

خواص ساختاری و الکترونی نانو خوشه‌های خالص ژرمانیم و ناخالص آن با یک اتم یوروپیم: یک مطالعه تابعی چگالی تمام پتانسیل

فاطمه بامدادی^۱، فاطمه آبیاری^۲ و رضا بهجت‌منش اردکانی^۱

۱. گروه شیمی، بخش علوم پایه، دانشگاه پیام نور، تهران

۲. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اردکان، اردکان

پست الکترونیکی: F.abayar@ardakan.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۱۱/۱۶؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۰۳/۱۳)

چکیده

در این مقاله، پایداری و خواص ساختاری و الکترونی نانو خوشه‌های Ge_n و $EuGe_{n-1}$ با $n=2-12$ ، 15 و 20 با استفاده از محاسبات کوانتومی با بسته نرم‌افزاری FHI-aims بر پایه نظریه تابعی چگالی، بررسی شده‌اند، سپس پایدارترین ساختار نانو خوشه‌های خالص ژرمانیم و ناخالص آن با یوروپیم برای بررسی اولین انرژی یونش با استفاده از روش برهم‌کنش پیکربندی خوشه‌های تقارن سازگار انتخاب شد. با بررسی انرژی اتصال برای ساختارهای مختلف هر نانو خوشه، مشخص شد که با افزایش اندازه نانو خوشه، پایداری سیستم به طور کلی افزایش می‌یابد و پایدارترین ساختارهای نانو خوشه‌های $EuGe_n$ به جز $n=11$ از جانشین شدن یک اتم Eu به جای یک اتم ژرمانیم در پایدارترین ساختارهای Ge_{n+1} به دست می‌آید، همچنین در اینجا، شکاف انرژی و اختلاف انرژی دوم (ΔE) برای نانو خوشه‌های پایدار خالص و آلیاژ شده، محاسبه شد. بررسی انرژی اولین یونش و اختلاف انرژی دوم تأیید می‌کند که خوشه‌های 7 و 10 اتمی ژرمانیم خالص و همچنین $EuGe_8$ و $EuGe_{10}$ از خوشه‌های ناخالص، پایدارترین نانو خوشه‌ها هستند.

واژه‌های کلیدی: نانو خوشه ژرمانیم، نرم‌افزار FHI-aims، پتانسیل کامل، انرژی اولین یونش، اختلاف انرژی دوم، شکاف انرژی

۱. مقدمه

در دهه‌های اخیر، مطالعات نظری و تجربی گسترده‌ای روی ترکیبات نیم‌رسانا صورت گرفته است که از بین این ترکیبات، نانو خوشه‌های ژرمانیم، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. ژرمانیم یکی از پتانسیل‌های بالقوه جایگزین سیلیکون در مواد نیم‌رسانا مورد استفاده در صنعت

میکروالکترونیک است [۱ و ۲]. ژرمانیم در زمینه فناوری‌های جدید مانند اپتیک فوئرمز و فیبر نوری کاربرد زیادی دارد [۳]. با توجه به اهمیت و کاربردهای نانو ذرات ژرمانیم، در سال‌های اخیر مطالعات تجربی و نظری در مورد این سیستم‌ها انجام شده است [۱-۹]. تحقیقات نشان می‌دهد که نانو خوشه‌های ناخالص ژرمانیم در مقایسه با خوشه‌های

پایداری ساختارها می‌شود. در سال ۲۰۱۵ مطالعه‌ای سیستماتیک برای تعیین بعضی از خواص SmSi_n با $(n=10-3)$ انجام شد. در این تحقیق مقایسه انرژی الکترون‌خواهی با داده‌های تجربی، انرژی جداسازی، پایداری، سختی و انتقال بار با چندین روش مختلف مبتنی بر نظریه تابعی چگالی بررسی شد. هدف از این تحقیق نشان دادن یک مدل قابل اعتماد برای پیش‌بینی اطلاعات در غیاب داده‌های تجربی بود [۱۳].

سن و همکاران یک محاسبه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی روی ساختارهای Ge_n و NiGe_n با $(n=1-20)$ انجام دادند. محاسبات نشان داد که NiGe_{10} پایداری بیشتری نسبت به بقیه ساختارها دارد. همچنین از آنجا که $n=10$ یک دستگاه پوسته بسته برای این خوشه ایجاد می‌کند، یک افت شدید در پتانسیل یونش از $n=10$ به $n=11$ ایجاد می‌شود [۱۴]. محاسبه‌ای مبتنی بر نظریه تابعی چگالی روی ساختارهای EuSi_n با $(n=2-25)$ توسط ژائو و همکاران انجام شد. در این مطالعه ساختار، پایداری و خواص الکترونی و مغناطیسی خوشه‌ها بررسی شد. مشخص شد که از $n=12$ در پایداری ساختار، اتم Eu در داخل ساختار خوشه Si قرار می‌گیرد و EuSi_{12} کوچک‌ترین ساختار اندوهدرال است. انرژی اتصال، پتانسیل یونش و اختلاف انرژی دوم خوشه‌ها نشان داد که $(n=4, 9, 12)$ پایداری ساختارها هستند [۱۵].

در مقایسه با سیلیکون مطالعات کمتری درباره ژرمانیم انجام شده و بیشتر کارها درباره پایداری ساختارهای آن، بدون تلاش برای فهم خواص آنها بوده است. همچنین بیشتر مطالعات مربوط به بررسی اثر وارد کردن ناخالصی فلزات با اوربیتال d است و تحقیقات زیادی روی اتصال ناخالصی لانتانیدها (TM-4f) انجام نشده است. لانتانیدها علاوه بر پایداری بعضی از نانو خوشه‌ها، باعث تغییر در خواص الکترونی، مانند ابررسانایی، مغناطیسی و نوری می‌شوند [۱۶].

با توجه به پیشرفت تکنولوژی و توجه به ساخت دستگاه‌های مینیاتوری در زمینه الکترونیک نیاز به اطلاعات

خالص آن خواص بهتری برای کاربرد در صنایع اپتوالکترونیک، اسپین‌ترونیک و ساخت نانو مواد با خواص الکترونی و مغناطیسی دارند [۴، ۱۰ و ۱۱].

