

Research Paper

Investigation of Structural, Electronic and Thermodynamic Properties of LaRuSi Nano-layer Using Density Functional Theory¹

Shahrzad Talakesh²

Received: 2020.02.17

Accepted: 2020.07.27

Abstract

In this paper, using the first-principle procedure, the effective Hubbard parameters of La and Ru atoms are calculated. Then, the structural, electronic and thermodynamic properties of LaRuSi nano-layer using the density functional theory are investigated in the presence of spin-orbit coupling making use of Wien2k code. The generalized gradient approximation (GGA) and generalized gradient approximation plus Hubbard parameter (GGA+U) are used for exchange-correlation potential. The calculated results show that this nano-layer is a non-magnetic metal. The electron densities of states (DOS) show that the major contribution in DOS around the Fermi energy comes from d orbital of Ru surface atom. The calculated results of the linear coefficient of specific heat of electrons show that the contribution of the Ru atom located on the nano-layer surface is higher than the Ru atom located on the central layer. The thermodynamic properties of this nano-layer such as bulk modulus, Debye temperature, specific heat at constant pressure and volume and thermal expansion coefficient are calculated using quasi-harmonic Debye model at 0 K to 1000 K temperatures and 0 GPa to 10 GPa pressures. The specific heat at constant volume at low temperature is cubically dependent on temperature and at high temperatures, it reaches the classical constant limit 74 (J/molK).

Keywords: *Density Functional Theory, LaRuSi Nano-layer, Thermodynamic Properties, Quasi-Harmonic Debye Model.*

¹ DOI: 10.22051/jap.2020.30333.1151

² Assistant Professor, Physics Department, Faculty of Science, Islamic Azad University, Mobarakeh Branch, Mobarakeh, Isfahan, Iran. Email: sh.talakesh@yahoo.com

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران، دانشگاه الزهرا

سال دهم، پیاپی ۲۰، بهار ۱۳۹۹

مقاله پژوهشی

بررسی ویژگی‌های ساختاری و الکترونی و ترمودینامیکی نانولایه LaRuSi با استفاده از نظریه تابعی چگالی^۱

شهرزاد طلاکش^۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۲۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۰۷

چکیده

در این مقاله با استفاده از روش ابتدا به ساکن پارامتر هابارد مؤثر از اتم‌های La و Ru محاسبه شده است. ویژگی‌های ساختاری و الکترونی و ترمودینامیکی نانولایه $LaRuSi$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی در حضور برهم کنش اسپین‌مدار و با استفاده از کد $Wien2k$ مطالعه شده است. از تقریب‌های شیب تعمیم‌یافته و شیب تعمیم‌یافته به اضافه پارامتر هابارد برای انرژی تبادل همبستگی استفاده شده است. نتایج محاسبات نشان می‌دهند که این نانولایه رسانای غیرمغناطیسی است. نمودارهای چگالی حالت‌های الکترونی این نانولایه نشان می‌دهد که سهم عمده در توزیع چگالی حالت‌های الکترونی در اطراف انرژی فرمی ناشی از اربیتال d اتم سطح (Ru) است. نتایج محاسبه شده از ضریب خطی گرمای ویژه الکترون‌ها نشان می‌دهد که سهم اتم Ru واقع بر سطح نانولایه در ضریب خطی گرمای ویژه الکترونی نسبت به اتم Ru واقع در لایه مرکزی بیشتر است. ویژگی‌های ترمودینامیکی این نانولایه از جمله مدول حجمی، دمای دبای، گرمای ویژه در فشار و حجم ثابت و ضریب انبساط

¹ DOI: 10.22051/jap.2020.30333.1151

² استادیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مبارکه، مبارکه، اصفهان، ایران.

sh.talakesh@yahoo.com

گرمایی با استفاده از مدل شبه هماهنگ دمای در دمای ۰K تا ۱۰۰۰ K و فشارهای ۰ GPa تا ۱۰ GPa محاسبه شده است. گرمای ویژه در حجم ثابت در دمای پایین وابستگی مکعبی به دما دارد و در دماهای بالا به حد ثابت کلاسیکی (J/molK) ۷۴ می‌رسد.

واژگان کلیدی: نظریه تابعی چگالی، نانولایه LaRuSi، ویژگی‌های ترمودینامیکی، مدل شبه هماهنگ دمای.

۱. مقدمه

ترکیب‌های RTX (عنصرهای گروه $X=14$ ، عنصرهای واسطه T ، لانتانیدها R) گروه بزرگی از ترکیب‌های بین فلزی را تشکیل می‌دهند. این ترکیب‌ها در ساختارهای بلوری متفاوت وابسته به عنصرهای تشکیل دهنده خود متبلور می‌شوند. اگرچه این ترکیب‌ها از سال‌ها پیش شناخته شده بودند، تحقیق‌های اخیر [۱] نشان‌دهنده اثرات فیزیکی و شیمیایی متنوعی مانند کوندو، مغناطو کالریک، مغناطو الکترونیک، ابرسانایی در این رسته از ترکیب‌هاست، که به همین دلیل در صنایع الکترونیکی و مخابراتی و ... از اهمیت فراوانی برخوردارند.

در سال ۱۹۹۲، والتر و همکارانش [۲] ساختار بلوری و ویژگی مغناطیسی ترکیب‌های $RRuSi$ ($R=La-Sm, Gd$) را مطالعه کردند. آن‌ها در یافتند که این مواد در ساختار مکعبی $CeFeSi$ با گروه فضایی ($P4/nmm$) متبلور می‌شوند. مطالعات انجام شده درباره ویژگی‌های مغناطیسی این ترکیب‌ها نشان داده است که ویژگی مغناطیسی این مواد به طور چشمگیری به اتم R بستگی دارد. به طوری که ترکیب‌های $GdRuSi$ و $SmRuSi$ فرومغناطیس، $NdRuSi$ پادفرومغناطیس و $LaRuSi$ پارامغناطیس می‌باشند [۲]. چوالییر و همکارانش [۳] وابستگی دمایی مقاومت الکتریکی و قدرت ترمو الکترونیک ترکیب‌های $CeRuSi$ و $LaRuSi$ و هیدریدهای آن‌ها را مطالعه کردند. آن‌ها در یافتند که قدرت ترمو الکترونیک ترکیب $CeRuSi$ بزرگ است، در حالی که قدرت ترمو الکترونیک ترکیب $LaRuSi$ مانند فلزات معمولی کوچک و منفی است.

