الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة فرحات عباس - سطيف 1 -

كلية: العلـــــــوم

قسم: الفيـــــــزياء

تخصص: فيزياء المادة المكثفة

أطروحة

للحصول على شهادة الدكتوراه LMD

من طرف: مـــــــراد كـــتـــفـــي

العنوان

دراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية، المغناطيسية و الكهروحرارية لسبائك هوسلر الرباعية AgCoFeZ(Z = Al, Ga, Si, Ge, Sn), NiFeCrZ(Z = Al, Si, Ge, In) و NdCoMnGa

تمت المناقشة علنا بتاريخ: 2025/07/02 أمام اللجنة المكونة من الأعضاء:

الأستاذ	الرتبة	جامعة الانتماء	الصفة
جلال شرَاد	أستاذ التعليم العالي	جامعة فرحات عباس سطيف 1	رئيسا
السعدي بري	أستاذ محاضر أ	جامعة محمد بوضياف المسيلة	مشرفا
جمال معوش	أستاذ التعليم العالي	جامعة فرحات عباس سطيف 1	مساعد مشرف
ميلود إبرير	أستاذ التعليم العالي	جامعة محمد بوضياف المسيلة	ممتحنا
منير رفاس	أستاذ محاضر أ	جامعة فرحات عباس سطيف 1	ممتحنا
علي بن عامر	أستاذ محاضر أ	المدرسة العليا للأساتذة بوسعادة	ممتحنا

تشكرات و إهداء

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، أحمده حمدا كثيرا يليق بجلاله و عظيم سلطانه و اشكره على توفيقه لنا بإتمام هذا العمل المتواضع، حيث تم بعون الله إنجاز هذه الأطروحة تحت إشراف الأستاذين **السعدي بري و جمال معوش** اللذان أقدم لهما جزيل الشكر على اقتراحهما للموضوع و على كل ما قدما لي من نصائح، توجيهات، تشجيع و معلومات قيمة لإنجاز العمل.

كما أخص بالشكر الكبير رئيس اللجنة: شرَاد جلال أستاذ التعليم العالي بجامعة فرحات عباس سطيف 1

و نتقدم بوافر الشكر و التقدير الجزيل إلى أعضاء اللجنة الأساتذة:

إبرير ميلود أستاذ التعليم العالي بجامعة محمد بوضياف المسيلة

رفَاس منير أستاذ محاضر أ بجامعة فرحات عباس سطيف 1

بن علي عامر أستاذ محاضر أ بالمدرسة العليا للأساتذة بوسعادة

على تقييمهم لهذا العمل و كأعضاء في لجنة المناقشة.

كما أشكر الأستاذ عبد المجيد بوحمادو أستاذ بجامعة سطيف1 و رئيس مخبر تطوير المواد الجديدة و خصائصها.

كذلك أشكر الأستاذ عمَار مصباح أستاذ بجامعة سطيف1 و نائب عميد مكلف بما بعد التدرج و البحث العلمي.

أعبر عن إمتناني و شكري الكبيرين للزميل و رفيق الدرب **عياش مبارك عزام** على المساعدة في تثبيت برنامج الحساب **Wien2k** و ملحقاته.

أهدي هذا العمل المتواضع لكل من:

- ✓ الوالدين الكريمين (عمَار و مجراف فطيمة) حفظهما الله و رعاهما و كبَرهما في طاعته و رضوانه.
- ✓ الإخوة و الأخوات و ابنائهم جميعا.
- ✓ الأسرة الصغيرة، الأبناء (إيمان، مؤيَد(إسلام)، أمين و...) و الزوجة (بعداش ع) و أسرتها الكريمة.
- ✓ الأصدقاء و الزملاء ، مفتَش التعليم المتوسَط - فيزياء- فليفلة بعيطيش و كل من يحترم و يقدَر العلم و أهله.
- ✓ المعلِم مرابط فرحات (عنتر) و المدير هاشمي محفوظ الذي قبلني تلميذا في السنة الأولى إبتدائي و عمري 12 سنة بمدرسة شعبة الزيتون - الرحبات - و إلى كل الأساتذة الذين درست عندهم.

العلم إذا أعطيته بعضك لم يعطك شيئا و إذا أعطيته كلك أعطاك بعضه.

النجاح لا يتعلق بالكمية بل بالاستمرارية...<< و قل ربِ زدني علما >>

ملخص:
في هذا العمل، استخدمنا الموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) المدمجة في البرنامج الحسابي Wien2k لدراسة عشرة مركبات من سبائك هوسلر الرباعية AgCoFeZ(Z=Al, Ga, Si, Ge , Sn)، NdCoMnGa و NiFeCrZ(Z=Al, Si, Ge , In).
بنية عصابات(حزم) الطاقة و كثافة الحالات الإلكترونية تمّ تحديدها باستعمال التقريبات GGA، GGA + U، mBJ، mBJ + U و SCAN.
وجدت حساباتنا باستعمال التقريب GGA بأن كل المركبات المدروسة أكثر استقرارًا في الحالة المغناطيسية الحديدية و وجدنا منها AgCoFeGe , AgCoFeSn , NdCoMnGa و NiFeCrAl هي مواد مغناطيسية نصف معدنية (HMFs) و لها عزم مغناطيسي كلي قدره 4.0، 4.0، 7.0 و $3.0\mu_B$ متوافقة مع قاعدة سلاتر-باولينغ عند ثابت الشبكة 6.0835، 6.2991، 6.3621 و5.7451Å مع فجوة طاقة غير مباشرة قدرها 0.200، 0.242، 0.522eV و فجوة طاقة مباشرة قدرها 0.434eV على التوالي، نفس النتائج تقريبا مع بقية التقريبات، في حين وجدنا بأن بقية السبائك هي مواد مغناطيسية معدنية.
كما تم حساب الخصائص الكهروحرارية مثل معامل سيبك (S)، الناقلية الكهربائية (σ)، الناقلية الحرارية (κ)، معامل القدرة (PF) و قيمة الجدارة(الاستحقاق) الكهروحرارية (ZT) وكانت قيمZT حوالي 0.82، 0.85 و 0.97 و 0.95 عند درجة حرارة الغرفة 300K.
نتمنى أن تكون هذه المساهمة في دراسة السبائك AgCoFeGe، AgCoFeSn، NdCoMnGa وNiFeCrAl، دعما للبحث العلمي لإيجاد مركبات لها تطبيقات في الإلكترونيات السبينية والكهروحرارية.
كلمات مفتاحية: نظرية دالية الكثافة، سبائك هوسلر الرباعية، المغناطيسية الحديدية نصف معدنية، الكهروحرارية.

Résumé :
Dans ce travail, nous avons appliqué l'onde plane augmentée linéarisée et le potentiel complet (FP-LAPW) qui est basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) Implanté dans le code WIEN2K pour analyser systématiquement de dix composés quaternaires Heusler AgCoFeZ(Z = Al,Ga,Si,Ge, Sn), NiFeCrZ(Z = Al,Si,Ge,In) et NdCoMnGa. La structure de bande et la densité électroniques des états (DOS) sont déterminées en utilisant les approximations GGA, GGA + U, mBJ, mBJ + U et SCAN. Le calcul de GGA montre que les composés AgCoFeGe, AgCoFeSn, NdCoMnGa et NiFeCrAl à son équilibre et la constante de maille sont demi-métallique ferromagnétique avec un gap d'énergie indirect de 0.200 , 0.242 et de 0.522eV et un gap direct de 0.434eV respectivement et ont un moment magnétique total m_{tot} de 4, 4, 7 et de $3\mu_B$ satisfaisant la règle de Slater-Pauling et les autres composés sont ferromagnétiques métalliques et des résultats semblables sont également obtenus par d'autres approximations. Les propriétés thermoélectriques ont été également étudiées comme le facteur de Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique, le facteur de puissance et la figure du mérite ZT. Par conséquent, nous croyons que notre étude augmentera l'intérêt pour les composés quaternaires Heusler pour les applications spintronic et thermoélectrique.
Mots-clés : DFT, Alliages quaternaires Heusler, demi-métallique ferromagnétique, thermoélectriques.

Abstract :
In this work, we have applied the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) which is based on the density functional theory (DFT) code WIEN2k to systematically analyze the AgCoFeZ(Z = Al,Ga,Si,Ge, Sn), NiFeCrZ(Z = Al,Si,Ge,In) and NdCoMnGa materials. The electronic band structure and density of states (DOS) are determined using GGA, GGA + U, mBJ, mBJ + U and SCAN approximations. The GGA calculation shows the AgCoFeGe, AgCoFeSn, NdCoMnGa and NiFeCrAl compounds at its equilibrium lattice constant are HM ferromagnet with an indirect band gap of 0.200 , 0.242eV and 0.522 and direct band gap of 0.434eV respectively and they have an integer total magnetic moment of 4, 4, 7 and $3\mu_B$ satisfying the Slater–Pauling rule and others compounds are ferromagnetic metal. The similar results are also obtained by an others approximations. The thermoelectric properties have also been

investigated in terms of Seebeck, electrical conductivity, thermal conductivity, power factor and figure of merit ZT. We believe that our study will augment the interest in Quaternary Heusler compounds for spintronic and thermoelectric applications.
Keywords : DFT, Quaternary Heusler alloys, Half-metallic ferromagets, Thermoelectric.

Nomenclature اصطلاح

Liste des abréviations les plus couramment utilisées قائمة الاختصارات الأكثر استعمالا:

Nomenclature	Anglais	Français	بالعربية
QHAs	Quaternary Heusler alloys	Alliages quaternaires Heusler	سبائك هوسلر الرباعية
FM	Ferromagnetic	Ferromagnétique	حديدومغناطيسية
NM	Non-magnetic	Non-magnétique	لامغناطيسي
$\mathbf{M_{tot}}$	magnetic moment total	moment magnétique totale	العزم المغناطيسي الكلي
ST	Slater – Pauling	Slater – Pauling	قاعدة سلاتر – باولينغ
GMR	Giant Magneton Resistance	Magnétorésistance Géante	المقاومة المغناطيسية العملاقة
DFT	Density Functional Theory	Théorie de la fonctionnelle de la densité	نظرية الكثافة الوظيفية
LDA	Local Density Approximation	Approximation de la densité locale	تقريب الكثافة المحلية
GGA	Generalized Gradient Approximation	Approximation du gradient généralisé	تقريب التدرج(الانحدار) المعمم
PBE	Perdew - Burke - Ernzerhof	Perdew - Burke - Ernzerhof	بيرداو- بيرك- إرنزرهوف
SCF	Self Consistent Field	Champ d'auto cohérant	حقل الاتساق الذاتي
FP	Full-Potentiel	Potentiel complet	الكمون الكامل
LAPW	Linearized Augmented Plane Wave	l'onde plane augmentée linéarisée	الموجة المستوية المتزايدة خطيا
ZB	Brillouin zone	Zone de Brillouin	منطقة برلوين
EOS	Equation of state	Equation d'état	معادلة الحالة
CB	conduction band	bande de conduction	حزمة النقل
VB	valence band	bande de valence	حزمة التكافؤ
$\mathbf{E_F}$	Fermi energy	Energie de Fermi	طاقة فيرمي
DOS	Density of states	Densité d'états	كثافة الحالات

الفهرس

مقدمة عامة.....01

الفصل الأول

عموميات حول سبائك هوسلر

1.I سبائك هوسلر (Hausler alloys).....07

2.I المغناطيسية و المواد المغناطيسية.....08

1.2.I المغناطيسية على المستوى الذري.....08

2.2.I الأشكال المختلفة للمغناطيسية.....10

أ- الديامغناطيسية (Diamagnetic) 10

ب - البارامغناطيسية (Paramagnetic) 10

ج - المغناطيسية الحديدية (Ferromagnetic).....12

د- الفيريمغناطيسية (Ferrimagnetic) 14

ه- ضد مغناطيسة الحديدية(Antiferromagnetic).....15

3.I المغناطيسية و سبائك هوسلر.....15

4.I قاعدة سلاتر – باولينغ.....18

5.I المغناطيسية الحديدية النصف معدنية.....22

6.I المقاومة المغناطيسية العملاقة GMR.....23

7.I الخصائص الالكترونية.....25

1.7.I نظرية الحزم (عصابات الطاقة).....26

2.7.I تصنيف المواد.....27

8.I الكهروحرارية و سبائك هوسلر.....28

الفصل الثاني

نظرية دالية الكثافة DFT

II.1 معادلة شرودنغر.....30

II.2 التقريب الاديابتيكي Born-Oppenhaimer.....32

II.3 تقريب هارتري- فوك Hartree-Fock.....33

II.4 نظرية دالية الكثافة DFT.....35

II.4.1 نظرية توماس- فيرمي Tomas- Fermi 35

II.4.2 نظرية هوهنبارغ- كوهن Hohenberg- Kohn 37

II.4.3 نظرية كوهن- شام Kohn- Sham 38

II.4.4 حلول معادلة كوهن- شام Kohn- Sham 39

II.4.5 تقريب كثافة الموضع LDA 41

II.4.6 تقريب التدرج المعمم GGA.....42

II.4.7 تقريب التدرج المعمم الفوقي meta GGA.....43

II.4.8 تقريب LSDA+U.....43

II.4.9 تقريب GGA+U 44

II.4.10 تقريب mBJ.....44

الفصل الثالث

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW

III.1 طريقة APW 47

2.III مبدأ طريقة FP-LAPW 49

3.III دور الطاقات الخطية..... 51

4.III بنية الدوال الشعاعية..... 52

5.III الدوال الشعاعية اللانسبية..... 53

6.III الدوال الشعاعية النسبية..... 54

7.III تحديد الكمونات..... 56

8.III برنامج Wien2k..... 58

الفصل الرابع

النتائج و المناقشة

مقدمة 62

1.IV طريقة الحساب..... 62

2.IV الخصائص البنيوية 64

3.IV الخصائص الإلكترونية..... 70

1.3.IV عصابات الطاقة 70

2.3.IV كثافة الحالات الكلية و الجزئية 72

4.IV الخصائص المغناطيسية 74

5.IV الخصائص الكهروحرارية 80

خلاصة عامة 88

المراجع..... 89

قائمة الأشكال :

الشكل(1.I): تمثيل تخطيطي للبنى الهيكلية المختلفة لمركبات هوسلر.....09

الشكل (2.I): يوضح أصل المغناطيسية في الذرة، مساهمة النواة جد ضعيفة.....11

الشكل(3.I):(a) تغير التمغنط (M) بدلالة الحقل المغناطيسي ، (b) تغير الحساسية χ بدلالة درجة الحرارة للمادة الديامغناطيسية.....12

الشكل (4.I): بارامغناطيسية الذرات الحرة.....12

الشكل (5.I): المجالات المغناطيسية في بلورة حديدية مفردة.....13

الشكل (6.I): منحنى التمغنط الابتدائي.....14

الشكل (7.I): المنحنى الأول للمغنطة (الخط المستمر) ودورة الهسترة (الخطوط المتقطعة).....14

الشكل(8.I): شبكة ترتيب العزوم في المغنتيت $FeO - Fe_2O_3$ توضح أن الشوارد Fe^{3+} تلغى بالتبادل و تبقى فقط عزوم الشوارد Fe^{2+}.....15

الشكل (9.I): المغناطيسية المضادة؛ شبكة العزوم المغناطيسية.....16

الشكل (10.I): (a) المغناطيسية في سبائك هوسلر الثلاثية من النوع XYZ و X_2YZ.....17

الشكل (11.I): علاقة العزم المغناطيسي الكلي بعدد إلكترونات التكافؤ عند مركبات هوسلر نصف المعدنية.....18

الشكل (12.I): تمثيل تخطيطي لتهجين (لإلتحام) مدارات الطبقة d لذرات المعادن الإنتقالية لمركبات هوسلر النصف معدنية.....21

الشكل (13.I): رسم تخطيطي لكثافة الحالات؛ (a) المعدن، (b) المعدن (مستقطب الدوران)، (c) المغناطيسية الحديدية، (d) المغناطيسية الحديدية نصف معدنية و (e) الفيريمغناطيسية الحديدية نصف معدنية.....22

الشكل (14.I): صمام العزم المغزلي spin valve 23

الشكل (15.I): تمثيل تخطيطي لكثافة الحالات في: معدن(ناقل)، نصف ناقل و نصف معدن.....25

الفهرس

الشكل (16.I): مخطط لمستويات الطاقة في نظرية الحزم و تمثيل للإلكترونات في الحالة الأساسية عند T=0k لـ: ناقل(a)، نصف ناقل(c) و عازل(b).....26

الشكل (17.I): مخطط يوضح أثر سيبيك و تأثير بيلتير المعاكس لظاهرة سيبيك.....28

الشكل (1.II): مخطط دورة حلقات تكرارية لحلول معادلة كوهن- شام.....39

الشكل (1.III): كمون خلية النحل M.T.....46

الشكل (2.III): بنية برنامج Wien2K.....59

الشكل(IV .1): تمثيل تخطيطي للبنى الهيكلية لمركبات هوسلر الرباعية.....64

الشكل (2.IV): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركبات: AgCoFeGe(a)، AgCoFeSn(b) ، NiFeCrAl(c) ، NdCoMnGa(d) ، AgCoFeAl(e) ، AgCoFeGa(f) ، AgCoFeSi(g)، NiFeCrGe(h)، NiFeCrSi(i) و NiFeCrIn(j) بطريقة التقريب (GGA-PBE).....65

الشكل (3.IV):عصابات (حزم) الطاقة للمركبات: AgCoFeGe(a)، AgCoFeSn(b) ، NiFeCrAl(c) و NdCoMnGa(d) بطريقة التقريب (GGA-PBE).....65

الشكل (4.IV): يوضح التهجين بين المدارات و أصل فجوة الطاقة.....71

الشكل (5.IV): كثافة الحالات الكلية (DOS) و الجزئية (PDOS)للمركبات : AgCoFeGe(a)، AgCoFeSn(b) ، NiFeCrAl(c) و NdCoMnGa(d) بطريقة التقريب (GGA-PBE).....75

الشكل(6.IV): حساب درجة حرارة كيري بدلالة إلكترونات التكافؤ أو العزم المغناطيسي.....79

الشكل (7.IV): منحنى معامل سيبك S للمركبات:AgCoFeGe(a)، AgCoFeSn(b) ، NiFeCrAl(c) و NdCoMnGa(d)بدلالة الكمون الكيميائي μ(Ry) عند درجات حرارة (300K، 600K و 900K).....80

الشكل (8.IV): حساب الناقلية الكهربائية للمركبات:AgCoFeGe(a)، AgCoFeSn(b) ، NiFeCrAl(c) و NdCoMnGa(d) بدلالة الكمون الكيميائي μ(Ry) عند درجات حرارة (300K، 600K و 900K).....81

الشكل (9.IV): حساب الناقلية الحرارية للمركبات:AgCoFeGe(a)، AgCoFeSn(b) ، NiFeCrAl(c) و NdCoMnGa(d) بدلالة الكمون الكيميائي μ(Ry) عند درجات حرارة (300K، 600K و 900K).....83

الشكل (10.IV): حساب معامل القدرة للمركبات: AgCoFeGe(a)، AgCoFeSn(b) ، NiFeCrAl(c) و NdCoMnGa(d) بدلالة الكمون الكيميائي μ(Ry) عند درجات حرارة (300K، 600K و 900K).....85

الشكل (11.IV): منحنى الجدارة ZT للمركبات:AgCoFeGe(a)، AgCoFeSn(b) ، NiFeCrAl(c) و NdCoMnGa(d) بدلالة الكمون الكيميائي μ(Ry) عند درجات حرارة (300K، 600K و 900K).....86

قائمة الجداول:

الجدول (1.IV): أنصاف أقطار كرة M.T Rmt(u.a) للمركبات المدروسة.....62

الجدول (2.IV): نوع البنى الهيكلية الثلاثة غير المتكافئة للمركبات (AgCoFeZ(Z= Al, Ga, Ge, Si, Sn63.

الجدول (3.IV): نوع شكل البنى الهيكلية الثلاثة غير المتكافئة للمركبات (NiFeCrZ(Z= Al, Ge, Si, In...63

الجدول (4.IV): نوع شكل البنى الهيكلية الثلاثة غير المتكافئة للمركب NdCoMnGa.....64

الجدول (5.IV): قيم كل من ثابت الشبكة a(Å)، معامل الانضغاطية B(GPa)، المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية'B و طاقة الحالة الأساسية E(Ry) للحالة الفيرومغناطيسية (FM) للمركبات المدروسة.....67

الجدول (6.IV): قيم كل من طاقة التماسك و طاقة التشكل للمركبات: AgCoFeGe، AgCoFeSn، NiFeCrAl و NdCoMnGa.....69

الجدول (7.IV): قيم فجوة الطاقة E_g(eV) للمركبات: AgCoFeGe، AgCoFeSn، NiFeCrAl و NdCoMnGa بالتقريبات: GGA، GGA+U، mBJ، mBJ+U و SCAN(meta GGA).....72

الجدول (8.IV):قيم العزم المغناطيسي الكلي و الجزئي لمركبات هوسلر الرباعية AgCoFeGe، AgCoFeSn، NiFeCrAl و NdCoMnGa.....76

مقدمة عامة

مقدمة عامة:

إنَ التقدم التكنولوجي و الصناعي في مختلف المجالات يعتمد بقوة على تقدم البحوث في الفيزياء عموما و فيزياء المواد المكثفة بالخصوص، خاصة المواد المغناطيسية الحديدية نصف المعدنية half-metallic(HM) التي أصبحت اليوم هدفا للبحث العلمي لتنوع خصائصها الفيزيائية.

المواد النصف معدنية هي أي مادة كموصَل للإلكترونات ذات اتجاه دوران واحد، و لكنها تعمل كعازل أو نصف ناقل للإلكترونات في الاتجاه الأخر. على الرغم من أن جميع أنصاف المعادن هي مغناطيسية حديدية، فإن معظم المغناطيسات الحديدية ليست أنصاف معادن. العديد من الأمثلة المعروفة على أنصاف المعادن هي أكاسيد أو كبريتيدات أو سبائك هوسلر[1].

تشمل أنواع المركبات نصف المعدنية التي تم التنبؤ بها نظريا حتى الآن بعض سبائك هوسلر، مثل Co_2FeSi، NiMnSb وPtMnSb؛ بعض سبائك كنصف هوسلر المحتوية على Si مع درجات حرارة كوري تزيد عن 600K، مثل NiCrSi وPdCrSi و بعض أكاسيد المعادن الانتقالية، بما في ذلك CrO_2 و بعض البيروفسكايت، مثل $LaMnO_3$ و$SeMnO_3$ و عدد قليل من مركبات (ZB) ذات البنية البسيطة، بما في ذلك CrAs و الشبكات الفائقة. تم تحديد NiMnSb وCrO_2 تجريبيًا ليكونا أنصاف معادن عند درجات حرارة منخفضة جدًا.

السبيني الإلكتروني(إلكترونيات النقل المغزلي) spintronic [2] هو مجال بحث يهتم بكيفية استخدام خاصية دوران الإلكترون (Spin) في المواد لتخزين و نقل المعلومات بالإضافة إلى شحنة الإلكترون، تم تطوير هذا العلم بفضل اكتشاف المقاومة المغناطيسية العملاقة (GMR) [3] و هي تقنية مغايرة للإلكترونيك التقليدي حيث يمكن للمادة أن تبدي خواصا إلكترونية مختلفة حسب سبين الإلكترون. كانت نقطة الانطلاق في هذه التقنية الجديدة في فيزياء المواد هي تجريب النقل الإلكتروني السبيني في متعدد الطبقات المغناطيسية المفصولة بطبقات أخرى غير مغناطيسية مثل Fe/Cr [4].

تم العمل وتطوير المواد المغناطيسية و أنصاف(أشباه) النواقل بطريقة منفصلة لفترات زمنية

طويلة، حيث تستخدم المواد المغناطيسية لتخزين المعلومات في الأقراص الصلبة في حين تستخدم أشباه الموصَلات لمعالجة المعلومات كما في معالجات الحواسيب. أمَا اليوم تمَ دمج الخاصيتين معا لتطوير مركبات الإلكترونيات السبينية. تتعلق الخواص المغناطيسية و الإلكترونية بطبيعة الأفراد المشكلة لهذه المركبات مثلا يمكن الحصول على مركبات عالية الاستقطاب عند مستوى فيرمي، درجة حرارة كيري عالية لمقاومة مغناطيسية مهمة. للتغلب على هذا التحدي التكنولوجي، تشهد السنوات الأخيرة عدة بحوث لإيجاد هذه المركبات.