وانگ و همکاران در سال ۲۰۰۱، با استفاده از بسته محاسباتی DMOL و با تقریب GGA، به مطالعه خواص ساختاری و الکترونی نانو خوشه‌های Ge_n با $(n=2-25)$ پرداختند [۵]. در این مطالعه، پایداری ساختارها، انرژی اتصال و پتانسیل یونش ساختارها تعیین و مشاهده شد که ژرمانیم ده‌تایی پایداری ساختار را دارد و نتایج، توافق خوبی با نتایج تجربی داشت. همچنین در سال ۲۰۰۵ بولوزا و همکاران با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی در مورد پایداری ساختارهای نانو خوشه‌های ۱۲ تا ۲۰ اتمی ژرمانیم مطالعاتی انجام دادند [۱۲]. علاقه علمی قابل توجه به بررسی ساختار شیمیایی، پایداری ترمودینامیکی و اثر فوتوالکترونیک در نانو خوشه‌های نیم‌رسانا به ویژه ژرمانیم برای کاربرد در صنایع میکروالکترونیک و الکترونیک نوری به دلیل کوچک بودن جرم‌های مؤثر الکترون و حفره در ژرمانیم است که این امر باعث تحرک بالای الکترون و حفره می‌شود. با این حال نانو خوشه‌های ژرمانیم خالص به دلیل پیوندهای آزاد در قفس‌های ژرمانیم، از نظر شیمیایی ناپایدار و فعال هستند، اما مطالعات نشان می‌دهد که کپسوله کردن اتم‌های فلزی با نانو خوشه خالص، می‌تواند پیوندهای آزاد در قفس یا سطح نانو خوشه‌های ژرمانیم را جذب کند و پایداری نانو خوشه‌ها، خواص مغناطیسی و انرژی شکاف را بهبود بخشد. در چند سال اخیر بررسی این نانو خوشه‌های آلیایه‌شده با فلزات مورد توجه قرار گرفته است. در سال ۲۰۱۶ تعدادی از محققان با استفاده از محاسبات نظری و طیف‌سنجی تجربی فوتوالکترون، به بررسی خواص الکترونی و ساختاری نانو خوشه‌های RuGe_n با $(n=3-12)$ پرداختند [۴]. نتایج نشان داد که داده‌های تجربی و نظری هماهنگی خوبی در پایداری و خواص الکترونی دارند. از تجزیه و تحلیل محاسبات NBO مشخص شد که در نانو خوشه‌های ۷ تا ۱۲ اتم، بار منفی بیشتر روی اتم Ru است که نشان دهنده انتقال الکترون از Ge به Ru است و این موضوع باعث

۲. روش‌های محاسباتی

محاسبات در چند مرحله انجام شد، ابتدا بهینه سازی ساختارهای Ge_n با ۲۰، ۱۵ و ۱۲-۲ n با استفاده از بسته نرم‌افزاری تمام الکترونی و پتانسیل کامل FHI-aims که بر پایه نظریه تابعی چگالی است و برای توصیف دقیق ویژگی‌های مواد و مولکول‌ها به کار می‌رود، انجام شد [۱۹]. در این بسته نرم‌افزاری، از توابع پایه عددی اتم مرکز استفاده می‌شود که عامل اصلی سرعت و دقت بالای این نرم‌افزار است [۲۰]. این توابع به شکل کلی زیر هستند:

$$\varphi_i(r) = \frac{u_i(r)}{r} Y_{lm}(\Omega), \quad (1)$$

$u_i(r)$ قسمت شعاعی این توابع از حل عددی معادله شعاعی شرودینگر گونه حاصل می‌شود و Y_{lm} قسمت زاویه‌ای است. $\varphi_i(r)$ از انعطاف‌پذیری بالایی برای توصیف سامانه‌های غیر تناوبی برخوردار است، زیرا توابع شعاعی برای اتم‌های مختلف به طور عددی جدول‌بندی شده‌اند و این عامل باعث افزایش سرعت و دقت این نرم‌افزار محاسباتی در توصیف مولکول‌ها و خوشه‌های اتمی شده است.

هر چند نظریه تابعی چگالی دقیق است، ولی در عمل تقریب‌های گوناگونی برای تابعی تبدالی-همبستگی تولید شده است. بنابراین برای افزایش کارایی محاسباتی، باید تابعی تبدالی-همبستگی مناسبی انتخاب شود. به این منظور، خواص ساختاری و الکترونی Ge_2 با تقریب‌های مختلف محاسبه و با نتایج تجربی موجود مقایسه شد. محاسبات با روش‌های revPBE [۲۱]، PBE [۲۲] و B3LYP [۲۳] و مجموعه پایه‌های مختلف انجام شد و نتایج آنها با داده‌های تجربی مقایسه شد که نتایج این محاسبات در جدول ۱ قابل مشاهده است. داده‌های به دست آمده نشان می‌دهد که تابعی B3LYP و *realltight* محاسبات را نسبت به داده‌های تجربی بهتر توصیف می‌کند، معیار همگرایی انرژی کل برای چرخه خود سازگار با پارامتر *sc_accuracy_etot* بر روی 5×10^{-6} الکترون ولت تنظیم شد [۲۴]. برای اطمینان بیشتر از روش محاسباتی انتخاب شده، برای خوشه‌های بزرگ‌تر نیز دو روش PBE و B3LYP بررسی شد که نتایج آن در بخش بحث و نتیجه‌گیری آورده شده است. در مقاله حاضر

در مورد نانو خوشه‌ها بسیار احساس می‌شود. مطالعات نظری می‌تواند اطلاعات مفیدی در زمینه نانو خوشه‌های نیم‌رسانا مورد استفاده در صنعت الکترونیک را فراهم کند [۱۷].

در این مطالعه به بررسی برخی از خواص خوشه‌های خالص و ناخالص ژرمانیم با استفاده از روش‌های محاسباتی شیمی کوانتوم پرداخته شده است. ساخت و مطالعه خواص این ترکیبات به تجهیزات و مواد گران قیمت نیازمند است. از طرفی تعیین و کنترل استوکیومتری در ساخت نانو خوشه‌های ناخالص بسیار پیچیده است. با توجه به محدودیت‌های موجود در روش تجربی، می‌توان با به کار بردن روش‌های محاسباتی مناسب به اطلاعات مفیدی در زمینه پایداری، یونش و سایر خواص نانو خوشه‌های خالص و ناخالص دست یافت.

روش‌های شیمی محاسباتی این توانایی را دارند که با انتخاب دقیق روش محاسبات و مجموعه پایه، در زمان کمتر و با هزینه پایین‌تر به نتایج قابل قبولی برسند. تعیین ساختار حالت پایه تا حدی وابسته به نوع روش به کار رفته است؛ از این نظر می‌توان به تابع پتانسیل دقیق و یک روش بهینه‌سازی اشاره کرد. اطلاعات نظری به دست آمده می‌تواند به دانشمندان تجربی در زمینه ساخت و تعیین ساختار نانو خوشه‌ها کمک کند.

در این پژوهش هدف بررسی پایداری، تقارن، انرژی اولین یونش و انرژی شکاف برای خوشه‌های خالص و ناخالص ژرمانیم و مقایسه آنها نسبت به یکدیگر است. انرژی اولین یونش ساختارها با روش برهم‌کنش پیکربندی خوشه‌های تقارن سازگار (SAC-CI) بررسی شد. با توجه به این که این روش یک روش تقارن سازگار است، تقارن نانو خوشه‌ها روی نتایج مؤثر است. این روش، نظریه‌ای بر اساس بسط خوشه‌ها برای حالات پایه و برانگیخته مولکول است که در نرم‌افزار گوسین وجود دارد. در نرم‌افزار گوسین حالت‌های یکتایی یک سیستم لایه بسته به وسیله SAC و حالات برانگیخته و پایه چندتایی، یونش و الکترون‌خواهی با SAC-CI قابل محاسبه است [۱۸].

