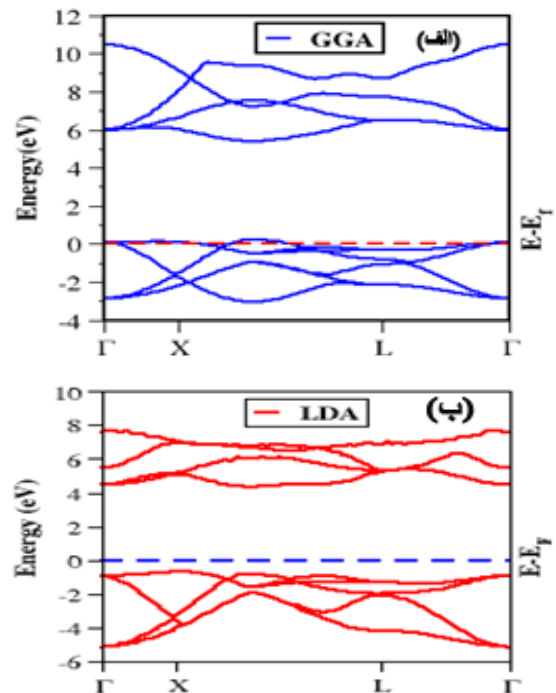
در این مطالعه، پس از بهینه‌سازی پارامترهای شبکه بلوری و سایر متغیرهای محاسباتی با استفاده از کد کوانتوم اسپرسو، خواص الکترونی و نوری ترکیب دی اکسید سربوم مورد تحلیل قرار گرفت. در مطالعات حالت جامد، نمودارهای انرژی برحسب حجم، ابزاری کلیدی برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی پایه به شمار می‌روند. نتایج محاسبات بهینه‌سازی که شامل حجم تعادلی، مدول حجمی و ضریب تراکم‌پذیری است، در جدول ۱ ارائه شده است. در گام بعد و با استفاده از پارامترهای بهینه شده، خواص الکترونی شامل ساختار نواری و چگالی حالات محاسبه گردید. ساختار نواری معیاری تعیین کننده برای تشخیص رفتار رسانایی و خواص الکترونی مواد است. مواد نارسانا از گاف نواری وسیع برخوردار و فاقد نوار نیمه پر هستند، در حالی که در نیم‌رساناها، اندازه گاف به گونه‌ای است که امکان برانگیختگی حرارتی الکترون‌ها به نوار هدایت، حتی در دمای اتاق، فراهم می‌شود. در ساختار دی اکسید سربوم، گاف نواری به محدوده ای از انرژی اتلاق می‌شود که فاقد ترازهای مجاز است. ساختار نواری محاسبه شده ی ترکیب دی اکسید سربوم در شکل ۱

¹ Brillouin-zone integrations

همخوانی کامل دارد. در تقریب LDA یک گاف انرژی واضح در تراز فرمی مشاهده می‌شود، در حالی که در تقریب GGA، چگالی حالات در تراز فرمی مقداری غیر صفر دارند که نشان از عبور نوارها از این تراز و فلزی بودن ظاهری ساختار در این تقریب است که مغایر نتایج تجربی محاسبات دیگر با سایر تقریب‌ها مثل تقریب LDA است.