مركبات هوسلر لها خواص فيزيائية متعددة و هي مرشح واعد للتطبيقات في الإلكترونيات السبينية الضوئية و الكهروحرارية.

بدأت قصة مركبات هوسلر في عام 1903، حيث اكتشف المهندس الألماني فريتز هوسلر أن السبائك ذات الصيغة Cu_2MnAl تتصرف كمادة مغناطيسية حديدية(Ferromagnetism)، على الرغم من أن نسبة الاستقطاب عند مستوى فيرمي لم تتعد 35%[5].

تحتل المغناطيسية مكانًا مهما في وصف الخصائص الأساسية للمادة والمواد المكثفة و هي قوة دافعة للتكنولوجيا و الهندسة الصناعية. كما أدَت سبائك هوسلر دورًا مهمًا في هذا الميدان حيث اشتهرت هذه السبائك بخصائصها المغناطيسية المتنوعة، مما يجعلها مثيرة للاهتمام لمجموعة واسعة من التطبيقات في المجال التكنولوجي، إحدى السمات الرئيسية هي قدرتها على إظهار مغنطة عالية مفيدة بشكل خاص للتطبيقات مثل التخزين المغناطيسي، حيث يلزم مغنطة قوية ومستقرة و في أجهزة الاستشعار المغناطيسية، المقاومة المغناطيسية العملاقة و التبريد المغناطيسي. تم العثور على العديد من سبائك هوسلر أنصاف معدنية. وجود فجوة طاقة حول مستوى فيرمي يجعل لهذه المركبات استقطابًا دورانيًا(spin polarization) كاملاً100% لإلكترونات التوصيل، هذا المشكل قد حل بالفعل،الآن يتم البحث عن مواد ذات استقطاب كبير ودرجة حرارة كوري عالية [6].

تظهر الفئة الكبيرة من مركبات هوسلر الخصائص المغناطيسية، مثل الخصائص المغناطيسية الضوئية [7] والخصائص الكهروحرارية والخصائص المغناطيسية البنيوية كما تجذب سبائك

هوسلر الاهتمام باستمرار بسبب درجات حرارة كيري العالية [8] و حاليا يتم استخدامها في الأنفاق الكمومية مثل المركب Co_2MnSi[9] و خلايا بناء الذاكرة مثل المركب CuFeAl [10] .

يمكن التنبؤ بالخصائص المغناطيسية الحديدية للعديد من مركبات هوسلر عن طريق عدد إلكترونات التكافؤ و ذلك بتطبيق علاقة سلاتر- باولينغ، كما وجد أن مركبات هوسلرX_2YZ غير المغناطيسية التي تحتوي على 27 إلكترون تكافؤ هي مركبات فائقة الناقلية إذا كان العنصر Y من العناصر الأرضية النادرة [11].

الإلكترونيات السبينية والكهروحرارية هما مجالان مرتبطان بدراسة سلوك الإلكترونات في المواد، مع التركيز على تأثيرات درجة الحرارة والجهد الكهربائي.

الكهروحرارية (Thermoelectrics) تدرس الظواهر التي يحدث فيها تحويل مباشر للطاقة الحرارية إلى طاقة كهربائية (تأثير سيبك)، أو تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة حرارية (تأثير بلتير)، هذه التقنية تستخدم في أجهزة التبريد، توليد الطاقة الكهربائية من الحرارة المهدرة و في أجهزة استشعار درجة الحرارة. تشمل مواد مثل تيلوريد البزموت BiTe [12] وسبائك أخرى تتميز بفعالية عالية في تحويل الطاقة الحرارية إلى كهربائية.

في ضوء أزمة الطاقة العالمية المتزايدة، يستكشف الباحثون بنشاط طرقا متجددة و مجدية اقتصاديا مع الحد الأدنى من التأثير البيئي. ضمن هذا الطيف من البدائل المتجددة الناشئة، تبرز الطاقة الشمسية و الكهروحرارية كنماذج للطاقة صديقة للبيئة و فعّالة اقتصاديًا خاصة بعد استكشاف فيزياء أشباه الموصّلات و تطبيقاتها داخل الخلايا الضوئية الشمسية و مركبات هوسلر في الكهروحرارية.

في هذه الدراسة، استخدمنا الموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار نظرية الكثافة الدالية (DFT) المطبقة في برنامج Wien2k لدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية ،المغناطيسية و برنامج BoltzTraP لتحديد الخصائص الكهروحرارية لمجموعة جديدة من سبائك هوسلر الرباعية AgCoFeZ(Z=Al, Ga, Si, Ge , Sn)، NdCoMnGa و NiFeCrZ(Z=Al, Si, Ge , In).

وجدت حساباتنا بأن كل المركبات المدروسة أكثر استقرارًا في الحالة المغناطيسية الحديدية و وجدنا منها NdCoMnGa, AgCoFeSn , AgCoFeGe و NiFeCrAl هي مواد مغناطيسية نصف معدنية (HMFs) مع استقطاب دوران 100% وعزم مغناطيسي كلي قدره 4.0، 4.0، 7.0 و $3.0\mu_B$ عند ثابت الشبكة 6.0835، 6.2991، 6.3621 و5.7451Å مع فجوة طاقة غير مباشرة قدرها 0.200، 0.242، 0.522eV وفجوة طاقة مباشرة قدرها 0.434eV على التوالي.

و درجة حرارة كوري 747K لـ AgCoFeZ(Z = Ge and Sn) و 566K لـ NiFeCrAl و1278K لـ NdCoMnGa. في حين وجدنا بأن بقية السبائك هي مواد مغناطيسية معدنية.

كما تم حساب الخصائص الكهروحرارية مثل معامل سيبك(S) Seebeck، الناقلية الكهربائية (σ)، الناقلية الحرارية (κ)، معامل القدرة (PF) و قيمة الجدارة(الاستحقاق) الكهروحرارية (ZT)، وكانت قيمZT حوالي 0.82، 0.85 و 0.97 و 0.95 عند درجة حرارة الغرفة300K و التي تنخفض إلى القيم 0.58 و 0.62 و 0.81 و 0.84 على التوالي عند درجة حرارة 900K.

بناءً على النتائج المذكورة، نعتقد أن هذه المساهمة في استكشاف السبائك AgCoFeGe، AgCoFeSn، NdCoMnGa وNiFeCrAl، من شأنها دعم و تسريع البحث العلمي لإيجاد مركبات تصلح لتطبيقات الإلكترونيات السبينية والكهروحرارية خاصة تلك التي لها قيمZT تفوق 1.

يحتوي هذا العمل البحثي على أربعة فصول:

في الفصل الأول تناولنا عموميات حول سبائك هوسلر، المغناطيسية و المواد المغناطيسية.

و في الفصل الثاني تطرقنا إلى نظرية دالية الكثافة (DFT) و تم حساب كمون تبادل - ارتباط V_{xc} باستخدام التقريبات التالية: GGA، mBJ، SCAN و GGA + U خاصة للسبائك التي تحتوي ذراتها على المعادن الانتقالية أو العناصر الأرضية النادرة.

و في الفصل الثالث قمنا بعرض تفصيلي لطريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل (FP-LAPW) و في الفصل الرابع استعرضنا النتائج المحصل عليها مع مناقشتها.

الفصل الأول:

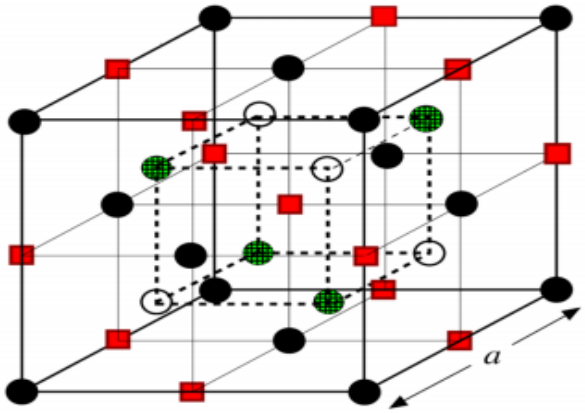
عموميات حول سبائك هوسلر

1.I سبائك هوسلر (Hausler alloys):

سميت هذه السبائك نسبة لمكتشفها، المهندس الألماني فريتز هوسلر في عام 1903 عندما لاحظ أن السبيكة MnCu غير مغناطيسية لكن عند إضافة عناصر المجموعة sp مثل (Al, In, Sb,…) يتم الحصول على سبيكة حديدية المغنطة Ferromagnetisme.

من حيث البنية الهيكلية لسبائك هوسلرالثلاثية، توجد سبائك ذات بنية بلورية من الشكل $L2_1$ تتكون من أربع شبكات فرعية ذات بنية مكعبة ممركزة الوجوه fcc، منها مركبات هوسلر الكاملة (Full-Heusler) لها صيغة كيميائية بسيطة من الشكل X_2YZ و زمرة فضائية $Fm\bar{3}m$ (رقمها 225)، يمكن ترك واحدة من الشبكات الفرعية الأربعة غير مشغولة بنيتها البلورية $C1_b$ تسمى مركبات أنصاف هوسلر (Half-Heusler) لها صيغة كيميائية بسيطة من الشكل XYZ و زمرة فضائية $F\bar{4}3m$ (رقمها 216). كما يوجد نوع آخر من مركبات هوسلر الكاملة هو مركبات هوسلر الرباعية (Quaternary Heusler)، بنيتها البلورية من الشكل LiMgPdSn - type تتبلور في المجموعة الفضائية $F\bar{4}3m$ (رقمها 216) ، لها صيغة كيميائية XX'YZ، حيث يعتبر العنصر X،X' وY من المعادن الانتقالية و Z هو أحد الأفراد الكيميائية التي يكون مدارها الخارجي sp مثل ذرات العمود III أو IV أو V في الجدول الدوري. يمكن في بعض الحالات استبدال Y إما بعنصر أرضي(ترابي) نادر أو معدن ترابي قلوي. حيث تكافؤ X' أقل من تكافؤ X، ويكون تكافؤ الفرد Y أقل من تكافؤ X و X'. عادة يتم وضع المعادن الانتقالية الموجودة في بداية الصيغة، بينما يتم وضع أفراد المجموعة sp في النهاية على سبيل المثال [13-14] NiTiSn، Fe_2VAl، NiFeCrGa و NdCoFeGe، لدينا بعض الاستثناءات حيث يمكن تغيير الترتيب ويتم اختياره حسب موقع العنصر الأكثر كهروايجابية، على سبيل المثال LiCu2Sb و YPd_2Sb[15]. هنا، يتم وضع العنصر الكهروايجابي في البداية وفقًا لتسميات الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC).

يمكن تلخيص سبائك هوسلر كما يوضح الشكل (1.I).



	●	○	■	●
Full-Heusler *(L21) : X2YZ*	X	Y	X	Z
Semi-Heusler *(C1b) : XYZ*	X	Y		Z
Heusler inverse *(XA) : X2YZ*	X	X	Y	Z
Heusler quaternaire : (XX') YZ	X	Y	X'	Z

الشكل (1.I): تمثيل تخطيطي للبنى الهيكلية المختلفة لمركبات هوسلر[16]

2.I المغناطيسية و المواد المغناطيسية:

يشير مصطلح المغناطيسية إلى مجموعة الظواهر التي تمثّلها المواد التي تنجذب أو تتنافر بفعل مجال مغناطيسي خارجي. تعتبر المغناطيسية خاصية عامة للمادة، ولكنها تظهر بشكل أقوى فقط في مواد معينة تسمى بالمواد المغناطيسية والمسؤول عن هذه الظاهرة هو دوران الإلكترونات حول نفسها(الحركة المغزلية spin)، و حركة الإلكترونات حول النواة(العزوم المغناطيسية المدارية) و لكن يكون تأثيرها بشكل ضئيل في الخصائص المغناطيسية.

1.2.I المغناطيسية على المستوى الذري:

في نموذج بوهر الذري، تدور الإلكترونات حول النواة، يمكن أن نشبه حركة الإلكترون مثل التفاف لتيار كهربائي. هذه الحركة يرتبط بها العزم المداري $L = \mathbf{r} \Lambda \mathbf{p}$ و عزم مغناطيسي μ

متناسب معهما، في الميكانيك الكوانتي العزم المغناطيسي المداري يجب أن يكون مضاعفا لكمية عنصرية (مكمم) μ_B تسمى ماغنتون بوهر[17] و يعطى في النظام الدولي SI:

$$\mu_B = e\hbar/2m_e = 9.27 \times 10^{-24} A.m^2 \qquad (1.I)$$

حيث: e و m_e تمثل على الترتيب شحنة و كتلة الإلكترون. $\hbar$ تمثل ثابت بلانك المختصرحيث:

ثابت بلانك: $h = 6.62607004 \times 10^{-34}\ m^2kg/s$ و $\hbar = h/2\pi$

يملك الإلكترون أيضا عزما حركيا ذاتيا S يسمى باللف المغزلي(Spin)[18].

يكون العزم المغناطيسي الكلي للذرة في الفضاء الحر معطى بـ:

$$\mu = -g\mu_B.J \qquad (2.I)$$

الكمية g تسمى معامل لاندي أو معامل الانشقاق المغناطيسي الناتج عن الفرق في النسب الجيرومغناطيسية بين العزوم المدارية و العزوم المغزلية المكونة للعزم المغناطيسي الذري الكلي.

بالنسبة لذرة حرة تمتلك عزما حركيا كليا J، يعطى معامل لاندي بالعلاقة:

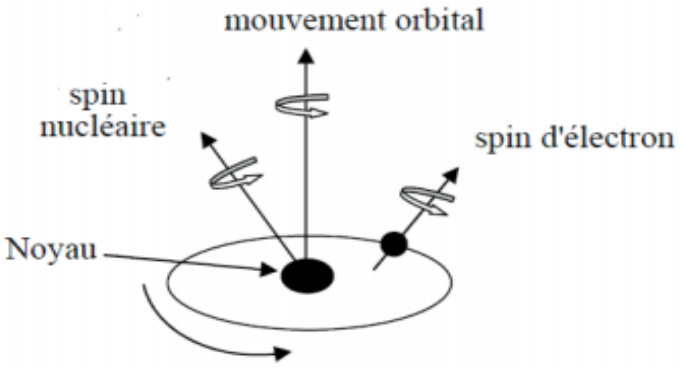
$$g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \qquad (3.I)$$

يعطى الرقم الفعال لماغنتون بوهر بـ:

$$P = g[J(J+1)]^{1/2} \qquad (4.I)$$

تحديد الأعداد الكمية J، S و L معطى بقواعد هاند.

- عندما تكون الطبقة مملوءة إلى أقل من النصف يكون: $J = |L - S|$
- عندما تكون الطبقة مملوءة إلى أكثر من النصف يكون: $J = |L + S|$



الشكل (2.I): يوضح أصل المغناطيسية في الذرة، مساهمة النواة جد ضعيفة.

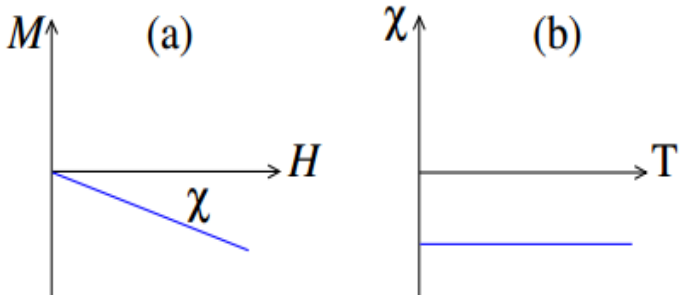
2.2.I الأشكال المختلفة للمغناطيسية:

تصنف المواد المغناطيسية إلى ثلاث فئات رئيسية حسب استجابتها(قابلية χ) للمجال المغناطيسي الخارجي كالتالي:

أ- الديامغناطيسية (المغناطيسية المعاكسة): Diamagnetic

تنتج الخواص المغناطيسية المعاكسة من إعادة تنظيم المدارات الإلكترونية تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي. عندما يتم تطبيق المجال (الحقل) المغناطيسي **H** على عينة، تقوم الإلكترونات بتعديل حركتها بحيث تقاوم الزيادة في **H** (قانون لينز). تتسبب هذه الحركات الإضافية للإلكترونات في ظهور تمغنط **M** معاكس للحقل المغناطيسي **H** وينتج عن ذلك قابلية (حساسية) مغناطيسية χ سالبة و ضعيفة جدا من رتبة 10^{-6}، كل مادة تحتوي على إلكترونات هي ديامغناطيسية فهي خاصية عامة للمواد لكن تظهر بوضوح في العناصر التي تكون عزومها المغناطيسية الذرية الكلية منعدمة مثل النحاس. توجد قابلية مغناطيسية قوية جدًا في المواد فائقة التوصيل، مع قابلية تساوي -1.

تكون القابلية المغناطيسية χ مرتبطة بالحقل المغناطيسي و لكن مستقلة عن درجة الحرارة على العموم.

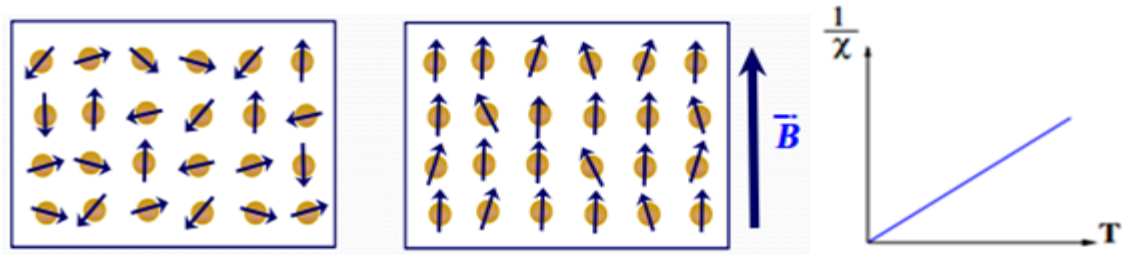


الشكل(3.I):(a) تغير التمغط (M) بدلالة الحقل المغناطيسي (H) ، (b) تغير الحساسية χ بدلالة درجة الحرارة للمادة الديامغناطيسية.

ب – البارامغناطيسية (المغناطيسية المسايرة): Paramagnetic

تمتلك ذرات هذه المواد عزوما مغناطيسية فردية m_i غير أن محصلة هذه العزوم معدومة(M =0) في غياب الحقل المغناطيسي **H** نتيجة التوزيع العشوائي لهذه العزوم بسبب التحريض الحراري و لكنه تحت تأثير المجال المغناطيسي **H**، تكتسب مغنطة موجهة في نفس اتجاه المجال ومتناسبة مع شدته. تختفي هذه المغنطة عند زوال الحقل المغناطيسي. المواد البارامغناطيسية لديها قابلية مغناطيسية موجبة لكنها بشكل عام ضعيفة من رتبة 10^{-2}إلى 10^{-4}في درجة الحرارة العادية و يكون مقلوبها متناسبا طرديا مع درجة الحرارة حسب قانون كيري [19].

$$\chi = \frac{\mu_{\circ} M}{B} = \frac{n\mu_{\circ}\mu^2}{3K_B T} = \frac{C}{T} \qquad (5.I)$$

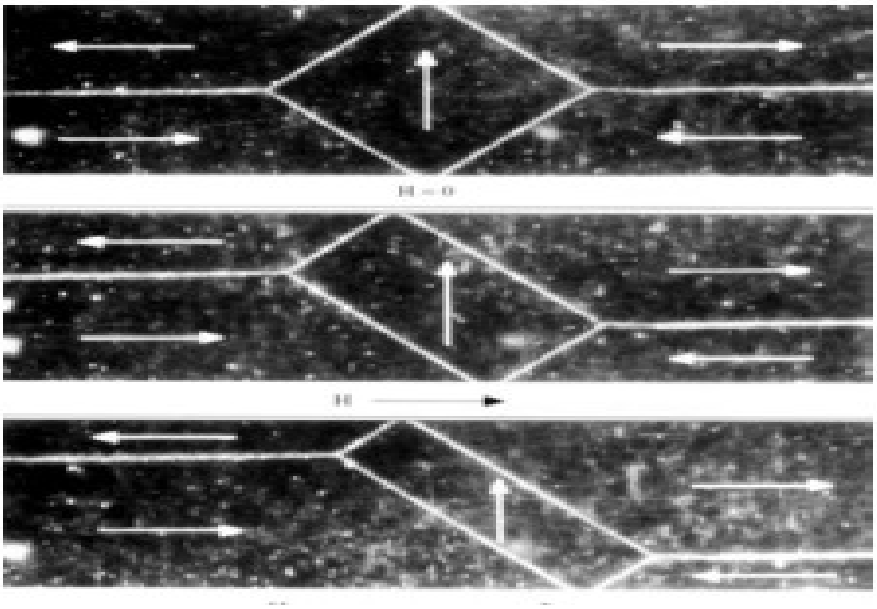


مقلوبχ بدلالة درجة الحرارة في وجود حقل مغناطيسي في غياب الحقل المغناطيسي

الشكل (4.I): بارامغناطيسية الذرات الحرة.

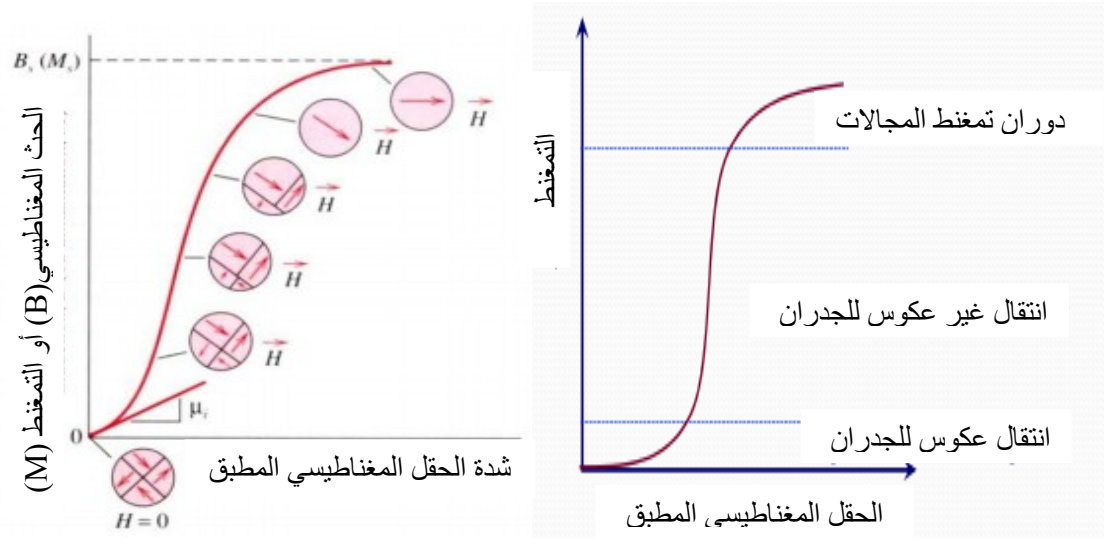
ج- المغناطيسية الحديدية: Ferromagnetic

الذرات في المواد الفيرومغناطيسية يكون لها عزوما مغناطيسية تصطف بالتوازي حتى في غياب الحقل المغناطيسي الخارجي مما ينتج تمغنطا M مؤقتا. تصبح هذه المواد ممغنطة بقوة شديدة تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي، وبالنسبة لبعض المواد المغناطيسية تحافظ على مغنطة كبيرة حتى بعد اختفاء المجال المغناطيسي. و يعود السبب أن المواد حديدية المغنطة تحتوي على عدد كبير من المناطق تشمل كل منطقة على مجموعة من العزوم ، تنقسم إلى مجالات مغناطيسية، تسمى مجالات فايس Weiss field[20]، و تتصرف هذه المجالات مثل المغانط الصغيرة ويتم الفصل بين هذه المجالات بجدران تسمى جدران بلوخ (Bloch walls).