در طول دهه گذشته، نشان داده شده است که استفاده از ترکیب‌های بین فلزی متشکل از فلزات ساده و واسطه به عنوان کاتالیزور به بهبود فعالیت برای برخی فرآیندهای مهم صنعتی می‌انجامد [۴]. همچنین، مطالعات نشان داده که کاتالیزورهای Ru در شرایط واکنش خفیف برای سنتز آمونیاک بسیار مؤثرند [۵]. جیاژن وو و همکارانش [۶] ساختارهای الکترونی $LaRuSi$ و $CaRuSi$ و هیدریدهای آن‌ها را با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن بررسی کردند. آن‌ها همچنین نشان دادند که $LaRuSi$ کاتالیزور الکترونی بسیار کارآمدی است [۶].

ساختارهای لایه‌ای ساختارهایی هستند که در خلأ مناسب و با ضخامت معینی از حالت‌های انبوهه، برش داده می‌شوند. آثار سطحی و کوانتومی نانولایه‌ها سبب شده که نانوساختارها رفتاری متفاوت با انبوهه خود داشته باشند. نانولایه‌ها را به گونه‌ای می‌سازند که تعداد زیادی از اتم‌های آن، اتم‌های سطحی را تشکیل دهند، زیرا مساحت زیاد سطح نانولایه‌ها نسبت به حجم آن‌ها کاربردهای زیادی از جمله کاتالیز کردن (که در آن واکنش‌هایی در سطح کاتالیست روی می‌دهد) دارد. این رفتار نانولایه‌ها را به مبحثی تبدیل کرده است که هم از نظر بنیادی و هم از نظر عملی درخور توجه باشند.

به دلیل اهمیت LaRuSi در نقش کاتالیزور در فرآیندهای صنعتی، در این مقاله سعی کرده‌ایم که با تحقیق و بررسی ویژگی‌های ساختاری و الکترونی و ترمودینامیکی این نانولایه گامی مؤثر در جهت شناخت ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانولایه LaRuSi برداشته شود. در ادامه پس از بخش مقدمه، روش‌های محاسباتی ارائه شده است. سپس ویژگی‌های ساختاری و الکترونی و ترمودینامیکی نانولایه LaRuSi بحث و بررسی شده است. در نهایت، نتیجه گیری ارائه شده است.

۲. روش انجام محاسباتها

محاسباتی این مقاله بر مبنای نظریه تابعی چگالی [۷] با استفاده از کد محاسباتی Wien2k [۸] انجام گرفته است. این کد محاسباتی با استفاده از پتانسیل کامل با روش امواج تخت بهبود یافته به اضافه اربیتال‌های موضعی (APW+lo) به حل معادله‌های کوهن-شم می‌پردازد. از تقریب‌های شیب تعمیم یافته (GGA) [۹ و ۱۰] و شیب تعمیم یافته به اضافه پارامتر هابارد (GGA+U) [۱۱] برای انرژی تبادل همبستگی استفاده کرده‌ایم. چگالی الکترونی و پتانسیل داخل کره‌های مافین-تین بر حسب هماهنگ‌های کروی با شعاع قطع $l_{max}=10$ و در ناحیه بین جایگاهی با استفاده از بسط فوریه محاسبه شده است. انرژی پارامتر $R_{MT}K_{max}$ را که در آن R_{MT} کوچکترین شعاع کره‌های مافین-تین و K_{max} اندازه بیشینه بردار شبکه وارون است، پس از همگرایی برابر ۹ به دست آورده‌ایم. شعاع قطع برای بسط فوریه چگالی بار و پتانسیل در ناحیه بین جایگاهی تا $(Ry)^{1/2} 20$ $G_{max}=$ نظر گرفته شده است. با استفاده از همگرایی انرژی، تعداد نقاط بهینه در فضای معکوس برابر ۱۰۰۰ نقطه کاهش ناپذیر محاسبه شده است. با در نظر گرفتن فاصله نزدیکترین همسایه‌ها در ساختار بلور و به دست آوردن حداقل نشت بار از کره‌های مافین-تین، شعاع کره‌های مافین-تین برای اتم La برابر با $R_{MT}=2/4 bohr$ و برای اتم Ru برابر با $R_{MT}=2/2 bohr$ و برای اتم Si برابر

۴۲ / بررسی ویژگی‌های ساختاری و ترمودینامیکی نانولایه LaRuSi با استفاده از نظریه تابعی چگالی

$R_{MT} = 2/1$ bohr انتخاب شده است. برای جداسازی حالت‌های ظرفیت از حالت‌های مغزه، انرژی 6 Ry مینا قرار داده شده است، با توجه به این جداسازی، حالت‌های ظرفیت و مغزه در جدول ۱ ارائه شده است. برای افزایش دقت در نتیجه محاسبه‌ها در حل معادله‌های کوهن-شم، جفت‌شدگی اسپین‌مدار به صورت اختلال وارد شده است. روشی که در اینجا برای محاسبه پارامتر هابارد مؤثر از آن استفاده شده است، روش ابتدا به ساکن است که توسط مدسن و نوواک [۱۲ و ۱۳] ارائه شده است. این روش بر پایه روش آنیسمو و گونارسون [۱۴] بنا شده است. آنیسمو و گونارسون با لحاظ کردن پدیده‌های ناشی از استتار و تغییرات انرژی فرمی، انتگرال کولنی استتار شده (F_{eff}^0) را برای اربیتال $3d$ به صورت زیر ارائه کردند [۱۴]،

