دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد

عنوان پایان نامه :

مطالعه ساختاری و الکترونی GeH_4 تحت فشار با رویکرد خودسازگار

سمیه خانی

استاد راهنما:

دکتر امیرعباس صبوری دودران

بهمن ماه ۱۳۹۰

بسم الله الرحمن الرحيم

اینجانب سمیه خانی دانشجوی ورودی سال ۸۸-۱۳۸۷ مقطع کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد گواهی می‌نمایم چنانچه در پایان نامه خود از فکر ، ایده و نوشته دیگری بهره گرفته ام با نقل قول مستقیم یا غیر مستقیم منبع و مأخذ آن را نیز در جای مناسب ذکر کرده ام. بدیهی است مسئولیت تمامی مطالبی که نقل قول دیگران نباشد بر عهده خویش می دانم و جوابگوی آن خواهم بود.

نام و نام خانوادگی دانشجو

تاریخ و امضاء

اینجانب سمیه خانی دانشجوی ورودی سال ۸۸-۱۳۸۷ مقطع کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد گواهی می نمایم چنانچه براساس مطالب پایان نامه خود اقدام به انتشار مقاله ، کتاب و . . . نمایم ضمن مطلع نمودن استاد راهنما ، با نظر ایشان نسبت به نشر مقاله ، کتاب و . . . و به صورت مشترک و با ذکر نام استاد راهنما مبادرت نمایم.

نام و نام خانوادگی دانشجو

تاریخ و امضاء

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات ، آزمایشات و نو آوری ناشی از تحقیق

موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه پیام نور می باشد .

بهمن ۱۳۹۰

سپاسگذاری

به نام پروردگار یکتا ، که آرامش را در ستیز لحظات سخت ، سربلندی را در دورنمای مبهم آسمان رقابت و شکست را در میدان رویارویی جلوه های حیات قرار داده است. محبوبی که جبروت و شکوه بی انتها جز او را نشاید.

سپاس بیکران پروردگار را که به انسان قدرت اندیشیدن بخشید تا به یاری این موهبت راه ترقی و تعالی را بپیماید. حمد و سپاس خداوند بلندمرتبه را که هستی ام و هرچه دارم از اوست.

به پاس پدر و مادر مهربانم، به پاس تمام از خودگذشتگی هایشان، به پاس گرمای امید بخش وجودشان که در سردترین روزگاران بهترین پشتیبان است. به پاس قلب بزرگشان که در پناهش ترس به شجاعت می گراید، به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند.

با سپاس فراوان از تلاش آقای دکتر امیر عباس صبوری دودران استاد گرامی ام که با حوصله و صرف وقت در انتقال دانش خود مرا یاری رسانیدند.

با سپاس از تمامی دوستانی که در این راه مرا کمک نمودند.

تقدیم به پدر و مادر بزرگوارم که هر چه دارم از وجود پر برکت آنان است.

فهرست مطالب

چکیده ۱

فصل اول : ژرمان و اهمیت مولکول آن ۲
۱-۱ هیدروژن فلزی ۳
۱-۲ ژرمان (GeH_4) ۵
۱-۳ ژرمانیم ۷
۱-٤ پیشینه تحقیق و کارهایی که تاکنون در این زمینه انجام شده است ۸

فصل دوم : آشنایی با نظریه تابعی چگالی ۱۵
۲-۱ مقدمه ۱٦
۲-۲ مرحله اول : تقزیب بورن- اپنهایمر ۱۸
۲-۳ مرحله دوم : روش تابعی چگالی ۱۹
۲-۳-۱ قضیه هوهنبرگ کوهن ۲۰
۲-۳-۲ معادله کوهن شم ۲۵
۲-۳-۳ تقریب چگالی موضعی (GGA,LDA) و تعیین تابع نبادلی همبستگی ۲۹
۲-٤ مرحله سوم : حل معادلات ۳۱
۲-٤-۱ روش موج تخت PW ۳۱
۲-٤-۲ شبه پتانسیل ۳۲
۲-٤-۲ الف مراحل تولید شبه پتانسیل ۳٤
۲-٤-۲ ب مرحله دوم : واپاشی شبه پتانسیل ۳٦
۲-٤-۲ ج مرحله سوم : تست شبه پتانسیل ۳۷

فصل سوم : روش تحقیق و انجام محاسبات اولیه ٤۰
۳-۱ مطالعه ساختار بلوری ٤۱
۳-۱-۱ مقدمه ٤۱
۳-۱-۲ شبکه براوه ٤۲
۳-۱-۳ انواع شبکه براوه در فضای ۳ بعدی ٤۲
۳-۱-۴ شبکه وارون ٤٦
۳-۱-۵ منطقه اول بریلوئن ٤۷