جدول ۱. خواص ساختاری محاسبه شده Ge₂ با تابعی تبدیلی - همبستگی مختلف و نتایج تجربی متناظر.

روش	انرژی اتصال (eV/atom)	طول پیوند (Å)
PBE/light	-۲/۰۸۳	۲/۴۱
revPBE/light	-۲/۰۲	۲/۴۳
B ³ LYP/reallytight	-۱/۸۵	۲/۴
PBE/reallytight	-۲/۰۷	۲/۳۹
تجربی [۲۵]	-۱/۳۲	۲/۴۳

تقارنی مختلف انتخاب شد و با بهینه کردن، ساختار نهایی و انرژی مربوط به آنها به دست آمد. ساختارهای متناظر با کمترین انرژی، به عنوان ساختار تعادلی و ایزومر پایدار نانو خوشه در نظر گرفته شد. نتایج محاسبات انرژی اتصال ساختارهای پایدار هر نانو خوشه با مقادیر تجربی مقایسه شد. با این روش، مشخص شد که روش نظری استفاده شده برای بررسی خواص ژرمانیم مناسب است. به دلیل این که مطالعات تجربی در زمینه خوشه‌های ژرمانیم با ناخالصی Eu وجود ندارد می‌توان از این روش برای پیدا کردن پایدارترین ساختارهای ناخالص نیز استفاده کرد. پایدارترین خوشه‌های خالص و ناخالص ژرمانیم در شکل ۱ مشخص شده است.

همانطور که قبلاً بیان شد برای اطمینان بیشتر از انتخاب تابعی تبدیلی - همبستگی مناسب، بهینه‌سازی ساختارهای مختلف نانو خوشه‌های ژرمانیم تا ۱۰ اتم با دو روش PBE و B³LYP انجام شد و نتایج انرژی اتصال ایزومرهای پایدار هر خوشه همراه با داده‌های تجربی و مقادیر نظری گزارش شده در منبع دیگر در جدول ۲ آمده است. بررسی جدول ۲ نشان می‌دهد که انرژی اتصال به دست آمده با روش B³LYP با داده‌های تجربی و نظری تطابق بیشتری دارد. به بیان دیگر روش B³LYP نسبت به روش PBE پایداری نانو خوشه‌ها را بهتر توصیف می‌کند. به ویژه وقتی اندازه خوشه‌ها بزرگ‌تر می‌شود، همخوانی با داده‌های تجربی بیشتر می‌شود. بنابراین می‌توان گفت در حال حاضر استفاده از نرم افزار FHI-aims و روش B³LYP پیش‌بینی خوبی را در مورد خوشه‌های ژرمانیم انجام داده است و از این روش می‌توان برای سیستم‌های بزرگ‌تر نیز استفاده کرد.

انرژی اتصال برای کوچک‌ترین ساختار نانو خوشه ژرمانیم

برای بهینه‌سازی هندسی ساختارهای نانو خوشه‌های خالص ژرمانیم و آلیاژ شده با یوروپیم، از تابعی B³LYP با مجموعه پایه reallytight استفاده شد.

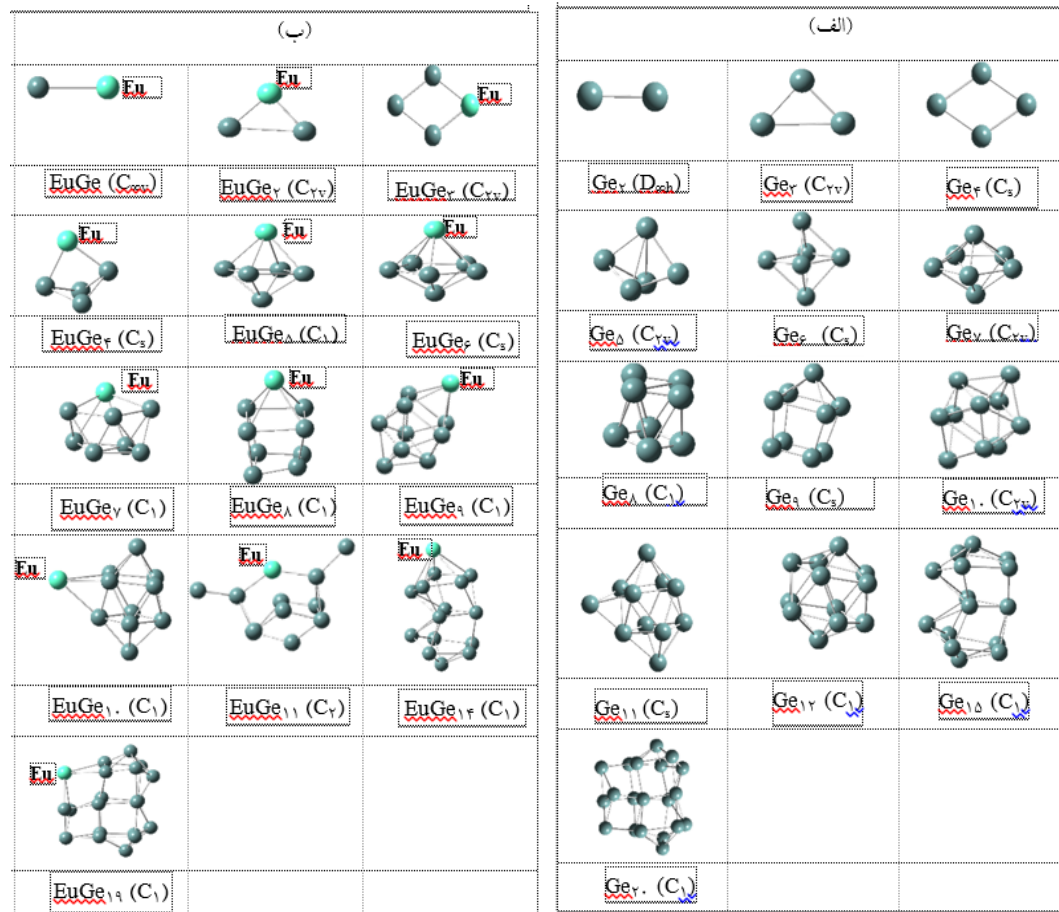
برای پیدا کردن ساختارهایی با کمترین انرژی، ابتدا ساختارهای احتمالی از ژرمانیم خالص بهینه شد و سپس در ساختارهای خالص، یک اتم یوروپیم (Eu) در قسمت‌های مختلف خوشه، جایگزین یک اتم Ge شد. بعد از بهینه شدن ساختارها، انرژی اتصال (ΔE_b)، شکاف انرژی (E_g)، پتانسیل یونش (IP) و اختلاف انرژی دوم ($\Delta^2 E$) برای تمام ساختارها محاسبه شد. پایداری نانو خوشه‌ها بر پایه انرژی اتصال در واحد اتم مورد بررسی قرار گرفت.