(۱)

$$F_{eff}^0 = e_{3d} \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} \right) - e_{3d} \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) - e_F \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} \right) + e_F \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right)$$

که در آن، e_{3d} ویژه‌مقدار مربوط به اربیتال $3d$ با اسپین بالا است و n تعداد الکترون‌های $3d$ و e_F ویژه‌مقدار تراز فرمی است. با روابطی مشابه رابطه (۱) می‌توان F_{eff}^0 را برای اربیتال $5d$ La و اربیتال $4d$ Ru محاسبه کرد. این روابط را به صورت زیر می‌نویسیم،

$$F_{eff}^0 = e_{5d} \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} \right) - e_{5d} \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) - e_F \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} \right) + e_F \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) \quad (۲)$$

$$F_{eff}^0 = \varepsilon_{4d\uparrow} \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} \right) - \varepsilon_{4d\uparrow} \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) - \varepsilon_F \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} \right) + \varepsilon_F \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) \quad (۳)$$

بر اساس نتیجه آنیسمو و گونارسون [۱۴]، $F_{eff}^0 = U - J$ است (U پارامتر هابارد و [پارامتر تبادل]). بنابراین، F_{eff}^0 در واقع پارامتر هابارد مؤثر بوده که با $J = 0$ در تقریب GGA+U از آن استفاده می‌شود. ویژگی‌های ترمودینامیکی این نانولایه در مدل شبه‌هماهنگک دمای و با استفاده از کد Gibss محاسبه شده است [۱۵-۱۷].

۳. نتایج و بحث

أ. ویژگی‌های ساختاری

برای محاسبه پارامتر هابارد مؤثر، اربیتال $5d$ La در ترکیب LaRuSi، یک ابرسلول $2 \times 2 \times 2$ ساخته شده، سپس یکی از اتم‌های La به عنوان ناخالصی انتخاب شده است. عدد اشغال اربیتال $5d$ اتم La برابر ۱ است. پس از انجام محاسبات مطابق با روش مدسن و نوواک [۱۲ و ۱۳]، جملات اول، دوم، سوم و چهارم در رابطه (۲) به ترتیب 0.8636 ، 0.8342 ، 0.7772 و 0.7783 ریدبرگ

به دست آمده است. با قرار دادن این مقادیر در رابطه (۲) پارامتر هابارد مؤثر برای اربیتال 5d اتم La برابر 0.414 eV می باشد.

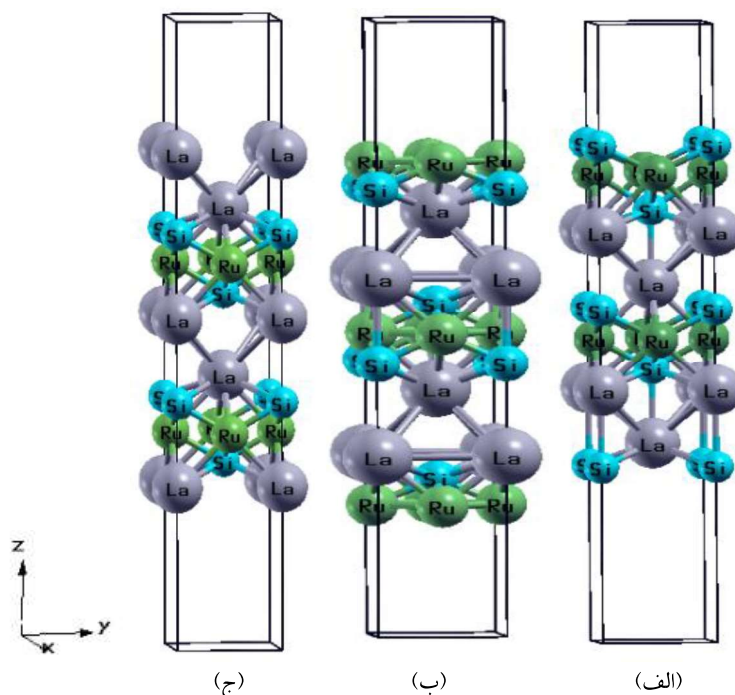
به همین ترتیب، برای محاسبه پارامتر هابارد مؤثر اربیتال 4d اتم Ru نیز پس از ساخت یک ابرسلول $2 \times 2 \times 2$ ، یکی از اتم های Ru به عنوان ناخالصی انتخاب شده است. عدد اشغال اربیتال 4d اتم Ru برابر ۷ است. پس از انجام محاسبات، جملات اول، دوم، سوم و چهارم در رابطه (۳) به ترتیب 0.7698 ، 0.7668 و 0.7682 ریدبرگ محاسبه شده است. با قرار دادن این مقادیر در رابطه (۳) پارامتر هابارد مؤثر برای اربیتال 4d اتم Ru برابر 1.18 eV است.

تاکنون پارامتر هابارد مؤثر برای اتم های La و Ru در ترکیب LaRuSi گزارش نشده است، ولی پارامترهای هابارد مؤثر محاسبه شده در این مقاله با مقادیر محاسبه شده برای اتم La، ($E_{\text{eff}} = 0.531$) [۱۸] و اتم Ru، ($E_{\text{eff}} = 1.9 \text{ eV}$) [۱۹] توافق خوبی دارند. اختلاف در پارامترهای هابارد محاسبه شده در این مقاله و نتایج محاسباتی در مراجع مذکور ناشی از تفاوت در نوع ترکیب و تفاوت در پایه های به کاررفته در محاسبات است. در ادامه این مقاله از پارامتر هابارد محاسبه شده در تقریب GGA+U استفاده شده است.