شکل ۲. چگالی حالات برای CeO_2 با استفاده از تقریب های (الف) GGA و (ب) LDA

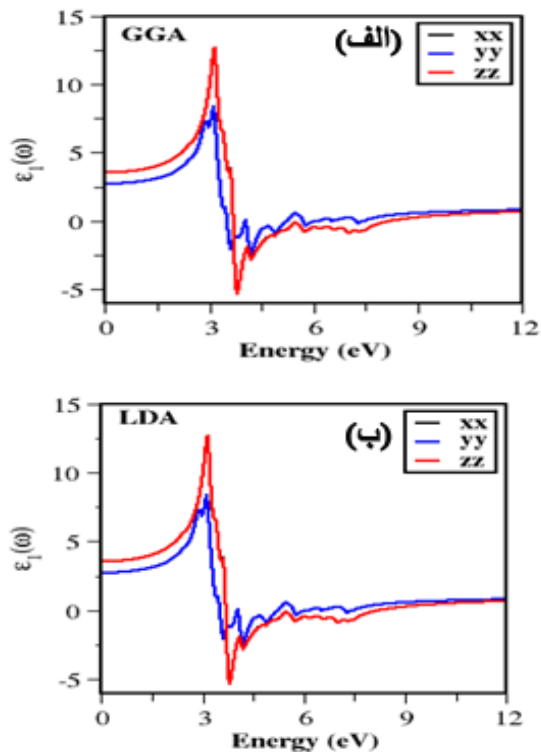


شکل ۱. ساختار نواری CeO_2 با دو تقریب (الف) GGA و (ب) LDA

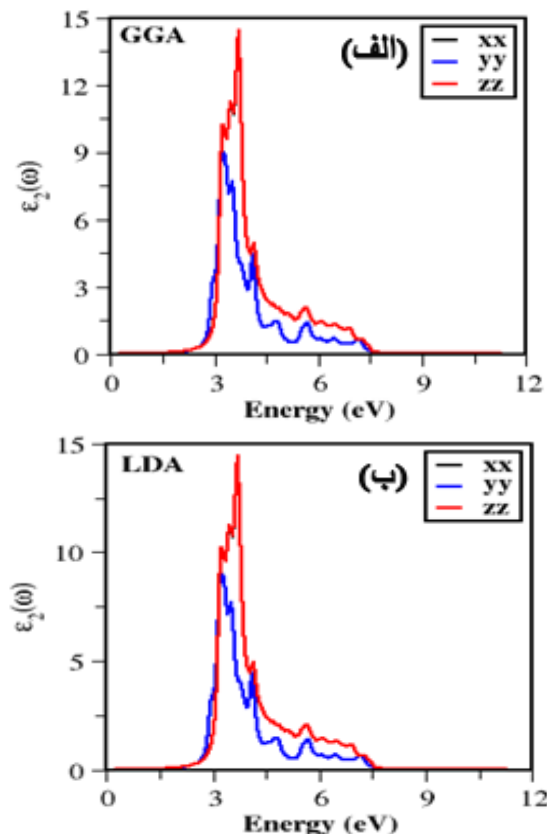
جدول ۱: pK_a مقادیر بهینه شده ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق آن برای ترکیب دی اکسید سربوم.

LDA	GGA	پارامترهای شبکه
۵/۳۵	۵/۷۸	a (Å)
۲۰۳/۵	۱۱۴/۳	B0 (GP)
۴/۸۹	۴/۲۲	B0'

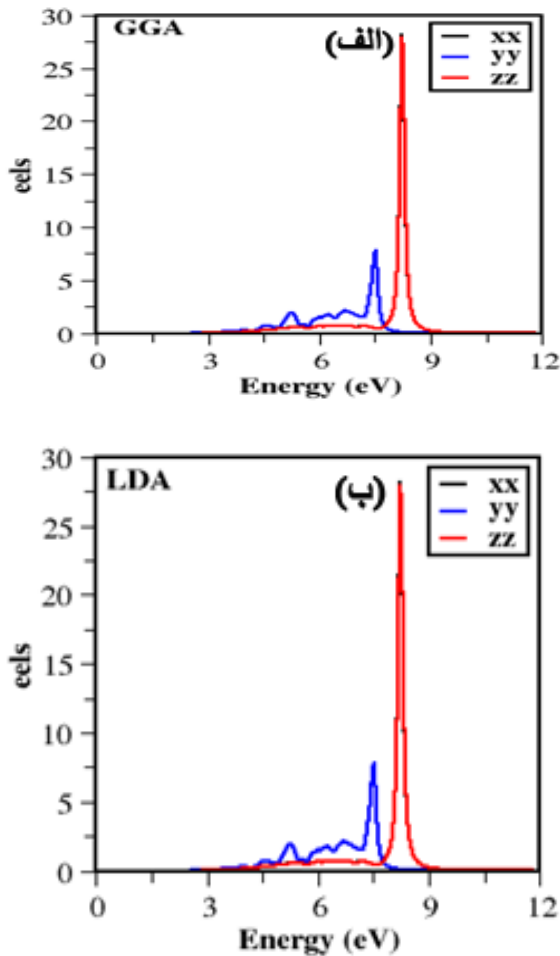
چگالی حالات الکترونی (DOS)، توزیع حالت‌های کوانتومی مجاز در بازه‌های انرژی مختلف را توصیف می‌کند و ابزار مناسبی برای تحلیل کمی گاف نواری و سهم اربیتال‌های اتمی در ساختار الکترونی ماده فراهم می‌آورد. نمودارهای چگالی حالات محاسبه شده برای دی اکسید سربوم در شکل ۲ نشان داده شده است. در این نمودارها، تراز فرمی به عنوان مرجع انرژی در نظر گرفته شده و با خط چین عمودی مشخص گردیده است. مقایسه کیفی این نمودارها با ساختارهای نواری شکل ۱،