۳-۱-٦ قضیه بلوخ ۵۱
۳-۱-۷ محاسبه ساختار الکترونی ۵۲
۳-۲ بسته های نرم افزاری جهت محاسبه DFT ۵۵
۳-۳ انتخاب شبه پتانسیل ٦۱
۳-٤ بهینه سازی پارامترهای محاسباتی ٦۲
۳-۴-۱ بهینه کردن تعداد K-POINT ٦۲
۳-٤-۲ بهینه سازی انرژی قطع ٦٦
۳-٤-۳ بهینه سازی پارامترهای شبکه ۷۰

فصل چهارم : محاسبات نهایی و نتیجه گیری ۷٤
٤-۱ ساختار الکترونی ۷۵
٤-۱-۱ چگالی الکترونی در صفحات مختلف بلوری ۷۵
٤-۱-۲ ساختار نواری در GeH_4 ..... ۷۷
٤-۱-۳ بررسی چگالی حالتهای کلی و جزئی در GeH_4 ..... ۸۰

نتیجه گیری ۸٦
پیشنهاداتی برای ادامه کار ۸٦
مراجع ۸۷

فهرست شکلها

شکل ۱-۱ نوارهای انرژی و نمودار DOS هیدروژن در فشار 347GPa ۵
شکل ۱-۲ مولکول چهاروجهی GeH_4 ..... ٦
شکل ۱-۳ سلول الماسی ۹
شکل ۱-٤ جدول گروههای فضایی ژرمان که در محدوده فشارهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفته اند ۹
شکل ۱-۵ شش ساختار پیشنهادی لی برای GeH_4 ..... ۱۰
شکل ۱-٦ : نمودار آنتالپی در محدوده فشارهای متفاوت برای شش ساختار پیشنهادی لی ۱۱
شکل ۱-۷ : پنج ساختار پیشنهادی ژانگ برای GeH_4 ..... ۱۲
شکل ۱-۸ : نمودار آنتالپی در فشارهای متفاوت برای پنج ساختار پیشنهادی ژانگ ۱۳
شکل ۱-۹ : شکل ساختار $P2_1/m$ ۱٤

شکل ۱-۱۰ : شکل ساختار C2/c ۱٤
شکل ۳-۱ تصویر استروگرافیک ساختار P-43m ۴۳
شکل ۳-۲ تصویر ساختار مونوکلینیک ٤٤
شکل ۳-۳ تصویر استروگرافیک ساختار C2/c ٤٤
شکل ۳-٤ تصویر استروگرافیک ساختار $P2_1/m$ ٤٥
شکل ۳-٥ : تصویر منطقه اول بریلوئن برای ساختار P-43m ٤٨
شکل ۳-٦ : جدول نقاط با بیشترین تقارن با گروه فضایی P-43m ٤٨
شکل ۳-۷ : تصویر منطقه اول بریلوئن برای ساختار C2/c ٤٩
شکل ۳-۸ : جدول نقاط با بیشترین تقارن با گروه فضایی C2/c ٤٩
شکل ۳-۹ : تصویر منطقه اول بریلوئن برای ساختار $P2_1/m$ ٥٠
شکل ۳-۱۰ : جدول نقاط با بیشترین تقارن با گروه فضایی $P2_1/m$ ٥٠
شکل ۳-۱۱ : اطلاعات ورودی و خروجی در برنامه powder cell ٥٦
شکل ۳-۱۲ : موقعیت اتمهای Ge و H در ساختار P-43m ٥٦
شکل ۳-۱۳ : پارامترهای شبکه و موقعیت اتمهای Ge و H در ساختار C2/c و $P2_1/m$ برگرفته از نتایج مقاله گائو ٥٧
شکل ۳-۱٤ : موقعیت اتمهای Ge و H در گروه فضایی C2/c ٥٨
شکل ۳-۱٥ : موقعیت اتمهای Ge و H در گروه فضایی $P2_1/m$..... ٥٩
شکل ۳-۱٦ : تصاویر کریستالی ساختار P-43m بدست آمده از نرم افزار xcrysden ٥٩
شکل ۳-۱۷ : تصویر کریستالی ساختار C2/c بدست آمده از نرم افزار xcrysden ٦٠
شکل ۳-۱۸ الف : نمودار مش بندی بر حسب انرژی کل در ساختار P-43m ٦٥
شکل ۳-۱۸ ب : نمودار مش بندی بر حسب انرژی کل برای ساختار C2/c ٦٥
شکل ۳-۱۸ ج : نمودار مش بندی بر حسب انرژی کل برای ساختار $P2_1/m$ ٦٦
شکل ۳-۱۹ الف : نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل برای ساختار P-43m ٦٨
شکل ۳-۱۹ ب : نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل برای ساختار C2/c ٦٨
شکل ۳-۱۹ ج : نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل برای ساختار $P2_1/m$ ٦٩
شکل ۳-۲۰: موقعیت اتمهای Ge و H در گروه فضایی P-43m پس از Relaxation ۷۱
شکل ۳-۲۱ الف: نیروهای روی اتمهای Ge و H در ساختارP-43m پس از Relaxation ۷۱
شکل ۳-۲۱ ب: نیروهای روی اتمهای Ge و H در ساختارC2/c پس از Relaxation..... ۷۲
شکل ۳-۲۱ ج: نیروهای روی اتمهای Ge و H در ساختار$P2_1/m$ پس از Relaxation ۷۳
شکل ٤-۱ : چگالی الکترونی ساختار P43-m بلور GeH_4 ..... ۷٦

