

CdO İkili Bileşiğinin Elektronik Özelliklerine Kalsiyum Katkılamının Etkisi

Sinem Erden Gülebağlan

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van Meslek Yüksekoklu, Elektrik ve Enerji Bölümü, 65080, Van
e-posta: sinemerden@gmail.com

Öz: Bu çalışmada üçlü alaşım olan $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ elektronik özellikleri analiz edilmiştir. $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ üçlü alaşımın elektronik özellikleri genelleştirilmiş gradient yaklaşımı kullanılarak yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile hesaplanmıştır. $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ üçlü alaşımın katkılama miktarına bağlı olarak enerji band aralığı, eğilme parametresi ve eğilme parametresinin üç bileşenin değerleri hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları gösterdi ki katkılanan Kalsiyum miktarı eğilme parametresini önemli ölçüde etkilemektedir.

Anahtar kelimeler: Elektronik özellikler, Üçlü alaşımlar, Yoğunluk fonksiyoneli teorisi

A Role of Calcium Doping on Electronic Properties of CdO Binary Compound

Abstract: In this study, electronic properties of ternary alloy $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ were analyzed. The electronic structure for the $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ ternary alloys were calculated by using the generalized gradient approximation of the density functional theory. The composition-dependent energy band gap, bowing parameter and three contributions of the bowing parameters of the ternary $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ alloys was calculated. Calculation results show that the amount of Calcium contributed significantly affects the bowing parameter.

Keywords: Ternary alloy, Electronic properties, Density functional theory

Giriş

Katıların elektronik özellikleri çok önemlidir. Çünkü bir malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri elektronik özelliklerine bağlıdır. Katkılama miktarı değiştikçe malzemenin elektronik özellikleri de değişecektir (Slack ve Austerman, 1971; Salamantina ve ark., 2013; Tatekawa ve ark., 1996). CaO ve CdO farklı yapılarda örneğin $\text{Pm}3\text{m}$ (O_h), $\text{F}43\text{m}$ (T_d^2) ve $\text{P}6_3\text{mc}$ (C_{6v}^4) bulunabilirler ancak oda sıcaklığında tuz yapısına (Rock Salt) sahiptirler (Yao ve ark., 2013). CaO malzeme biliminde birçok uygulamaya sahiptir (Kukli ve ark., 2006). Bu nedenle CaO ile ilgili literatürde birçok çalışmaya rastlanmaktadır (Cui ve ark., 2015; Mikhail ve ark., 2017). CaO ve üçlü alaşımları yüksek mekanik ve radyasyon direncine sahip malzemeler olarak düşünülebilir. CaO'nun ilk prensipler yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile elektronik

özellikleri ve metal-oksit-yarıiletken (MOS) cihaz uygulamaları incelenmiştir (Medeiros ve ark., 2007). 0 C^0 de 77 C^0 de $0-60\text{ eV}$, 2 K de $6.5-7.2\text{ eV}$ aralığında CaO'nun 11 temel enine ve boyuna fonksiyonlarının spektrumu belirlenmiştir (Sobolev ve ark., 2016). Farklı CaO ve Al_2O_3 oranlarına sahip Kalsiyum alüminat (Ca-Al-O) serisi içerisindeki beş kararlı fazın yapısını, bağlanma, mekanik ve optik özelliklerini yoğunluk fonksiyoneli teorisini kullanarak incelenmiştir (Hussain ve ark., 2016). Oksijen kusurlu ve oksijensiz CaO süperhücrelerinin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri GGA yaklaşımı kullanılarak analizi yapılmıştır (Suresh ve ark., 2014). $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ üçlü alaşımının yapısal, mekanik, elastik ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak araştırılmıştır (Fan, 2015). King ve ark. (2009) II-IV oksit bileşiklerden olan CdO, MgO ve ZnO bileşiklerinin elektronik

özelliklerini X-ray photoemiyon spektroskopisi ile incelemiştir. Jaffe ve ark. (1991) Tuz yapısındaki yarıkararlı ZnO'nun band yapısını inceleyerek CdO'nun band yapısı ile karşılaştırmıştır. Due ve ark. (1998) polikristal CdO'nin photoemiyon spektroskopi yöntemiyle monokromatik X-ray ile elektronik özelliklerini ölçüp, yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile elektronik özelliklerini hesaplamışlardır. Zhu ve ark. (2008) MgO, ZnO ve CdO'nin kararlı durumunu ve elektronik yapısını yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak analiz edilmiştir.