از بین ساختارهای بررسی شده برای هر نانو خوشه، پایدارترین ساختار از نظر انرژی اتصال برای محاسبه اولین انرژی یونش با روش SAC-CI-General-R [۱۸] و [۲۶-۳۰] با استفاده از مجموعه پایه SDD انتخاب شد [۳۱-۳۴]. این محاسبات با استفاده از بسته محاسباتی گوسین ۰۹ انجام گرفته است [۳۵].

۳. بحث و نتیجه‌گیری

۱.۳. بررسی پایداری ساختارها

به منظور بررسی خواص خوشه‌های اتمی، اولین گام اساسی شناسایی ساختارهای تعادلی است. برای تعیین ساختار تعادلی هر نانو خوشه، باید پایین‌ترین سطح انرژی بونر اپنهایمر آن را پیدا کرد. بنابراین، در این مقاله برای مشخص شدن ساختار پایدار خوشه‌های خالص و ناخالص، یک بررسی دقیق انجام شد. ساختارهای اولیه محتمل خوشه‌های ژرمانیم با حالت‌های



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) هندسه تعادلی و گروه تقارنی پایدارترین (الف) نانو خوشه‌های Ge_n با $n=2-20$ و (ب) EuGe_n با $n=1-19$.

است [۵ و ۳۶].

کمترین انرژی برای ساختار Ge_{15} مربوط به ساختاری با لایه‌های ۱-۵-۳-۵-۱ است. چنین ساختار لایه‌ای در خوشه‌های سیلیکون و ژرمانیم با اندازه متوسط هم به دست آمده است [۳۶]. نتایج به دست آمده حاکی از رقابت بین ساختارهای فشرده و ساختارهای انباشته شده در خوشه‌های متوسط است. بنابراین با افزایش اندازه خوشه، انتظار داریم که شکل ساختارهای خوشه‌های ژرمانیم به سمت ساختار فشرده متمایل شود. در طی این انتقال، باید یک تغییر از ساختار با شکل کشیده به ساختار تقریباً کروی وجود داشته باشد که با بررسی‌های تجربی هم مشاهده شده است [۲۵].

از آنجایی که که تعداد ساختارهای اولیه ممکن برای نانو خوشه‌های EuGe_n ، نسبت به نانو خوشه‌های خالص بیشتر است و به خاطر وجود اتم سنگین Eu، یافتن پایدارترین ساختار هر نانو خوشه ناخالص زمان‌بر است، بنابراین برای

(Ge_2) ، $1/85$ الکترون ولت است که مقدار تجربی آن $1/32$ eV است [۲۵]. Ge_2 یک مثلث متساوی الساقین (C_{2v}) با طول پیوند $2/3 \text{ \AA}$ و زاویه رأس $83/53^\circ$ است. برای Ge_4 پایدارترین ساختار دارای تقارن C_s و لوزی شکل است. Ge_5 تقارن C_{2v} و Ge_6 ساختار هشت وجهی انحراف یافته با تقارن C_s دارد. پایدارترین ساختارهای Ge_7 ، Ge_8 و Ge_9 به ترتیب تقارن C_{2v} ، C_1 و C_s دارند. در بین این سه ساختار، Ge_7 پایدارتر از دو ساختار دیگر است. در مورد Ge_{10} ، محاسبات نشان می‌دهد که ساختار، با تقارن C_{2v} کمترین انرژی را دارد. محاسبات فعلی برای خوشه‌های Ge_n با $(n=3-10)$ با محاسبات قبلی نظریه تابعی چگالی سازگار است [۳۶-۳۸].

محاسبات انجام شده، نشان می‌دهد، پایدارترین ساختار برای Ge_{11} با کمترین انرژی دارای تقارن C_s ، شبیه ساختارهای گزارش شده در مقالات است [۳۸]. Ge_{12} دارای ساختاری با تقارن C_1 است که با ساختارهای قبلی گزارش شده، متفاوت

اتم کناری در ساختار حالت پایه Ge_{11} با یک اتم Eu جایگزین شده است. در مورد $EuGe_{11}$ ، پایدارترین ساختار با کمترین انرژی تقارن C_2 دارد. مطابق شکل ۱ خوشه‌های $EuGe_{14}$ و $EuGe_{19}$ با کمترین انرژی، ساختاری با تقارن C_1 دارند. در $EuGe_{14}$ یک اتم Eu جایگزین بالاترین اتم Ge در Ge_{15} شده است. این ساختار حالت قفس ندارد.

نتایج محاسبات حاضر الگوی جالبی را نشان می‌دهد؛ به این صورت که خوشه‌های $EuGe_n$ با $n=2$ و 3 ساختار مسطح و خوشه‌های بزرگ‌تر ساختارهای سه بعدی تشکیل می‌دهند. در هیچ یک از ساختارهای پایدار به دست آمده، اتم Eu در داخل خوشه ژرمانیم قرار ندارد؛ در حالی که در مورد خوشه‌های $EuSi_n$ ، از $n=12$ ، اتم Eu در داخل خوشه Si قرار می‌گیرد [۱۵].

ساختارهای $EuGe_n$ با کمترین انرژی، به جز $n=11$ می‌تواند با جانشین شدن یک اتم Eu به جای یک اتم Ge در پایدارترین ساختارهای Ge_{n+1} به دست آید.

۲.۳. خواص ساختاری

انرژی اتصال برای پایدارترین ساختار خوشه‌های خالص مورد مطالعه $n=10-2$ به عنوان تابعی از اندازه خوشه با استفاده از دو روش PBE و B3LYP در شکل ۲ نشان داده شده است، همانطور که مشخص است انتخاب تابعی B3LYP برای محاسبات مناسب‌تر است. انرژی اتصال که نشان دهنده پایداری و همچنین قدرت پیوندی بین اتم‌های یک دستگاه است، از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$E_b = \frac{[E_t(Ge_n) - nE_t(Ge)]}{n}, \quad (2)$$

و برای نانو خوشه‌های ناخالص با اتم Eu از این رابطه استفاده می‌شود

$$E_b = \frac{[E_t(Ge_{n-1}Eu) - (n-1)E_t(Ge) - E_t(Eu)]}{n}. \quad (3)$$

در روابط بالا $E_t(Ge_n)$ و $E_t(Ge_{n-1}Eu)$ به ترتیب انرژی کل خوشه‌های n اتمی خالص و ناخالص، $E_t(Ge)$ و $E_t(Eu)$ به ترتیب انرژی اتم آزاد ژرمانیم و یورپوم است. نتایج به دست آمده از انرژی اتصال نشان می‌دهد که بزرگ