شکل ٤-٢ : چگالی الکترونی ساختار C2/c بلور GeH_4 ..... ٧٦
شکل ٤-٣ : نوارهای انرژی ساختار P-43m محاسبه شده در این پایان نامه pwscf ٧٧
شکل ٤-٤ : نوارهای انرژی ساختار P-43m محاسبه شده بوسیله لی با کد pwscf ٧٨
شکل ٤-٥ : نوارهای انرژی ساختار C2/c محاسبه شده در این پایان نامه با کد pwscf ٧٨
شکل ٤-٦ : نوارهای انرژی ساختار C2/c محاسبه شده توسط گائو با کد vasp ٧٩
شکل ٤-٧ : نوارهای انرژی ساختار $P2_1/m$ محاسبه شده با pwscf ٧٩
شکل ٤-٨ : نوارهای انرژی ساختار $P2_1/m$ محاسبه شده با wien2k ٨٠
شکل ٤-٩ : نمودار انرژی بر حسب چگالی حالتها در ساختار P-43m محاسبه شده در این پایان نامه با کد pwscf ٨١
شکل ٤-١٠ : نمودار انرژی بر حسب چگالی حالتها در ساختار P-43m محاسبه شده توسط لی با کد pwscf ٨٢
شکل ٤-١١ : نمودار انرژی بر حسب چگالی حالتها در ساختار C2/c محاسبه شده در این پایان نامه با کد pwscf ٨٢
شکل ٤-١٢ : نمودار انرژی بر حسب چگالی حالتها در ساختار C2/c محاسبه شده توسط گائو با کد VASP ٨٣
شکل ٤-١٤ : نمودار انرژی بر حسب چگالی حالتها در ساختار $P2_1/m$ با کد wien2k ٨٤
شکل ٤-١٥ :چگالی حالتهای جزئی ساختار P43-m محاسبه شده در این پایان نامه با pwscf ٨٥
شکل ٤-١٦ :چگالی حالتهای جزئی ساختار C2/c محاسبه شده در این پایان نامه با pwscf ٨٥

چکیده :

در این رساله به بررسی ساختاری و الکترونی ترکیب GeH_4 با استفاده از نظریه ی تابعی چگالی و حل معادلات کوهن شم با در نظر گرفتن تابع تبادلی همبستگی GGA در سه گروه فضائی P43-m و C2/c و $P2_1/m$ پرداخته می شود. مولکول GeH_4 تحت فشار 50GPa فلزی و حتی تحت فشارهای بالاتر از 110GPa ابررسانا نیز می شود.

در نظریه تابعی چگالی بلور بصورت یک سیستم بس ذره‌ای در نظر گرفته می شود و تلاش می شود تا هامیلتونی و بخصوص جمله مربوط به انرژی پتانسیل تعریف گردد. با توجه به حل خودسازگار و معادلات کوهن شم با استفاده از نرم افزار PWscf[1] خواص ساختاری ترکیب های فوق شامل پارامتر شبکه و ساختار نواری بدست می آید ، همچنین چگالی الکترونی در صفحات مختلف بلوری و چگالی حالت های کلی و جزئی با استفاده از کد espresso محاسبه شده است.

واژه های کلیدی:

germane (GeH_4) , density functional theory (DFT) , pseudopotential , pwscf , linux, xmgrace , Etotal , xcrysden , wien2k , band structure , powder cell , powder cell , espresso , Ecut , kohn-sham , scf , nscf , Kpoint.

ژرمان (GeH_4) ، تئوری تابعی چگالی(DFT) ، کد محاسباتی pwscf ، شبه پتانسیل ، معادلات کوهن- شم ، الگوریتم خود سازگار ، غیر خود سازگار ، بسته‌ی محاسباتی wien2k ، ساختار نواری ، چگالی حالت‌ها ، گاف انرژی.