Bu çalışmada B1 (NaCl yapısı) yapısındaki $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ üzerine odaklanılmıştır. 2x2x2 büyütme ile CdO üzerinden süper hücre oluşturup ($x = 0, 25, 50, 75, 100$) konsantrasyonda Ca eklenerek üçlü alaşımlar elde edilmiştir. $x=0.25$ konsantrasyonunda 8 adet O atomu, 2 adet Ca atomu ve 6 adet Cd atomu, $x=0.5$ konsantrasyonunda 8 adet O atomu, 4 adet Ca atomu ve 4 adet Cd atomu, $x=0.75$ konsantrasyonunda ise 8 adet O atomu, 6 adet Ca atomu ve 2 adet Cd atomu bulunmaktadır.

Materyal ve Yöntem

Malzemelerin özelliklerini incelemek için birçok simülasyon programı geliştirilmiştir. Bunlara örnek verecek olursak, Abinit, VASP, Wien2k, PWSCF programlarından söz edebiliriz. Quantum Espresso (Baroni ve ark.,) program düzenli için bir hesaplama tekniğidir. Bu program ile malzemelerin elektronik, dinamik ya da termodinamik özellikleri incelenebilir. $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ üçlü alaşımını Quantum Espresso programı ile genelleştirilmiş gradient yaklaşımını (Perdew ve ark., 1996) kullanarak elektronik özellikleri incelenmiştir. Bu alaşımı oluşturan

elementlerin elektronik konfigürasyonları $\text{Cd}(4d^{10}5s^2)$, $\text{Ca}(3p^64s)$ ve $\text{O}(2s^22p^4)$ şeklindedir. Düzlem dalga seti Khon-Sham orbitalleri (Kohn ve Sham, 1965) ile tanımlanmıştır. Kesme enerjileri CaO için 85 Ry, CdO için 75 Ry ve $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ için 90 Ry olarak alınarak incelemeler yapılmıştır. CaO ve CdO için kesme enerjilerine karşın taban durum enerjileri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. CaO ve CdO için kesme enerjilerine karşın taban durum enerjileri.

Kesme Enejisi (Ry)	Taban Durum Enerjisi (eV)	
	CaO	CdO
40	-107.228	-147.070
50	-107.233	-147.074
75	-107.235	-147.076
90	-107.237	-147.078
95	-107.237	-147.078
100	-107.237	-147.078

Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmaya ilk olarak tuz yapısındadır ve uzay grubu Fm-3m (225)'dir. CaO ve CdO tuz yapısında olduğundan CaO'da Ca (0.0, 0.0, 0.0) ve O (0.5, 0.5, 0.5) ayrıca CdO'de Cd (0.0, 0.0, 0.0) ve O (0.5, 0.5, 0.5) atomik koordinatlara yerleştirilmiştir. Bu çalışmaya ilk olarak ikili bileşik olan CaO ve CdO'nin yapısal ve elektronik özellikleri incelenerek başlanmıştır. Denge durumundaki örgü sabiti, yığın modülü, yığın modülünün türevi enerji hacim verilerinden yola çıkılarak hesaplamalar yapılmıştır. Şekil 1'de CaO, CdO ve $\text{Ca}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{O}$ yapılarının enerji hacim değişimleri gösterilmiştir. Bu hesaplamalar için Murnaghan (Murnaghan, 1944) eşitliğine fit işlemi yapılmıştır. CaO için $a = 4.805 \text{ \AA}$, $B = 148.014 \text{ GPa}$ ve CdO için $a = 4.766 \text{ \AA}$, $B = 130.684 \text{ GPa}$