برای ایجاد ابر یاخته نانولایه LaRuSi، یاخته یکه LaRuSi در راستای (۰۰۱) به ضخامت $14/25$ آنگستروم و خلأ 20 بوهر برش داده می شود. نانولایه LaRuSi به نوبه خود صفحات اتمی مختلفی دارد، که امکان تشکیل سه نانولایه با سه نوع سطح متفاوت برای این نانولایه وجود دارد. این نانولایه ها در شکل ۱ نشان داده شده اند. نیروی وارد بر اتم های هر یک از این ها را تا مقدار 1 (mRy/bohr) کمینه کرده و مکان های اتم های هر نانولایه را در جدول های ۲ و ۳ و ۴ آورده ایم. سپس انرژی بستگی هر نانولایه را طبق رابطه زیر محاسبه کرده و در جدول ۵ آورده ایم.

$$E_C = \frac{E_{NL} - N_{La}E_{La} - N_{Ru}E_{Ru} - N_{Si}E_{Si}}{N_T} \quad (4)$$

که در آن، E_C و E_{NL} انرژی بستگی و انرژی کل نانولایه LaRuSi، N_{La} و N_{Ru} و N_{Si} تعداد اتم های La و Ru و Si در هر نانولایه، N_{tot} تعداد کل اتم ها، E_{La} و E_{Ru} و E_{Si} انرژی کل هر یک از اتم های آزاد La و Ru و Si است. از مقایسه انرژی بستگی نانولایه ها با اتم های سطح مختلف مشخص شد که نانولایه LaRuSi با اتم سطح Ru انرژی کمتری در مقایسه با سایر نانولایه ها دارد، که نشان دهنده پایداری بیشتر این نانولایه است. لذا، ویژگی های فیزیکی نانولایه LaRuSi با اتم سطح Ru در رهیافت های GGA و GGA+U بررسی می شود.



شکل ۱ ابر یاخته نانولایه LaRuSi با اتم‌های واقع بر سطح: الف. Si، ب. Ru، ج. La.

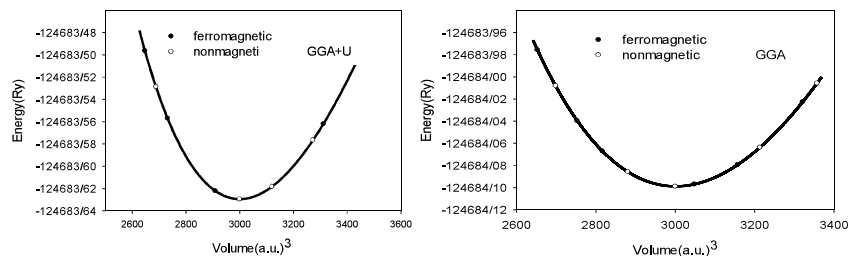
نمودار انرژی کل بر حسب حجم نانولایه LaRuSi با استفاده از رهیافت‌های GGA و GGA+U در فازهای فرومغناطیس و غیرمغناطیس محاسبه و نتایج حاصل با استفاده از معادله حالت مورناگان برازش داده شده‌اند. نتایج حاصل از این برازش در شکل ۲ آمده است. نتایج هر دو رهیافت نشان می‌دهد که این نانولایه غیرمغناطیسی است.

جدول ۱ آرایش الکترونی مغزه و ظرفیت.

اتم	آرایش الکترونی مغزه	آرایش الکترونی ظرفیت
La	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$	$5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$
Ru	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2 4p^6 4d^7 5s^1$
Si	$1s^2 2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^2$

جدول ۲ مکان اتم‌ها در نانولایه LaRuSi با اتم‌های La واقع بر سطح نانولایه.

	Si4	Si1	Si2	Si3	Ru2	La1	La2	La3	La4	La5	Ru1	
x	0	0/5	0	0/5	0	0/5	0	0/5	0	0/5	x	
y	0	0/5	0	0/5	0	0/5	0	0/5	0/5	0	0/5	
z	0/25	0/43	0/52	0/69	0/78	0/34	0/34	0/61	0/61	0/30	0/40	0/56



شکل ۲ نمودار انرژی کل برحسب حجم نانولایه LaRuSi در فازهای فرومغناطیس و غیرمغناطیس با استفاده از رهیافت‌های GGA و GGA+U.

جدول ۳ مکان اتم‌ها در نانولایه LaRuSi با اتم‌های Ru واقع بر سطح نانولایه.

La1	La2	La3	La4	Ru1	Ru2	Ru3	Si1	Si2	Si3	Si4				
۰	۰/۵	۰		۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	x				
	۰/۵	۰	۰/۵	۰/۵	۰	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	y				
۰/۲۹	۰/۴۰	۰/۵۸	۰/۶۸	۰/۲۱	۰/۲۱	۰/۴۹	۰/۴۹	۰/۷۷	۰/۷۷	۰/۲۵	۰/۴۴	۰/۵۳	۰/۷۲	z

جدول ۴ مکان اتم‌ها در نانولایه LaRuSi با اتم‌های Si واقع بر سطح نانولایه.

Si1	Si2	Si3	Si4	Si5	Ru1	Ru2	La1	La2	La3	La4			
۰/۵	۰	۰/۵			۰	۰/۵	۰/۵	۰	۰/۵	x			
	۰/۵	۰	۰/۵	۰	۰/۵	۰	۰/۵	۰	۰/۵	y			
۰/۳۲	۰/۴۰	۰/۵۷	۰/۶۶	۰/۴۹	۰/۴۹	۰/۷۵	۰/۷۵	۰/۲۸	۰/۴۴	۰/۵۳	۰/۶۶	۰/۸۰	z

جدول ۵ انرژی بستگی نانولایه‌های LaRuSi با اتم‌های سطح متفاوت.