[1] Plane_wave self_consistent field

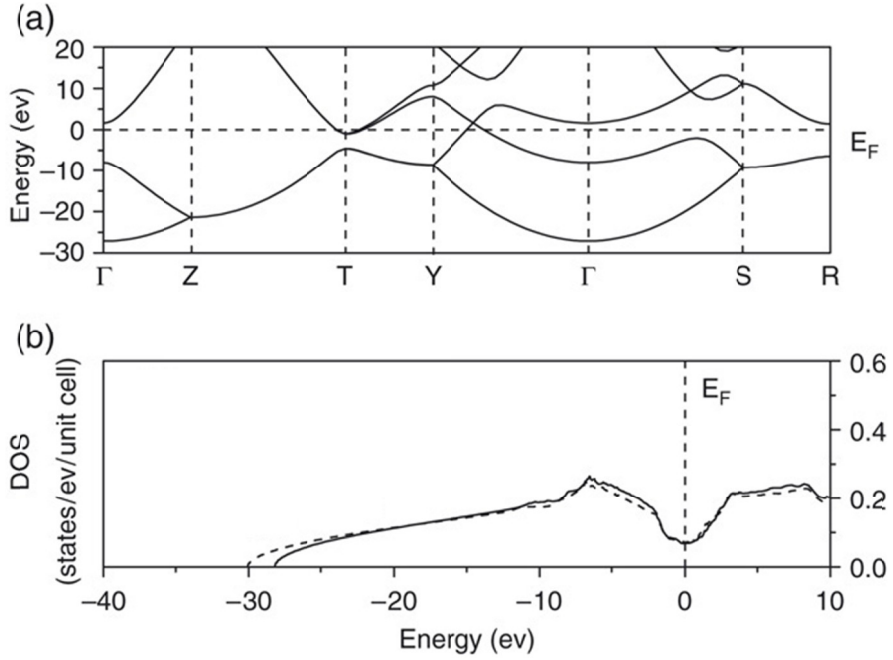
فصل اول: ژرمان و اهمیت مولکول آن

۱-۱ هیدروژن فلزی

هیدروژن مایع در فشارهای بسیار زیاد خاصیت فلزی پیدا می کند. هیدروژن جامد چطور؟ در سال ۱۹۲٦ ، برنال پیشنهاد کرد همه مواد ، تحت فشارهای به اندازه کافی زیاد سرانجام فلز می‌شوند یعنی یک دریا الکترون آزاد در آنها به وجود می‌آید که جریان الکتریسیته را به خوبی هدایت می‌کند. جالبترین ماده برای امتحان این فلز شدگی تحت فشار ، سبکترین عنصر جدول تناوبی است. در سال ۱۹۳۵، ویگنر و هانتینگتن [1] پیش بینی کردند هیدروژن دو اتمی مولکولی در فشاری حدود ۲۵۰۰۰۰ جو به حالت فلزی گذار می‌کند. پیش بینی های فعلی می گویند فشار گذار در حدود سه میلیون جو است. اما با وجود آزمایشهای فشار زیادی که انجام شده است ، تاکنون هیچ اثری از گذار به حالت فلزی به دست نیامده است.

چرا هیدروژن فلزی تا این حد مورد توجه است؟ این ماده ممکن است ویژگیهای عجیب و کاربردهای مهمی داشته باشد مثلاً پیش بینی شده است که هیدروژن فلزی در دمای اتاق ابررساناست ، در حالی که میدانیم ابررسانایی در دمایی نزدیک به صفر کلوین رخ می دهد و این پدیده می تواند تحولی شگرف در علم بشر باشد. حتی تصور کشف ابررسانایی در دمای اتاق هیجان انگیز است ، چون این به معنای رسیدن به مقامت صفر و دستیابی به شدت جریانها و میدانهای مغناطیسی بسیار بالا در دمای اتاق است که موارد کاربرد بسیاری در علوم و صنایع از جمله خطوط انتقال نیرو ، حمل و نقل ، پزشکی و ساخت کامپیوترهای قدرتمند و سریع در تکنولوژی آینده دارد. به این معنا ، انقلاب واقعی در صنعت با کشف پدیده ابررسانایی در دمای اتاق روی خواهد داد. همچنین ، اگر بتوان هیدروژن فلزی را از فشار بسیار زیاد به فشار معمولی آورد (بی آنکه حالت آن عوض شود)