bulunmuştur. Bu hesaplamalar deneysel ve diğer teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma Çizelge 2 de verilmiştir. Bulunan sonuçlar teorik ve deneysel sonuçlarla uyum içerisindedir. Hesaplamalar gösterdi ki CaO, CdO göre daha büyük band ve örgü sabitine sahiptir. Bu sonuçlar üçlü alaşım çalışmalarında önemli etkiler gösterir (Akyüz ve ark., 2016; Tunali ve ark., 2015).

Elde edilen ikili yapılar için örgü sabiti değerleri kullanılarak, Vegard (1921) kuralı ile $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ üçlü alaşımı için taban burum incelemeleri yapılmıştır. $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ üçlü alaşımı için Karbon konsantrasyonuna bağlı örgü sabiti aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

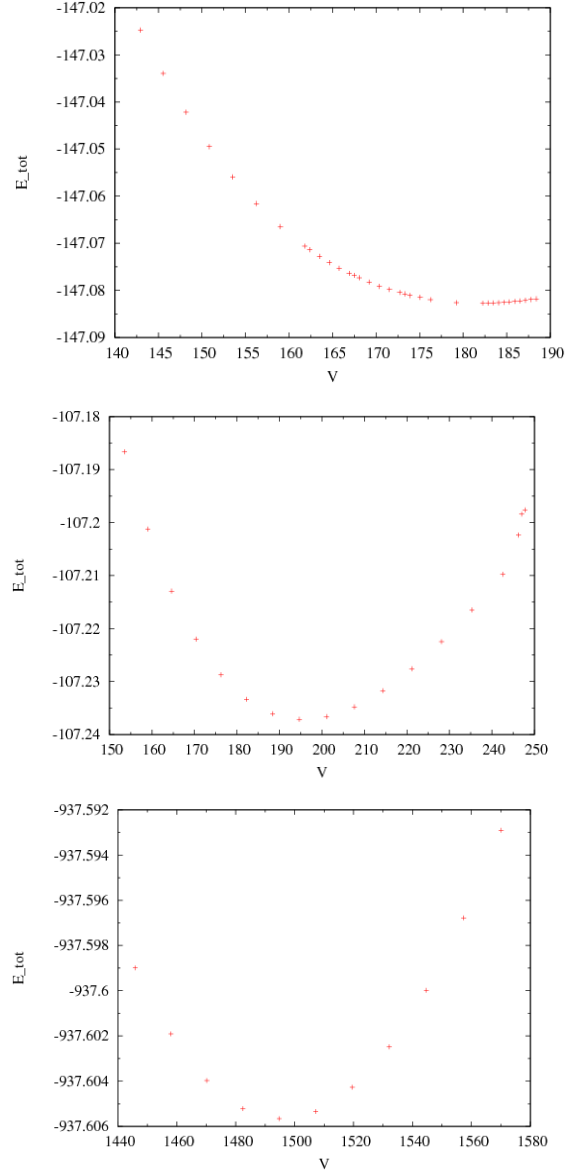
$$a(x) = xa_{\text{CaO}} + (1-x)a_{\text{CdO}}$$

Çizelge 2. CaO ve CdO bileşikleri için örgü parametresi (a (Å)), bulk modulus (B (GPa)) ve bulk modulus'ün türevi (B').

	a (Å)	B (GPa)	B'
CaO(Bu Çalış.)	4.805	148.014	3.760
CaO (Richet ve ark., 1988)	4.81	110	4.26
CaO (Srivastava ve ark., 2011)	4.953	106.47	3.62
CaO (Miloua ve ark., 2008)	4.71	127	4.11
CdO(Bu Çalış.)	4.766	130.684	4.35
CdO (Jemmy Cinthia ve ark., 2014)	4.79	141	4
CdO (Liu ve ark., 2004)	4.770	147	4.2
CdO (Roberto ve ark., 2002)	4.771	130	4.13