شکل ۳. نمودارهای بخش حقیقی تابع دی الکتریک برای CeO_2 محاسبه شده با تقریب های (الف) GGA و (ب) LDA



پاسخ نوری ترکیب دی اکسید سربوم از طریق محاسبه تابع دی الکتریک مختلط $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ مورد مطالعه قرار گرفت. بخش حقیقی ($\epsilon_1(\omega)$) که بیانگر قطبش پذیری ماده است و بخش موهومی ($\epsilon_2(\omega)$) که جذب نوری را توصیف می کند، به ترتیب در شکل های ۳ و ۴ نشان داده شده اند. تحلیل شکل ۳ نشان می دهد که مقدار ثابت دی الکتریک استاتیکی ($\epsilon_1(0)$) در هر دو تقریب LDA و GGA در بازه ۴-۵ قرار دارد. با افزایش انرژی تا حدود ۴ eV، منحنی ϵ_1 روند کاهشی نشان داده و در محدوده انرژی ۸-۱۲ eV به مقادیر منفی می رسد که نشان دهنده تغییر رفتار نوری ماده در این ناحیه از طیف است. در شکل ۴، گاف نوری ماده به وضوح قابل تشخیص است. همانطور که مشاهده می شود هر دو تقریب LDA و GGA گاف نوری را در حدود ۲/۷ eV پیش بینی می کنند که با مقادیر تجربی گزارش شده برای این ترکیب همخوانی خوبی دارد [۱۶]. قله اصلی جذب در انرژی های حدود ۶-۵ eV واقع شده است که مربوط به مهمترین گذارهای الکترونی در ماده است. بررسی مولفه های تانسور دی الکتریک در جهات مختلف (ϵ^{xx} ، ϵ^{yy} ، ϵ^{zz}) نشان می دهد که این ترکیب از خواص نوری ایزوتوپ برخوردار است. علت آن ذای می توان به این صورت توضیح داد که منحنی های مربوط به مولفه های مختلف برهم منطبق هستند. این نتیجه با ساختار بلوری متقارن دی اکسید سربوم نیز سازگاری کامل دارد.

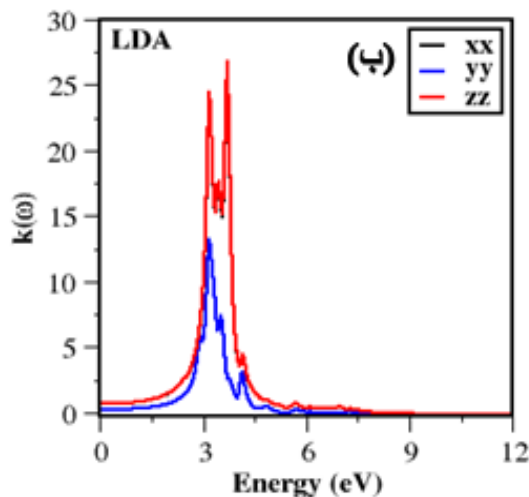
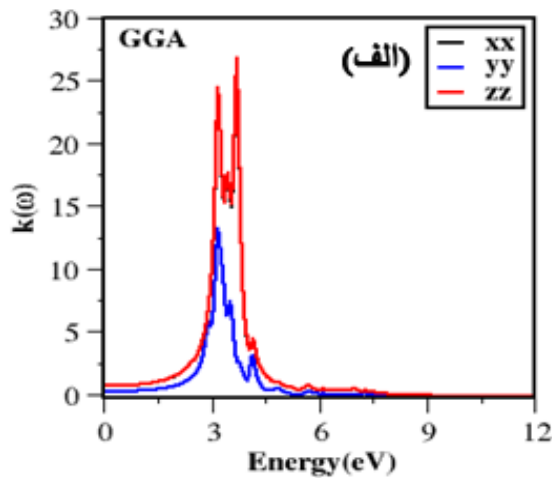