اتم سطح		Ru		Si		La	
GGA	GGA+U	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U
-۰/۶۳۴	-۰/۷۴۸	-۰/۷۱۷	-۰/۸۱۱	-۰/۶۹۱	-۰/۷۷۵	انرژی بستگی (eV/atom)	

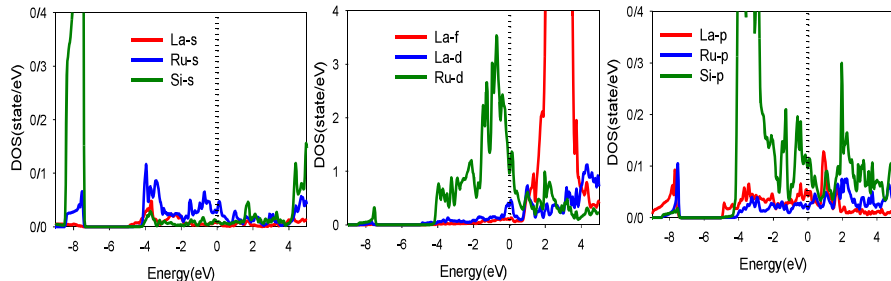
ب. ویژگی‌های الکترونی

در این بخش، نمودارهای چگالی حالت‌های الکترونی نانولایه LaRuSi با استفاده از رهیافت GGA و GGA+U محاسبه شده است. چگالی حالت‌های الکترونی اربیتال‌های اتم‌های La و Ru و Si با استفاده از رهیافت GGA+U در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود بیشترین توزیع چگالی حالت‌های الکترونی اطراف انرژی فرمی مربوط به اربیتال d اتم Ru است. چگالی حالت‌های الکترونی اربیتال d اتم Ru و اربیتال d اتم La و اربیتال p اتم Si در ناحیه بین ۴/۵ eV تا ۵ eV توزیع شده‌اند و با نزدیک‌ترین همسایه‌هاشان هیبریدشدگی دارند. اربیتال f اتم

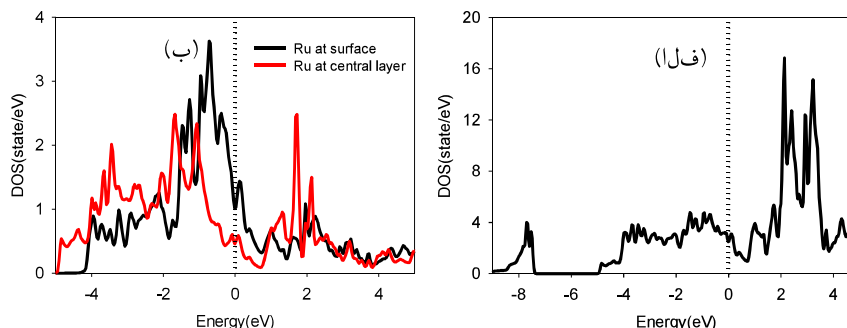
La در ناحیه ۲ eV تا ۳/۸ eV و ارییتال S اتم Si در ناحیه بین ۷/۵ eV تا ۹ eV توزیع شده‌اند. چگالی حالت‌های الکترونی کل نانولایه LaRuSi به ازای یک ملکول در شکل ۴ الف نشان داده شده است. وجود چگالی حالت‌های الکترونی در انرژی فرمی نشان‌دهنده ویژگی تراپردی نانولایه LaRuSi است. نمودار چگالی حالت‌های الکترونی اتم‌های Ru واقع بر سطح و لایه مرکزی این نانولایه در شکل ۴ ب با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۴ ب مشاهده می‌شود، شکست تقارن در سطح نانولایه و در نتیجه گسسته شدن پیوند اتم‌های سطح باعث بروز تفاوت بین چگالی حالت‌های الکترونی اتم واقع بر سطح و اتم لایه مرکزی می‌شود. هنگام برش نانولایه از انبوهه، تعدادی از پیوندهای اتمی در محل برش شکسته می‌شود و ارییتال‌هایی با پیوندهای رها (Dangling bond) [۲۰] ایجاد می‌شود که نیمه‌پرند. در این حالت برای ایجاد تعادل و کاهش انرژی آزاد حالت‌های سطحی، الکترون‌های پیوندهای رها تمایل دارند تا با الکترون دیگری جفت شوند و با رعایت اصل طرد پائولی ارییتال‌های پر را ایجاد کنند. اگر تمامی الکترون‌های پیوندهای رها نتوانند با الکترون‌های سطحی جفت شوند و نوارهای ظرفیت نانولایه ارییتال‌های نیمه‌پر داشته باشند، لذا این پیوندهای رها موجب افزایش ویژگی رسانایی نانولایه می‌شود. برای بررسی بیشتر ویژگی‌های تراپردی این نانولایه، ضریب خطی گرمای ویژه بررسی شده است. گرمای ویژه دارای دو سهم الکترونی و فونونی است که به ترتیب متناسب با T و T³ است. سهم الکترونی در دماهای پایین و سهم فونونی در دماهای بالا حائز اهمیت است. با استفاده از مقدار چگالی حالت‌های الکترونی در انرژی فرمی، ضریب خطی گرمای ویژه الکترونی، g ، طبق رابطه زیر محاسبه شده است،

$$g = \frac{P^2}{3} K_B^2 D(E_f) \quad (5)$$

که در آن، K_B ثابت بولتزمن و $D(E_f)$ چگالی حالت‌های الکترونی در انرژی فرمی است. نتایج حاصل از این محاسبه‌ها با استفاده از دو رهیافت GGA+U و GGA در جدول ۶ آمده است.



شکل ۳ چگالی حالت‌های الکترونی ارییتال‌های اتم‌های La و Ru و Si با استفاده از رهیافت GGA+U.



شکل ۴ الف: چگالی حالت‌های الکترونی کل نانولایه LaRuSi به ازای ملکول، ب: نمودار چگالی حالت‌های الکترونی اتم‌های Ru واقع بر سطح و لایه مرکزی نانولایه LaRuSi با استفاده از رهیافت GGA+U.