Burada $a(x)$ üçlü alaşımın örgü sabitini, a_{CaO} CaO ikili bileşiğinin örgü sabitini ve a_{CdO} ise CdO ikili bileşiğinin örgü sabitini ifade etmektedir. Farklı konsantrasyonlar için nümerik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

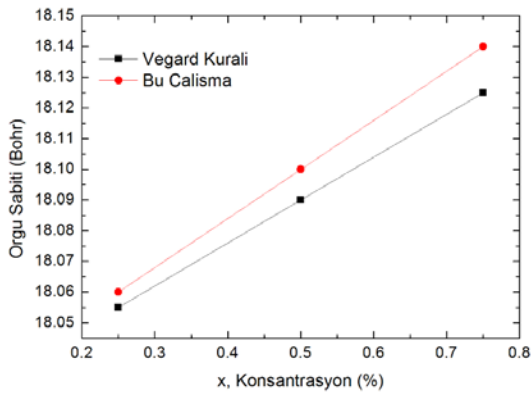
Bu konsantrasyonlar $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ üçlü alaşımı için %0, %25, %50, %75 ve %100'dür Bu hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Şekil 2 de gösterilmiştir. Ayrıca CaCdO alaşımının kristal yapısı Şekil 3'de verilmiştir. Hesaplamalar sonucu üçlü alaşımdaki Kalsiyum miktarı arttıkça örgü parameteresinin değeri de artmaktadır.



Şekil 1. Sırasıyla CaO, CdO ve $\text{Ca}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{O}$ yapıları için enerji (eV) hacim ($(\text{a.u.})^3$) grafikleri.

Çünkü Kadmiyum, Kalsiyumdan daha küçük yapıya sahiptir. Elde edilen veriler ile istenen konsantrasyona bağlı olarak $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ üçlü yapısının örgü sabitini ikinci dereceden polinom ile hesaplanabilir. Elde edilen ikinci dereceden polinom ise $a(x) = -0.32x^2 + 0.56x + 17.94$ (Å) olarak bulunmuştur. Şekil 4'de CdO, $\text{Ca}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{O}$ ve CaO için band yapıları için enerji band diagramları verilmiştir.

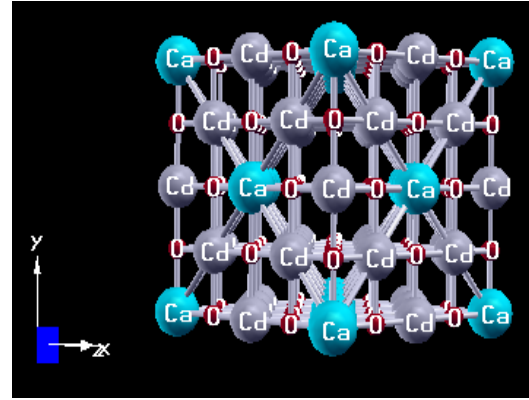
Eğilme (bowing) parametresi, b , üçlü alaşımların enerji band aralığını araştırmak için önemlidir. Bowing (eğilme) parametresinin bilinmesi durumunda istenen band aralığı için ne kadarlık yüzde ile katkılama yapılacağı önceden bilinebilmektedir. İkili bileşiklerin band aralığı tarafından tanımlanan üçlü alaşımların band enerjisi aynı zamanda katkılama miktarına ve eğilme parametresine bağlıdır.



Şekil 2. Kalsiyum konsantrasyonuna karşı $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ üçlü alaışımının örgü sabiti değişimi.

Üçlü alaşım olan $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ için enerji band aralığı aşağıda (Zunger ve ark., 1990) verilmiştir;

$$E_g(x) = xE_{g,\text{CaO}} + (1-x)E_{g,\text{CdO}} - bx(1-x)$$



Şekil 3. CaCdO alaışımının kristal yapısı.