شکل ۴. نمودارهای بخش موهومی تابع دی الکتریک برای CeO_2 محاسبه شده با تقریب‌های (الف) GGA و (ب) LDA

یکی دیگر از کمیت‌های نوری مهم، تابع اتلاف انرژی است که احتمال اتلاف انرژی توسط الکترون‌های نوری از ماده را نشان می‌دهد. قله‌های موجود در این تابع که به قله‌های پلاسمونی معروف هستند، مربوط به برانگیختگی جمعی الکترون‌ها (پلاسمون‌ها) هستند. شکل ۵ نمودارهای اتلاف انرژی محاسبه شده برای دی اکسید سریوم با استفاده از دو تقریب LDA و GGA را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، طیف اتلاف انرژی در راستاهای XX و ZZ یک قله پلاسمونی اصلی در انرژی $5/8 \text{ eV}$ ظاهر شده است. در مقابل، در راستای YY چندین قله مشاهده می‌شود که برجسته‌ترین آن در انرژی 7 eV قرار دارد. این الگوی متفاوت قله‌های پلاسمونی در راستاهای مختلف، به وضوح رفتار ناهمسانگردی ماده را در مقیاس نوری تایید می‌کند و نشان از وجود برانگیختگی‌های پلاسمونی جهت‌دار در ساختار بلوری دی اکسید سریوم دارد. نتایج حاصل از هر دو تقریب LDA و GGA این الگوی کلی را به طور کیفی تایید می‌کنند.

شکل ۵. نمودارهای تابع اتلاف انرژی برای CeO_2 محاسبه شده با تقریب‌های (الف) GGA و (ب) LDA

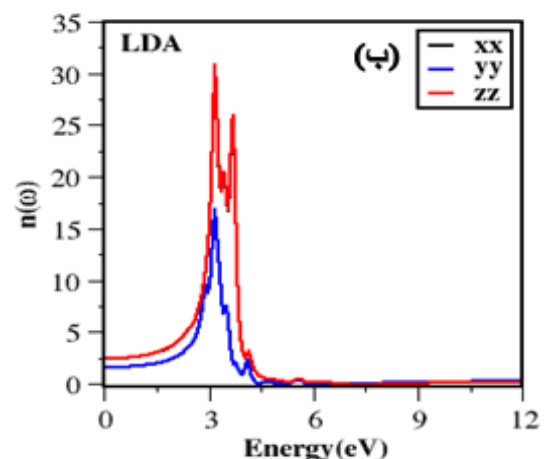
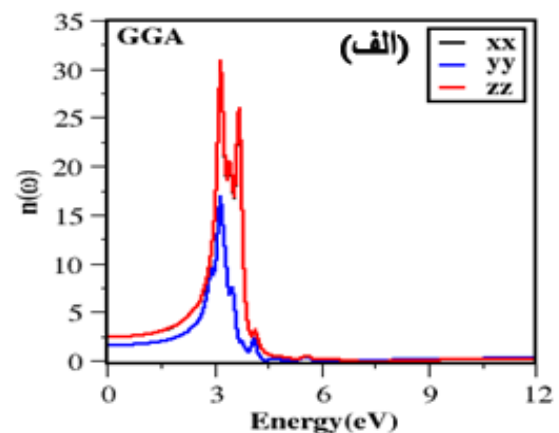
برای تکمیل تحلیل‌های نوری، ضرایب شکست ($n(\omega)$) و خاموشی ($k(\omega)$) محاسبه شدند. ضریب خاموشی معیاری از میزان تضعیف نور در هنگام عبور از ماده است، در حالی که ضریب شکست سرعت فاز نور در ماده را نسبت به خلا توصیف می‌کند. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، ضریب شکست در انرژی صفر برای تقریب LDA حدود $2/2 \text{ eV}$ و برای تقریب GGA حدود $2/0 \text{ eV}$ بدست آمده است. با افزایش انرژی، این ضریب روند کاهشی عمومی داشته و در محدوده $8-10 \text{ eV}$ به حداقل مقدار خود می‌رسد. این رفتار کاهشی