سوختی بسیار مؤثر و تمیز برای سفرهای فضایی به دست می‌آید. بررسی فلز شدگی هیدروژن بینشهای جدیدی هم در مورد ماهیت سیاره‌های غول پیکر به دست خواهد داد ؛ سیاره‌های مثل مشتری و زحل که جرمشان بیش از ٤٠٠ برابر جرم زمین است ، و بیشتر این جرم هیدروژن تحت فشار بسیار شدید است. اما ظاهراً هیچ نشانه‌ای از گذار فلز شدگی برای هیدروژن جامد به دست نیامده است. یافته های محققان نشان میدهند که درفشارهای بالا درمرکز سیارات غول پیکر مثل مشتری و زحل هیدروژن همراه با هلیم به صورت یک آلیاژ فلزی مایع قرار دارد که خواص فلزی و رسانایی آن ثابت شده است ، قابل ذکر است که فشار در مرکز مشتری به ۷۰ میلیون اتمسفر می رسد. برای بررسی موضوع اول ببینیم اصولاً چرا انتظار می‌رود هیدروژن جامد فلز شود. در فشار کم ، هیدروژن جامد بلوری از مولکولهای مجزا است ، که بر هم کنش ضعیفی با هم دارند. الکترونها هر کدام به مولکول معینی مقیدند و برای ایجاد رسانش الکتریکی باید مولکولها را یونیزه کرد. به زبان نظریه نوارهای انرژی ، نوار رسانش خالی است و نوار ظرفیت پر ، و گاف انرژی بزرگی بین این دو نوار وجود دارد. به این ترتیب ، هیدروژن جامد عایق است. در حالت عادی (فشرده نشده) گاف انرژی بین نوار رسانش و ظرفیت در حدود 15ev است. با افزایش فشار ، مولکولها به هم نزدیکتر می‌شوند و بر هم کنش بینشان قویتر می‌شود. سرانجام باید جایی باشد که این دو نوار در هم تداخل کنند و گاف انرژی صفر شود. در اینجا گذار عایق به فلز رخ می‌دهد و هیدروژن فلز می‌شود ، در این وضعیت هیدروژن مات میشود که نشانه تغییر آرایش الکترونی آن است. قابل توجه است در فشار ٤ میلیون اتمسفر هیدروژن چنان فلز می شود که در دمای اتاق ابررساناست. اما محققان براین تلاشند که در دما و فشارهای پایین تر به این فاز از هیدروژن دست یابند که البته به موفقیت های زیادی دست یافته اند.



شکل ۱-۱ (a) نوارهای انرژی هیدروژن و (b) نمودار DOS در فشار 347GPa [2]

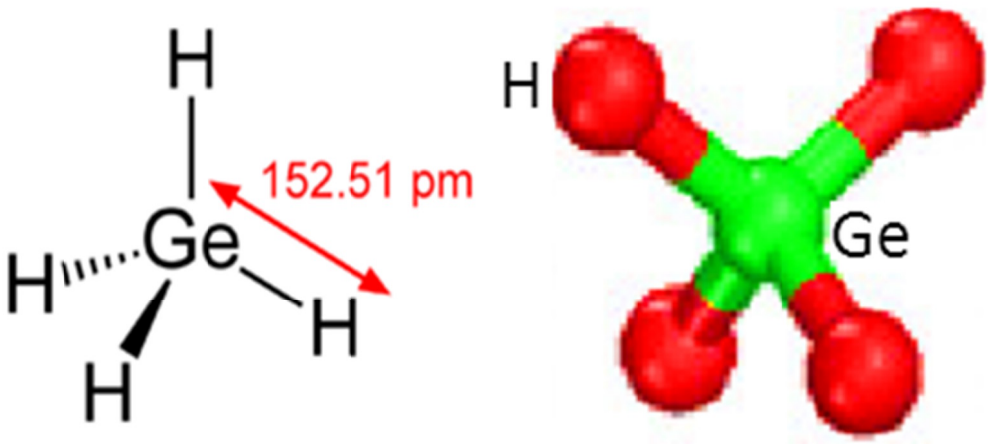
۱-۲ ژرمان (GeH_4):

در سال 1935 ویگنر و هانتیگتون [1] مطرح نمودند که هیدروژن جامد (سبک ترین عنصر) ، بدلیل استحکام کشسانی بالا و چگالی جرمی کم آن ممکن است تحت فشار کافی فلزی شود. سپس در سال 1968 اشکرافت [3] پیش بینی نمود که هیدروژن حتی می تواند تحت فشار بالاتر یک ابررسانای با دمای بالا شود ، اما محاسبات نشان داد که این فشار فلزی حدود 342Gpa است که بسیار بالا بوده و در آزمایشگاه قابل دسترس نمی باشد. اخیراً اشکرافت [4] پیشنهاد کرده که هیدرایدهای گروه چهارم جدول تناوبی (CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4) ممکن است تحت فشار بسیار کمتری نسبت به هیدروژن ، فلزی شوند . عناصر این گروه بدلیل داشتن ساختار الماسی و سختی و مقامت زیاد در برابر فشار بالا کاندیداهای مناسبی می باشند.

این هیدرایدها دارای 4 اتم H هستند و به اصطلاح از هیدروژن اشباع شده‌اند و با توجه به تعداد زیاد اتم H در این مولکولها و نیز الکترونگانیویته تر بودن هیدروژن (الکترونگاتیوی 2.2) نقش عمده رسانندگی را اتم H در فشارهای بالا بازی می‌کند.

در این میان انتظار می رود که بدلیل بزرگتر بودن شعاع اتمی Ge ، برابر 122.5 pm ، (عنصر پائین تر گروه چهارم جدول تناوبی) نسبت به Si و C که در ردیف بالاتر جدول هستند ، GeH_4 آسانتر و تحت فشار کمتری فلزی شود.