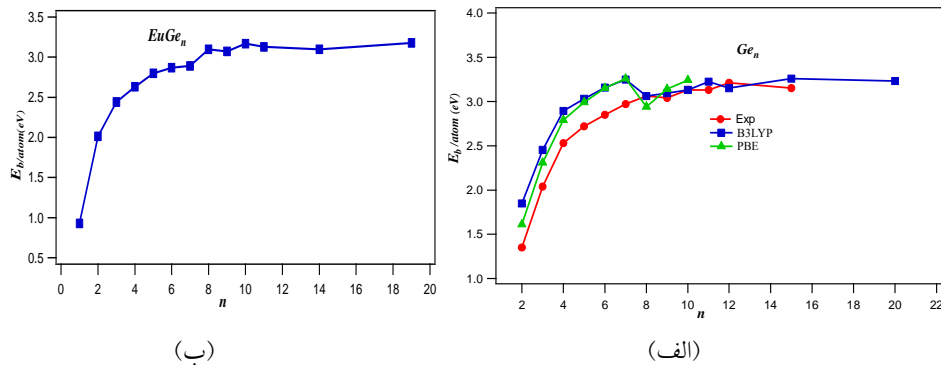
کاهش زمان انجام محاسبات، ساختارهای مختلف Ge_n با تقارن‌های مختلف که با روش B3LYP بهینه شدند را به عنوان ساختار پایه خوشه‌های ناخالص در نظر گرفته و یک اتم یورپوم در موقعیت‌های مختلف به جای یک اتم ژرمانیم قرار داده شد و ساختارهای به دست آمده از این روش بهینه شد که پایدارترین ایزومرهای ساختاری از نظر انرژی در ادامه توضیح داده شده و در شکل ۱ آمده است.

برای کوچک‌ترین ساختار $EuGe$ ، انرژی اتصال و طول پیوند به ترتیب 0.93 eV و 2.92 Å به دست آمده است. در این مورد هیچ مقدار تجربی و نظری در دسترس نیست. پایدارترین ساختار برای $EuGe_2$ در شکل ۱ با طول پیوند 2.9 Å نشان داده شده است. حالت پایه $EuGe_2$ با تقارن C_{2v} است که طول پیوند Eu-Ge در این ساختار 0.02 Å کمتر از طول پیوند $EuGe$ است.

در خوشه $EuGe_3$ ، پایدارترین ساختار با کمترین انرژی مربوط به شکل لوزی با تقارن C_{2v} است. طول پیوند Eu-Ge در این نانو خوشه حدود 0.03 Å بیشتر از ساختار $EuGe$ است. ساختاری با کمترین انرژی برای خوشه $EuGe_4$ تقارن C_s دارد. اگر ساختار $EuGe_3$ با یک اتم Eu پوشیده شود، ساختار حالت پایه برای این خوشه به دست می‌آید. پایدارترین ساختار برای $EuGe_5$ تقارن C_1 دارد که یک اتم Eu به جای یک اتم Ge روی ساختار دو هرم مربع القاعده قرار گرفته است.

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، پایدارترین حالت $EuGe_6$ ، تقارن C_s دارد که از گذاشتن اتم Eu به جای اتم ژرمانیمی که در رأس هرم Ge_6 است، به دست می‌آید. پایدارترین ساختار با کمترین انرژی برای خوشه $EuGe_7$ تقارن C_1 دارد و از جایگزینی یک اتم ژرمانیم در پایدارترین ساختار Ge_8 با اتم یورپوم به دست می‌آید. پایدارترین حالت برای ساختار $EuGe_8$ از مکعب پیچانده شده و یک اتم Eu تشکیل شده است. این ساختار تقارن C_1 دارد و شبیه ساختار پایدار Ge_9 است که با یک اتم Eu جایگزین شده است. برای $EuGe_9$ سه ساختار با کمترین انرژی در نظر گرفته شد که پایدارترین حالت آن، تقارن C_1 دارد.

برای $EuGe_{10}$ ساختاری با کمترین انرژی تقارن C_1 دارد و



شکل ۲. انرژی اتصال (E_p) به عنوان تابعی از اندازه پایدارترین نانو خوشه‌های (الف) Ge_n با n=۲-۲۰ و (ب) EuGe_n با n=۱-۱۹.

حدود ۳/۱ eV باقی می‌ماند. این نتایج مشابه نتایج به دست آمده برای نانو خوشه‌های EuSi_n است [۱۵].

۳.۳. خواص الکترونی

۱.۳.۳. اختلاف انرژی دوم

همانطور که محاسبه انرژی اتصال در هر اتم می‌تواند پایداری نسبی خوشه‌ها را پیش‌بینی کند، اختلاف انرژی دوم هم می‌تواند منعکس کننده پایداری خوشه‌ها باشد.

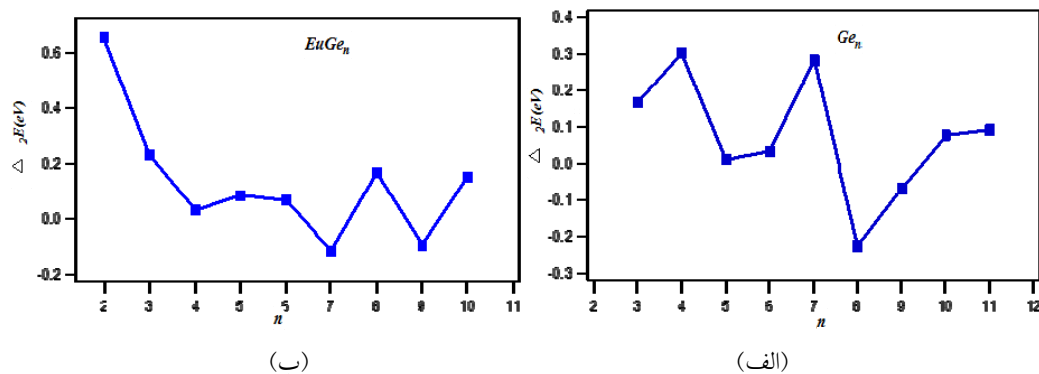
$$\Delta_2 E = E(Ge_{n-1}) - 2E(Ge_n) + E(Ge_{n+1}), \quad (4)$$

$$\Delta_2 E(EuGe_n) = E(EuGe_{n-1}) - 2E(EuGe_n) + E(EuGe_{n+1}). \quad (5)$$

$\Delta_2 E$ پایداری نسبی خوشه n اتمی را نسبت به خوشه‌های n-۱ و n+۱ اتمی اندازه می‌گیرد و مثبت بودن این کمیت نشان می‌دهد که نانو خوشه n اتمی از نانو خوشه‌های مجاورش پایدارتر است. بنابراین نمودار $\Delta_2 E$ بر حسب اندازه، در اندازه‌های جادویی دارای بیشترین مقدار است. نمودار شکل ۳. الف نشان می‌دهد که در خوشه‌های Ge_n، بیشینه‌های $\Delta_2 E$ در ۱۰ و ۷، n=۴ است که نشان دهنده پایداری بالای این خوشه‌هاست. از این رو این نانو خوشه‌ها را می‌توان به عنوان اولین اندازه‌های جادویی خوشه‌های خالص در نظر گرفت. این نتیجه مشابه اندازه‌های جادویی مشخص شده در نانو خوشه‌های Si است [۴۳ و ۴۴]. نتایج مشابهی هم در محاسبات نظری قبلی به دست آمده است [۵]. اندازه‌گیری‌های تجربی هم Ge_{۱۰} را به عنوان یک خوشه جادویی نشان می‌دهد [۴۵]. نتایج نشان می‌دهد که جان‌شینی اتم Eu در نانو خوشه‌های Ge_n باعث تغییراتی در پایداری نسبی خوشه‌های EuGe_n شده به