Burada, $E_g(x)$ üçlü alaşım olan $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ band aralığı, $E_{g,\text{CaO}}$ ikili bileşik olan CaO'nin band aralığı, $E_{g,\text{CdO}}$ ikili bileşik olan CdO'nin band aralığı ve b üçlü alaşım olan $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 'nin eğilme parametresidir. Eğilme parametresinin $b(x)$ konsantrasyona bağlı tanımı ise

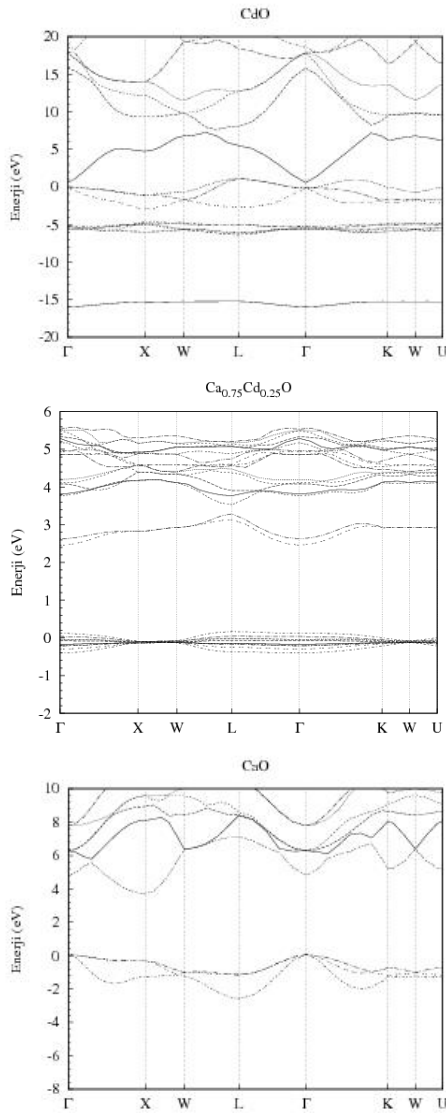
$$b(x) = \frac{x E_{g,\text{CaO}} + (1-x) E_{g,\text{CdO}} - E_g(x)}{x(1-x)}$$

gibidir. Kalsiyum konsantrasyonuna bağlı olarak b , eğilme (bowing) parametresinin değişimleri Çizelge 3 de verilmiştir ve elde edilen sonuçlara göre $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ için ortalama eğilme parametresi ~ 2.900667 eV olarak hesaplanmıştır.

Üçlü alaşımların band aralığı ikili bileşiklerin band aralığı ile yakından ilgilidir. Eğilme parametresi b üç fiziksel bileşen ile tanımlanır.

Eğilme parametresinin bu üç bileşeni aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR}$$



Şekil 4. CdO, $\text{Ca}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{O}$ ve CaO için band yapıları.

b_{VD} olarak tanımlanan ilk terim hacim deformasyonunun etkileri ile ilgilidir. b_{VD} 'ın hesaplanması için denge durumundaki ikili bileşik band aralığına ve konsantrasyona bağlıdır. Bu konsantrasyona bağlılık aşağıdaki denklemde ifade edilmektedir.

$$b_{VD} = \frac{E_{CaO}(a_{CaO}) - E_{CaO}(a)}{1-x} + \frac{E_{CdO}(a_{CdO}) - E_{CdO}(a)}{x}$$

İkinci terim olan b_{CE} ise yük transferi ile ilgilidir. Bu terimin hesaplanmasında kullanılan denklem ise aşağıdaki gibidir.

$$b_{CE} = \frac{E_{CaO}(a)}{1-x} + \frac{E_{CdO}(a)}{x} - \frac{E_{CaCdO}(a)}{x(1-x)}$$

Üçüncü terim olan b_{SR} ise yapısal gevşeme ile ilgilidir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$b_{SR} = \frac{E_{CaCdO}(a) - E_{CaCdO}(a_{eq})}{x(1-x)}$$

Çizelge 3 b, b_{VD} , b_{CE} ve b_{SR} $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ üçlü alaşımı için farklı konsantrasyonlardaki hesaplanan değerleri verilmiştir.