مولکول GeH_4 متشکل است از یک اتم Ge که دارای چهار پیوند کووالانسی با چهار اتم هیدروژن است که طبق گزارش ویگنر و هانتینگتون ، اشکرافت و لی تحت فشار فلزی می شود. و حتی با افزایش فشار دارای خاصیت گذار از نارسانا به ابررسانا می باشد. که بدلیل خاصیت فلزی و حتی ابررسانایی و نیز استحکام در برابر فشار و سختی آن در صنایع و پزشکی می تواند بکار گرفته شود و همانگونه که در قسمت قبل گفته شد سوختی بسیار مؤثر و تمیز برای سفرهای فضایی باشد و نیز ترکیب آن با سیلان برای ساخت نانو وایر بکار می رود [5].



شکل ۱-۲ مولکول چهاروجهی GeH_4

۱-۳ ژرمانیم

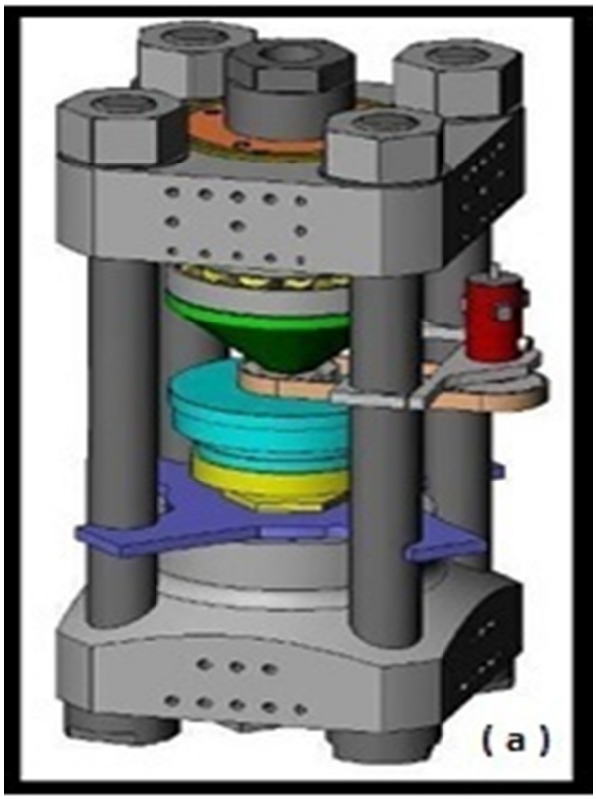
ژرمانیم عنصری نیمه فلزی ، با گاف انرژی برابر 0.67 الکترون ولت ، با ساختار بلورین شبیه الماس است . ژرمانیم خالص سفید -خاکستری بلورین ، براق و ترد و شکننده است و در دمای اتاق درخشندگی خود را حفظ می کند ، در حالت جامد اشتعال پذیر و خاکستر آن براحتی آتش می گیرد. این عنصر از نظر خواص فیزیکی و شیمیایی شبیه به سیلیس است. ژرمانیم در چند سنگ معدن مانند آرجیرودیت (همراه نقره و گوگرد) , زینک بلند (همراه روی و گوگرد) و تانتالیت (همراه آهن , منگنز) موجود است. کانی اصلی ژرمانیم ، ژرمانیت است که حاوی مس ، گوگرد ، حدود ۷% ژرمانیم و ۲۰ عنصر دیگر می باشد . این فلز در کانی آرژیرودیت که سولفید ژرمانیم و نقره است و در کانی ژرمانیت که شامل ۸ درصد از عنصر ژرمانیم است یافت می شود . همچنین این عنصر در نهشته های روی و زغال و دیگر کانیها نیز وجود دارد. این عنصر در تجارت از فراوری معادن روی و ذوب آن توسط تولیدات زغال سنگ حاصل می شود. بیشترین و بزرگترین منبع این کانی ذخایر زغال سنگ هستند . وقتی ژرمانیم با عناصری مثل آرسنیک ، گالیم یا دیگر عناصر ترکیب شود این ترکیب در ترانزیستورها و هزاران مصارف الکتریکی دیگر کاربرد دارد. ژرمانیم استفاده زیادی در نیمه رساناها ، منشورهای مادون قرمز ، بازتابنده نور در پرتو افکن ها ، در لنزها و در دندانپزشکی دارد. همچنین به عنوان یک عنصر آلیاژی در لامپهای فلورسانس فسفر و به عنوان کاتالیزور و نیز در ساخت نانو وایر کاربرد دارد [6] . اکسید ژرمانیم و ژرمانیم شفاف هستند و نور مادون قرمز را از خود عبور می دهند ، از این رو این عنصر برای طیف سنج مادون قرمز و تجهیزات نوری شامل

ردیابهای حساس مادون قرمز کاربرد دارد. کاربرد ترکیبات شیمیایی آلی ژرمانیم بسیار زیاد و مهم است.