شدن نانو خوشه، پایداری سیستم را افزایش می‌دهد؛ زیرا با افزایش اندازه، نسبت تعداد اتم‌های سطحی به اتم‌های درون نانو خوشه کاهش یافته، انرژی پیوندهای سطحی کم شده و در نتیجه، انرژی اتصال خوشه‌های خالص به سمت انرژی اتصال بلور ژرمانیم خالص (۳/۲۷ eV) افزایش می‌یابد [۳۹]. انرژی اتصال محاسبه شده و تجربی به صورت تابعی از اندازه در شکل ۲. الف نشان داده شده است. شکل، توافق خوبی بین نتایج نظری و تجربی [۲۵ و ۴۰-۴۲] نشان می‌دهد. اختلاف انرژی بین نتایج محاسبه شده و نتایج تجربی حدود ۰/۵-۰ الکترون ولت است، تا n=۴ تغییرات انرژی اتصال زیاد است و از n>۱۲ تغییرات انرژی نسبت به تعداد اتم ثابت می‌ماند. پایدارترین ساختارها با توجه به انرژی، مربوط به Ge_۶، Ge_۷، Ge_{۱۰} و Ge_{۱۱} است. با جایگزین کردن یک اتم یورانیوم به جای یک اتم ژرمانیم، انرژی اتصال نانو خوشه‌ها حدود ۰/۹ الکترون ولت کاهش می‌یابد. این موضوع به دلیل تفاوت قابل توجه شعاع اتمی اتم‌های ژرمانیم (۱/۲۷ pm) و یورانیوم (۱/۸۶ pm) است.

با توجه به شکل ۲. ب انرژی اتصال خوشه‌های EuGe_n به طور کلی با افزایش اندازه، افزایش می‌یابد. به طور طبیعی خوشه‌ها می‌توانند در طی فرایند رشد، انرژی خود را افزایش دهند. انرژی اتصال خوشه‌ها به طور ناگهانی تا n=۳ افزایش می‌یابد، سپس انرژی اتصال با افزایش اندازه در خوشه‌های n=۷-۴ به آرامی زیاد می‌شود. کاهش انرژی در n=۹ نسبت به خوشه‌های ۱۰ و ۸ نشان می‌دهد که این خوشه نسبت به همسایگانش ناپایدارتر است. با شروع از n=۸ انرژی اتصال در



شکل ۳. اختلاف انرژی دوم (ΔE) به عنوان تابعی از اندازه پایدارترین نانو خوشه‌های (الف) Ge_n با $n=2-20$ و (ب) $EuGe_n$ با $n=2-19$.

جدول ۲. انرژی اتصال خوشه‌های Ge_n محاسبه شده. E_b^a انرژی اتصال محاسبه شده با روش B3LYP، E_b^b انرژی اتصال محاسبه شده با روش PBE هر دو در این تحقیق، E_b^c انرژی اتصال نظری [5] و E_b^d انرژی اتصال تجربی [۲۵ و ۴۰-۴۲].

N	E_b^a	E_b^b	E_b^c	E_b^d
۲	۱/۸۴۷	۱/۶۱	۱/۲۳	۱/۳۵۰
۳	۲/۴۵۳	۲/۳۱	۲/۲۴	۲/۰۴۰
۴	۲/۸۹۳	۲/۷۹	۲/۷۰	۲/۵۳۰
۵	۳/۰۳۰	۲/۹۹	۲/۹۱	۲/۷۲۰
۶	۳/۱۵۸	۳/۱۵	۳/۰۵	۲/۸۵۰
۷	۳/۲۵۰	۳/۲۶	۳/۲۲	۲/۹۷۰
۸	۳/۰۶۰	۲/۹۴	۳/۱۶	۳/۰۶۰
۹	۳/۰۹۰	۳/۱۴	۳/۲۴	۳/۰۴۰
۱۰	۳/۱۹۸	۳/۲۴	۳/۳۳	۳/۱۳۰

$EuGe_n$ یک الکترون منفرد در آخرین تراز اشغال شده خود دارند. چنین سیستم‌هایی به دلیل داشتن الکترون جفت نشده، فعالیت شیمیایی بیشتری دارند و بنابراین نسبت به خوشه‌های خالص، پتانسیل یونش کمتری دارند.

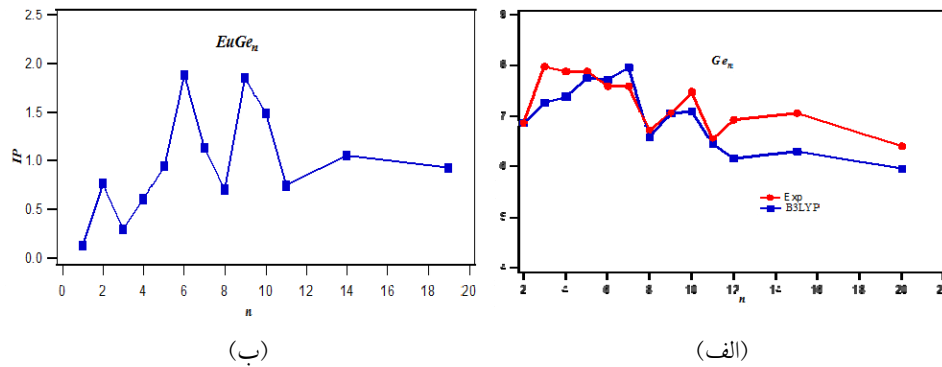
در این کار با استفاده از روش SAC-CI انرژی یونش خوشه‌های پایدار خالص و ناخالص به دست آمده است که اولین انرژی یونش آن در شکل ۴ نشان داده شده است. محاسبات در مورد پتانسیل یونش خوشه‌های خالص توافق خوبی با نتایج تجربی دارد. Ge_{10} و Ge_7 نسبت به ساختارهای ۱۱ و $n=8$ یونش بیشتری دارند که نشان می‌دهد پایدارترین یونش بسیار بالا در $n=7$ تأیید می‌کند که خوشه Ge_7 پایدارترین خوشه است.