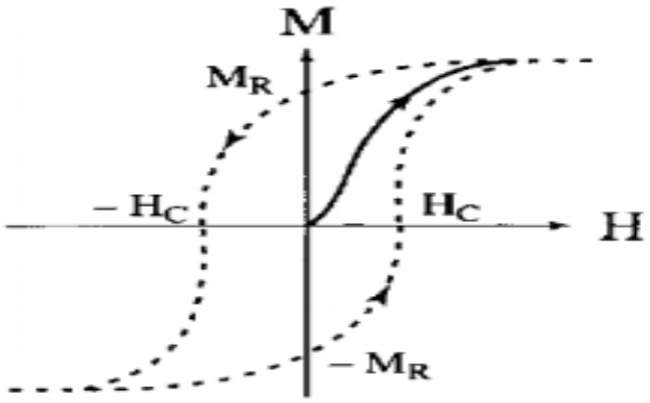


الشكل(5.I): المجالات المغناطيسية في بلورة حديدية مفردة [21]

حركة هذه الجدران(جدران بلوخ) هي المسؤولة عن ظاهرة التخلف (التباطؤ) (Hysteresis phenomenon).



الشكل (6.I): منحنى التمغنط الابتدائي



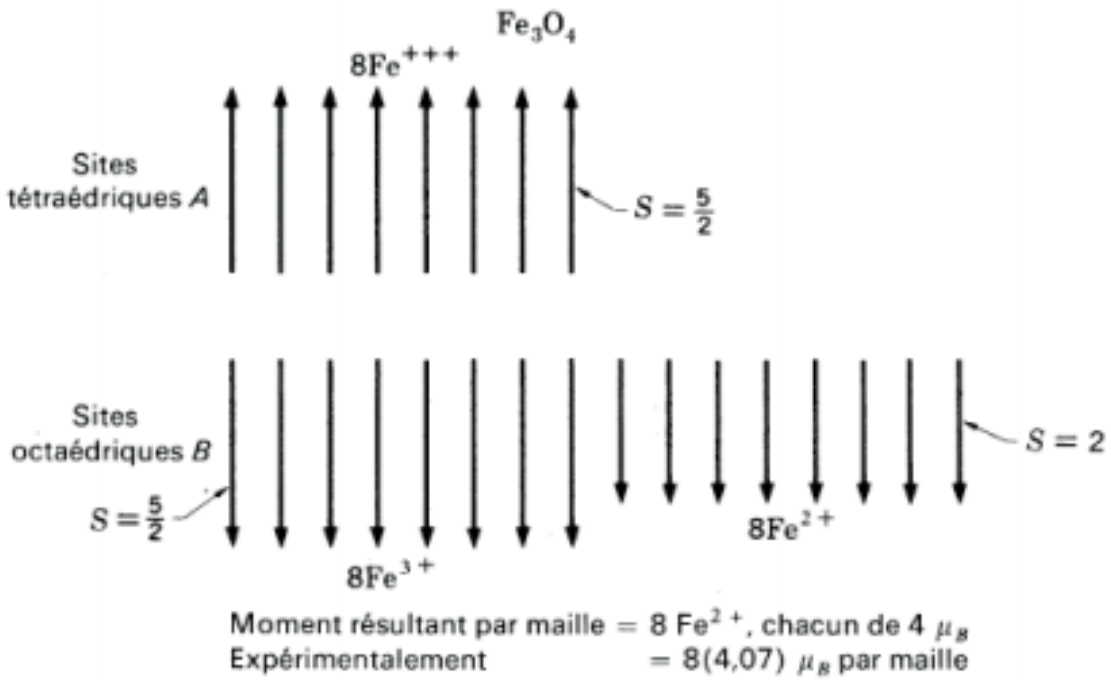
الشكل (7.I): المنحنى الأول للمغنطة (الخط المستمر) ودورة التخلف (الخطوط المتقطعة).

العلاقة بين الحقل(المجال) المغناطيسي الخارجي المسلَط و تمغنط المواد ينشأ عنها ما يسمى بدورة التخلفية (التباطؤ) و سرَ التسمية أن الاستجابة للمجال المطبق ليست مطلقة فعند تقليل شدة المجال إلى الصفر لا يكون المجال المتبقي بالمادة صفرا بل تكون له قيمة معينة Mr و لا يعود للصفر إلاَ بعكس المجال المغناطيسي القاهر Hc المسلط بالاتجاه السالب أي يوجد تخلف(تباطؤ) بالاستجابة للمجال. غالبية التطبيقات التكنولوجية مبنية على دورة التخلفية مثل صناعة قلب المحركات الكهربائية، المحولات الكهربائية و المغناطيسات الكبيرة و الدائمة.

هناك أيضًا ظواهر مغناطيسية أخرى تمت ملاحظتها في بعض المواد، مثل المغناطيسية المضادة، والفيريغناطيسية الحديدية، ظواهر تنشأ من التفاعلات بين العزوم المغناطيسية داخل المادة ويمكن أن تؤدي إلى خصائص مغناطيسية فريدة.

د- الفيريمغناطيسية: Ferrimagnetic

الفريمغناطيسية هي مغناطيسية فئة من الأكاسيد مثل Fe_3O_4 المعروفة باسم الفريت[22]. أو سبائك هوسلر مثل CoMnSb و Mn_2VAl في بنيتها، يمكننا التمييز بين شبكتين بلوريتين A وB، تمتلكان عزوما مغناطيسية m_A و m_B متضادة ومختلفة في أغلب الأحيان، مما يتسبب في مغنطة تلقائية تتناقص بزيادة درجة الحرارة. فوق درجة حرارة كيري [23] تصبح هذه المواد بارامغناطيسية. تتمتع هذه المواد بموصَلية منخفضة جدًا و قابلية مغناطيسية أقل، الفريت قد تكون ناعمة(سهلة) حيث تكون قيمة Hc صغيرة أو صلبة(صعبة) Hc كبير عند إزالة التمغنط [24].

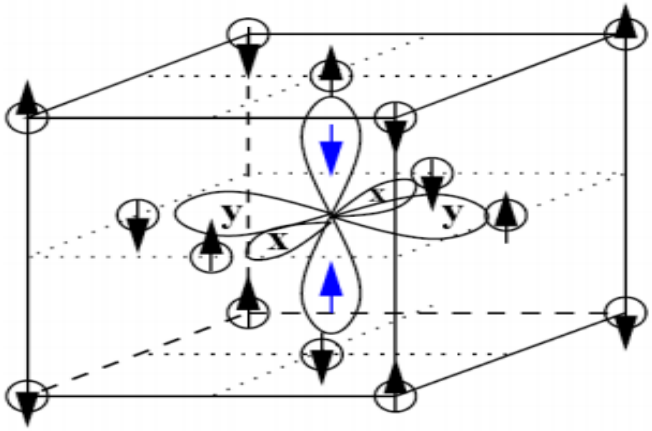


الشكل (8.I): شبكة ترتيب العزوم في المغنتيت $FeO - Fe_2O_3$ توضح أن الشوارد Fe^{3+} تلغى بالتبادل و تبقى فقط عزوم الشوارد Fe^{2+}[25].

عندما تقوم الشبكتان الفرعيتان بتحييد بعضهما البعض بشكل مثالي هنا نتكلم عن المغناطيسية المضادة.

ه- المغناطيسية ضد الحديدية: Antiferromagnetic

هذه المواد لها نفس بنية المواد الفيريمغناطيسية أي تتكون من شبكتين بلوريتين ولكن العزمين m_A و m_B متساويان في الشدة و متعاكسان في الاتجاه، عندما تزداد درجة الحرارة، يتعطل اصطفاف العزوم بسبب التحريض الحراري وتزداد القابلية المغناطيسية χ_m لتبلغ أكبر قيمة عند درجة حرارة نيل (Néel) T_N [26] و تكون مرتبطة بدرجة الحرارة $\chi_m = \frac{C}{T.\Theta}$ و فوق درجة حرارة نيل، تصبح هذه المواد بارامغناطيسية مثلا $T_N = 116$ K للمركب MnO[27].

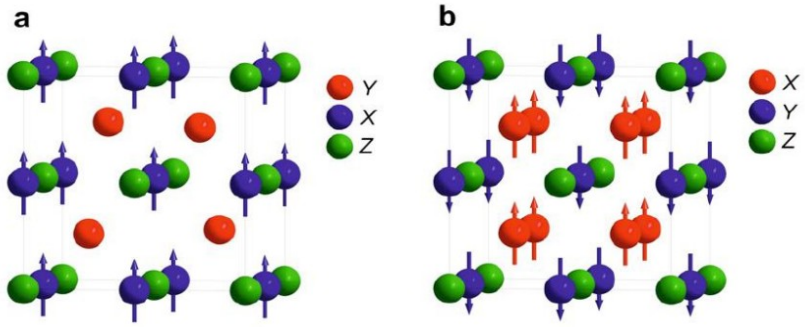


الشكل (9.I): المغناطيسية المضادة؛ شبكة العزوم المغناطيسية في المركب NiO.

3.I المغناطيسية و سبائك هوسلر:

في عام 1903، وجد الألماني فريتز هوسلر F. Heusler أن المركب Cu_2MnAl يصبح مادة مغناطيسية حديدية، على الرغم من أن العناصر المكونة له ليست مغناطيسية حديدية [27-28] حيث أن النحاس Cu هي مادة ديامغناطيسية و المنغنيز Mn له مغناطيسية مضادة و الألومنيوم Al هي مادة بارامغناطيسية وبعد العقود اللاحقة تم تصنيع مركبات هوسلر الجديدة في السبعينيات

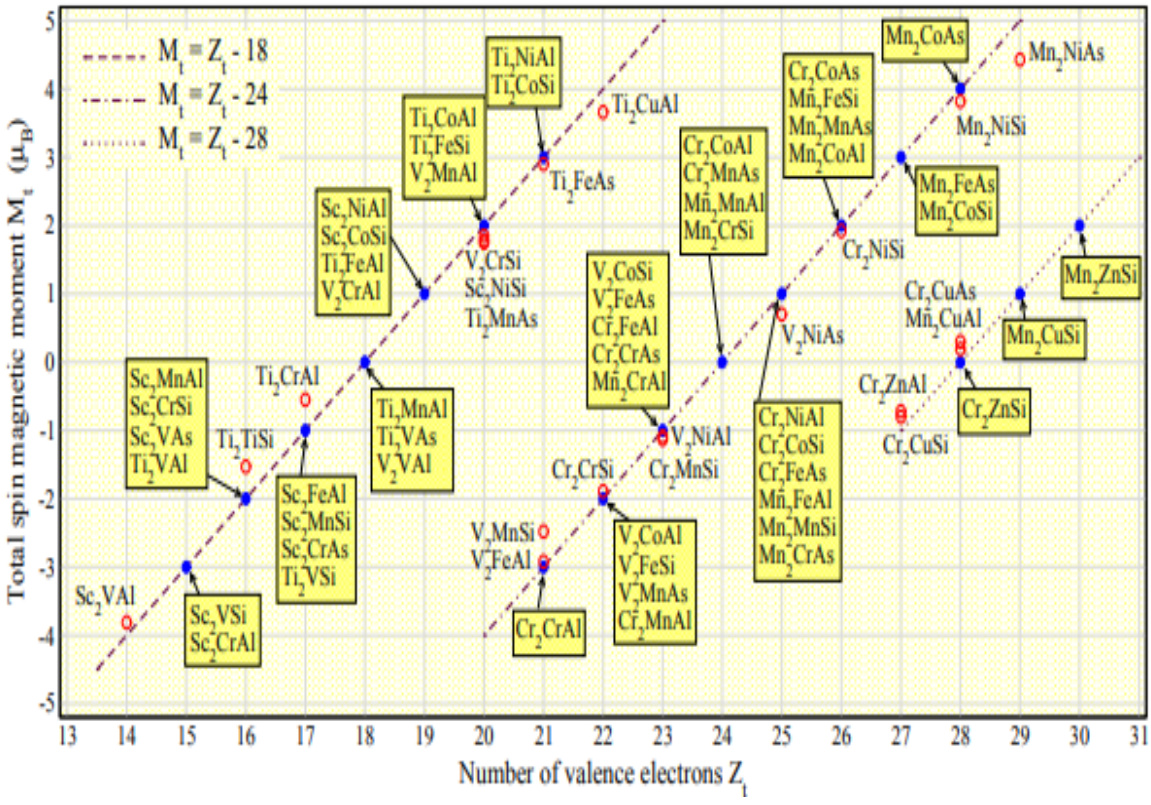
[30 -31]. لم يكن الأمر كذلك حتى التنبؤ بالمغناطيسية الحديدية نصف المعدنية في MnNiSb بواسطة دي غروت و فريقه [32] وفي Co_2MnSn بواسطة كوبلر ومساعدوه [33] في عام 1983، حتى استعادت مواد هوسلر الاهتمام العلمي. تُظهر السبائك XYZ شبكة فرعية مغناطيسية نظرًا لأن الذرات الموجودة في مواقع ثماني السطوح فقط هي التي يمكنها حمل عزم مغناطيسي، كما هو موضح في الشكل (10.I). إن المواد المغناطيسية أنصاف هوسلر (Half Heusler) ذات الصيغة XYZ موجودة مثلا في X=Mn وRe، وينتج هذا من الطبيعة الموضعية للإلكترونات الأربعة في المدار 3d الخاصة Mn^{3+} والإلكترونات 4f، على التوالي، والتي تحمل العزم المغناطيسي، وبما أن الأيونات المغناطيسية تحتل الشبكة الفرعية NaCl، فإن المسافة تكون كبيرة، مما يشير إلى وجود تفاعل مغناطيسي يعتمد على آلية التبادل الفائق. تم وصف عدد كبير من مركبات أنصاف هوسلر المغناطيسية الحديدية على سبيل المثال NdNiSb وVCoSb. [34] مركبات أنصاف هوسلر المحتوية على المنغنيز هي مغناطيسات حديدية نصف معدنية لها درجات حرارة كيري عالية. أما في مركبات هوسلر الكاملة X_2YZ فالوضع مختلف تمامًا بسبب وجود ذرتي X اللتين تشغلان مواقع رباعي السطوح، مما يسمح بالتفاعل المغناطيسي بين الذرتين X و هاتين الشبكتين الفرعيتين المغناطيسيتين المختلفتين، يمكن لمركبات هوسلر الكاملة X_2YZ إظهار جميع أنواع الظواهر المغناطيسية، مثل المغناطيسية الحديدية والمغناطيسية نصف المعدنية.



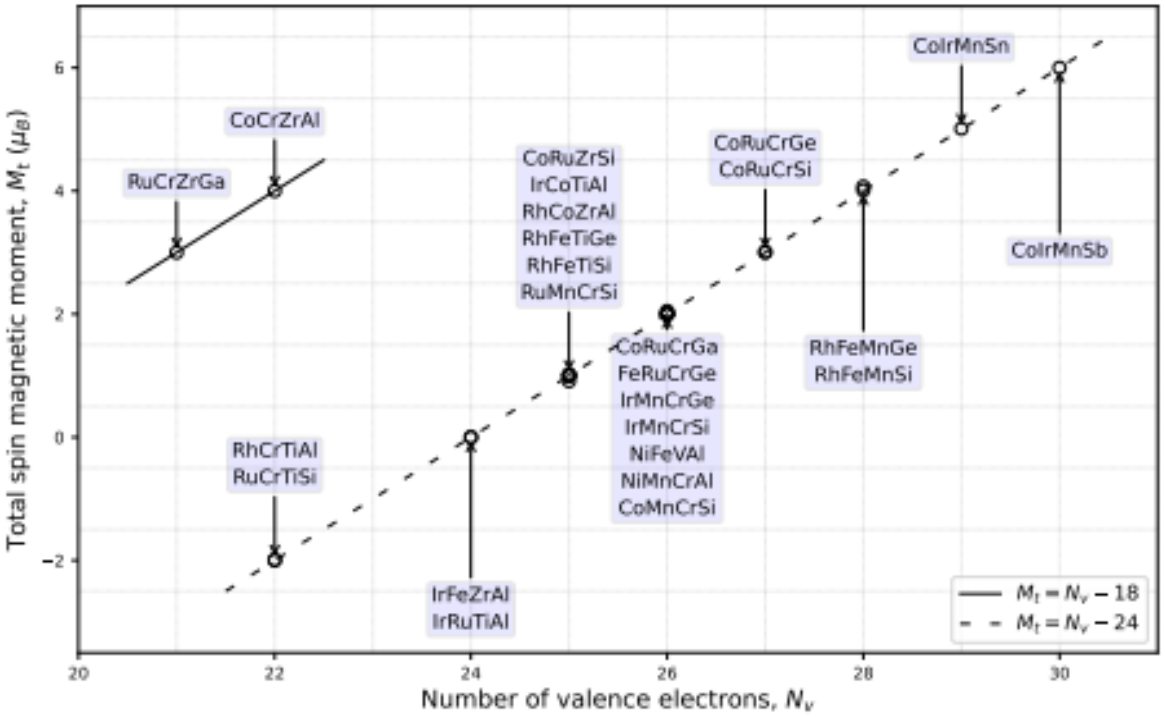
الشكل (10.I): (a) المغناطيسية في سبائك أنصاف هوسلر من النوع XYZ و(b) سبائك من النوع X_2YZ.

يمكن فهم الخواص المغناطيسية لسبائك هوسلر الرباعية XX'YZ من خلال النظر في البنية الالكترونية وتفاعلات التبادل بين العناصر المكونة. يؤدي وجود المعادن الانتقالية والعناصر الأرضية النادرة في هذه السبائك إلى ظهور عزوم مغناطيسية موضعية و أطوارًا مغناطيسية مختلفة، بما في ذلك السلوك المغناطيسي الحديدي، والمغناطيسي المضاد وحتى السلوك غير المغناطيسي. من الواضح أن العزم المغناطيسي لمركبات هوسلر نصف المعدنية يرتبط بشكل مباشر بعدد إلكترونات التكافؤ، ويمكن حسابه باستخدام علاقة سلاتر- باولينغ:

$M_t = Z_t - 18$[36-35]، $M_t = Z_t - 24$ [38 -37]، $M_t = Z_t - 28$[40 -39] حيث M_t هو العزم المغناطيسي الكلي للمركب و Z_t هو عدد إلكترونات التكافؤ .



الشكل (I.11): علاقة العزم المغناطيسي الكلي بعدد إلكترونات التكافؤ عند مركبات هوسلر الثلاثية نصف المعدنية.



الشكل (11.I): علاقة العزم المغناطيسي الكلي بعدد إلكترونات التكافؤ عند مركبات هوسلر الرباعية نصف المعدنية. [41]

مركبات هوسلر المغناطيسية نصف المعدنية تتوافق بشكل أساسي مع قاعدة سلاتر- باولينغ، مما يشير إلى علاقة قوية بين العزم المغناطيسي وعدد إلكترونات التكافؤ.

4.I قاعدة سلاتر – باولينغ:

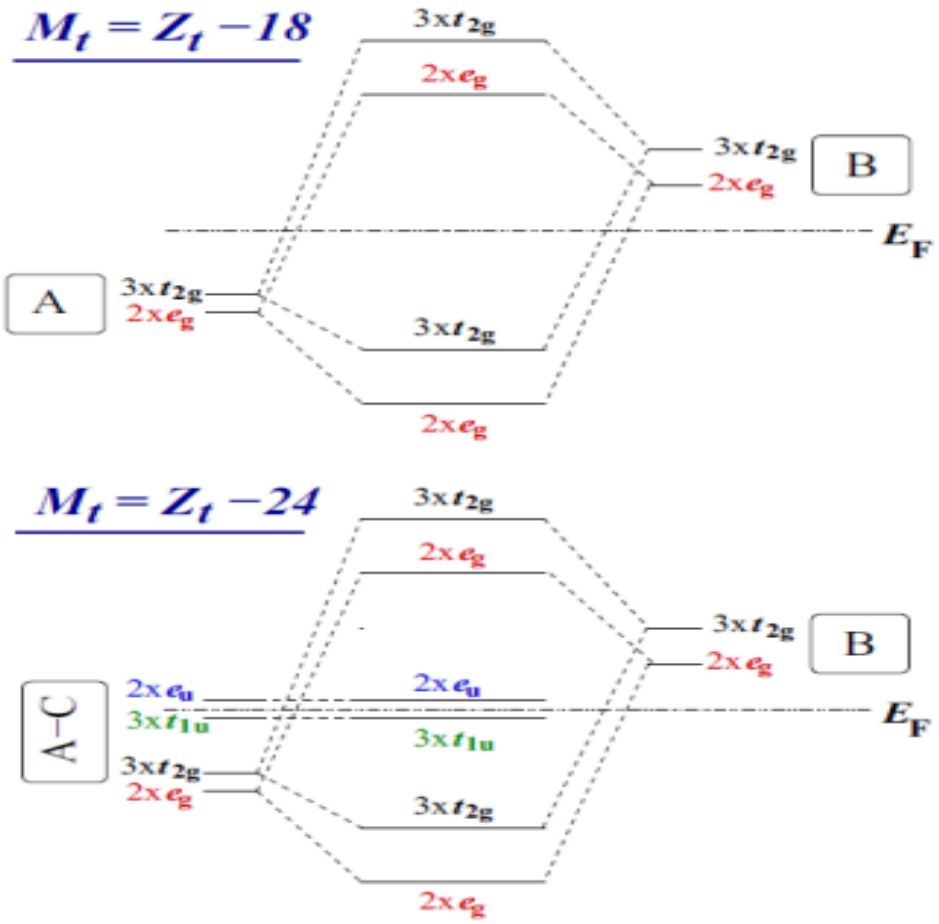
اكتشف سلاتر و باولينغ أن العزم المغناطيسي m لعناصر 3d و مركباتها يمكن تقديره بالاعتماد على قاعدة متوسط عدد إلكترونات التكافؤ $N_V(Z_t)$ بالنسبة للذرة [42]. حيث N_V هو مجموع عدد إلكترونات عصابة سبين أعلى و إلكترونات عصابة سبين أسفل، بينما قيمة العزم المغناطيسي M_t هو الفرق بين عدد إلكترونات عصابة سبين أعلى $N_\uparrow$ و إلكترونات عصابة سبين أسفل $N_\downarrow$ [43].

$$N_V = N_\uparrow + N_\downarrow \quad , \quad M_t = N_\uparrow - N_\downarrow \quad , \longrightarrow \quad M_t = N_V - 2N_\downarrow$$

يتمثل دور السوي الطاقي sp في المشاركة في بنية إلكترونات عصابة سبين أسفل بإلكترون واحد من الطبقة s و ثلاثة إلكترونات من الطبقة p [44] أما ذرتي المعدنين الإنتقاليين (X, Y) تهجن فيما بينها لتعطي خمس روابط (حالات رابطة) مشغولة و خمس روابط مضادة(معاكسة) غير مشغولة (الشكل 12.I) تحتوي هذه الحالات الخمسة المهجنة (d hybrids) على انحلال(إنحطاط) مضاعف (double degenerate) للحالة $e_g(3d_{x2-y2}\ ,\ 3d_{z2})$ و إنحلال ثلاثي (triple degenerate) للحالة $t_{2g}(3d_{xy}\ ,\ 3d_{yz}\ ,\ 3d_{zx})$. يكون العدد الكلي للإلكترونات في عصابة سبين أسفل هو 9 و عليه بالنسبة لمركبات أنصاف هوسلر ذات الطبيعة نصف معدنية، يحسب العزم المغناطيسي بالعلاقة: $m_{XYZ} = N_V - 18$

لدراسة العزم المغناطيسي لمركبات هوسلر الكاملة ذات الصيغة الكيميائية X_2YZ، قام غالاناكيس و فريقه Galanakis et al. برسم العزم المغناطيسي بدلالة عدد إلكترونات التكافؤ للعديد من مركبات هوسلر فأستنتج علاقة سلاتر- باولينغ من الشكل: $m_{X2YZ} = N_V - 24$

هنا العدد 24 يمثل $2N_{\downarrow}$ حيث عصابة السبين أسفل تحتوي 12 إلكترونا للخلية الواحدة حيث 4 إلكترونات تحتويها الطبقتين s و p (1 x s, 3 x p)خاص بعنصر المجموعة sp و 8 إلكترونات تشغلها الطبقة d$(3 \times t_{lu}\ ,\ 2 \times e_g\ ,\ 3 \times t_{2g})$ حيث أن المدارات d الخاصة بالذرات X و التي تحتل المواقع (A , C) يتم التهجين فيما بينها معطية خمس روابط (حالات رابطة) مشغولة كما تهجن هذه المدارات الخمس مع المدارات d الخاصة بالذرات Y منتجة خمس روابط (حالات رابطة) مشغولة (occupied bonding) و خمس روابط مضادة غير مشغولة (unoccupied antibonding) و خمس حالات غير رابطة مهجنة (nonbonding d hybrids) هي $(3 \times t_{lu}\ ,\ 2 \times e_u\ ,)$ كما يوضحه الشكل (12.I).