نتایج این محاسبه نشان می‌دهد که اتم‌های سطح نسبت به اتم مرکزی سهم بیشتری در ضریب خطی گرمای ویژه الکترونی این نانولایه دارند که ناشی از افزایش چگالی حالت‌های الکترونی در انرژی فرمی اتم‌های سطح نانولایه نسبت به اتم مرکزی است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود چگالی حالت‌های الکترونی اتم Ru واقع بر سطح نانولایه نسبت به اتم لایه مرکزی به سمت انرژی‌های بالاتر جابه‌جا شده و سبب افزایش چگالی حالت‌های الکترونی در انرژی فرمی می‌شود. از آنجا که بیشترین توزیع الکترون‌ها در انرژی فرمی مربوط به اربیتال d اتم Ru است، با در نظر گرفتن جایگزیدگی این اربیتال در رهیافت GGA+U چگالی حالت‌های الکترونی در انرژی فرمی اندکی کاهش می‌یابد. بنابراین، همان‌طور که در جدول ۶ مشاهده می‌شود سهم اتم Ru در ضریب خطی گرمای ویژه در رهیافت GGA+U اندکی کمتر از مقدار متناظر در رهیافت GGA است.

جدول ۶ سهم اتم Ru واقع بر سطح و لایه مرکزی در ضریب خطی گرمای ویژه الکترونی،

g ($\text{mJ mol}^{-1}\text{k}^{-2}$)، نانولایه LaRuSi در رهیافت‌های GGA و GGA+U.

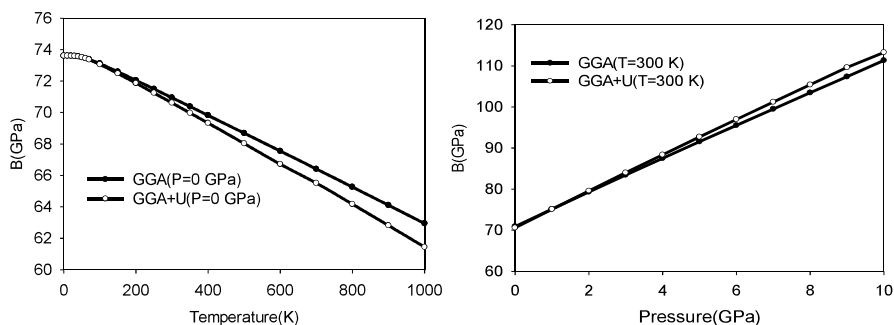
رهیافت	GGA	GGA+U
سهم اتم Ru واقع بر سطح	۵/۰	۴/۶
سهم اتم Ru واقع در لایه مرکزی	۲/۴	۲/۱

ج. ویژگی‌های ترمودینامیکی

در این بخش، ویژگی‌های ترمودینامیکی نانولایه LaRuSi در دماها و فشارهای مختلف با استفاده از مدل شبه هماهنگک دبابی و با استفاده از کد گیس محاسبه شده است. در این برنامه با استفاده از

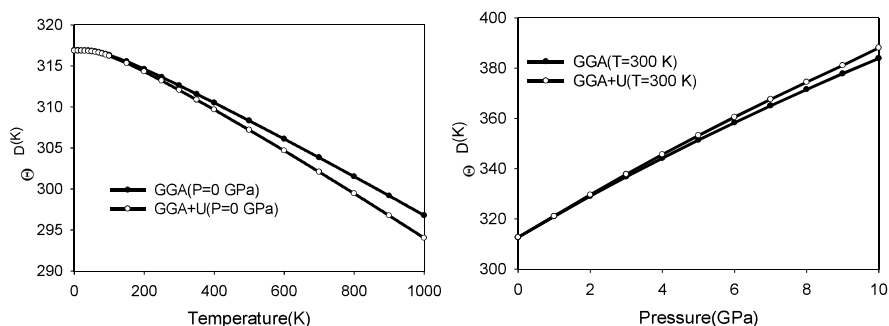
۴۸ / بررسی ویژگی‌های ساختاری و الکترونی و ترمودینامیکی نانولایه LaRuSi با استفاده از نظریه تابعی چگالی

منحنی تغییرات انرژی استاتیکی بر حسب حجم در رهیافت‌های GGA و GGA+U، ویژگی‌های ترمودینامیکی سامانه‌ها از جمله مدول حجمی (B)، دمای دمای (Q_D)، گرمای ویژه در حجم و فشار ثابت (C_p, C_v) و ضریب انبساط گرمایی (α) در دمای ۰ K تا ۱۰۰۰ K و فشارهای ۰ GPa تا ۱۰ GPa محاسبه شده و نتایج حاصل از آن در نمودارهای شکل‌های ۵ تا ۸ آورده شده است.



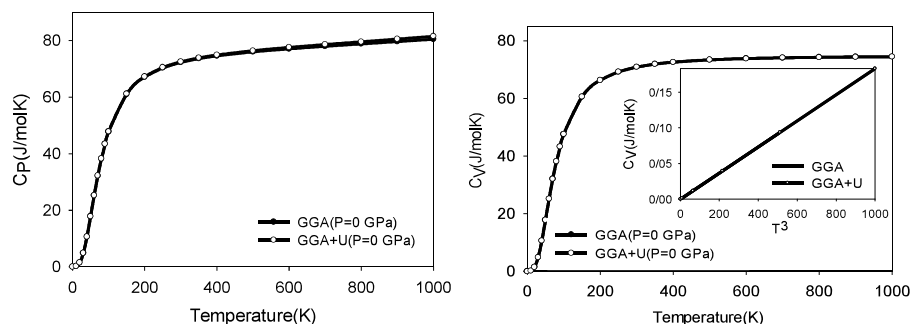
شکل ۵. نمودار مدول حجمی محاسبه شده در دماها و فشارهای مختلف برای نانولایه LaRuSi با استفاده از رهیافت‌های GGA و GGA+U.