Çizelge 3. Kalsiyum konsantrasyonuna bağlı olarak E_g (eV), b, b_{VD} , b_{CE} ve b_{SR} 'nin (eV) değişimleri.

X	% 0	% 25	% 50	% 75	% 100
E_g	0.4874	0.21	1.7452	2.5563	3.664
b	-	14.184	1.3212	-6.7992	-
b_{VD}	-	~-0.03	~-0.07	~-0.07	-
b_{CE}	-	~-5.744	~-1.3896	~-1.739	-
b_{SR}	-	~-8.466	~-0.0016	~-5.1302	-

Sonuç

Bu çalışmada $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ üçlü alaşımının Kalsiyum konsantrasyonuna bağlı olarak elektronik özelliklerinin değişimi genelleştirilmiş gradient yaklaşımı ile yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak incelenmiştir. Vegard kuralı ile oluşturulan örgü sabitleri ile üçlü alaşımların band aralıkları hesaplanmıştır. Buradan yola çıkılarak farklı konsantrasyonlar için Eğilme parametreleri ortaya konmuştur. Bu hesaplamalar sonucu Kalsiyumun band yapısına etkisinin

kuvvetli olduğu bulunmuştur. Eğilme parametresinin bileşenlerinden biri olan b_{CE} 'nin %50, %75 katkılama durumunda baskın bileşen olduğu görülmüştür. %25 katkılama ise baskın olan bileşen b_{SR} 'dir. Ayrıca b_{VD} 'nin zayıf etkiye sahip olduğu ortaya konmuştur.

Kaynaklar

- Akyuz, G. B., Tunali, A. Y., Gulebaglan, S. E., Yurdasan, N. B., 2016. First-principles calculations of structural and electronic properties of $Tl_xGa_{1-x}As$ alloys., Chinese Physics B. 25(2):
- Baroni, S., Corso, A. D., de Gironcoli, S., Giannozzi, P., <http://www.pwscf.org>
- Cui, Y., Pan, Y., Pascua, L., Qui, H., Stiehler, C., Kuhlenbeck, H., Nilus N., and Freund H. J., 2015. Evolution of the electronic structure of CaO thin films following Mo interdiffusion at high temperature, Physical Review B. 95: 035418.
- Dou, Y., Egdell, R. G., Law D. S. L., Harrison, N. M., Searle, B. G., 1998. An experimental and theoretical investigation of the electronic structure of CdO, Journal Physics Condensend Matter. 10: 8447 -8458.
- Fan, Q., Chai, C., Wei, Q., Yang, Y., Qiao, L., Zhao, Y., Zhou, P., Zhou, P., Xing, M., Zhang, J., Yao, R., 2015. Mechanical and electronic properties of $CaxMg_{1-x}O$ alloys. Material Science in Semiconductor Processing. 40: 676-684.
- Hussain, A., Mehmood, S., Rasool, M. N., Aryal, S., Rulis, P., Ching, W. Y., 2016. Electronic structure, mechanic and optical properties of CaO.Al₂O₃ system: a first principles approach. Indian Journal of Physics. 90(8): 917-929.
- Jeffe, J. E., Ravindra Pandey and Kunz, A. B., 1991. Electronic structure of the rock salt structure semiconductors ZnO and CdO. Physical Review B. 43(17):
- Jemmy Cinthia A., Sudhapriyanga, G., Rajeswarapalanichamy, R., Santhosh, M. 2014. Structural, electronic and elastic properties of ZnO and CdO: A first principles Study, Procedia Material Science. 5: 1034-1042.
- King, P. D. C., Veal, T. D., Scheife, A., Zuniga Perez J., Martel, B., Jefferson, P. H., Fuchs, F., Munoz-Sanjose, V., Bechstedt F. and McConville, C. F., 2009. Valance band electronic structure of CdO, ZnO and MgO from x-ray photoemission spectroscopy and quasi-particle corrected density functional theory calculations, Physical Review B. 79: 205205.
- Kohn, W., Sham, L. J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Physical Review. 140: 1133.
- Kukli, K., Ritala, M., Sajavaara, T., Hönninen, T. and Leskela, M., 2006. Atomic layer deposition of calcium oxide and calcium hafnium oxide films using calcium cyclopentadienyl precursor, Thin Solid Films. 500: 322.
- Liu H. Z., Mao, H. K., Somayazulo, M., Ding, Y., Meng, Y., Hausermann, D., 2004. B1-to-B2 phase transition of transition-metal monoxide CdO under strong compression, Physical Review B. 094114.
- Medeiros, S. K., Albuquerque, E. L., Maria, Jr, F. F., de Sousa, J. S., Caetano, E. W. S., Freire, V. N., 2007. CaO first principles electronic properties and MOS device