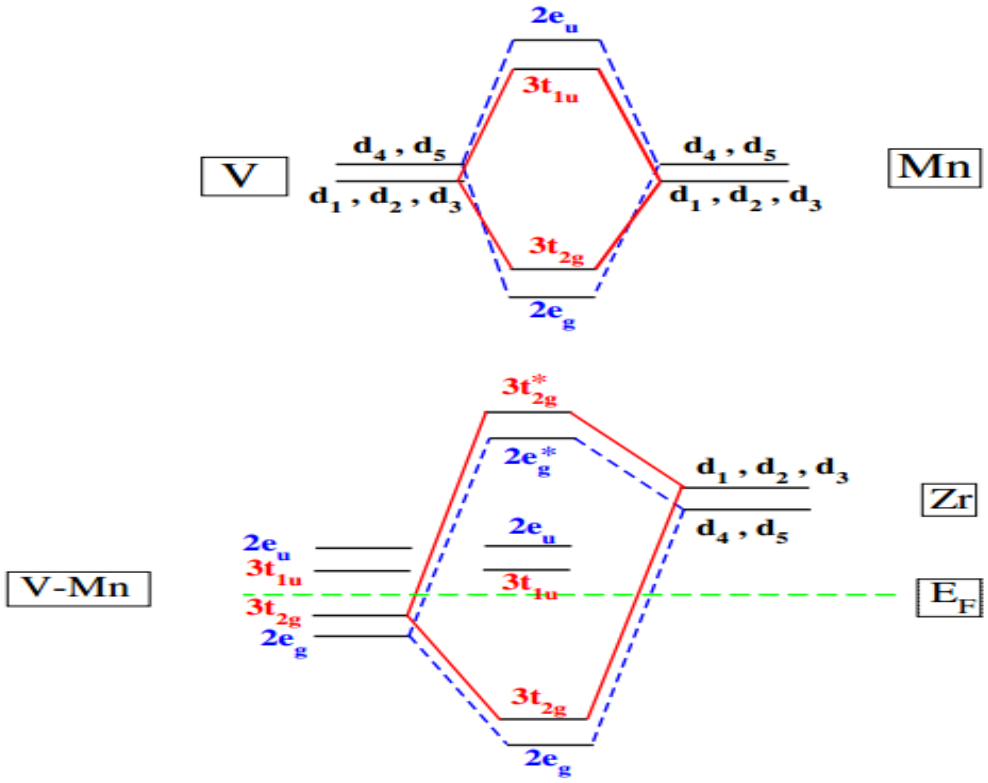


الشكل (I.12): تمثيل تخطيطي لتهجين (لإلتحام) مدارات الطبقة d لذرات المعادن الإنتقالية لمركبات هوسلر النصف معدنية [45].

نشرح الآن أصل فجوة الطاقة لمركبات هوسلر الرباعية حسب علاقة سلاتر- باولينغ، على سبيل المثال نأخذ السبيكة VMnZrAl، التهجين في حالة السبين أسفل يحدث نتيجة التأثير بين الذرتين V و Mn و الذرتين Zr و Al [46]. الذرتين V و Mn تشكلان شبكتين مكعبتين و الذرتين Zr و Al تشغلان مركزي الشبكتين حيث توجد 8 ذرات في المواقع الأكثر قربا. في الحالة الأولى، بالنسبة للذرتين V و Mn، الطبقة d مقسمة إلى حالتين، انحلال(إنحطاط) مضاعف للحالة d_4 و d_5 $e_g(x^2-y^2, z^2)$ و إنحلال ثلاثي للحالة d_1 ، d_2 و d_3 $t_{2g}(xy , yz , zx)$. السوي الطاقي e_g و t_{2g} لذرة V تتداخل (تهجن) مع السوي الطاقي e_g و t_{2g} لذرة Mn لتشكيل حالات رابطة e_g و t_{2g} و حالات رابطة مضادة t_{1u} أو e_u.

في المرحلة الثانية، التهجين يتم بين الذرتين V- Mn و الطبقة d لذرة Zr. السوي الطاقي e_g يهجن مع المستويات الطاقية d_4 و d_5 لذرة Zr للتواجد على نفس مستوى التناظر و يشكل حالات رابطة e_g مضاعفة الانحطاط و منخفضة الطاقة و حالات رابطة مضادة غير مشغولة، السوي الطاقي $3t_{2g}$ للذرتين V- Mn تهجن مع المستويات الطاقية d_1 ، d_2 و d_3 لذرة Zr مشكلة 6 مدارات جديدة، 3 منها حالات رابطة مشغولة و 3 الباقية رابطة مضادة و ذات طاقة أعلى.

و أخيرا، المستويات الطاقية $2 \times e_u$ و $3 \times t_{1u}$ للذرتين V- Mn لا يمكنها التهجين مع أي مدارات d لذرة Zr لغياب التناظر مع التمثيل u لأنها متعامدة مع الحالات e_u و t_{1u} للذرتين V- Mn. [46]



الشكل (13.I): رسم تخطيطي يوضح أصل الفجوة الطاقية لمركب هوسلر الرباعي VMnZrAl

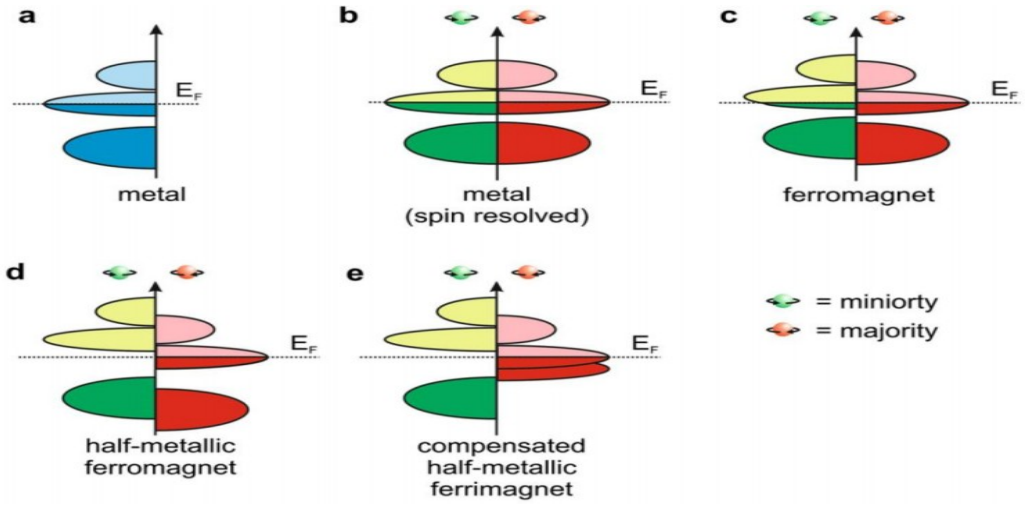
و في السياق نفسه، قام أزدوقان و فريقه بدراسة الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية للعديد من مركبات هوسلر الرباعية XX'YZ، وجد من خلالها أن معظم سبائك هوسلر الرباعية النصف

معدنية تتوافق مع قاعدة سلاتر- باولينغ $m_{X2YZ} = N_V - 24$ الخاصة بمركبات هوسلر الكاملة و يعود ذلك إلى أن مركبات هوسلر الرباعية لها نفس مخطط تهجين مركبات هوسلر الكاملة. [47]

كما وجد سكافتورو و معاونوه Skaftouros et al. [47] أن بعض مركبات هوسلر الكاملة تخضع لقاعدة ثالثة من الشكل: $m_{X2YZ} = N_V - 28$ عندما يكون x هو Cr أو Mn و Y هو Cu أو Zn أو Ag كما وجدنا في المركب AgCoFeZ(Z= Ge , Sn) حيث $M_t = 32 - 28 = 4\ \mu_B$.

5.I المغناطيسية الحديدية النصف معدنية:

في الثمانينات، ظهرت خصائص مغناطيسية بصرية غير عادية للعديد من مركبات هوسلر حفزت على دراسة بنيتها الإلكترونية، مما أدى إلى نتيجة غير متوقعة. اعتمادًا على اتجاه الدوران (السبين الإلكتروني)، تظهر بعض سبائك هوسلر معدنية وفي نفس الوقت تظهر خصائص نصف ناقل في اتجاه الدوران الآخر، وهي ميزة تسمى المغناطيسية الحديدية نصف المعدنية. دي جروت وفريقه de groot et al. طوَر نظام تصنيف من خلال التمييز بين ثلاثة أنواع مختلفة من المغناطيسية الحديدية نصف المعدنية [48].



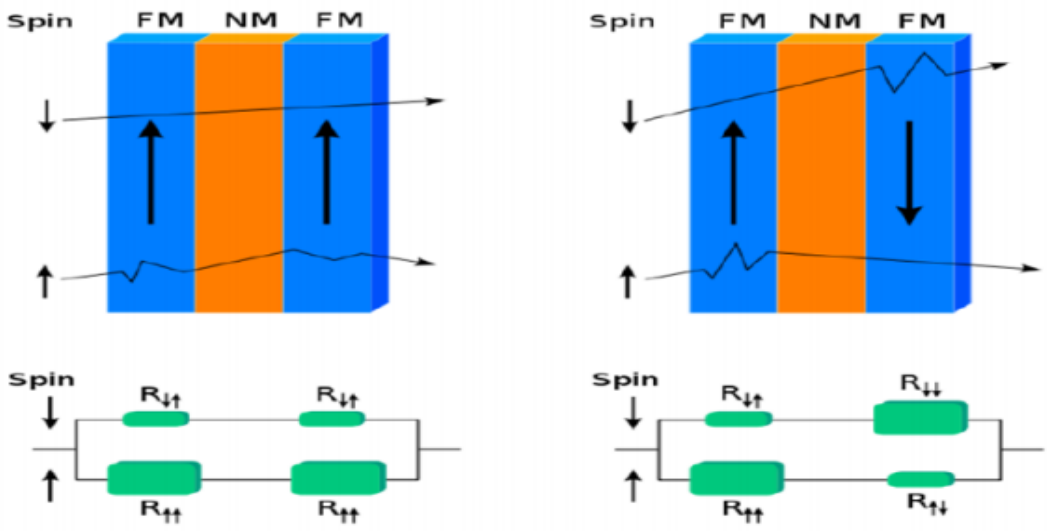
الشكل (14.I): رسم تخطيطي توضيحي لكثافة الحالات؛ (a) المعدن، (b) المعدن (مستقطب الدوران)، (c) المغناطيسية الحديدية، (d) المغناطيسية الحديدية نصف معدنية و (e) الفيريمغناطيسية الحديدية نصف معدنية.

يعطي الشكل (14.I) تمثيلاً تخطيطيًا لكثافة الحالات (DOS) لما يلي: (a) معدن بكثافة الحالات عند مستوى فيرمي، و(b) تمثيل مع دوران مستقطب للمعدن: الحالتان متطابقتان في كلا اتجاهي الدوران ومشغولتان بالتساوي، (c) يُظهر DOS لمادة مغناطيسية حديدية، حيث يتم إزاحة الحالات الأغلبية والحالات الأقلية عن بعضها البعض، مما يؤدي إلى مغنطة قابلة للقياس. (d) المغناطيسية الحديدية نصف المعدنية (HMF)الذي يتصرف كمعدن لاتجاه دوران واحد وكعازل لاتجاه الدوران الآخر، لا يتم تحقيق الاستقطاب الدوراني الكامل لحاملات الشحنة في HMFs إلا في الحالة المقيدة لدرجة حرارة الصفر واختفاء تفاعلات المدار- الدوراني(spin – orbit interaction)، نظرًا لأن معظم مركبات هوسلر تحتوي على عناصر المدار 3d فقط، وبالتالي لا تظهر أي اقتران مداري، فهي مرشحة مثالية لإظهار المغناطيسية الحديدية نصف المعدنية.

6.I المقاومة المغناطيسية العملاقة GMR:

المقاومة المغناطيسية العملاقة(GMR) هي ظاهرة تتغير فيها المقاومة الكهربائية للمادة بشكل كبير في وجود مجال مغناطيسي. تتكون أجهزة GMR عادةً من طبقات مغناطيسية حديدية و طبقات غير مغناطيسية (فاصلة) مثل Fe/Cr، تم اكتشاف هذا التأثير في أواخر الثمانينات ولعب منذ ذلك الحين دورًا حاسمًا في تطوير التقنيات المختلفة، خاصة في مجال أجهزة الاستشعار المغناطيسية وأجهزة تخزين البيانات.

تم رصد GMR لأول مرة في عام 1988 من قبل ألبرت فيرت وبيتر جرونبيرج بشكل مستقل وقد حصلا على جائزة نوبل في الفيزياء سنة 2007 نظير هذا الاكتشاف الذي أحدث ثورة في تكنولوجيا المعلومات. ينشأ التأثير GMR من محاذاة أو اختلال العزوم المغناطيسية في الطبقات المجاورة لبنية الأغشية الرقيقة متعددة الطبقات. عندما تكون العزوم المغناطيسية متوازية، تكون المقاومة الكهربائية منخفضة، وعندما تكون متضادة التوازي، تكون المقاومة عالية.



الشكل (14.I) : صمام العزم المغزلي spin valve

تعدGMR مفهومًا أساسيًا في مجال الإلكترونيات السبينية (إلكترونيات النقل المغزلي)، حيث يتم استغلال اللف المغزلي للإلكترونات لتخزين المعلومات ومعالجتها.

تستخدم GMR في تطبيقات مختلفة، مثل أجهزة الاستشعار المغناطيسية حيث تتميز بحساسية عالية للتغيرات في المجالات المغناطيسية ، و في رؤوس القراءة المغناطيسية في الأقراص الصلبة وذاكرة الوصول العشوائي المغناطيسية (MRAM) نظرًا لقدرتها على الاحتفاظ بالمعلومات المخزنة بدون طاقة كهربائية.

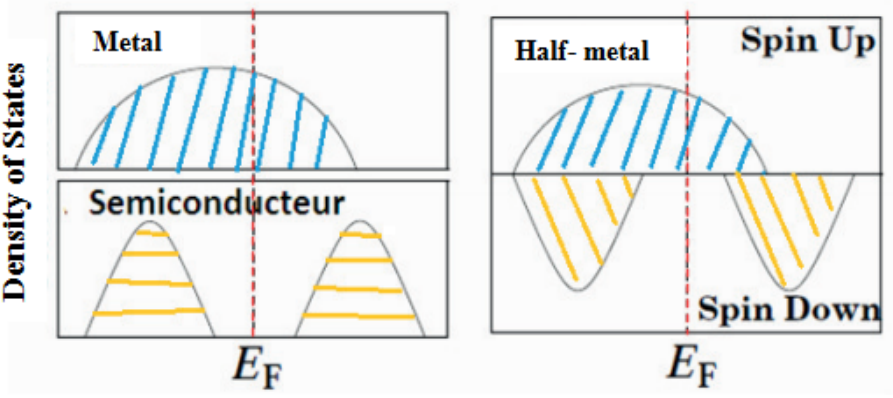
إحدى الظواهر المرتبطة بـ GMR هي المقاومة المغناطيسية النفقية (TMR)، حيث يتم تحقيق تغيير المقاومة من خلال التحكم في احتمالية انتقال الإلكترون عبر النفق بين الطبقات المغناطيسية التي يفصل بينها بطبقة رقيقة عازلة.

7.I الخصائص الالكترونية:

1.7.I نظرية الحزم (عصابات الطاقة):

تعتبر نظرية حزم الطاقة نموذجا نظريا خالصا، يستعمل بكثرة في فيزياء المواد الصلبة لهدف وصف سلوك الالكترونات في المواد، يعني لدراسة خواص النقل و من خلاله نحدد طبيعة المادة.

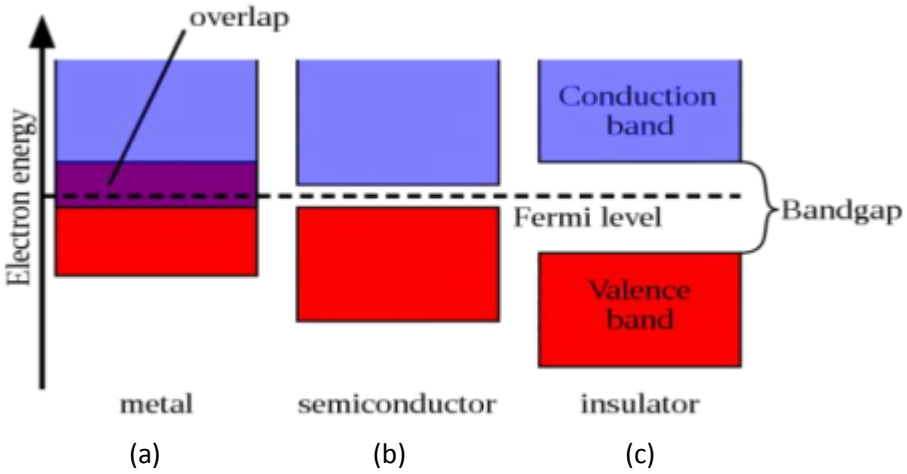
في حالة إتحاد عدد من الذرات لتكوين المادة الصلبة و نتيجة التفاعل المتبادل بينها، تنشأ مستويات مستمرة للطاقة لتشكل حزم(عصابات) الطاقة، و يفصل بينها بفجوات أو مناطق محضورة و ذلك بسبب قاعدة الاستبعاد لباولي مما يجعل المستوى الطاقي منفصلا قليلا عن الآخر.تسمى الدوال الموجية التي تصف الحالات الإلكترونية في حزم الطاقة بالمدارات البلورية. الذي يحدد خصائص المادة الصلبة هو شكل الحزمة، المسافة بين الحزم و عدد الإلكترونات المتواجدة في كل حزمة، حيث تسمى الحزمة الأخيرة بحزمة التوصيل conduction band(CB) أما الحزمة التي تسبقها فتسمى بحزمة التكافؤ valence band(VB) و فجوة الطاقة هي التي تفصل بين الحزمتين و من خلالها يمكن تصنيف المواد إلى: نواقل، أشباه النواقل و عوازل و حديثا نتكلم عن أنصاف المعادن(HM).



الشكل (15.I): تمثيل تخطيطي لكثافة الحالات في: معدن(ناقل)، نصف ناقل و نصف معدن.

2.7.I تصنيف المواد:

بالإعتماد على حجم الفجوة الطاقية Eg، تعمير المناطق المسموحة BP و موضع مستوى فيرمي E_f، يمكن تصنيف المواد إلى ثلاثة أصناف و هي: النواقل، أشباه النواقل و العوازل.



الشكل (16.I): مخطط لمستويات الطاقة في نظرية الحزم و تمثيل للإلكترونات في الحالة الأساسية عند T=0k لـ: ناقل(a)، نصف ناقل(c) و عازل(b) [49].

أ- النواقل:

من حيث الناقلية الكهربائية، تعتبر النواقل موادًا لها القدرة الكبيرة على نقل التيار الكهربائي و تمتلك إلكترونات سهلة الحركة، و بصفة عامة أحسن النواقل هي المعادن مثل الفضة ، النحاس و الذهب و تكون مقاوميتها من رتبة $1.5x10^{-6} \leq \rho \leq 10^{-4}$ Ωcm

في نظرية الحزم، الناقل يمتاز بوجود العديد من المناطق شبه مملوءة تتراوح بين 10% إلى 90% حيث تبقى إلكترونات التكافؤ مبعثرة و يمكن للتحريض الحراري أن يجعلها تشغل مستويات طاقية أعلى من التي تشغلها.

ب- العوازل:

يمتاز العازل بمقاومة كبيرة لمرور التيار الكهربائي حيث تكون إلكتروناته مرتبطة بالذرات، عموما العوازل هي مواد مركبة و لها مقاومية من رتبة $10^{11} \leq \rho \leq 10^{19}$ Ω.cm.

هذا الصنف تكون فيه حزم التكافؤ مملوءة أو فارغة لكن لا يمكن للإلكترونات الإنتقال إلى حزم النقل تحت تأثير حقل لا يملك طاقة كافية لعبور الفجوة الطاقية الجد كبيرة ($E_g > 6$ eV).

ج- أنصاف النواقل:

أنصاف النواقل هي مواد لها مقاومية كهربائية محصورة بين $10^{-3} \leq \rho \leq 10^{6}$ Ω.cm

و هي بذلك تقع بين النواقل و العوازل، يعتبر السليسيوم Si و الجرمانيوم Ge من أنصاف النواقل الذاتية. عندما تكون درجة الحرارة مرتفعة، بعض إلكترونات حزمة التكافؤ يمكنها العبور نحو منطقة النقل و تزداد بذلك الناقلية الكهربائية بزيادة درجة الحرارة.

كما يمكن تغيير و تحسين الناقلية الكهربائية لأنصاف النواقل بعملية التطعيم(dopage) مثل كبريت الزنك ZnS ، زرنيخ الغاليوم GaAs و كبريت الرصاص PbS، زرنيخ ألومنيوم أنديوم AlInAs و فوسفور غاليوم أنديوم ألومنيوم AlGaInP.

د- أنصاف المعادن:

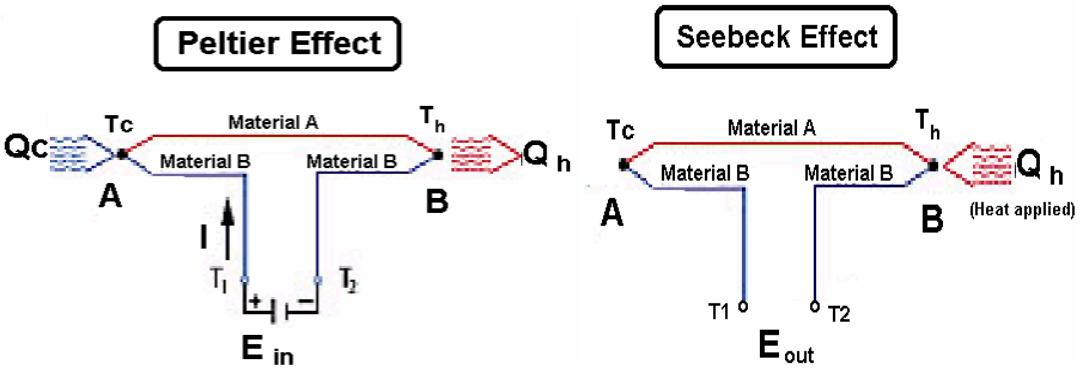
المواد النصف معدنية (HM) هي كل مادة تعمل كموصَل للإلكترونات ذات اتجاه دوران واحد، و لكنها تعمل كعازل أو نصف ناقل للإلكترونات في الاتجاه الأخر. العديد من الأمثلة المعروفة على أنصاف المعادن هي أكاسيد أو كبريتيدات أو سبائك هوسلر. تشمل أنواع المركبات شبه المعدنية التي تم التنبؤ بها نظريًا حتى الآن بعض سبائك هوسلر مثل Co_2FeSi و وNiMnSb و تستعمل (HM) في مجال الإلكترونيات السبينية الضوئية و الكهروحرارية.