مدول حجمی به عنوان پارامتری برای بیان استحکام و سختی ماده به کار می‌رود. نمودار مدول حجمی نانولایه LaRuSi در دماها و فشارهای مختلف در شکل ۵ رسم شده است. از این نمودار مشخص می‌شود مدول حجمی تا حدود ۱۰۰ K تقریباً ثابت است و با افزایش دما کاهش می‌یابد. همچنین، مدول حجمی این نانولایه با افزایش فشار به طور خطی افزایش می‌یابد. بنابراین، افزایش فشار باعث سخت‌تر شدن این نانولایه می‌شود. دمای دمای پارامتر مهمی برای بررسی ویژگی‌های گرمایی جامدات است. تأثیر دما و فشار در دمای دمای نانولایه LaRuSi با استفاده از رهیافت‌های GGA و GGA+U در شکل ۶ نشان داده شده است.



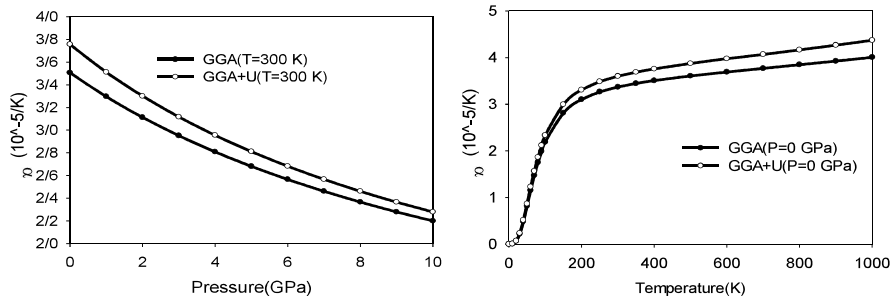
شکل ۶. نمودار دمای دمای در دماها و فشارهای مختلف برای نانولایه LaRuSi با استفاده از رهیافت‌های GGA و GGA+U.

افزایش فشار باعث قوی تر شدن نیروی بین اتم‌ها و در نتیجه افزایش دمای دمای می‌شود. در دمای بیشتر از ۱۰۰ K افزایش دما باعث افزایش حجم و ضعیف تر شدن نیروی بین اتم‌ها می‌شود به همین علت دمای دمای کاهش می‌یابد. در مدل شبه‌هماهنگ دمای، گرمای ویژه ناشی از ارتعاشات اتم‌ها، یعنی سهم فونونی گرمای ویژه است، که در حجم و فشار ثابت در دماهای مختلف با استفاده از رهیافت‌های GGA و GGA+U در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷ نمودار گرمای ویژه در حجم و فشار ثابت در دماهای مختلف برای نانولایه LaRuSi با استفاده از رهیافت‌های GGA و GGA+U.

نمودارهای شکل ۷ نشان می‌دهد که گرمای ویژه در حجم و فشار ثابت در رهیافت‌های GGA و GGA+U تقریباً یکسان است و بنابراین در نظر گرفتن جایگزینی الکترون‌ها در رهیافت GGA+U تأثیر چشمگیری در گرمای ویژه ندارد. سهم فونون‌ها در گرمای ویژه در حجم ثابت در دماهای پایین ($T \leq 10 K$) دارای وابستگی مکعبی است ($C_v \propto T^3$)؛ این وابستگی در نمودار شکل ۷ نشان داده شده است. در دمای بالاتر از ۲۵۰ K، C_v تقریباً ثابت و در نهایت به حد ثابت دولونگ و پتی [۲۲] میل می‌کند که این حد برای نانولایه LaRuSi برابر ۷۴ (J/molK) محاسبه شده است. تغییرات گرمای ویژه در فشار ثابت در دمای پایین‌تر از ۲۵۰ K مشابه گرمای ویژه در حجم ثابت است، ولی در دمای بالاتر C_p به طور خطی با شیب کم بر حسب دما افزایش می‌یابد در حالی که گرمای ویژه در حجم ثابت تقریباً ثابت می‌ماند. تأثیر دما و فشار در ضریب انبساط گرمایی نانولایه LaRuSi در رهیافت‌های GGA و GGA+U در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۸ نمودار ضریب انبساط گرمایی در دماها و فشارهای مختلف برای نانولایه LaRuSi با استفاده از رهیافت‌های GGA و GGA+U.

از نمودارهای شکل ۸ مشاهده می‌شود که ضریب انبساط گرمایی با افزایش فشار کاهش می‌یابد. با توجه به آنکه ضریب انبساط گرمایی مطابق رابطه (۶) با مدول حجمی رابطه عکس دارد، افزایش فشار و در نتیجه افزایش مدول حجمی باعث کاهش ضریب انبساط گرمایی می‌شود،

$$a = \frac{gC_p}{VB} \quad (6)$$

در این رابطه، g پارامتر گرونایزن است. ضریب انبساط گرمایی در دمای کمتر از ۲۰۰K سریعاً با دما افزایش می‌یابد ولی در دمای بالاتر این افزایش آهسته و تقریباً خطی است. ضریب انبساط گرمایی در رهیافت‌های GGA و GGA+U در دمای پایین مشابه و در دمای بالاتر کمی متفاوت است. با توجه به آنکه ضریب انبساط گرمایی با گرمای ویژه در فشار ثابت متناسب است، تغییرات ضریب انبساط گرمایی با افزایش دما مشابه تغییرات گرمای ویژه در فشار ثابت است. کمیت‌های ترمودینامیکی نانولایه LaRuSi با استفاده از رهیافت‌های GGA و GGA+U در دمای اتاق ($T = 300\text{ K}$) محاسبه شده و در جدول ۷ آورده شده است.

جدول ۷ کمیت‌های ترمودینامیکی نانولایه LaRuSi با استفاده از رهیافت‌های GGA و GGA+U در دمای اتاق ($T = 300\text{ K}$).