همان‌طور که شکل ۴ نشان می‌دهد انرژی یونش خوشه‌های Ge_n خیلی بیشتر از خوشه‌های $EuGe_n$ است. با

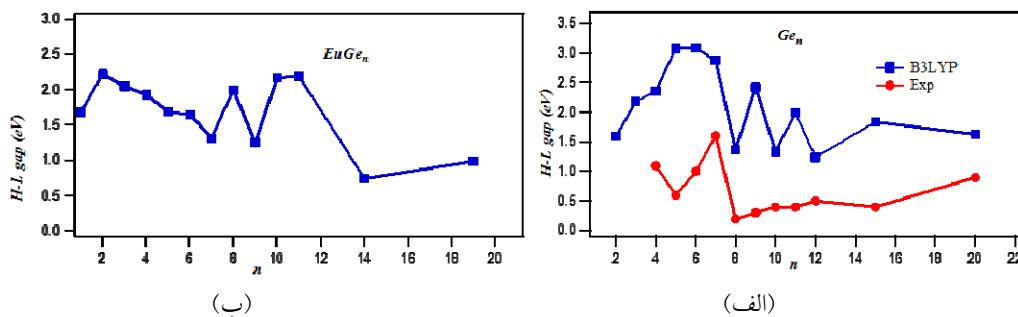
طوری که $n=2, 5, 8, 10$ به عنوان پایدارترین و در واقع اندازه جادویی نانو خوشه‌های $EuGe_n$ به دست آمده است.

۲.۳.۳. انرژی یونش

انرژی یونش یک ویژگی مهم در توصیف پایداری خوشه‌ها و ساختار الکترونی وابسته به اندازه است. تراز ظرفیت اتم ژرمانیم در نانو خوشه‌های ژرمانیم با تعداد اتم زوج و فرد، یک جفت الکترون در آخرین تراز اشغال شده (HOMO) دارند. محاسبات ما نشان می‌دهد که خوشه‌های ژرمانیم خالص ۲، ۸، ۱۰، ۱۲ و ۲۰ اتمی، سیستم‌های الکترونی پویا هستند که در توافق خوبی با نتایج تجربی است [۴۶ و ۴۷]. این امر منجر به یک رفتار نوسانی مشهود در نمودار پتانسیل یونش شده است. آلیاژ کردن نانو خوشه‌های ژرمانیم با یک اتم Eu منجر به تغییراتی در پتانسیل یونش می‌شود. خوشه‌های



شکل ۴. پتانسیل یونش (IP) به عنوان تابعی از اندازه پایدارترین نانو خوشه‌های (الف) Ge_n با $n=2-20$ و (ب) $EuGe_n$ با $n=1-19$.



شکل ۵. شکاف انرژی (E_g) به عنوان تابعی از اندازه پایدارترین نانو خوشه‌های (الف) Ge_n با $n=2-20$ و (ب) $EuGe_n$ با $n=1-19$.

داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که نانو خوشه‌های خالص پوسته بسته، شکاف انرژی بیشتری و در نتیجه پایداری شیمیایی بیشتری نسبت به دیگر نانو خوشه‌ها دارند. گرچه محاسبات ما تا حدودی شکاف H-L مربوط به Ge_n را بیش از مقادیر تجربی ارزیابی می‌کند [۴۷]، روند وابسته به اندازه معمولاً با مقادیر تجربی سازگار است. در ترکیبات جامد (تناوبی) همواره محاسبات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی، شکاف انرژی را کوچک‌تر نمایش می‌دهد. ولی معمولاً برای محاسبات مواد خوشه‌ای، نظریه تابعی چگالی برعکس ترکیبات تناوبی، شکاف انرژی را بزرگ‌تر نمایش می‌دهد. چنین روندی نیز در محاسبات قبلی با روش‌های مبتنی بر نظریه تابعی چگالی در مورد نانو خوشه‌های ژرمانیم به دست آمده است [۵، ۱۴ و ۴۸]. شکاف H-L خوشه‌های Ge_8 و Ge_{10} نسبت به همسایه‌ها کمتر است که نشان‌دهنده فعالیت شیمیایی بیشتر آنها است.

شکل ۵. ب نشان می‌دهد که در نانو خوشه‌های $EuGe_n$ به دلیل داشتن تک الکترون در آخرین تراز اشغال شده، شکاف انرژی، اندکی کمتر از نانو خوشه‌های خالص است. شکاف

توجه به این که آخرین تراز الکترونی اشغال شده نانو خوشه‌های ناخالص یک الکترون دارند، کندن یک الکترون از این نانو خوشه‌ها راحت‌تر است و نانو خوشه‌های خالص به دلیل وجود جفت الکترون در آخرین تراز اشغال شده خود، تمایل کمتری به از دست دادن الکترون دارند. خوشه‌های $EuGe_n$ با $n=6$ و 9 بالاترین پتانسیل یونش را دارند که نشان می‌دهد این خوشه‌ها از پایداری بالایی برخوردارند. این الگو مطابق با خوشه‌های خالص پایدار است.

مطابق با انرژی اتصال در هر اتم، اختلاف انرژی دوم و پتانسیل یونش می‌توان نتیجه گرفت که خوشه‌های Ge_7 و Ge_{10} و $EuGe_n$ با $n=8$ و 10 خیلی پایدار هستند.

۳.۳.۳. شکاف انرژی

خاصیت الکترونی خوشه‌های $EuGe_n$ و Ge_n از شکاف انرژی بین HOMO و LUMO مشخص می‌شود. شکاف انرژی HOMO-LUMO معادل سختی شیمیایی و معیاری از پایداری یک خوشه در برابر برانگیختگی الکترونی است، وابستگی شکاف HOMO-LUMO به اندازه خوشه‌ها در شکل ۵ نشان

ناخالص تا $n=10$ افزایش یافت و با افزایش اندازه، تغییرات انرژی نسبت به تعداد اتم تقریباً ثابت ماند. رفتار نوسانی مشاهده شده در کمیت‌های انرژی یونش و شکاف انرژی، به باز و بسته بودن پوسته الکترونی نانو خوشه‌های بررسی شده نسبت داده شد. انرژی یونش خوشه‌های خالص ژرمانیم خیلی بیشتر از خوشه‌های ناخالص است. اختلاف انرژی دوم نشان داد که آلیاژ کردن نانو خوشه‌ها، باعث تغییراتی در پایداری نسبی خوشه‌ها شد و 10 ، 2 ، 5 ، 8 به عنوان پایدارترین ساختارهای EuGe_n به دست آمد؛ در حالی که بیشینه این انرژی در خوشه‌های خالص 4 ، 7 و 10 اتمی دیده شد. با توجه به انرژی اتصال، پتانسیل یونش و اختلاف انرژی دوم، خوشه‌های Ge_v و Ge_{10} در بین خوشه‌های خالص و EuGe_8 و EuGe_{10} از خوشه‌های ناخالص پایدارترین ساختارها هستند.