8.I الكهروحرارية و سبائك هوسلر:

تعتبر مركبات هوسلر مرشحا واعدا للتطبيقات الكهروحرارية خاصة تلك التي لها قيم الاستحقاق الكهروحراري ZT تفوق 1 و ذلك بتحويل الحرارة إلى طاقة كهربائية (تأثير سيبك) أو العكس كما في تأثير بلتير Peltier effect.

الفيزيائي الألماني، توماس سيبيك كان أول من اكتشف ظاهرة الكهروحرارية في أوائل القرن 19م عندما كان بصدد دراسة العلاقة بين التيار الكهربائي و الطاقة الحرارية حيث شرح أول مولد كهروحراري يحوَل الطاقة الحرارية إلى توتر كهربائي و لاحقا، في سنة 1834م تمكَن الفيزيائي شارل بلتير من شرح أثر الكهروحرارية في التبريد و ذلك من خلال توليد الطاقة الحرارية من مرور تيار كهربائي و هي ظاهرة معاكسة لتأثير سيبيك.

عند تسخين أحد نهايتي ناقل(أو ناقلين مختلفين) كهربائي، يؤدي ذلك إلى انتقال الشحن الكهربائية من النهاية الأعلى حرارة (الأسخن) إلى النهاية الأقل حرارة (الأبرد)، تحت الدرجة الحرجة T_C، تنتقل الأنتروبي مع هذه الشحنة على طول الناقل، يستمر انتقال حاملات الشحنة حتى تحقيق التوازن بين طرفي الناقل، و مع زيادة درجة الحرارة يزداد معها انتقال حاملات الشحن مما يؤدي إلى تشكل فرق كمون (توتر كهربائي) بين النهايتين.



الشكل (I.17): مخطط يوضح أثر سيبيك و تأثير بيلتير المعاكس لظاهرة سيبيك.

الفصل الثاني
نظرية دالية الكثافةDFT

II. نظرية دالية الكثافة DFT:

تعتمد الطرائق النظرية على حل معادلة شرودنغر، هذه الطرائق تسمح بتحديد الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للجسم. لكن حل معادلة شرودنغر لعدة جسيمات هو أمر معقد للغاية، مما يتطلب تبسيطها إلى نظام معادلات الجسيم الواحد بفضل عدة تقريبات ليسهل حلها عدديا.

و في السياق، تعدَ نظرية دالية(تابعية) الكثافة DFT إحدى الطرق الكمية الأكثر استخداما في فيزياء المواد لإيجاد القيم الفيزيائية الكمية لنظام معين يحتوي على عدد كبير من الالكترونات. تسمح لنا هذه النظرية بتحديد خصائص الحالة الدنيا(الطاقة الكلية) للنظام و ذلك من خلال كثافة الإلكترونات، و يتم تطبيق هذه النظرية بالاعتماد على صيغة كوهن- شام التي تنتقل بنا من هاملتونيان لجسيمات متعددة و إلكترونات متفاعلة في كمون حقيقي إلى هاملتونيان وحيد لمجموعة من الجسيمات في كمون زائف (pseudopotential).

في هذا الفصل سنطرق إلى أهم هذه الطرائق لحل مثل هذه المعادلات و شرح كيفية عمل برنامج الحساب **Wien2K** المعتمد خلال هذا البحث.

1.II معادلة شرودنغر للبلورة:

لدراسة الخواص الإلكترونية للمواد الصلبة، تعتمد كل الحسابات النظرية على حل معادلة شرودنجر المكتوبة على الصيغة التالية[50]:

$$H\psi = E\psi \qquad (1.II)$$

H يمثل الهاملتونيان، ψ دالة الموجة و E طاقة النظام(أنوية و إلكترونات).

الهاملتونيان الكلي للجملة يكون مؤلفا من مؤثر الطاقة الحركية لكل الجسيمات و طاقة التفاعل فيما بينها وعند الحاجة طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، عند غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتونيان

كالتالي:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \qquad (2.II)$$

حيث:

الطاقة الحركية للإلكترونات :
$$T_e = \sum_{i=1}^{N} \frac{P_i^2}{2m_i} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2$$

الطاقة الحركية للأنوية :
$$T_N = \sum_{i=1}^{N} \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2$$

طاقة التفاعل إلكترون – إلكترون :
$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

طاقة التفاعل إلكترون – نواة :
$$V_{e-N} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z_e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}$$

طاقة التفاعل نواة – نواة :
$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$$

حيث المعاملات i و j خاصة بالإلكترونات، α و β خاصة بالأنوية.

m و M كتل الإلكترونات و الأنوية على الترتيب.

$Z_\alpha e$ شحنة الأنوية و $|R_\alpha - R_\beta|$ المسافة بين النواتين α و β.

$|r_i - R_\alpha|$ المسافة بين النواة α و الإلكترون i .

$|r_i - r_j|$ المسافة بين الإلكترونين i و j .

$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ مؤثر لابلاص.

ثابت بلانك: $h = 6.62607004 \times 10^{-34}\ m^2kg/s$ و ثابت بلانك المختصر $\hbar = h/2\pi$

معادلة شرودنجر المستقلة عن الزمن في الحالة المستقرة(حالة السكون)، تكتب كالتالي:

$$H\psi(r , R) = E\psi(r , R) \qquad (3.II)$$

أين ψ تمثل دالة الموجة و تتعلق بجميع إحداثيات الجسيمات(أنوية + إلكترونات)، E تمثل القيم الذاتية الموافقة.

في حالة نظام يحتوي على عدة جسيمات، على سبيل المثال N ذرة تحوي $3(Z+1)N$ متغيرا، نأخذ مثلا $Z=14$، في $1cm^3$ لدينا 2.10^{24} مجهولا، من الواضح أن هذه المعادلة مستحيلة الحل بهذا الشكل لذلك كان لابد من تطبيق بعض التقريبات لتبسيط هذه المعادلة، نذكر منها:

2.II تقريب بورن- أوبنهايمر(التقريب الأديابتيكي):

في هذا التقريب اعتمد بورن- أوبنهايمر [51]على إهمال حركة الأنوية لكون كتلتها أكبر بكثير من كتلة الالكترونات و لكنَ سرعتها بطيئة بالنسبة لحركة الإلكترونات ولذلك فإننا نأخذ في الحسبان فقط الطاقة الحركية للإلكترونات و نهمل الطاقة الحركية للأنوية التي من المفترض أن تكون ثابتة في مواضع توازنها و ساكنة أمام الالكترونات $T_N = 0$ ، و يؤخذ حد التفاعل بين الأنوية فيما بينها ثابتا أي $V_{NN} = Cte$ و هو ما يسمى بالتقريب الكاظم ممَا يبسَط معادلة شرودينجر بشكل كبير و يصبح الهاملتونيان الكلي للنظام مؤلف من هاملتونيان نووي و آخر إلكتروني على الشكل التالي:

$$H = V_{NN} + H_e \qquad (4.II)$$

بحيث:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \qquad (5.II)$$

و تصبح معادلة شرودينجر للإلكترونات كالتالي:

$$H_e\psi_e(r , R) = [T_e + V_{ee} + V_{eN}]\ \psi_e(r , R) = E_e\psi_e(r , R) \qquad (6.II)$$

تحوَل مشكل $(N + M)$ جسم إلى مشكل N إلكترون، لكن تبقى هذه المسألة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لوجود تفاعلات (إلكترون -إلكترون) و عليه نستخدم تقريب هارتري – فوك.

3.II تقريب هارتري- فوك:

في عام 1928 وضع العالم الانجليزي هارتري أول نموذج كمي لوصف الذرة متعددة الالكترونا ت و في سنة 1930 قام العالم الروسي فوك بتطوير هذا النموذج بإدخال مبدأ السبين، حيث يعتمد تقريب هارتري [52] على نموذج الإلكترون المستقل باعتبار أن كل إلكترون يتحرك منفردا في الحقل المتوسط المتولّد عن الأنوية و باقي الالكترونات و يتغير بذلك المشكل من عدد كبير من الالكترونات إلى إلكترون وحيد و بالتالي يصبح هاملتونيان الجملة يكتب على شكل المجموع التالي:

$$H = \sum_i H_i \qquad (7.II)$$

مع أن:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \qquad (8.II)$$

$V_{ext}(\vec{r}_i)$: الطاقة الكامنة للإلكترون في حقل الأنوية و يكتب على الشكل التالي

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = -\sum_K \frac{Z_k e^2}{4\pi\varepsilon_0 |r_i - R_K^0|}$$

R_k^0 يمثل موضع الأنوية.

$V_H(\vec{r}_i)$: الكمون الفعّال(كمون هارتري) و يكتب كما يلي:

$$V_H(\vec{r}_i) = \frac{1}{2}\sum_J \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |r_i - r_j|}$$

و تكتب المعادلة (8.II) كالتالي:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V(r) \qquad (9.II)$$

تكتب دالة الموجة الكلية للنظام(للجملة) كجداء دوال الحالة لكل الإلكترونات على النحو التالي:

$$\Psi(r_1.r_2\ldots) = \prod_{i=1}^{N} \Psi_i(r_i) \qquad (10.II)$$

في حين تكتب الطاقة الكلية للنظام كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية:

$$E = \sum E_i \qquad (11.II)$$

و منه تصبح معادلة شرودنجر للإلكترونات كالتالي:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i{}^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i)\right]\psi_i(\vec{r}_i) = E\psi_i(\vec{r}_i) \qquad (12.II)$$

حسَن فوك [53] تقريب هارتري بإدخال مبدأ السبين لنظام الالكترونات حيث يمنع فيه إلكترونين لهما السبين نفسه من شغل نفس الحالة الكمية، يعني أنَ الدالة الموجية لمجموعة الفرميونات ضد تناظرية و عليه يوجد N عاملي (N!) احتمال لوضع N إلكترون في N موضع $\mathbf{r_1, r_2 \ldots\ldots r_N}$

يكون أول احتمال هو: (13.II) $\Psi_1(r_1)\,\Psi_2(r_2)\,\Psi_3(r_3)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\,\Psi_N(r_N)$

و ثاني احتمال هو: (14.II) $\Psi_1(r_1)\,\Psi_3(r_2)\,\Psi_2(r_3)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\,\Psi_N(r_N)$

في حالة تطبيق كل التبديلات نحصل على N! حد لنفس النوع.

دالة الموجة هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الاعتبار الإشارتين (+) و (-) لتصبح بشكل محدد يسمى محدد سلاتر.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \ldots\ldots\ldots & \Psi_1(r_N) \\ \Psi_2(r_1) & \ldots\ldots\ldots & \Psi_2(r_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \Psi_N(r_1) & \cdots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \qquad (15.II)$$

حيث المعامل $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ هو ثابت التعامد.

يستخدم هذا التقريب لدراسة الذرات و الجزيئات على نطاق واسع في كيمياء الكم إلا أنه أقل دقة في حساب الخصائص الفيزيائية للمادة الصلبة، و من بين الصعوبات التي تواجه حساب بنية عصابات الطاقة هو تحديد الكمون داخل البلورة و لذلك أتت نظرية دالية الكثافة التي يمكن من خلالها تحديد خصائص الحالة الدنيا(الطاقة الكلية) للجملة و ذلك من خلال كثافة الإلكترونات.

حيث تعتبر هذه النظرية من أكثر الطرق استعمالا في الحساب بالمبادئ الأولية calculs ab initio (A First-Principle Study) لدراسة الخواص الفيزيائية و الكيميائية للمواد.

4.II نظرية دالية الكثافة DFT:

تاريخيا ترجع أصول نظرية دالية الكثافة إلى نموذج طوره توماس و فيرمي في أواخر العشرينيات من القرن الماضي لكن لم يتم استخدامه حتى عام 1964 م ومنذ ذلك الحين تطورت وأصبحت إحدى الطرق الكمية الأكثر استخدامًا لإيجاد الخواص الفيزيائية و الكيمائية للمواد.

تكمن الفكرة الأساسية التي جاءت بها نظرية دالية الكثافة في التخلي عن استعمال الدوال الموجية و استبدالها بدالة الكثافة الالكترونية للتعبير عن طاقة النظام و الدافع من راء ذلك هو تقليل عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب.

حسب هوهنبرغ و كوهن، يمكن التعبير عن طاقة النظام الكلية E بواسطة الكثافة الالكترونية $\rho(r)$ و التي تكون كدالة للإحداثيات (x,y,z) أي تكتب الطاقة الكلية E لنظام الالكترونات بالشكل:

$$E = E(\rho) \qquad (16.II)$$

1.4.II نظرية توماس - فيرمي:

في عام 1927، تمكن كل من توماس و فيرمي[54] من صياغة الطاقة الكلية لغاز الالكترونات غير المتجانس في الحقيقة كدالة لكثافة الالكترونات المعروفة لغاز متجانس [55] و ذلك بإجراء عدة تقسيمات عنصرية على منطقة بريلوان، حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الالكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريلوان المقسمة.

و عليه يمكن كتابة الطاقة الكلية E للنظام على النحو:

$$E = \int \varepsilon_i [\rho(r)]dr \qquad (17.II)$$

تعطى كثافة غاز متجانس:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}E_f^{\frac{3}{2}} \qquad (18.II)$$

حيث E_f هي طاقة فيرمي.

الطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$T = \frac{3}{2}\rho E_f \qquad (19.II)$$

من المعادلتين (18.II) و(19.II) نجد:

$$E_f = \frac{\rho^{\frac{3}{2}}}{\frac{2m_e}{h^2}}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \text{ و } T = \frac{3}{5}\frac{h^2}{2m_e}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\rho^{\frac{5}{3}} \qquad (20.II)$$

الطاقة الحركية لتوماس – فيرمي:

$$T_{TF} = \int T.\,dr \Rightarrow T_{TF} = \int \frac{3}{5}\frac{h^2}{2m_e}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\rho^{\frac{5}{3}}dr = \frac{3}{5}\frac{h^2}{2m_e}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\int \rho^{\frac{5}{3}}dr \qquad (21.II)$$

تبقى نظرية توماس – فيرمي تقريب موضعي(محلي) لكثافة الالكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الالكترونات و منه الطاقة الكلية لنظام الالكترونات في هذا التقريب تكون على الشكل الآتي:

$$E_{TF} = \frac{3}{5}\frac{h^2}{2m_e}(3\pi)^{\frac{2}{3}}\int \rho^{\frac{5}{3}}\,dr + \int v(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' \qquad (22.II)$$

تم إجراء بعض التحسينات لهذه النظرية، مثل:

أولا: فعل التبادل المقترح من طرف بول ديراك:

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x\int \rho^{\frac{4}{3}}\,dr \qquad (23.II)$$

ثانيا: فعل التبادل المقترح من طرف فيغنز:

$$E[\rho] = -\frac{0.056\rho^{\frac{4}{3}}}{0.079+\rho^{\frac{1}{3}}} \qquad (24.II)$$

2.4.II نظرية هوهنبارغ - كوهن:

بقيت نظرية دالية الكثافة (DFT) التي اقترحها توماس و فيرمي دون استخدام حتى عام 1964 أين تم إعادة صياغتها من قبل العالمين هوهنبارغ و كوهن وذلك بوضع القاعدة الأساسية للنظرية، حيث اعتبرا[56] الطاقة الكلية لجملة الالكترونات المتفاعلة في كمون خارجي (كمون الأنوية) دالية(تابعية) وحيدة لكثافة الالكترونات ρ(r) أي يمكن التعبير عن طاقة النظام الإلكتروني بالشكل:

$$E = E[\rho(r)] \qquad (25.II)$$

و قد أثبتا بالبرهان باستعمال مبدأ التغاير أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى للطاقة هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط ، و كل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الالكترونات كمايلي:

$$E(\rho_0)=\mathrm{Min}E(\rho) \qquad (26.II)$$

بحيث يعبَر عن دالية الطاقة بـــ:

$$E(\rho)=\langle\Psi \mid H \mid \Psi\rangle \qquad (27.II)$$

و دالية كثافة الحد الأدنى بـــ:

$$F_{HK}(\rho)=\langle\Psi \mid T+U \mid \Psi\rangle \qquad (28.II)$$

حيث T و U يمثلان الطاقة الحركية للالكترونات و كمون التفاعل على الترتيب.

أهمية هذه المبرهنة سمحت لهوهنبارغ و كوهن بالتعبير عن دالية الطاقة الكلية وسط كمون خارجي بالشكل التالي:

$$E(\rho) = F_{H\cdot k}(\rho)+\int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \qquad (29.II)$$

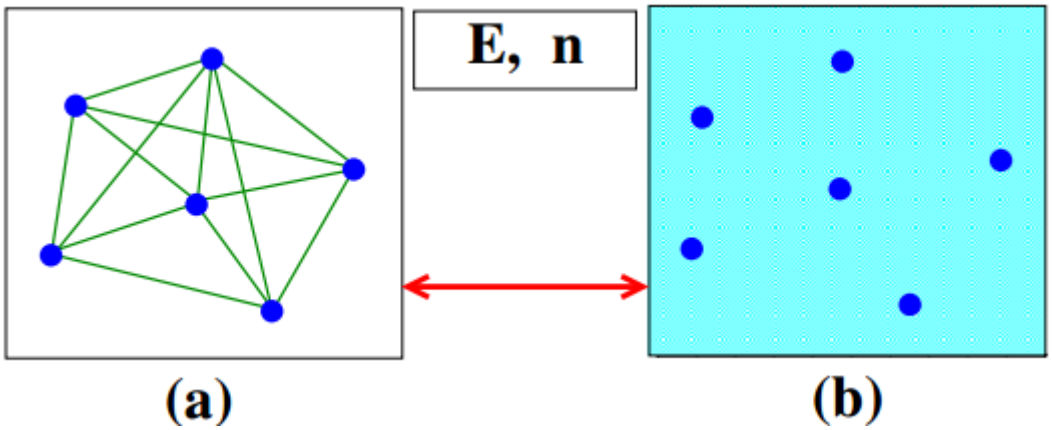
جزء دالية الطاقة $F_{H\cdot k}(\rho)$ غير المرتبطة بالكمون الخارجي، مشهورة بدالية هوهنبارغ و كوهن، حيث:

$$F_{H\cdot k}(\rho)\ \langle\Psi \mid T_e+V_{ee} \mid \Psi\rangle \qquad (30.II)$$

مبرهنتي هوهانبرغ و كوهن تسمح بالتعبير بطريقة دقيقة عن متغير الكثافة الإلكترونية لإيجاد طاقة الحالة الأساسية لمشكل N جسيم، لكن لا تعطي طريقة صريحة للحل.

3.4.II معادلة كوهن- شام:

كوهن و شام في عام 1965 [57]، ابتكرا طريقة فعَالة تعتمد على استبدال الغاز الإلكتروني المتفاعل بمجموعة جسيمات وهمية fictifs مستقلة تتحرك في كمون فعَال $V_{effectif}$ ناتج عن كل الإلكترونات، له نفس كثافة الشحنة و الطاقة للحالة الأساسية كما الحالة الحقيقية للنظام و تكون ممثلة بدوال أحادية الجسم $\psi_i(r)$ مع اعتماد المدارات الإلكترونية لمعالجة الطاقة الحركية.



الشكل (1.II): (a) نظام حقيقي يتكون من عدة إلكترونات متفاعلة، (b) نظام وهمي من إلكترونات (فرميونات) مستقلة لها نفس الطاقة و الكثافة الإلكترونية مثل النظام الحقيقي.

تكتب دالية الكثافة لهوهبارغ و كوهن في هذا النظام بالصيغة التالية:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \qquad (31.II)$$

T_0: تمثل الطاقة الحركية للجسيمات الوهمية (الغاز الإلكتروني) غير المتفاعلة.

V_H هو كمون هارتري أو كمون التفاعل الكولومبي الكلاسيكي بين جسيمات الغاز الإلكتروني.

T: تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات المتفاعلة. V_{ext} كمون التفاعل إلكترون - أنوية.

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \qquad (32.II)$$

V_{xc} هو كمون تبادل – إرتباط الإلكترونات حيث

V_x كمون تبادل الالكترونات الناتج عن مبدأ الاستبعاد لباولي و الذي يعرف بـ:

$V_x = V - V_H$ و V يصف كل التأثيرات غير الموصوفة بين الالكترونات في كمون هارتري.

V_c كمون ارتباط الالكترونات كتصحيح للطاقة الحركية و يعرف بـ: $V_c = T-T_0$

و يكتب كمون تبادل- ارتباط V_{xc} على شكل المجموع التالي: $V_{xc} = V_x + V_c$

و تعطى معادلة كوهن – شام بالصيغة:

$$H_{KS}\psi_i = (T_e(r) + V_{eff}(r))\psi_i = \varepsilon_i \psi_i \qquad (33.II)$$

T_e: تمثل مؤثر الطاقة الحركية للجسيمات الوهمية غير المتفاعلة و ε_i طاقة الحالة $\psi_i(r)$.

V_{eff}: هو الكمون الفعَال و يساوي مجموع الكمونات الثلاثة التالية:

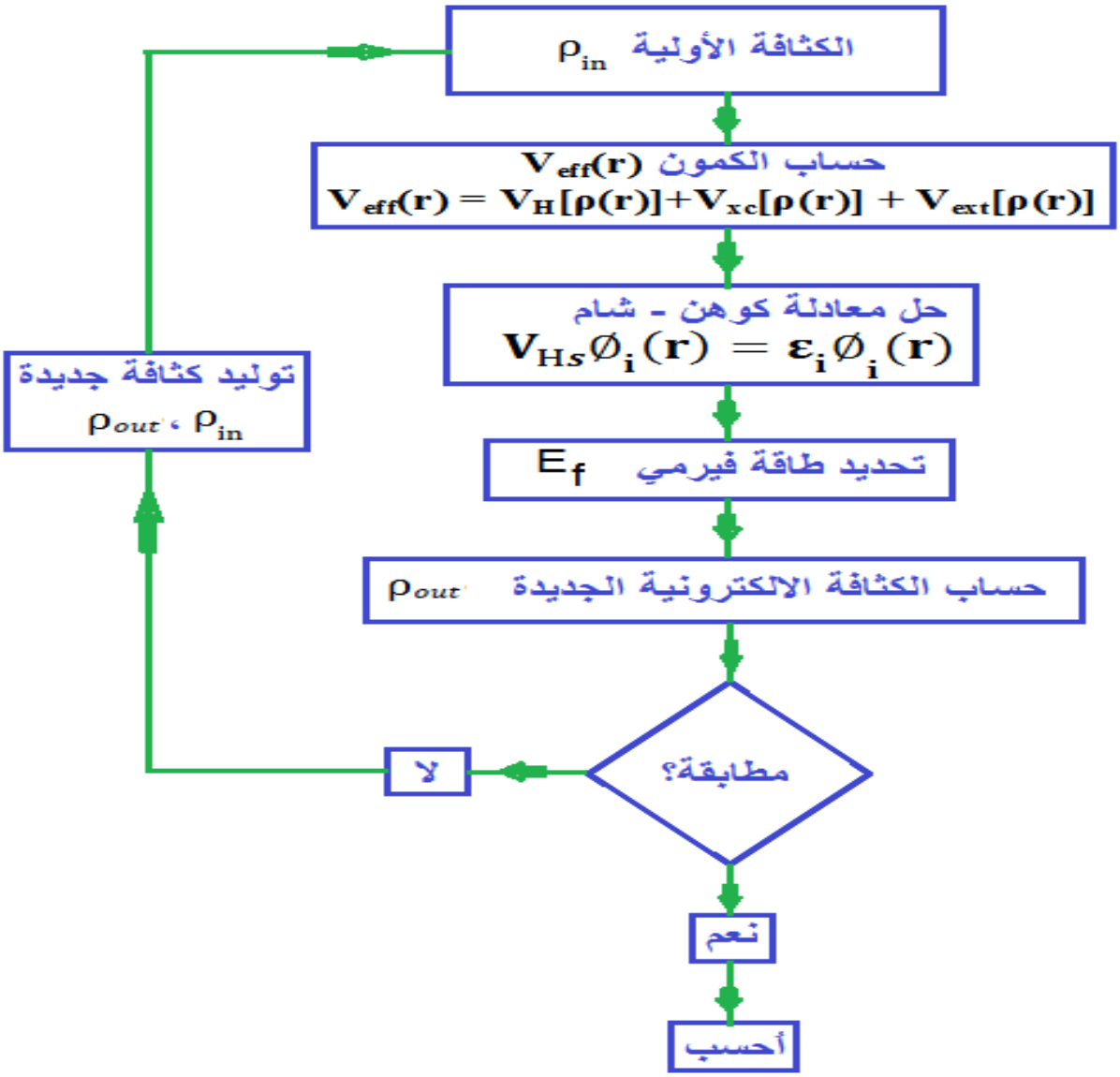
$$V_{eff} = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \qquad (34.II)$$

المعادلة (33.II) تصبح $(T_e + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r)$ (35.II)

4.4.II حلول معادلة كوهن- شام:

يسمح النهج المتبع من طرف كوهن وشام من إيجاد مجموعة معادلات مكافئة لمعادلة شرودينحر أحادية الجسم المعروفة بمعادلات كوهن – شام و التي يجب حلها بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل (1.II) الذي يسمى مجال المتسق الذاتي Self Consistent Field (SCF) ، انطلاقا من كثافة ابتدائية ρ_{in} نبني هاملتونيان(مؤثر) كوهن - شام، نقوم بحل المعادلات و نحسب الكثافة الجديدة و نكرر العملية مرات عدة حتى

تكون كثافة الانطلاق ρ_{in} قريبة جدا من كثافة الوصول ρ_{out} و تحقيق التقارب.