۱-٤ پیشینه تحقیق و کارهایی که تاکنون در این زمینه انجام شده است:

ابتدا چن و ارمتس [7,8] با انجام آزمایش بر روی ترکیب SiH_4 نشان دادند که این مولکول در فشار 50-60GPa فلزی می شود و احتمال ابررسانایی SiH_4 را تأیید نمودند ، بنابراین این آزمایشات پیشنهاد اشکرافت را به اثبات رسانیدند. سپس کارهای دیگری توسط فنگ [9] ، پیکارد [10] و یائو [11] روی SiH_4 انجام گرفت و هریک به بررسی ساختارهای مختلف SiH_4 تحت فشارهای مختلف پرداختند.

چن و همکارانش [7] در آزمایشاتی که روی SiH_4 انجام دادند ، یا استفاده از تکنیک سلول الماس گونه ، به دستاوردهای بیشتری برای افزایش فشار دست یافتند. در سلول الماس گونه نمونه مورد نظر بین دو الماس در یک فضای 50 میکرومتری قرار داده می شود و سپس با استفاده از یک پیچ کنترل شونده الماسها به هم نزدیک و فشرده شده ، با محصور کردن نمونه فشارآنرا تا چندین گیگا پاسکال بالا می برند.



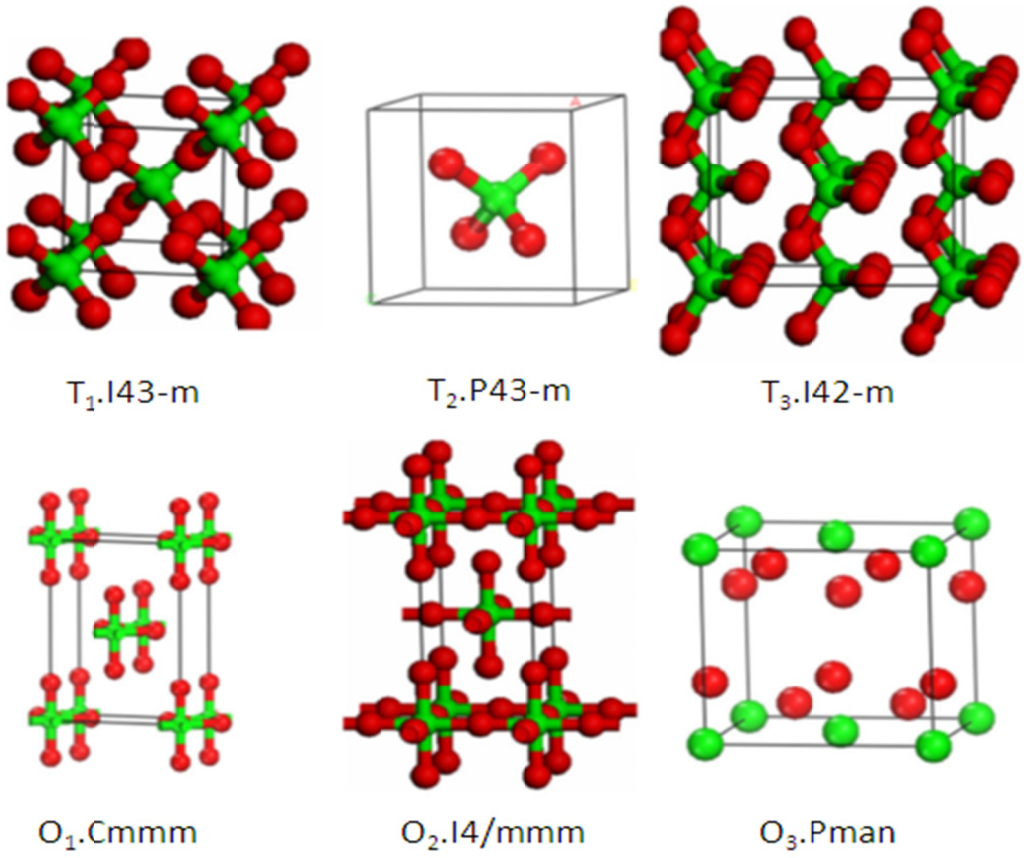
شکل ۱-۳ سلول الماسی

جدول زیر گروه های فضایی GeH_4 که در فشارهای مختلف توسط دیگران مورد مطالعه قرار گرفته اند را نشان می دهد:

گروههای فضایی GeH_4	Aba2	I-42m P-43m	Pman	$P2_1/m$	C2/c
فشار بر حسب GPa	0 تا ۳۰	۵۰ تا ٦۲	٦۲ تا ۱۱۰	۱۱۰	۲۲۰
مطالعه شده توسط	ژانگ [13]	لی [12]	لی [12]	.....	گائو [14]

شکل ۱-٤ جدول گروههای فضایی ژرمان که بترتیب در محدوده فشارهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