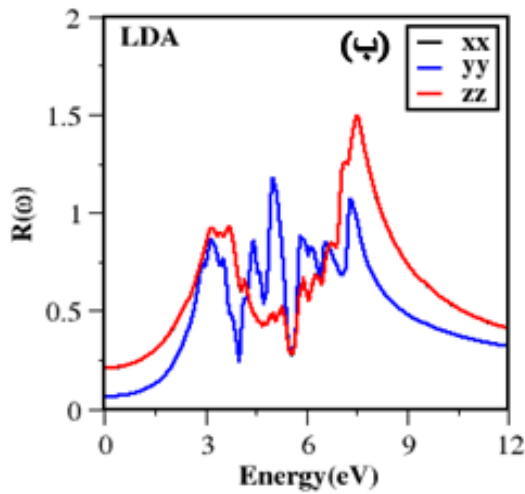
شکل ۵. نمودارهای ضریب خاموشی برای CeO_2 محاسبه شده با تقریب های (الف) GGA و (ب) LDA

ضریب بازتاب $(R(\omega))$ که بیانگر سهم انرژی بازتابیده از سطح ماده است، به عنوان آخرین کمیت نوری مورد بررسی قرار گرفت. این کمیت ارتباط تنگاتنگی با بخش حقیقی تابع دی الکتریک دارد؛ به گونه‌ای که مقدار منفی $\epsilon_1(\omega)$ معمولاً با بیشینه‌های بازتاب و همچنین افت‌های ناگهانی $\epsilon_1(\omega)$ با پیک‌های تیز در طیف بازتاب همراه هستند. همانطور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، ضریب بازتاب در ناحیه فرورسرخ و مرئی (انرژی‌های پایین) مقادیر نسبتاً پایینی در حدود ۰/۲-۰/۱ دارد که مقدار

مشابه با رفتار بخش حقیقی تابع دی الکتریک $(\epsilon_1(\omega))$ است. نتایج محاسبات در شکل ۷ نشان می‌دهد که ضریب خاموشی در ناحیه گاف نوری (زیر ۲/۷ eV) مقادیر نزدیک به صفر دارد که نشان از شفافیت ماده در این ناحیه طیفی دارد. با افزایش انرژی، این ضریب به سرعت افزایش یافته و در محدوده ۵-۸ eV به قله می‌رسد که مربوط به ناحیه جذب قوی ماده است. موقعیت این قله‌ها با نقاطی که بخش حقیقی تابع دی الکتریک $(\epsilon_1(\omega))$ مقادیر صفر را طی می‌کند، مطابقت دارد.

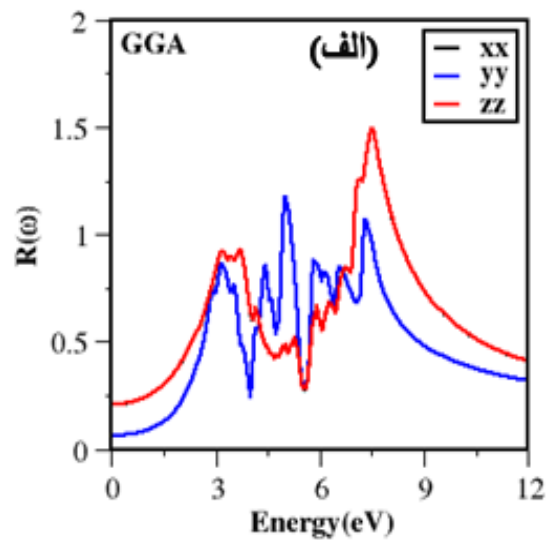


شکل ۶. نمودارهای ضریب شکست برای CeO_2 محاسبه شده با تقریب های (الف) GGA و (ب) LDA



شکل ۸. نمودارهای ضریب بازتاب برای CeO_2 محاسبه شده با تقریب های (الف) GGA و (ب) LDA

ضریب بازتاب در ناحیه فرسرخ و مرئی با افزایش انرژی به محدوده ۰/۵-۰/۶ می‌رسد. این رفتار، ارتباط مستقیم بین مقادیر منفی $\epsilon_1(\omega)$ و افزایش بازتاب سطح را به خوبی تایید می‌کند. پس از این ناحیه، با افزایش بیشتر انرژی، ضریب بازتاب مجدداً روند کاهشی نشان می‌دهد. الگوی کلی رفتار ضریب بازتاب در هر دو تقریب LDA و GGA مشابه است و نشان می‌دهد اگرچه این دو تقریب در پیش بینی دقیق مقادیر عددی برخی کمیت‌ها تفاوت دارند، اما در توصیف کیفی رفتار نوری ماده همخوانی قابل قبولی دارند.