الشكل(1.II): مخطط دورة حلقات تكرارية لحلول معادلة كوهن- شام.

في الحسابات العددية لا يمكن تطبيق نظرية الكثافة الوظيفية إلا بالرجوع إلى عدد من التقريبات حيث تم تحديد الشكل العام لكمون(طاقة) تبادل- ارتباط $E_{xc}[\rho(r)]$ في عدة تقريبات، نذكر منها : تقريب كثافة الموضع(الكثافة المحلية)LDA Local Density Approximation و تقريب التدرج المعمم Generalized Gradient Approximation GGA و الذي يستخدم في حساب بنية المركبات الكيميائية و خواصها.

5.4.II تقريب كثافة الموضع(الكثافة المحلية)LDA:

يعتبر تقريب كثافة الموضع(الكثافة المحلية)[58] تقريبًا لنظام الالكترونات غير المتجانس باعتباره موضعيا(محليا) متجانسا و الذي يستبدل في ذلك الموضع الطاقة التبادلية- الترابطية (Echange-Correlation) الحقيقية بأخرى تتضمن غازا إلكترونيا متجانسا يتمتع بالكثافة نفسها و تعطى فيه طاقة تبادل- ارتباط بالشكل:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r)\,\varepsilon_{xc}\big(\rho(r)\big)dr^3 \qquad (38.II)$$

و باستعمال مبدأ السبين، تكتب طاقة تبادل- ارتباط بالشكل:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\downarrow},\rho_{\uparrow}] = \int \varepsilon_{xc}(\rho_{\downarrow}(r),\rho_{\uparrow}(r))\rho(r)dr^3 \qquad (39.II)$$

علما أن طاقة تبادل- ارتباط تقسم إلى قسمين.

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \qquad (II.40)$$

حيث طاقة التبادل محسوبة بصيغة ديراك:

$$\varepsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\rho(r)\right)^{1/3} \qquad (41.II)$$

باستخدام الوحدات الذرية: $\rho = (\frac{4\pi r^3}{3})^{-1}$

طاقة التبادل هي: $\varepsilon_x = -\frac{0.4582}{r_s}$

طاقة ارتباط هي: $\varepsilon_c = \frac{-0.44}{r_s+7.8}$

r_s: هو نصف قطر الدائرة التي تحتوي إلكترونًا واحد أو نصف قطر Wigner- Seitz

و لحساب كثافة الالكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي:

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r)\Psi_i(r)$$

في الغالب تكون طريقة LDA ذات نتائج ممتازة إذا كان التغير في الكثافة ضعيفا. لكن في الأنظمة الحقيقية، الكثافة الإلكترونية لا تكون منتظمة موضعيا، إذًا هذا التقريب لا يستعمل إلا في حالة غاز إلكتروني منتظم، من أجل ذلك هناك تقريب آخر يأخذ بعين الاعتبار عدم التجانس في الكثافة الالكترونية يعرف بتقريب التدرج المعمم GGA.

6.4.II تقريب التدرج المعمم GGA:

كتصحيح للتقريب LDA، نأخذ بعين الاعتبار تغير كثافة الالكترونات ρ(r) عبر تدرج ∇ρ(r)[59] و عليه فإن النتيجة المحصل عليها في تقريب كثافة الموضع LDA نعيد كتابتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم GGA. و منه طاقة تبادل- ارتباط في تقريب التدرج المعمم تأخذ الشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}\left[\rho_{\uparrow}(r),\rho_{\downarrow}(r)\right]=\int f\left(\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow},\nabla\rho_{\uparrow},\nabla\rho_{\downarrow}\right)dr^{3} \qquad (42.II)$$

حيث: ∇ρ(r) يعبر عن تدرج الكثافة الالكترونية.

توجد عدة عبارات خاصة بالتقريب GGA نذكر منها: (PW91)المقترحة من طرف Perdew - Wang و (PBE) من طرف Perdew - Burke - Ernzerhof و PBEsol التي هي تصحيح للـ GGA-PBE.

7.4.II تقريب التدرج المعمم الفوقي meta- GGA:

تعدَ الكثافة الإلكترونية وتدرجها وكثافة الطاقة الحركية المدارية لكوهن- شام المكونات المحلية لتقريب التدرج المعمم الفوقي (meta- GGA). نعتمد meta- GGA لطاقة ارتباط - تبادل التي تصف تدرج الكثافة من الرتبة الثانية و تصحيح للطاقة الحركية حيث تُكمَل هذه الوظيفة الدرجة الثالثة من "سلم جاكوب" بعد التقريبين LDA و GGA.[60]

و تأخذ طاقة تبادل- ارتباط في تقريب meta- GGA(SCAN) الشكل التالي:

$$E_{XC}^{mGGA}[\rho,\tau]=\int d^3r\, f(\rho(r),\nabla\rho(r),\tau(r)) \qquad (43.II)$$

حيث كثافة الطاقة الحركية تكون على شكل مجموع مدارات كوهن – شام المشغولة كمايلي:

$$\tau(r)=\frac{1}{2}\sum_{i}^{occ}\left(\nabla\varphi_i(r)\right)^2 \qquad (44.II)$$

8.4.II تقريب LSDA + U:

التقريب LSDA أثبت عدم نجاحه في وصف الخصائص الالكترونية لدى الكثير من الأنظمة التي تحتوي على المعادن الانتقالية أو العناصر الأرضية النادرة، لكن تقريب LSDA + U نجح في وصف معالجة الأنظمة الالكترونية في حالة الترتيبات الخطية الطويلة، كما تم معالجة بعض الخصائص مثل المانع الطاقي، العزم المغناطيسي و معامل التبادل بين الذرات [61].

تقريب LSDA + U يعتمد العمل على نظامين؛ النظام الأول يركز على مساهمة السويان الطاقيان f, d و التفاعل الكولومبي بين المدارات d-d المذكورة في نموذج هيبارد [62] و المعرف بالحد:

$$\frac{1}{2}U\sum n_i n_j$$

و النظام الثاني يركز على مساهمة الالكترونات المستقلة للسويان الطاقيان p و s و الموصوفة في نموذج المدارات المستقلة كمون الإلكترون المنفرد و تعطى فيه دالية الطاقة الكلية بـ :

$$E^{LSDA+U}=E^{LDA}-UN(N-1)/2+\tfrac{1}{2}U\sum n_i nj \qquad (II.45)$$

حيث أن الحد الأول يصف إلكترونات السويين الطاقيين p و s المحصل عليها في LDA في حين الحد الثاني يصف التصحيحات في التفاعل الكولومبي للمدارات d-d و المدرجة في نموذج هيبارد.

n_i يمثل الكترونات السوي الطاقي d.

U هو طاقة الفصل بين المدارات السفلية و العلوية لهيبارد.

9.4.II تقريب GGA + U:

كما تقريب LSDA + U، جاء التقريب GGA + U أساسا لمعالجة الأنظمة التي تحتوي المعادن الانتقالية أو العناصر الأرضية النادرة [63] و بالخصوص الأنظمة التي تضم التفاعل الكولومبي بين المدارات d و f و ذلك بإضافة حد هيبارد، حيث تعطى الطاقة بالشكل:

$$E^{GGA+U} = E^{GGA} + \left(\frac{\bar{U}}{2} - \frac{\bar{J}}{2}\right)\sum_{\sigma}\left[\left(\sum_{m} n^{\sigma}_{m,m}\right) - \left(\sum_{m,m'} n^{\sigma}_{m,m'} n^{\sigma}_{m',m}\right)\right] \qquad (46.II)$$

U و J هما مقلوب عناصر المصفوفة للتفاعل الكولومبي

n المصفوفة الخاصة بالمدارات المشغولة للسوي الطاقي 3d

m و m' تشير لمختلف المدارات d و تأخذ القيم 2- ، 1- ، 0 ، 1 ، 2

σ= 1 و σ = -1 تشير إلى حالات السبين.

10.4.II تقريب mBJ :

التقريبmBJ هو تقريب محسَن لحساب فجوة الطاقة عن طريق تعديل كمون باك - جونسون Becke-Johnson.

دالية Tran و Blaha[64] المسماة mBJ هي نسخة معدَلة لدالية Becke-Johnson و أثبتت فعَاليتها بسرعة بالمقارنة مع التقريبين LDA و GGA(PBE).

شكل النسخة المعدَلة لدالية Becke-Johnson تكتب على الصيغة التالية:

$$V_{x\sigma}^{mBj}(r) = cE_X^{BR} + (3c-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2\tau_{\sigma(r)}}{\rho_\sigma(r)}} \qquad (47.II)$$

حيث ρ_σ تمثل الكثافة الإلكترونية.

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} \left|\psi_{i,\sigma}\right|^2 \qquad (48.II)$$

و t_σ تمثل كثافة الطاقة الحركية.

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_\sigma} \left|\psi_{i,\sigma}^* \nabla\psi_{i,\sigma}\right|^2 \qquad (49.II)$$

و $v_{x,\sigma}^{BR}$ كمون باك - روسل Becke- Roussel

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)}\left[1 - e^{X_\sigma(r)} - \frac{1}{2}X_\sigma(r)e^{-X_\sigma(r)}\right] \qquad (50.II)$$

الفصل الثالث:

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW

مقدمة:

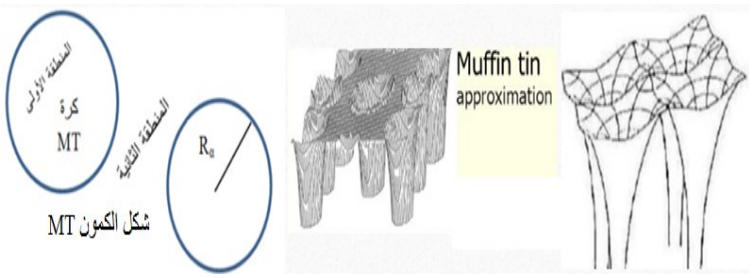
تعتمد العديد من الطرائق على نظرية دالية الكثافة DFT لحساب البنية الإلكترونية، طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل (FP-LAPW)[65] هي طريقة مخصصة لحل معادلات كوهن – شام لإيجاد كثافة الحالة الأساسية، الطاقة الكلية و القيم الذاتية لنظام متعدد الإلكترونات.

يمكن تقسيم الإلكترونات حسب موقعها من النواة إلى الإلكترونات القلبية القريبة من النواة و التي تكون شديدة الارتباط بها لكن لا تشارك بشكل مباشر في الروابط الكيميائية، و إلكترونات التكافؤ الموجودة على الغلاف الخارجي و البعيدة عن النواة ضعيفة الارتباط بها فهي تتصرف كإلكترونات حرة لكنها تحدد معظم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمواد.

1.III طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW(Augmented Plane Wave):

نشر سلاتر في سنة 1937م طريقة الموجة المستوية المتزايدة (APW) [66] كدالة أساسية لحل معادلة شرودينجر الخاصة بإلكترون واحد والتي تخص اليوم معادلات كوهن - شام [67].

لوصف الكمون البلوري، إقترح سلاتر التقريب المسمى بكمون خلية النحل muffin tin (M.T) المبني على فكرة إعتبار المركّب البلوري الذي يتكون من مجموعة مناطق كروية مركزَة حول الذرات ذات كمون كروي و دوال شعاعية و يفصل بينها بمناطق فارغة تسمى مناطق بينية حيث الكمون ثابت و تكون دوالها موجة مستوية كما هو موضح في الشكل (1.III).



الشكل (1.III): كمون خلية النحل M.T

حيث تكون المنطقة الأولى داخل كرة M.T و تشمل كل من الأنوية و الإلكترونات شديدة الارتباط بها أين يتغير فيها الكمون بشدة كبيرة وأن كل ذرة α تحيط بها كرة نصف قطرها r_α ويرمز لها كذلك R_{MT} ، المنطقة الثانية تسمى بالمنطقة الاقحامية(البينية) تحيط بالكرات و تشمل الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية.

يمثل r_α نصف قطر كرة M.T و تعطى دوال الموجة بالعلاقة التالية:

$$\phi = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_\alpha \end{cases} \qquad (1.III)$$

حيث: Ω: هو حجم الخلية، Y_{lm}: الدالة التوافقية الكروية و C_G: معاملات النشر.

و تكون حلول معادلة شرودنجر:

- حلولا شعاعية داخل الكرة M.T.

- موجة مستوية في المنطقة الاقحامية.

في حين أن $U_l(r)$هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودنجر للجزء الشعاعي و الذي يكتب على النحو:

$$\left(\frac{-d^2}{d^2r} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) rU_l(r) = 0 \qquad (2.III)$$

يمثل $V(r)$ الجزء الخاص بالكمون الكروي و تمثل E_l الطاقة الخطية و تكون الدالة الشعاعية المذكورة في العلاقة (2.III) معامدة لكل الحالات الذاتية القلبية و تنتهي شروط التعامد عند حدود كرة M.T من أجل الدوال الشعاعية U_1 و U_2 الموافقة للقيم الذاتية E_1 و E_2 و تكتب معادلة شرودنجر كمايلي:

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 U_2}{d^2 r} \qquad (3.III)$$

و لتحقيق استمرارية الدالة $\phi(r)$ على سطح الكرة M.T تنشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات C_G الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة الاقحامية، و تسمى المعاملات الطاقوية E_l بمعاملات التغاير، بعد الحسابات الجبرية في طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW، نحصل على:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_l)} \sum_G C_G j_l(|k+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(KG) \qquad (4.III)$$

تصبح الدوال الذاتية المعرفة بـ: G متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة M.T و عليه نحصل على دالة أساسية APW_s.

تكون الدوال APW_s حلولا لمعادلة شرودنجر داخل كرة M.T الموافقة للطاقة E_l أي نحصل على عصابة الطاقة الموافقة للمعامل G.

في طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW تصادفنا مجموعة من الصعوبات الخاصة بالدوال $U_l(r_a)$ و يرجع ذلك في حالة نقصان المعاملات A_{lm} تكون قيم $U_a(r_a)$ معدومة على سطح الكرة M.T و بالتالي الدوال الشعاعية تكون منفصلة عن دوال الموجة المستوية في المنطقة البينية، و لحل هذا المشكل أدخل كولينغ [68] و أندرسون مجموعة من التعديلات على طريقة الموجة المستوية ترتكز أساسا على تمثيل الدالة الشعاعية $\phi(r)$ خارج كرة M.T بترتيبات خطية $U_l(r)$ مع امتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة $\dot{U}_l(r)$ سميت بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP- LAPW حيث تساهم الالكترونات القلبية في الكمون الفعّال أثناء الحساب.

2.III طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP- LAPW:

طوّر أندرسون طريقة LAPW [69] اعتمادا على طريقة APW حيث تكون الدالة الأساسية داخل كرة M.T في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP- LAPW على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية $U_l(r)Y_{lm}(r)$ و تمتاز باشتقاق $\dot{U}_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ بالنسبة للطاقة، و

تعرَف الدالة U_l مثل دالة الموجة المستوية المتزايدة APW و تخضع الدالة $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ للشرط التالي:

$$\left(-\frac{d^2}{d^2r}+\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-E_l\right)r\dot{U}_l(r,E)=rU_l(r) \qquad (5.III)$$

تكون الدوال $\dot{U}_l(r)$ و U_l في الحالة اللانسبية مضمونة الاستمرارية على سطح الكرة M.T أي استمرارية هذه الدوال مع الموجة المستوية في المنطقة البينية (خارج كرة M.T) و عليه دالة الموجة المستوية المتزايدة خطيا($LAPW_s$) تصبح دالة أساسية لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP- LAPW.

$$\phi=\begin{cases}\frac{1}{\Omega^{1/2}}\sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r>r_\alpha \\ \sum_{lm}\left[A_{lm}U_l(r)+B_{lm}^{G+K}\dot{U}_l(r)\right]Y_{lm}(r) & r<r_\alpha\end{cases} \qquad (6.III)$$

حيث المعاملات B_{lm} الموافقة للدالة $\dot{U}l$ لها نفس طبيعة المعاملات A_{lm}.

بالنسبة للدوال $LAPW_S$ تكون الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الاقحامية مثل الطريقة APW.

داخل كرة M.T الدوال $LAPW_S$ أفضل من الدوال APW_S، باختلاف E_l قليلا عن عصابة الطاقة E الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعية APW_S و الدالة U_l يمكن أن تنشر على الدالة المشتقة و الطاقة E_l على النحو:

$$U_l(E,r)=U_l(E_l,r)+(E-E_l)\dot{U}l(E,r)+0((E-E_l)^2) \qquad (7.III)$$

حيث $0(E - E_l)^2$ يمثل الخطأ الرباعي الطاقوي.

تضمن طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAW استمرارية دالة الموجة على سطح كرة M.T.

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة و الكمون الكامل FP-LAPW هي دمج بين طريقة LAPW و الكمون الكامل FP و كثافة الشحنات الالكترونية بدون أي تقريبات في المنطقة البينية و داخل الكرة M.T.

3.III. دور الطاقات الخطية E_l:

تكون الدوال U_l و $\dot{U}_l$ متعامدة مع الحالات القلبية بدقة متناهية على سطح كرة M.T، لكن تبقى هذه الشروط غير كافية عندما تكون الحالات القلبية موافقة لنفس القيمة l و من جهة أخرى نأخذ بعين الاعتبار مشكل الخلط بين الحالات نصف القلبية مع حالة التكافؤ فهو غير معالج في الطريقة APW ، إذن يلزم اختيار دقيق للطاقة E_l للدوال غير معامدة لأي حالة من الحالات القلبية في طريقة FP-LAPW حيث من غير الممكن إجراء حسابات دون تغيير E_l، و يكون أفضل حل باستخدام النشر على مدارات الموضع باختيار أكبر نصف قطر ممكن لكرة M.T، للإشارة هذه الخاصية غير واردة التطبيق في كل البرامج.

يذكر أنه يجب ملاحظة أن مختلف الطاقات الخطية E_l يجب تكون مستقلة عن بعضها البعض. لاجراء حساب دقيق جدا للبنية الالكترونية، E_l يمكن أن تختار عصابة الطاقة الموافقة لنفس العصابة l.

4.III. بنية الدوال الشعاعية:

تكون الدوال الأساسية لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW عبارة عن موجة مستوية في المنطقة الاقحامية و التي تنشر على شكل دالة شعاعية داخل كرة M.T بشرط أن الدوال الأساسية لها اشتقاق يكون مستمرا على سطح كرة M.T فبنية الدوال الأساسية للطريقة FP-LAPW تصبح تحدد بـ:

- دوال شعاعية $U_l(r)$ لها مشتقة بالنسبة للطاقة $\dot{U}(r)$.

- المعاملات a_{lm} و b_{lm} تحقق الشروط الحدية.

الشروط الحدودية تسمح بتحديد العزم الزاوي للقطع L_{max} الممثل للكرات في حدود معاملات الأمواج المستوية، G_{max} يمثل أكبر طول موجة في كرة M.T من أجل نصف قطر الكرة T_α، من المناسب أن نختار حدود القطع المغلق CutOff بـ $r_\alpha G_{max} = L_{max}$، تقنيا التقارب مضمون في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW إذا كان $r_\alpha G_{max}$ يتغير بين 7 و 9.

5.III.الدوال الشعاعية اللانسبية:

تكون الدوال الشعاعية $U_l(r)$ في الحالة اللانسبية حلولا لمعادلة شرودنجر للكمون الكروي و الطاقة الخطية E_l.

$$\left(\frac{-d^2}{d^2r} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) rU_l(r) = 0 \qquad (8.III)$$

حيث $V(r)$ هو جزء الكمون الكروي لكرة M.T في $L = 0$، الشروط الحدودية $rU_l(0) = 0$

حاليا مطبقة، الاشتقاق بالنسبة للطاقة E_l هو:

$$\left(-\frac{d^2}{d^2r}+\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-E_l\right)r\dot{U}_l(r,E)=rU_l(r) \qquad (9.III)$$

تصبح الحلول الشعاعية مقننة في كرة M.T:

$$\int_0^{\alpha} r^2U_l^2(r)d \qquad (10.III)$$

أين U_l هو حل متجانس للمعادلة (9.III) بالشكل:

$$h_lU_l - EU_l = U_l \qquad (11.III)$$

باستخدام شروط التقنين (10.III) يتضح أن الدالة U_l و مشتقاتها تكونان متعامدتان.

$$\int_0^{R_a} r^2U_l(r)\dot{U}_l(r)dr = 0 \qquad (12.III)$$

و تكون الدالة $\dot{U}_l$.

$$N_l \equiv \int_0^{R_a} r^2\,\dot{U}_l^2(r)dr \qquad (13.III)$$

يمكن تعويض شروط التقنين في طريقة FP-LAPW بالمعادلة التالية:

$$R_a^2(U_a'(R_a)\dot{U}_a(R_a)-U_l(R_a)\dot{U}_a'(R_a))=1 \qquad (14.III)$$

حيث أن:

$$U_a'(E,r)\equiv\frac{\partial U_l'(E,r)}{\partial r} \quad \text{و} \quad \dot{U}_l(E,r)\equiv\frac{\partial U_l(E,r)}{\partial E}$$

يكون حل المعادلة عدديا ممكنا، الدوال U_l و $\dot{U}_l$ من شروط التقنين يمكن نشر الدالة U_l على الشكل:

$$U_l(E+\delta)=U_l(E)+\delta\dot{U}(E)+\ldots\ldots \qquad (15.III)$$

حسب هذا الاختيار، تقنين $\dot{U}_l(r)$ أي $\|\dot{U}(r)\|$ يشير لرتبة عرض الطاقة E_l، الخطأ على الطاقة الخطية يكون مقبولا حسب أندرسون [70] عندما يتحقق:

$$\left\|\dot{U}(r)\right\|E_l - E| \leq 1$$

عندما يكون هذا الاختيار غير ممكن، نلجأ إلى:

- تقسيم المجال الطاقي إلى نوافذ طاقة و يعالج كل نافذة طاقية مفصولة، مع أخذ طاقة كل حالة.

- نستعمل النشر على مواضع المدارات.

6.III. الدوال الشعاعية النسبية:

في حالة اقتراب سرعة الالكترون من سرعة الضوء تصحح الدالة الشعاعية اللانسبية إلى دالة شعاعية نسبية، و تدخل التأثيرات النسبية في الحسبان داخل كرة M.T و تهمل في المنطقة الاقحامية، و تعتمد التغييرات النسبية أساسا بتعويض المعادلتين (9.III) و (10.III) في معادلة ديراك المكافئة[71]. بادر عدة علماء[72] لحل معادلة ديراك مع أخذ الكمون كروي و إهمال في البداية تأثير فعل سبين- مدار (spin- orbite interaction) و إدراجه فيما بعد.