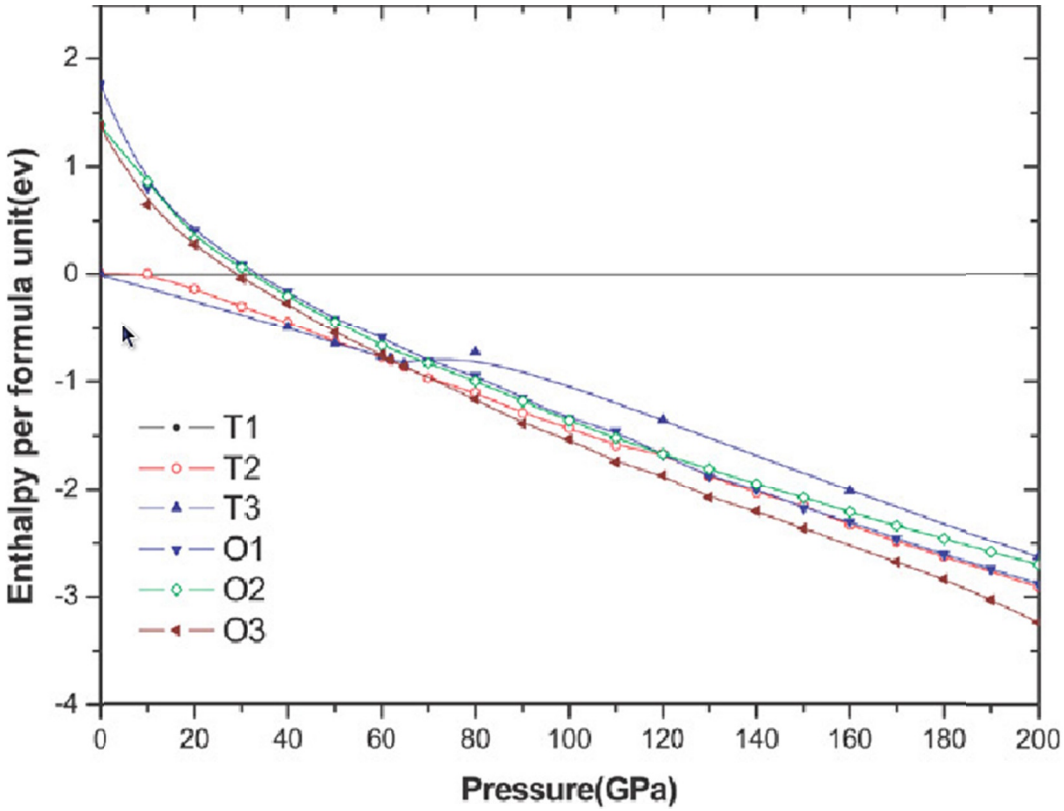
اولین تحقیق تئوری روی GeH_4 در سال 2007 توسط لی و همکارانش [12] و به اقتباس از ساختارهای کریستالی ارائه شده توسط فنگ [9] انجام گرفت.



شکل ۱-۵ شش ساختار پیشنهادی لی برای GeH_4 [12]

وی اتم های Ge را جایگزین Si کرد و پایداری نسبی این ٦ ساختار را محاسبه نمود. ساختارهای T_3 ,T_2 ,T_1 همگی ساختار چهاروجهی دارند و به ترتیب دارای شبکه fcc , sc , bcc می باشند. ساختار O_1 مرکب از زنجیره ای خطی از GeH_6 است و ساختارهای O_3 , O_2 شامل لایه هایی از GeH_6 اند. پایداری نسبی ساختارها با مقایسه آنتالپی این ساختارها انجام میگیرد. گذار فاز در یک نقطه زمانی

اتفاق می افتد که دو حالت انرژی آزاد گیبس برابر داشته باشند و چون این محاسبات در دمای T=0 انجام می شود انرژی آزاد گیبس (انرژی کل) همان آنتالپی است.



شکل ۱-٦ : نمودار آنتالپی در محدوده فشارهای متفاوت برای شش ساختار پیشنهادی لی [12]

ساختار با انرژی کمتر پایدارتر است زیرا زمانی یک ساختار پایدار می شود که انرژی آن مینیمم شود. در محدوده زیر 55Gpa ساختار T_3 دارای انرژی کمتر و پایدار تر است و در محدوده فشار 55-62 ساختار T_2 پایدارتر و بالاتر از 62 ساختار O_3 پایدار است. پیوند اتمهای Ge , H با گذارهای فاز تمایل به افزایش دارد ، تحت فشار کم هر اتم Ge با چهار اتم H پیوند دارد اما با افزایش فشار هر اتم Ge با شش اتم H می تواند پیوند داشته باشد. در 55Gpa یگ گذار فاز از T_3 به T_2 رخ می دهد و در 62Gpa گذار از T_2 به O_3 اتفاق می‌افتد.