- simulation. *Journal Physical D Applied Physics*. 40: 1655-1658.
- Mikhail, S. Kuklin, Andrey, S., Bazhenov, Karoliina H., Tosoi S., Pacchioni an Hannu Hakinen, G., 2017. Structure and dynamic of CaO films: A computational study of an effect of external static electric field, *Physical Review B*. 95: 165423.
- Miloua, R., Miloua, F., Kebbab, Z., Benramdane, N., 2008. First-principles investigation the phase separation in $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys. *МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ЭКОЛОГИЯ*. 6: 91-95.
- Murnaghan, F. D., 1944. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 3: 244.
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof. M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physics Review Letter*. 77: 3865.
- Richet, P., Mao, H. K., Bell, P.M., 1988. Static compression and equation of state of CaO to 1.35 Mbar. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 93: 15279-15288.
- Roberto, J., Guerrero-Morena, Noboru T., 2002. First principles calculations on the ground state properties and structural phase transformation in CdO. *Physical Review B*. 2025205.
- Salamatinia, B., Hashemivadeh, I., Ahamad, Z. A., 2013. Alkaline Earth Metal Oxide Catalysts for Biodiesel Production from Palm Oil: Elucidation of Process Behaviors and Modeling Using Response Surface Methodology. *Iran Journal Chemical and Chemical Engineering*. 32: 113-126.
- Srivastava, A., Chauhan, M., Singh, R.K. and Padegaonker, R., 2011. High Pressure Phase Transitions in $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$: Theory. *Physica Status Solidi B*. 248: 1901-1907.
- Slack, G. A., Austerman, S. B., 1971. Thermal Conductivity of BeO Single Crystals. *Journal Applied Physics*. 42: 4713.
- Sobolev, V., Merzlyakov, D. A., Val. Sobolev, V., 2016. Optical Properties and electronic structure of CaO. *Journal of Applied Spectroscopy*. 83(4):
- Suresh, P., Balamurugan, S., Balamurugan, D. 2014. Electronic and optical studies of CaO with oxygen defects: A DFT approach. *Der Pharma Chemica*. 6(4): 292-297.
- Tatekawa, Y., Naktani, K., Ishi. H., 1996. Small bowel obstruction caused by a medication bezoar: Report of a case. *Surg. Today*. 26: 68.
- Tunali, A. Y., Gulebaglan, S. E., Yurdasan, N. B., Akyüz, G. B., 2015. Structural and electronic properties of GaTIP ternary Alloys, *Material Science in Semiconductor Processing*. Cilt. 33: 58-66.
- Vegard, L., 1921. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumbfüllung der Atome. *Zeitschrift Fur Physik*. Cilt.5, s.17-26.
- Yao, G., An, X., Lei, H., Fu Y., and Wu, W., 2013. Electronic and optical properties of rock salt CdO: A first principles Density Functional Theory study. *Modeling and Numerical Simulation of Material Science*. 3: 16-19.
- Zunger, A., Wie, S. H., Ferreira, L. G. and Bernard, J. E., 1990. Special quasi random structures. *Physical Review Letter*. 65: 353.