۴. نتیجه گیری

در این پژوهش، خواص الکترونی و نوری ترکیب دی اکسید سربوم (CeO_2) در چارچوب نظریه ی تابع چگالی و با استفاده از دو تقریب LDA و GGA مورد مطالعه قرار گرفت. پارامترهای محاسباتی از جمله انرژی قطع (8.0 Ry) و نقاط k $10 \times 10 \times 10$ برای GGA و $7 \times 7 \times 7$ برای LDA بهینه سازی شدند. سپس محاسبات ساختاری، الکترونی و نوری با استفاده از این پارامترها انجام شدند. بررسی خواص الکترونی نشان داد که تقریب چگالی موضعی (LDA) با پیش‌بینی گاف نواری ۵/۵ الکترون ولت، همخوانی بهتری با داده‌های تجربی و نظری موجود دارد. در مقابل، تقریب GGA نتوانست گاف نواری واضحی را پیش‌بینی کند که نشان از محدودیت این تقریب در توصیف ساختار الکترونی دی اکسید سربوم دارد. در خواص نوری دی اکسید سربوم توابع دی الکتریک، ضریب شکست، خاموشی، بازتاب و اتلاف انرژی محاسبه و مورد تحلیل قرار گرفتند. گاف نوری از روی نمودار بخش موهمی تابع دی الکتریک، 2.7 eV بدست آمد که با مقادیر گزارش



Chem C, 111 (4), 1651–1657 (2007).
<https://doi.org/10.1021/jp0660435>

[3] Chen, H.-I., et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline cerium oxide powders by two-stage non-isothermal precipitation, *Solid State Commun*, 133 (9), 593–598 (2005).
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.12.020>

[4] Bekyarova, E., et al. CO oxidation on Pd/CeO₂-ZrO₂ catalysts, *Catal. Today*, 45 (1-4), 179–183 (1998).
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00212-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00212-0)

[5] Zhai, Y., et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of CeO₂ nanocrystalline using ammonium bicarbonate as precipitant, *Mater. Lett*, 61 (89), 1863–1866 (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.146>

[6] Borker, P., et al. Solar assisted photocatalytic degradation of Naphthol Blue Black dye using Ce_{1-x}MnxO₂, *Mater. Chem. Phys*, 103 (2-3), 366–370 (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.034>

[7] Goharshadi, E.K., et al. Fabrication of cerium oxide nanoparticles: Characterization and optical properties, *J. Colloid Interface Sci*, 356 (2), 473–480 (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.01.063>

[8] Channei, D., et al. Synthesis and characterization of Fe-doped CeO₂ nanoparticles and their photocatalytic activities, in: 2010 IEEE 5th Int. Conf. Nano/Micro Eng. Mol. Syst., IEEE, 2010: pp. 43–47. doi: 10.1109/NEMS.2010.5592142

[9] Zhou, H., et al. The preparation, characterization and photocatalytic activity of Fe_xCe_{1-x}O_{2-n} microstructures, *Integr. Ferroelectr*, 164, 33–44 (2015).
<https://doi.org/10.1080/10584587.2015.1043225>

[10] Truffault, L., et al. Synthesis and characterization of Fe doped CeO₂ nanoparticles for pigmented ultraviolet filter

شده در مطالعات پیشین مطابقت دارد. همچنین، بررسی ها نشان داد که این ترکیب در راستاهای مختلف، رفتار ناهمسانگرد از خود نشان می دهد، به طوری که در راستاهای XX و ZZ رفتار مشابه و در راستای YY رفتار متفاوتی مشاهده شد. مقدار ضریب شکست استاتیک نیز در راستاهای XX و ZZ حدود ۱/۸۸ و در راستای YY حدود ۱/۶۵ محاسبه شد. در مجموع نتایج این مطالعه بر اهمیت انتخاب تقریب مناسب در محاسبات مبتنی بر نظریه ی تابع چگالی تاکید دارد و نشان می دهد که تقریب LDA در مقایسه با GGA، قابلیت بهتری در پیش بینی خواص الکترونی و نوری دی اکسید سربوم دارد. همچنین، تطابق کلی نتایج بدست آمده با داده های تجربی و کارهای محاسباتی پیشین، صحت محاسبات را در این تحقیق تایید می کند.