يعطى هاميلتونيان ديراك بـ:

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \qquad (16.III)$$

تأخذ α و β الشكل المصفوفي التالي:

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \qquad (17.III)$$

ψ الشعاع الذاتي لهاميلتونيان ديراك و يكتب على الشكل:

$$\psi\begin{bmatrix} \phi \\ \chi \end{bmatrix} \qquad (18.III)$$

أين: ϕ تسمى المركبة الكبيرة لدالة الموجة و χ المركبة الصغيرة.

تصبح معادلة شرودنجر على الشكل:

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\phi \qquad (19.III)$$

$$c(\sigma p)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \qquad (20.III)$$

من المعادلتين (19.III) و (20.III) ينتج لدينا:

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)(1+\frac{\varepsilon - V}{2mc^2})^{-1}(\sigma p)\phi + V\phi = \varepsilon\phi \qquad (21.III)$$

باستعمال التقريب:

$$(1+\frac{\varepsilon - V}{2mc^2})^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \qquad (22.III)$$

و مع العلاقة:

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \qquad (23.III)$$

ينتج:

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \qquad (24.III)$$

نحصل مرة أخرى على معادلة تفاضلية تحقق الدالة ϕ:

$$\left[(1-\frac{\varepsilon - V}{2mc^2})\frac{p^2}{2m} - V\right]\phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p]\phi = \varepsilon\phi \qquad (25.III)$$

في حالة الكمون يقبل تناظرا كرويا:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}.\vec{S})\right]\phi = \varepsilon\phi \qquad (26.III)$$

عندما يكون الحد الأخير دالة ذاتية لعزم السبين، حلول معادلة ديراك داخل كرة M.T هي:

$$\Psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k\chi_{kv} \\ -if_k\sigma_r\chi_{kv} \end{bmatrix} \qquad (27.III)$$

و تكون الدوال f_k و g_k تحقق المعادلة الشعاعية التالية:

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f_k' = \frac{1}{c}(V-E)g_k + (\frac{k-1}{r})\, f_k \qquad (28.III)$$

$$\frac{df_k}{dr} \equiv g_k' = -\frac{(k-1)}{r} g_k + 2Mcf_k \qquad (29.III)$$

7.III تحديد الكمونات:

يشتمل الكمون المستعمل في معادلة كوهن - شام K.S على حد تبادل- ارتباط V_{xc} و حد الكمون الكولومبي$V_c(r)$ حيث أن الكمون الكولومبي هو مجموع كمون هارتري $V_H(r)$ و كمون النواة $V_n(r)$ الذي يحسب من معادلة بواسون من كثافة الشحن(إلكترونات و أنوية).

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \qquad (30.III)$$

لا يكون تكامل هذه المعادلة ممكنا إلا في فضاء الشبكة المعكوسة، طريقة الحل تسمى شبه الشحنة [73] و تعتمد على ملاحظتين:

- تكون كثافة الشحنة مستمرة و تتغير ببطء في المنطقة الإقحامية و سريعة جدا داخل كرة M.T.

- الكمون الكولومبي في المنطقة الإقحامية مرتبط مرة بالشحنة الإقحامية و متعددة الشحن داخل كرة *M.T*.

كثافة الشحن في المنطقة الإقحامية تنشر كسلسلة فورييه:

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \qquad (31.III)$$

تحسب دوال الموجة $e^{iG.r}$ انطلاقا من معادلة باسل J_e

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(G.r)\, d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3}\dfrac{J_l(G.r)}{Gr} & G \neq 0 \\ \dfrac{R^3}{3}\sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \qquad (32.III)$$

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{iGr} \sum_{lm} i^l J_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \qquad (33.III)$$

حيث:

r الإحداثيات الكروية

α_r نصف قطر كرة α

الكمون الكولومبي يصبح على الشكل:

$$V_C(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \qquad (34.III)$$

بمكاملة (34.III) نحصل على المعادلة التالية:

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_{V} V_V^{PW}(r) K_v(r) \qquad (35.III)$$

حيث V_{pw} يمثل كمون المنطقة الاقحامية.

عندما

$$K_v(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \qquad (36.III)$$

نقوم بحساب الكمون داخل كرة M.T باستخدام معادلة غرين.

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r)\left[\frac{r}{R}\right]$$

$$+\frac{4\pi}{2l+1}\left\{\frac{1}{r^{l+1}}\int_0^x dr' r'^{l+2}\rho_v(r') + r^l\int_x^R dr' r'^{l-1}\rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}}\int_0^{R_x} dr' r'^{l+2}\rho_v(r')\right\} \qquad (37.III)$$

حيث: ρ(r) يمثل الجزء الشعاعي لكثافة الشحنة.

III.8. برنامج Wien2K:

عادة ما يكون العمل التجريبي مكلفا و باهظ الثمن أو يتطلب مخابر ليست متوفرة لكل الطلبة، لذا يتم استخدام تقنيات المحاكاة لتسهيل وتجاوز هذه الإشكاليات بأقل تكلفة و ربحا للوقت فهناك العديد من البرامج المخصصة لذلك مثل CASTEP،SIESTA، ABINIT، VASP وWIEN2K .

خلال عملنا هذا، استخدمنا في حساباتنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW في إطار نظرية دالية الكثافة DFT المدمجة في برنامج Wien2K نسخة 2018 و هو برنامج غير مجاني، يثبَت مع نظام التشغيل Lunix، تم تطويره في معهد كيمياء المواد بالجامعة التقنية في فيينا من طرف Trickey, P. Blaha و B.k. Schwarz, و يعتبر هذا البرنامج واحدا من أحسن البرامج لمعرفة الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للبلورات و يشمل على مجموعة من البرامج الفرعية المنفصلة كما يوضح الشكل (02.III)، حيث لإجراء العمليات الحسابية نتبع الخطوات التالية:

1- تحضير ملف البنية (Structure generatore): يجب إنشاء ملف أساسي و الذي يحوي جميع المعلومات المتعلقة بالبنية، منها: ثابت الشبكة البلورية(التجريبي إن وجد)، الزمرة الفضائية (space groupe)، مواقع الذرات و نصف قطر M.T لكل ذرة (RMT).

2- برنامج الإعداد (Initialisation): حيث يقوم هذا البرنامج بوضع جميع المعطيات لحل معادلة كوهن- شام بالاستناد على عدة برامج فرعية مستقلة منها:

NN: يحدد هذا البرنامج المسافة بين كل ذرة و جوارها الأقرب كما يساعد في تحديد أقطار الذرات.

LSTAR: يولد هذا البرنامج الكثافة الذرية و يحسب الفرق في طاقة المدارات و بالتالي يحسب بنية عصابات الطاقة.

SYMMETRY: يولد هذا البرنامج عمليات التناظر في الجملة، يحسب المجموعة النقطية للمواقع الخاصة بالذرات، يولد المعامل الأساسي لهرمونية الشبكة و حساب مصفوفة الدوران الموضعي.

KGEN: يولد المكعبات K في منطقة بريلوين.

DSTART: يولد الكثافة الأولية لبداية الحساب الذاتي SCF المنتجة من الكثافة الذرية و المولدة من LSTART.

و تكون دورات الحساب الذاتي SCF محددة في النقاط التالية:

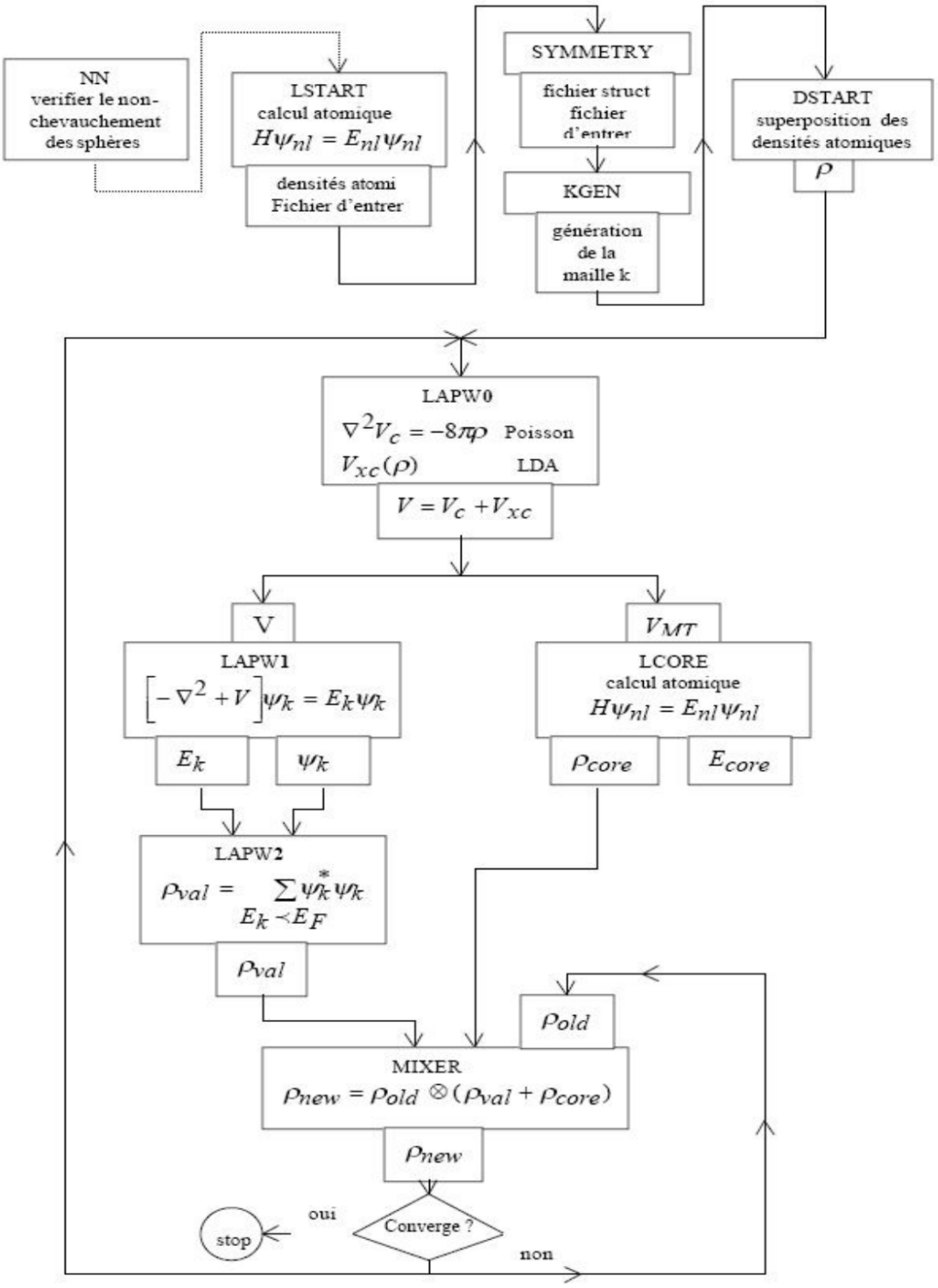
LAPW0: يولد الكمون انطلاقا من الكثافة.

LAPW1: حساب عصابات التكافؤ، القيم الذاتية و الأشعة الذاتية.

LAPW2: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

LCORE: حساب الحالات القلبية و الكثافة.

MIXER: يخلط الكثافة الداخلة و الخارجة.



الشكل (2.III): بنية برنامج Wien2K

الفصل الرابع:
النتائج و المناقشة

مقدمة:

منذ اكتشاف المهندس هوسلر سنة 1903 بأنَ المركب Cu_2MnAl هو فيرومغناطيسي، تشهد مركبات هوسلر اليوم اهتماما متزايدا من طرف الباحثين لكونها تمتاز بخاصية السبين الإلكتروني [74]، خاصة مركبات هوسلر نصف معدنية(HM) فهي لعبت دورا مهما جدا في التطبيقات التكنولوجية [75]، دي غروت و مساعدوه في سنة 1983عندما كانوا بصدد حساب البنية الإلكترونية لبعض السبائك، اكتشفوا بأنَ المركب NiMnSb له خاصية نصف معدني [76].

مجهودات كبيرة تبدل حاليا من قبل الباحثين لاستكشاف سبائك هوسلر الرباعية (QHAs) ذات بنية بلورية مكعبة من النوع LiMgPdSn- type و مجموعة الفضاء F-43m(No. 216) [77- 78] و لها صيغة كيميائية عامة من الشكل XX'YZ، حيث X، X' و Y هي عناصر من المعادن الانتقالية أو العناصر الترابية النادرة أمَا Z فهو من عناصر المجموعة sp كما يكون تكافؤ X أكبر من تكافؤ X' الذي بدوره أكبر من تكافؤ Y. هدفنا في هذا البحث هو استكشاف مركبات QHAs جديدة لها خصائص قابلة للتطبيق في مجال السبين الالكتروني أو الكهروحراري. و قد تم تنظيم هذا الفصل كمايلي: طريقة الحساب متبوعة بالنتائج و المناقشة و ختاما بالحوصلة الشاملة.

IV.1. طريقة الحساب:

قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية، المغناطيسية و الكهروحرارية لعشرة مركبات هوسلر الرباعية AgCoFeZ(Z=Al, Ga, Si, Ge , Sn)، NiFeCrZ(Z=Al, Si, Ge , In) وNdCoMnGa حيث استخدمنا الموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW المدمجة في برنامج Wien2k[80] في إطار نظرية دالية الكثافة DFT و بالنسبة لكمون تبادل- ارتباط E_{xc} تم معالجتها بالتقريبات التالية: التدرج المعمم (GGA-PBE)[81]، mBJ، SCAN كما قمنا أيضا باستخدام التصحيح بإدخال حد هيبارد U[82] حيث تم اختيار قيم U مساوية 3.88 ، 3.82eV للذرات: Co، Fe و 7.00eV للذرات: Nd، Ni، Mn، Cr.

يكون التوزيع الإلكتروني للعناصر الكيميائية المدروسة، كالتالي:

Nd : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6\ 4f^4\ 6s^2$

Sn : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^2$

In : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^1$

Ag : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^1$

Ge : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^2$

Ga : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^1$

Ni : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^8$

Co : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^7$

Fe : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$

Mn : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^5$

Cr : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^5$

Si : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$

Al : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$

كما أخذنا التقريب النسبي لدالة الموجة داخل كرة M.T و اختيارنا قيمة العزم الزاوي

$L_{max} = 10$ واختيار Rmt بطريقة تضمن شرط عدم تداخل كرات M.T للخلية كمايلي:

الجدول (1.IV): أنصاف أقطار كرة M.T Rmt(u.a) للمركبات المدروسة.

المركبات	أنصاف أقطار كرة M.T Rmt(u.a)
AgCoFeAl	2.32, 2.32, 2.32, 2.14
AgCoFeGa	2.32, 2.32, 2.32, 2.26
AgCoFeSi	2.32, 2.32, 2.32, 1.96
AgCoFeGe	2.32, 2.32, 2.32, 2.26
AgCoFeSn	2.32, 2.32, 2.32, 2.32
NiFeCrAl	2.28, 2.28, 2.17, 2.06
NiFeCrSi	2.28, 2.28, 2.17, 1.87
NiFeCrGe	2.28, 2.28, 2.17, 2.20
NiFeCrIn	2.28, 2.28, 2.17, 2.32
NdCoMnGa	2.38, 2.26, 2.26, 1.26

و تم اختيار النقاط الخاصة $R_{mt}*K_{max}$ (عامل القطع cut-off) و K_{point} بشكل انتقائي و ذلك باستعمال الحساب الذاتي(Self consistent) التي تثبت عندها الطاقة.

حيث R_{mt} هو نصف قطر ذري للخلية المدروسة، K_{max} القيمة الأعظمية للشعاع الموجي في أساس الموجة المستوية المستعملة ضمن مجموعة الأنظمة الالكترونية في الفضاء داخل الحدود الذرية.

K_{point} في كل التقريبات السابقة كانت 3500.

$R_{mt}*K_{max} = 9$ لجميع المركبات المدروسة لأنها أفضل قيمة تثبت عندها الطاقة.

و تم حساب الخصائص الكهروحرارية باستخدام برنامج BoltzTraP[83] مع اختيار وقت الاسترخاء $\tau = 5 \times 10^{-15}$ s

الجدول (2.IV): نوع شكل البنى الهيكلية الثلاثة غير المتكافئة للمركبات:

AgCoFeZ(Z= Al, Ga, Ge, Si, Sn) حسب مواقع ويكوف.

		4a(0,0,0)	4b(1/2,1/2,1/2)	4c(1/4,1/4,1/4)	4d(3/4,3/4,3/4)
Type I	XYX'Z	Ag	Co	Fe	Z
Type II	XX'YZ	Ag	Fe	Co	Z
Type III	X'YXZ	Fe	Ag	Co	Z

الجدول (3.IV): نوع شكل البنى الهيكلية الثلاثة غير المتكافئة للمركبات:

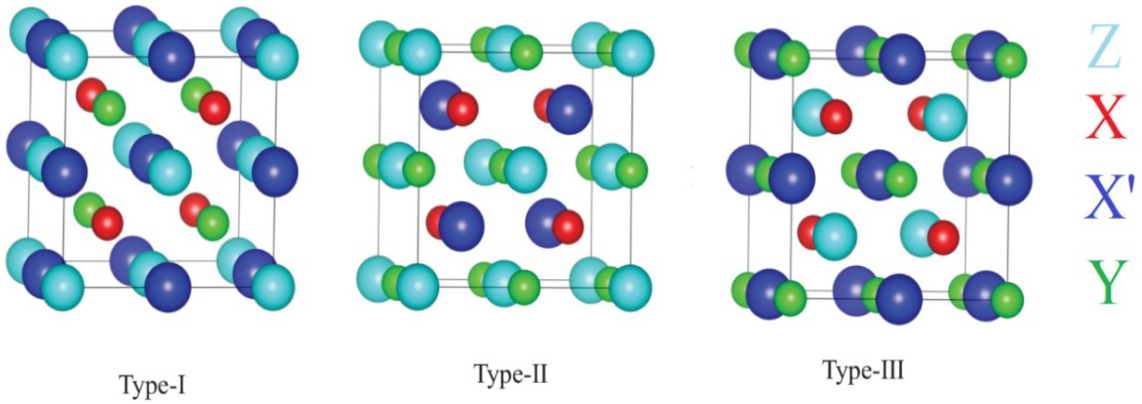
NiFeCrZ(Z= Al, Ge, Si, In) حسب مواقع ويكوف.

		4a(0,0,0)	4b(1/2,1/2,1/2)	4c(1/4,1/4,1/4)	4d(3/4,3/4,3/4)
Type I	XYX'Z	Ni	Fe	Cr	Z
Type II	XX'YZ	Ni	Cr	Fe	Z
Type III	X'YXZ	Fe	Ni	Cr	Z

فيما يخص المركب NdCoMnGa استخدمنا مواقع ويكوف التالية:

		4a(0,0,0)	4b(1/2,1/2,1/2)	4c(1/4,1/4,1/4)	4d(3/4,3/4,3/4)
Type I	ZXYX’	Z	Mn	Nd	Co
Type II	ZXX’Y	Z	Co	Nd	Mn
Type III	ZX’XY	Z	Nd	Co	Mn

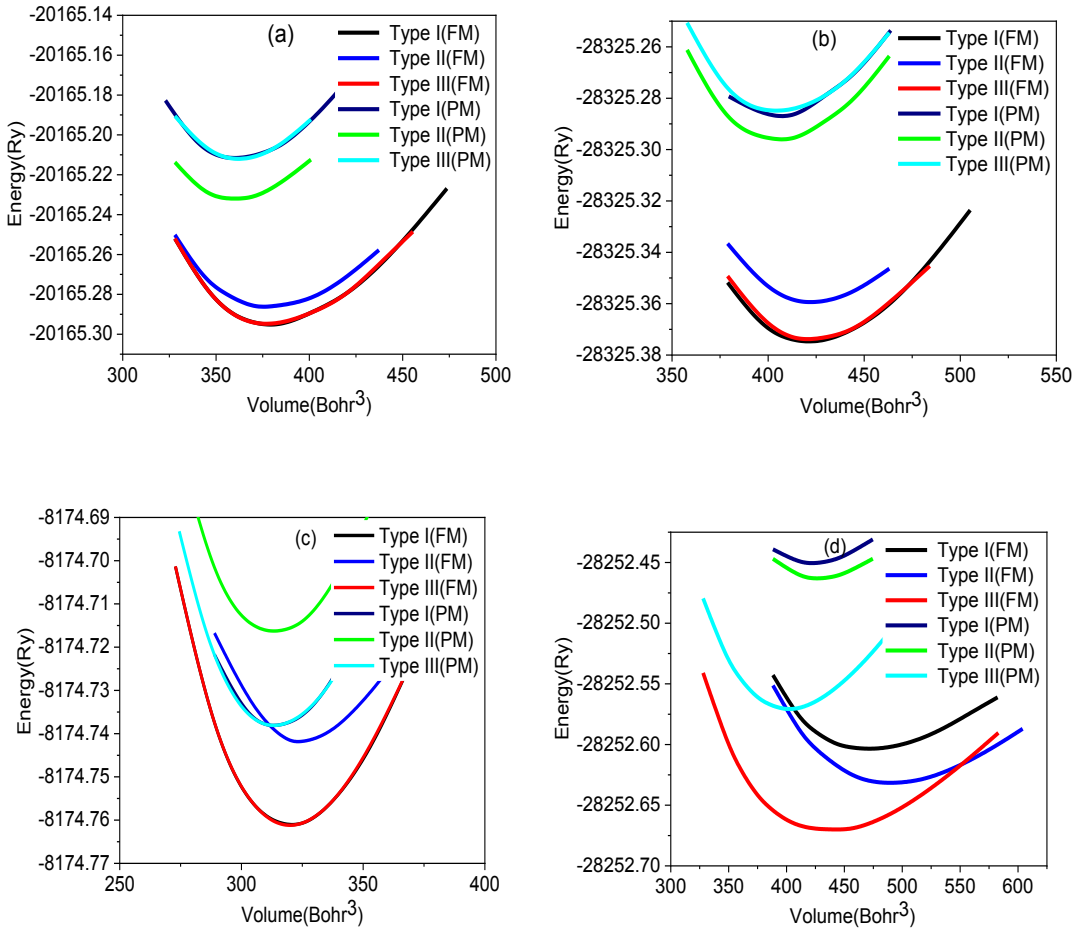
بالنسبة للمركب NdCoMnGa عندما استخدمنا مواقع ويكوف XX’YZ كانت طاقة الحالة الأساسية **E** =-28252.576861Ryd و وجدنا أنه ذو طبيعة معدنية $Eg_{\downarrow}$= 0 eV حيث حدث تداخل بين عصابات السبين أعلى مع عصابات السبين أسفل و أقل استقرارا من الحالة ZXYX’ التي كانت فيها طاقة الحالة الأساسية **E** =-28252.672787Ryd لكنه يكون فيها نصف معدن حيث عصابات الطاقة بالنسبة للسبين أعلى up هي ذات طبيعة معدنية و بالنسبة للسبين أسفل down هي ذات طبيعة نصف ناقلة $Eg_{\downarrow}$= 0.522 eV مما يدل على تأثير البنية الهيكلية على خواص المادة و بصفة عامة، تتعلق خواص السبائك بترتيب الذرات حيث يمكن أن يغيِر الكثير من الخواص المغناطيسية للسبائك مثل مغنطة التشبع و درجة حرارة كيري .