$a (10^{-5} / \text{K})$	$C_p (J / \text{molk})$	$C_v (J / \text{molk})$	$(k) Q_D$	B(GPa)	
۳/۵	۷۲/۳۱	۷۰/۹۲	۳۱۲/۶	۷۱/۰	GGA
۳/۷۵	۷۲/۵	۷۰/۹۳	۳۱۲/۰	۷۰/۶	GGA+U

از آنجا که تاکنون هیچ مطالعه تجربی یا محاسباتی روی ویژگی‌های ساختاری و الکترونی و ترمودینامیکی نانولایه LaRuSi انجام نشده است، مرجعی برای مقایسه مقادیر محاسبه شده وجود

ندارد. با توجه به اهمیت این فلز به عنوان کاتالیزور در فرآیندهای مهم صنعتی، امید است که تحقیق و بررسی انجام شده و مقادیر ارائه شده در این مقاله، گامی برای پژوهش های آتی به منظور شناسایی هر چه بیشتر ویژگی های فیزیکی و شیمیایی نانولایه LaRuSi باشد.

۴. نتیجه گیری

در این مقاله، پارامتر هابارد مؤثر از اتم های La و Ru در ترکیب LaRuSi با استفاده از روش ابتدا به ساکن محاسبه شد. پارامتر هابارد محاسبه شده در این مقاله توافق خوبی با مقادیر محاسبه شده برای پارامتر هابارد مؤثر این اتم ها در مراجع دیگران دارد. نتایج محاسبات نشان می دهد که این نانولایه رسانای غیرمغناطیسی است. از چگالی حالت های الکترونی در یافتیم که این نانولایه بیشترین توزیع الکترون ها را در انرژی فرمی مربوط به اربیتال d اتم Ru دارد. نتایج محاسبه شده از ضریب خطی گرمای ویژه الکترون ها نشان داد که سهم اتم Ru واقع بر سطح نانولایه در ضریب خطی گرمای ویژه الکترونی نسبت به اتم Ru واقع در لایه مرکزی بیشتر است. کمیت های ترمودینامیکی نانولایه LaRuSi نظیر مدول حجمی، دمای دمای، گرمای ویژه در حجم و فشار ثابت و ضریب انبساط گرمایی با استفاده از مدل شبه هماهنگ دمای در دمای ۰ K تا ۱۰۰۰ K و فشارهای ۰ GPa تا ۱۰ GPa محاسبه شده است. گرمای ویژه در حجم ثابت در دمای پایین وابستگی مکعبی به دما دارد و در دماهای بالا به حد ثابت کلاسیکی (J/molK) ۷۴ می رسد.

منابع

- [1] Gupta S. and Suresh K. G., Review on magnetic and related properties of RTX compounds, *J. Alloys. Compd.* 618 (2015) 562-606.
- [2] Welter R., Venturini G., Malaman B. and Ressouche E., Crystallographic data and magnetic properties of new RTX compounds (R=La-Sm, Gd; T=Ru, Os; X=Si, Ge). Magnetic structure of NdRuSi, *J. Alloys. Compd.* 202 (1993) 165-172.
- [3] Chevalier B., Gaudin E., Tencé S., Malaman B., Rodriguez Fernandez J., André G. and Coqblin B., Hydrogenation inducing antiferromagnetism in the heavy-fermion ternary silicide CeRuSi, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 014414.
- [4] Krajc M. and Hafner J., Intermetallic Compounds as Selective Heterogeneous Catalysts: Insights from DFT, *ChemCatChem.* 8 (2016) 34.
- [5] Li J., Wu J., Wang H., Lu Y., Ye T., Sasase M., Wu X., Kitano M., Inoshita T. and Hosono H., Acid-durable electride with layered ruthenium for ammonia synthesis: boosting the activity via selective etching, *Chem. Sci.* 10 (2019) 5712.
- [6] Wu J., Li J., Gong Y., Kitano M., Inoshita T. and Hosono H., Intermetallic Electride Catalyst as a New Platform for Ammonia Synthesis, *Angew. Chem., Int. Ed.* 58 (2019) 825.
- [7] Kohn W., Sham L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 A (1965) 1133.

- [8] Blaha P., Schwarz K., Madsen G. K. H., Kvasnicka D., Luitz J., WIEN2k (An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties). University of Technology, Vienna/Austria (2014).
- [9] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [10] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1396.
- [11] Anisimov V.I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A., First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method, J. Phys. Condens. Matter 9 (1997) 767.
- [12] Madsen G. K. H., Novak P., Charge order in magnetite. An LDA+U study, Europhys. Lett. 69 (2005) 777-783.
- [13] Madsen G., Novak P., Notes about constraint LDA calculations to determine U, in: WIEN2k-Textbooks (2007).
- [14] Anisimov V. I. and Gunnarsson O., Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals, Phys. Rev. B 43 (1991) 7570.
- [15] Blanco M. A., Francisco E. and Luana V., GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model, Comput. Phys. Commun 158 (2004) 57-72.
- [16] Otero-de-la-Roza A., Abbasi-Perez and D., and Luana V. C., Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation, Comput. Phys. Commun 182 (2011) 2232-2248.
- [17] Blanco M. A., Pendás A. M. N., Francisco E., Recio J. M. and Franco R., Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF₂ and Al₂O₃, J. Mol. Struct. (Theochem) 368 (1996) 245-255.
- [18] Djermouni M., Belhadj M., Kacimi S. and Zaoui A., AB initio study of electronic and magnetic structure of intermetallic RE₅Ge₃ compounds, J. Mod. Phys. Lett. B, Vol. 25, No. 32 (2011) 2427-2438.
- [19] Moniri S. M., Nourbakhsh Z. and Mostajabodaavati M., The first principles calculation of structural, electronic and magnetic properties of MnXY (X=Ru, Rh and Y=Ga, Ge, Sb) alloys, Mod. Phys. Lett. B, Vol. 25, No. 26 (2011) 2079-2090.
- [20] Ashcroft N.W., Mermin N.D., Solid states physics, Saunders College Publishing, Orlando, Florida, (1976) 615.
- [21] Debye P., Zur Theorie der spezifischen Warmen, Ann. Phys. 39 (1912) 789.
- [22] Petit A. T., Dulong P. L., Rechemhes sur quelques points importants de la theorie de la chaieur, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395.