۵. تعارض در منافع

نویسندگان هیچگونه تعارض در منافی را اعلام نکرده اند.

۶. سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله مراتب سپاس و قدردانی خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز بواسطه حمایت از این پژوهش اعلام می کنند.

۷. منابع

[1] Trovarelli, A., et al. The utilization of ceria in industrial catalysis, *Catal. Today*, 50, 353–367 (1999).
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00515-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00515-X)

[2] Zhou, F., et al. CeO₂ spherical crystallites: synthesis, formation mechanism, size control, and electrochemical property study, *J. Phys.*



[14] Zhang, Y., et al. CeO₂-based functional materials: advancing photo and electro-driven catalysis for environmental remediation and energy conversion, *Coord. Chem. Rev.*, 527, 216395 (2025).

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216395>

[15] Liu, Z., et al. DFT study of methanol adsorption on defect free CeO₂ low index surfaces, *ChemPhysChem*, 20, 2074–2081 (2019).

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216395>

[16] Duclos, S.J., et al. High-pressure x-ray diffraction study of CeO₂ to 70 GPa and pressure-induced phase transformation from the fluorite structure, *Phys. Rev. B*, 38, 7755 (1988). DOI:

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.7755>

[17] Graciani, J., et al. Comparative study on the performance of hybrid DFT functionals in highly correlated oxides: The case of CeO₂ and Ce₂O₃, *J. Chem. Theory Comput.*, 7 (1), 56–65 (2011).

<https://doi.org/10.1021/ct100430q>.

applications, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11 (5), 4019–4028 (2011). DOI: 10.1166/jnn.2011.3851

[11] Vignesvelan, S., et al. Effect of copper substitution on structural, optical and humidity-sensing characteristics of cerium oxide nanoparticles, *J. Phys. Chem. Solids*, 136, 109173 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2019.109173>.

[12] Nowakowski, L., et al. Orbital Resolution of the Reconstruction of CeO₂ (100) Facet-Hybrid-DFT and COHP Investigations Supported by HR-TEM Imaging, *J. Phys. Chem. C*, 129 (4), 2165–2175 (2025).

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c06854>

[13] Abbas, K., et al. Gold electrode modified using MXene (Ti₃C₂)-CeO₂ nanocomposite for electrochemical sensing of Copper (II) ions, *Phys. Scr.*, 100, 85943 (2025). DOI 10.1088/1402-4896/adf367.



First-Principles Investigation of the Electronic and Optical Properties of CeO₂ Compound

Somaieh Azimi¹, Azadeh Haghghatzadeh^{2*}, Azadeh Aezami¹

1. Department of Physics, Ahv.C., Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

2. Advanced Surface Engineering and Nano Materials Research Center, Department of Physics, Ahv.C., Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

*azadeh.haghghatzadeh.physics@gmail.com, haghghatzadeh@iau.ac.ir

Abstract

In this research, the electronic and optical properties of cerium dioxide (CeO₂) were investigated by employing the pseudopotential method within the framework of density functional theory and using the Quantum ESPRESSO computational code under charge conservation, and within the two exchange-correlation approximations of LDA and GGA. In the first stage, the structure of cerium dioxide was simulated, and then the structural optimization and precise calculation of the properties of this compound were performed. In the section on electronic properties, the obtained results were compared with the data reported in previous studies, and it was demonstrated that the Local Density Approximation (LDA) has the closest agreement with the experimental and theoretical values. The band gap, band structure, and density of states were calculated and analyzed. The LDA approximation showed the band gap value to be 2.5 eV, whereas the Generalized Gradient Approximation (GGA), due to the overlap of energy levels with the Fermi level, was not able to determine the band gap precisely and did not present a specific gap. In the part of optical properties, the real and imaginary parts of the dielectric function were investigated, and based on them, the extinction, refraction, and reflection coefficients were extracted. Also, the energy loss spectrum was determined, which showed the optical gap of this compound to be 2.7 eV.

Keywords: Quantum ESPRESSO Code, Density Functional Theory, GGA Approximation, LDA Approximation, Cerium Dioxide