۵. تشکر و قدردانی

نویسندگان از دانشگاه اردکان و دانشگاه پیام نور برای حمایت از این تحقیق کمال تشکر و قدردانی را دارند.

H-L خوشه‌های EuGe_n از $n=2$ تا $n=7$ کاهش است. شکاف انرژی خوشه‌های EuGe_v و EuGe_9 نسبت به همسایه‌ها کوچک‌تر است که نشان می‌دهد فعالیت شیمیایی آنها از خوشه‌های همسایه قوی‌تر است و از $n=11$ با افزایش اندازه خوشه، شکاف انرژی تا حد زیادی کاهش می‌یابد. علاوه بر این مشاهده می‌شود که شکاف انرژی خوشه‌های EuGe_n از 0.99eV تا $2/22\text{eV}$ متغیر است.

۴. نتیجه‌گیری

در این کار با استفاده از نرم افزار FHI-aims ساختارها، پایداری و خواص الکترونی خوشه‌های Ge_n و EuGe_{n-1} با 20 و 15 و $12-2$ مطالعه شد. همچنین انرژی اولین یونش ساختارهای پایدار با روش برهم‌کنش پیکربندی خوشه‌های تقارن سازگار به دست آمد. بررسی ساختارها نشان داد که پایدارترین ساختارهای EuGe_n به جز $n=11$ ، با جایگزین شدن یک اتم Eu با یک اتم Ge در پایدارترین خوشه‌های Ge_{n+1} به دست می‌آید. از نتایج به دست آمده از انرژی اتصال مشخص شد که تغییرات انرژی نانو خوشه‌های خالص تا 7 اتمی و

مراجع

1. Y Kamata, *Mater.Today* **11** (2008) 30.
2. R Pillarisetty, *Nature* **479** (2011) 324.
3. W Qin, W C Lu, Q J Zang, L Z Zhao, G J Chen, C Z Wang, and K M Ho, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 214509.
4. Y Y Jin, S J Lu, A Hermann, X Y Kuang, C Zhang, C Z Lu, H G Xu, and W J Zheng, *Sci. Rep.* **6** (2016) 30116.
5. J Wang, G Wang and J Zhao, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 205411.
6. G R Burton, C Xu, C C Arnold, and D M Neumark, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 2757.
7. L Wang and J Zhao, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 024302.
8. X J Deng, X Y Kong, H G Xu, X L Xu, G Feng, and W J Zheng, *J. Phys. Chem. C.* **119** (2015) 11048.
9. S J Lu, L R Hu, X L Xu, H G Xu, H Chen, and W J Zheng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 20321.
10. G Caroen, W V M Machado, J F Justo, and L V C Assal, *J. Appl. Phys.* **102** (2013) 062101.
11. X Q Liang, X J Deng, S J Lu, H G Xu, X M Huang, X L Xu, J J Zhao, and W J Zheng, *J. Phys. Chem. C.* **121** (2017) 7037.
12. S Bulusu, S Yoo and X C Zeng, *J. Phys. Chem.* **122** (2005) 164305.
13. X Xie, D Hao, Y Liu, and J Yang, *Compu. Theor. Chem.* **1** (2015) 1074.
14. D Bandyopadhyay and P Sen, *J. Phys. Chem. A* **114** (2010) 1835.
15. G Zhao, J M Sun, Y Z Gu, and Y X Wang, *J. Chem. Phys.* **131** (2009) 114312.
16. W Qin, W C Lu, L H Xia, L Z Zhao, Q J Zang, C Z Wang, and K M Ho, *AIP Adv.* **5** (2015) 67159.
17. M Kumar, N Bhattacharyya and D Bandyopadhyay, *J. Mol. Model.* **18** (2012) 405.
18. SAC-CI website: <http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/nakatsuji-lab/sacci.html>
19. V Blum, M Scheffler, R Gehrke, F Hanke, P Havu, X Ren, and K Reuter, *The Fritz Haber Institute ab initio molecular simulation package (FHIaims)*. 2009, <http://www.fhi-berlin.mpg.de/aims>.
20. G Kohanoff, "Electronic structure calculation for solid and molecules: theory and computational Methodes", Canada, Cambridge University Press, (2006).
21. J Perdew, K Burke, and M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.

36. A A Shvartsburg, B Liu, Z Y Lu, C Z Wang, M F Jarrold, and K M Ho, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 2167.
37. S Ogut, J R Chelikowsky, *Phys. Rev. B.* **55** (1997) 4914
38. Z Y Lu, C Z Wang, K M Ho, *Phys. Rev. B.* **61** (2000) 2329.
39. J Donohue, “*Structures of the Elements*”, Wiley: New York, **7** (1974).
40. J E Kingcade, H M Nagarathnanaik, I Shim, and K A Gingerich, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 2830.
41. K A Gingerich, M S Baba, R W Schmude, J E Kingcade, *J. Chem. Phys.* **262** (2000) 65.
42. K A Gingerich, R W Schmude, M S Baba, and G Meloni, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 7443.
43. K Raghavachari and C M Rohlfing, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 2219.
44. A Bahel and M V Ramakrishna, *Phys. Rev. B.* **51** (1995) 13849.
45. Q L Zhang, Y Liu, R F Curl, F F Tittel, and R E Smalley, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 1670.
46. O Cheshnovsky, S H Yang, C L Pettiette, M J Craycraft, Y Liu, and R E Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **138** (1987) 119.
47. Y Negishi, H Kawamata, F Hayakawa, A Nakajima, and K Kaya, *Chem. Phys. Lett.* **294** (1998) 370.
48. J Wang, M Yang, G Wang, and J Zhao, *Chem. Phys. Lett.* **367** (2003) 448.
22. B Hammer, *Phys. Rev. B.* **59** (1999) 7414.
23. D Becke, *Phys. Rev. A.* **38** (1988) 3098.
24. D R Hamann, M Schluter, and C Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1494.
25. J M Hunter, J L Fye, M F Jarrold, and J E Bower, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1993) 2063.
26. H Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 713.
27. M Ehara and H Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **282** (1998) 347.
28. H Nakatsuji, M Ehara, M H Palmer, and M F Guest, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 347.
29. H Nakatsuji and M Ehara. *J Chem Phys.* **101** (1994) 7658.
30. H Nakatsuji, J Hasegawa and M Hada, *J. Chem Phys.* **104** (1996) 2321.
31. K A Peterson and K G Dyall, “*Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry*, Chapter 8: *Gaussian Basis Sets for Lanthanide and Actinide Elements.: Strategies for Their Development and Use*”, Wiley, New York (2015) 195.
32. A Bergner, M Dolg, W Kuechle, H Stoll, and H Preuss, *Mol. Phys.* **80** (1993) 1431.
33. M Kaupp, PVR Schleyer, H Stoll and H Preuss, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 1360.
34. M Dolg, H Stoll, H Preuss, and R M Pitzer, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 5852.
35. M J Frisch et. al. “*Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc.*”, Wallingford CT, (2010).