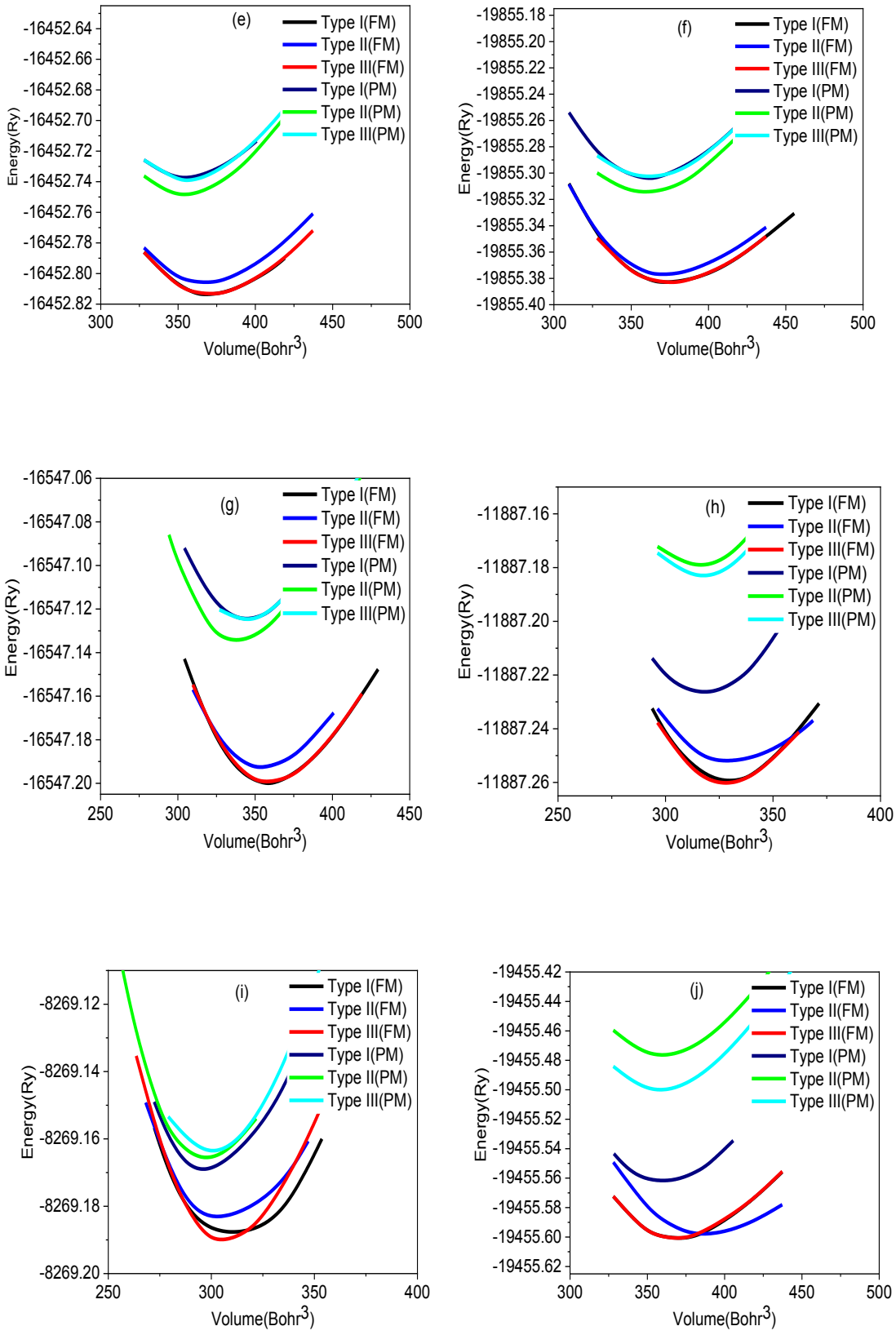
الشكل (IV .1): البنية البلورية لمركبات هوسلر الرباعية.

2.IV. الخصائص البنيوية:

يتطلب البحث في علم المواد و فيزياء المادة المكثفة معرفة معلمات parameters الشبكة التي يمكن الحصول عليها عادة عن طريق مطابقة الطاقة الإجمالية مقابل الحجم للمواد، باستخدام معادلة بيرش مورناغان Birch- Murnaghan للحالة كما ورد على سبيل المثال في المرجع [84]. حيث قمنا في هذا الجزء بحساب طاقة الحالة الأساسية E(V) بدلالة حجم الخلية في الحالة المغناطيسية الحديدية (FM) و الحالة اللامغناطيسية (PM) في الأطوار الثلاثة و الموضحة في الشكل (2.IV) من أجل حساب ثابت الشبكة a، معامل الانضغاطية B و مشتقته الأولى B' بالنسبة للضغط.



الشكل (2.IV): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركبات: AgCoFeGe(a) ، AgCoFeSn(b) ، NiFeCrAl(c) و NdCoMnGa(d) بطريقة التقريب (GGA-PBE).



الشكل (2.IV): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركبات: AgCoFeAl(e) ، AgCoFeGa(f) ، AgCoFeSi(g)، NiFeCrGe(h) ، NiFeCrSi(i) و NiFeCrIn(j) بطريقة التقريب (GGA-PBE).

الجدول(5.IV): قيم كل من ثابت الشبكة a(Å)، معامل الانضغاطية B(GPa)، المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية B' و طاقة الحالة الأساسية E(Ry) للحالة المغناطيسية الحديدية (FM).

matériaux	structure	a_0(Å)	B_0(GPa)	B'	E_0(Ry)
NiFeCrAl	**type I**	5.7451	189.3517	4.9717	**-8174.761102**
	type II	5.7718	149.7384	5.5619	-8174.742067
	type III	5.7452	189.2296	4.6490	-8174.761072
NiFeCrSi	**type I**	5.6874	194.4479	2.9033	**-8269.193501**
	type II	5.6636	185.1751	4.4857	-8269.187654
	type III	5.6607	209.6309	4.7071	-8269.190786
NiFeCrGe	type I	5.7904	191.2750	4.9016	-11887.260348
	type II	5.8021	138.7255	6.8420	-11887.253419
	type III	5.7853	192.9000	6.0147	**-11887.261028**
NiFeCrIn	**type I**	6.0192	151.9796	5.7932	**-19455.601379**
	type II	6.1300	117.9029	3.6881	-19455.598180
	type III	6.0163	154.2813	6.2209	-19455.601308
AgCoFeGa	**type I**	6.0564	134.7038	5.1107	**-19855.383547**
	type II	6.0407	131.8521	5.4852	-19855.377353
	type III	6.0573	133.7632	4.6092	-19855.383484
AgCoFeGe	**type I**	6.0835	134.2014	4.9138	**-20165.295000**
	type II	6.0758	120.7239	4.7474	-20165.286314
	type III	6.0798	132.8577	5.5875	-20165.294629
AgCoFeAl	**type I**	6.0317	137.8177	4.4041	**-16452.813978**
	type II	6.0123	136.9415	4.5416	-16452.806505
	type III	6.0317	137.0441	4.3687	-16452.813859
AgCoFeSi	**type I**	5.9616	155.4422	5.0272	**-16547.200325**
	type II	5.9390	153.1241	5.0000	-16547.193444
	type III	5.9647	156.5292	4.6334	-16547.200040
AgCoFeSn	**type I**	6.2991	127.7762	4.5480	**-28325.374738**
	type II	6.3077	118.5816	4.0020	-28325.359206
	type III	6.3021	126.5669	5.7944	-28325.373662
NdCoMnGa	type I	6.3243	81.3007	6.4796	-28252.604878
	type II	6.6181	74.7673	4.7488	-28252.632618
	type III	6.3621	85.7208	4.9863	**-28252.672787**

وجدنا ثمانية مركبات من أصل عشرة و هي المركبات(AgCoFeZ(Z = Al, Ga, Si, Ge, Sn و(NiFeCrZ(Z = Al, Si, In مستقرة في البنية المكعبة من النوع type (I) لكن المركبين NiFeCrGe و NdCoMnGa أكثر استقرارا في البنية type (III). كما يمكن ملاحظة من الشكل (2.IV) أن الحالة المغناطيسية الحديدية(FM) أكثر استقرارا من الحالة اللامغناطيسية (PM).

كما هو معروف أن هناك علاقة قوية بين معامل الانضغاطية و صلابة المواد و عليه كل المركبات لا تملك نفس الدرجة من الصلابة. معامل الانضغاطية B للمركب NiFeCrGe هو الأكبر و عليه يكون هذا المركب أكبر صلابة من المركبات الأخرى، في حين أن المركب NdCoMnGa هو الأقل صلابة في هذه المركبات.

قمنا بحساب طاقة التماسك E_{coh} و قوة الترابط بين جميع المركبات بتطبيق العلاقة التالية:

$$E_{coh} = E_{total}^{XX'YZ} - E_{iso}^{X} - E_{iso}^{X'} - E_{iso}^{y} - E_{iso}^{Z} \qquad (1)$$

حيث تمثل $E_{total}^{XX'YZ}$ الطاقة الكلية للمركب و تمثل E_{iso}^{X}، $E_{iso}^{X'}$، E_{iso}^{Y}، E_{iso}^{Z} الطاقة الكلية للذرات المعزولة.

كما قمنا بحساب طاقة التشكل E_f لمعرفة الاستقرار الكيميائي و الترموديناميكي للمركبات بتطبيق العلاقة التالية:

$$\Delta H_f^{(XX'YZ)} = E_{coh}^{(XX'YZ)} - \left(E_{coh}^{(X)} + E_{coh}^{(X')} + E_{coh}^{(Y)} + E_{coh}^{(Z)}\right) \qquad (2)$$

حيث ($\Delta H_f^{(XX'YZ)}$) تمثل الطاقة الكلية لتشكل المركب و E_{coh}^{X}، $E_{coh}^{X'}$، E_{coh}^{Y}، E_{coh}^{Z} تمثل مجموع الطاقات الكلية للذرات و يعطي الجدول (06) قيم الحسابات المحصل عليها.

الجدول (6.IV): قيم كل من طاقة التماسك E_{coh} و طاقة التشكل E_f للمركبات:AgCoFeGe، AgCoFeSn، NiFeCrAl و NdCoMnGa.

Compounds	E_f(eV)	E_{coh}(eV)
AgCoFeGe	-0.136	-16.45
AgCoFeSn	-0.083	-15.68
NiFeCrAl	-0.334	-25.34
NdCoMnGa	-0.308	-16.18

الطاقات المحسوبة قيمها سالبة تدل بأنَ المركبات مستقرة من الناحية الديناميكية الحرارية.

3.IV. الخصائص الالكترونية:

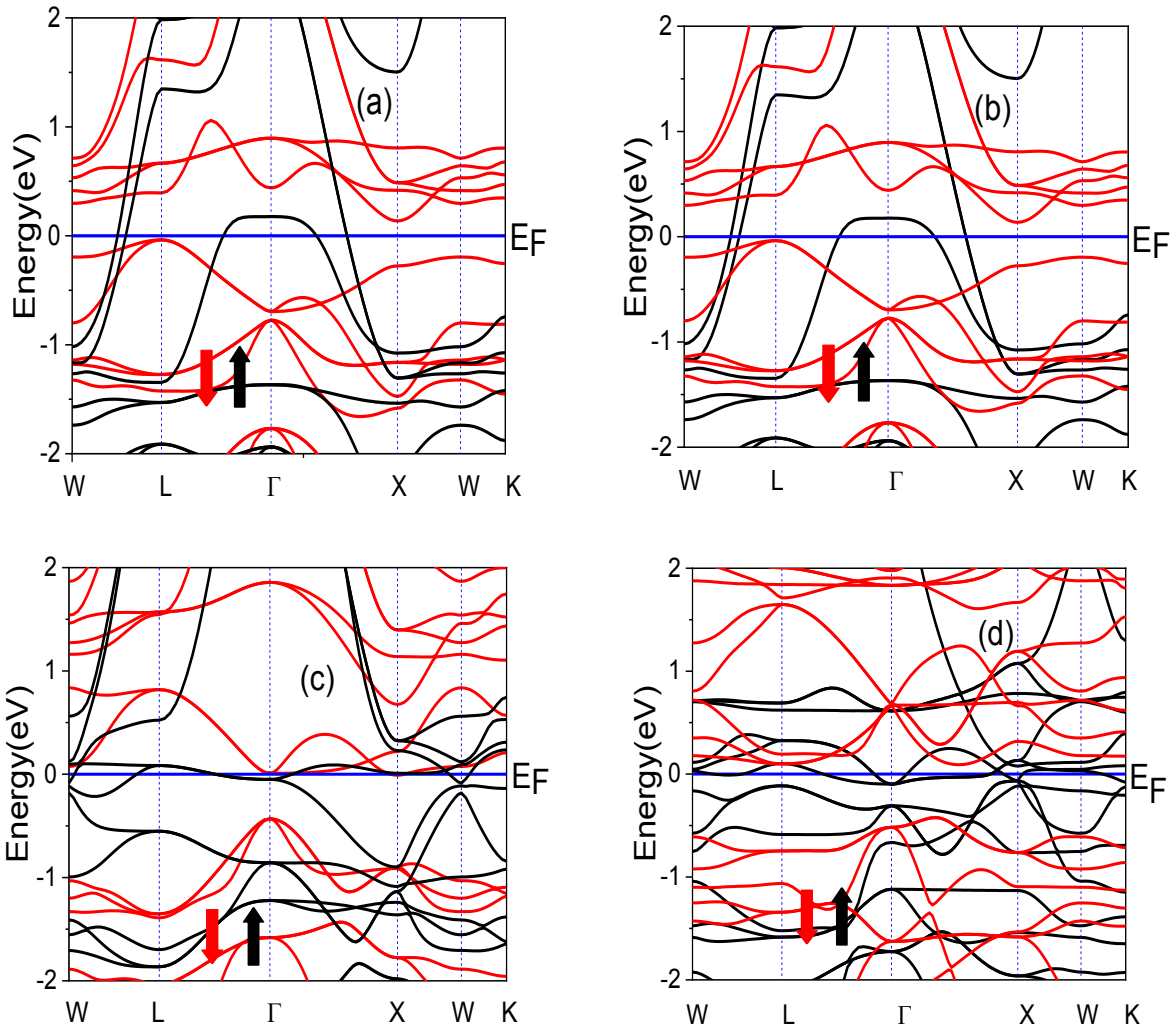
دراسة البنية الإلكترونية للمواد أمر مرغوب فيه للغاية من المنظور القائم على التطبيق الإلكتروني و تُستخدم فجوات النطاق بشكل شائع لوصف كفاءة المواد سبين الإلكترونات في التطبيقات العملية.

لقد قمنا في هذا الجزء بحساب بنية النطاق الإلكتروني (عصابات الطاقة) و ما يقابلها من كثافة الحالات الكلية TDOS و الجزئية PDOS ذات الاستقطاب الدوراني spin polarisation ضمن ثوابت الشبكة و تم ذلك باستخدام التقريباتGGA، GGA+U، mBJ، mBJ+U وSCAN.

1.3.IVعصابات الطاقة:

في هذا القسم الفرعي، نقدم بنية عصابات الطاقة لجميع المركبات المدروسة، من مجموع ما درسنا قد وجدنا فقط أن يكون للسبائك NdCoMnGa، AgCoFeGe، AgCoFeSn و NiFeCrAl سلوك نصف معدني . يوضح الشكل (3.IV) عصابات الطاقة بالنسبة للسبين أعلى التى هي ذات طبيعة معدنية و بالنسبة للسبين أسفل هي ذات طبيعة نصف ناقلة حيث وجود فجوة طاقة Eg(gap) حول مستوي فيرمي E_F أدت إلى استقطاب سبيني كامل 100% و عليه فإنَ المركبات الأربعة

NdCoMnGa، AgCoFeGe، AgCoFeSn و NiFeCrAl تمتاز بخاصية نصف معدن (HM) في الحالة الأساسية عند التوازن.

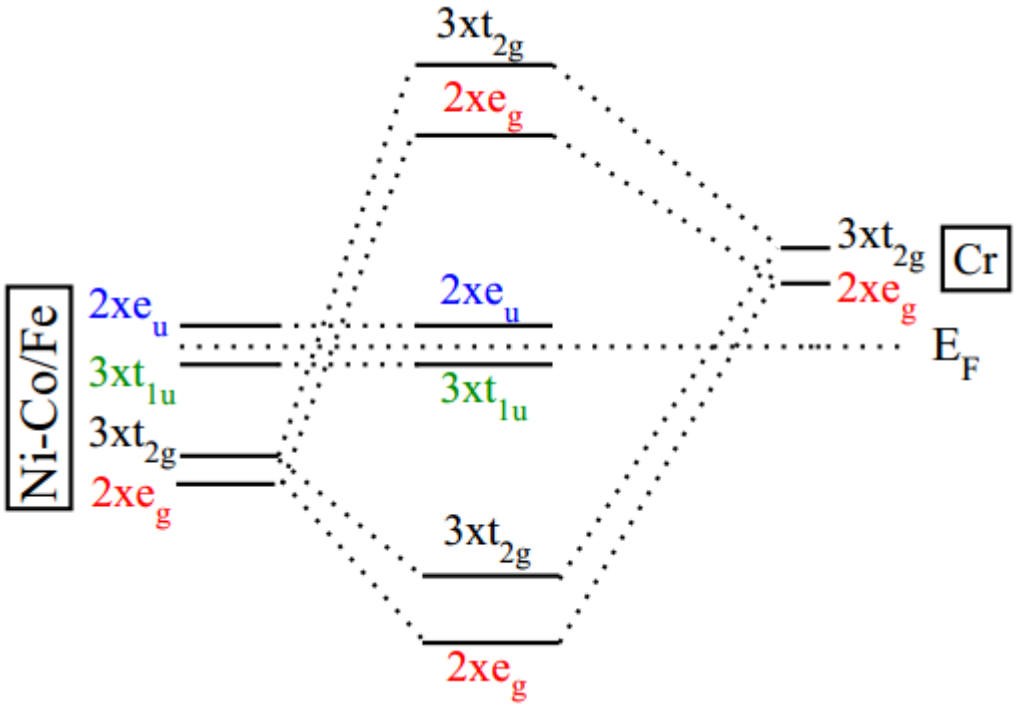


الشكل (3.IV):عصابات(حزم) الطاقة للمركبات: AgCoFeGe(a) ، AgCoFeSn(b) ، NiFeCrAl(c) وNdCoMnGa(d) بطريقة التقريب (GGA-PBE).

بالنسبة للمركبين AgCoFeGe وAgCoFeSn، نلاحظ أنَ الشكل العام لبنية عصابة الطاقة تقريبا متماثلة بسبب تشابه البنية البلورية والطبيعة الكيميائية، كما يملكان فجوة طاقة ممنوعة غير مباشرة بين النقاط عالية التناظر في الاتجاه (L-X) تساوي قيمتها $E_{g\downarrow} = 0.200eV$ و $E_{g\downarrow} = 0.242eV$ على الترتيب، كذلك بالنسبة للمركب NdCoMnGa له فجوة طاقة ممنوعة غير مباشرة في

الاتجاه (Γ -X) تساوي قيمتها $Eg_{\downarrow}$= 0.522 eV في حين يملك المركب NiFeCrAl فجوة طاقة ممنوعة مباشرة في الاتجاه Γ تساوي قيمتها $Eg_{\downarrow}$= 0.434 eV.

بالنسبة لتشكل عصابات الطاقة، و من خلال حساب كثافة الحالات الكلية (DOS) و الجزئية (PDOS) للمركبات المدروسة يتضح من الشكل (5.IV) أن تهجين المدارات d-d يلعب دورا حيويا في أصل فجوة الطاقة مع مساهمة طفيفة لعناصر المجموعة sp بسبب أن الحالات المشغولة تكمن أساسا في ذرات المعادن الانتقالية Co ، Fe، Ni و Cr في حين أن ذرات عناصر المجموعة sp لها مساهمة صغيرة و هذا يعني أن التأثير و التفاعل بين الذرات راجع بالأساس إلى التهجين بين المدارات d-d orbitals hybridizations و إلى التهجين التساهمي covalent بين d -p بنسبة أقل.



الشكل (4.IV): يوضح التهجين بين المدارات و أصل فجوة الطاقة.

كما وجدنا نتائج متقاربة باستخدام التقريبين GGA و GGA + U و مختلفة تماما بالنسبة للتقريبات mBJ، mBJ + U و SCAN(meta GGA) خاصة للمركبين AgCoFeGe و AgCoFeSn

حيث أصبحا ذا طبيعة معدنية لغياب الفجوة الطاقية حسب سبين أسفل كما يوضح الجدول (7.IV).

الجدول (7.IV): قيم فجوة الطاقة (E_g(eV) للمركبات: AgCoFeGe، AgCoFeSn، NiFeCrAl و NdCoMnGa بالتقريبات: GGA، GGA+U، mBJ، mBJ+U و SCAN(meta GGA).

Compounds	GGA	GGA+U	mBJ	mBJ+U	SCAN
AgCoFeGe	0.200	0.208	0	0	0
AgCoFeSn	0.242	0.241	0	0	0
NiFeCrAl	0.434	0.442	0.741	0.740	0.462
NdCoMnGa	0.522	0.507	0.725	0.712	0.414

و على العموم التقريب GGA يعطينا أحسن نتائج.

تعرَف طاقة فجوة النطاق (Band Gap Energy) على أنَها مقدار الطاقة اللازمة لإثارة إلكترون من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل، يحدث انتقال الإلكترون عبر فجوة النطاق (Band Gap) بطريقتين رئيسيتين: مباشرة وغير مباشرة. في فجوة النطاق المباشرة (Direct Band Gap) ، ينتقل الإلكترون من قمة نطاق التكافؤ إلى قاع نطاق التوصيل مباشرةً عند نفس قيمة الزخم (momentum) أمَا في فجوة النطاق غير المباشرة (Indirect Band Gap) ، فيحتاج الإلكترون إلى تغيير الزخم أثناء انتقاله بين نطاقي التكافؤ والتوصيل، وغالبًا ما يتطلب ذلك مشاركة فوتون أو فونون (phonons) هو كمية اهتزاز شبكي في مادة صلبة.

2.3.IV كثافة الحالات الكلية و الجزئية:

كثافة الحالات لجسم صلب تحدد عدد الحالات في وحدة الطاقة أو هي توزيع عدد الحالات الإلكترونية لنظام معيَن بدلالة الطاقة، تظهر أهميتها في تحديد أطياف كثافة الحالات الكلية و الجزئية لفهم البنية الإلكترونية من خلال معرفة طبيعة الحالات الإلكترونية المشكلة لعصابات الطاقة و طبيعة الروابط الكيميائية. إنطلاقا من منحنيات كثافة الحالات الكلية و الجزئية ، يمكن تحديد ماهي المدارات الذرية السائدة في كل مجال و منطقة طاقوية، قمنا هنا بحساب كثافة الحالات الكلية (TDOS) و الجزئية (PDOS) للمركبات AgCoFeGe،NiFeCrAl AgCoFeSn و NdCoMnGa في تقريب GGA باستخدام عدد من النقاط الخاصة (120 نقطة لكل مركب).

يوضح الشكل (5.IV) كثافة الحالات الكلية (DOS) و الجزئية (PDOS) للمركبات السابقة الذكر، حيث بالنسبة للمركبين AgCoFeGe و AgCoFeSn عموما لهما نفس الشكل العام، بوجود عصابات تكافؤ (VB) في المجال الطاقي من 7eV- إلى مستوى فيرمي E_f أي عند 6eV- يعود تشكل هذه العصابة إلى تجمع إلكترونات السوي الطاقي p لذرات Ge و Sn و التحامه مع السوي الطاقي $4d(t_{2g} - e_g)$ لذرات Ag و عند 2eV- يعود تشكل هذه العصابة إلى تجمع إلكترونات السوي الطاقي$3d(t_{2g} - e_g)$ لذرات Co و التحامه مع السوي الطاقي $3d(t_{2g} - e_g)$ لذرات Fe مع مساهمة أقل للسوي الطاقي p لذرات Ge و Sn في حالتي سبين أعلى up و سبين أسفل dn.

ظهور العصابة الممنوعة (الفجوة الطاقية) حول مستوى فيرمي ناتجة عن التحام السويان الطاقيان $3d(t_{2g} - e_g)$ لذرات Co و $3d(t_{2g} - e_g)$ لذرات Fe مع مساهمة جزئية للسوي الطاقي p لذرات Ge و Sn. في عصابة النقل CB نلاحظ مساهمة كبيرة للسوي الطاقي $3d(t_{2g} - e_g)$ لذرات Co و المستوى الذري $3d(t_{2g} - e_g)$ لذرات Fe مع مساهمة أقل للسوي الطاقي p لذرات Ge و Sn و مساهمة شبه منعدمة لذرات Ag في حالة سبين أسفل أما في حالة سبين أعلى تكون مساهمة باقي المستويات ضعيفة.

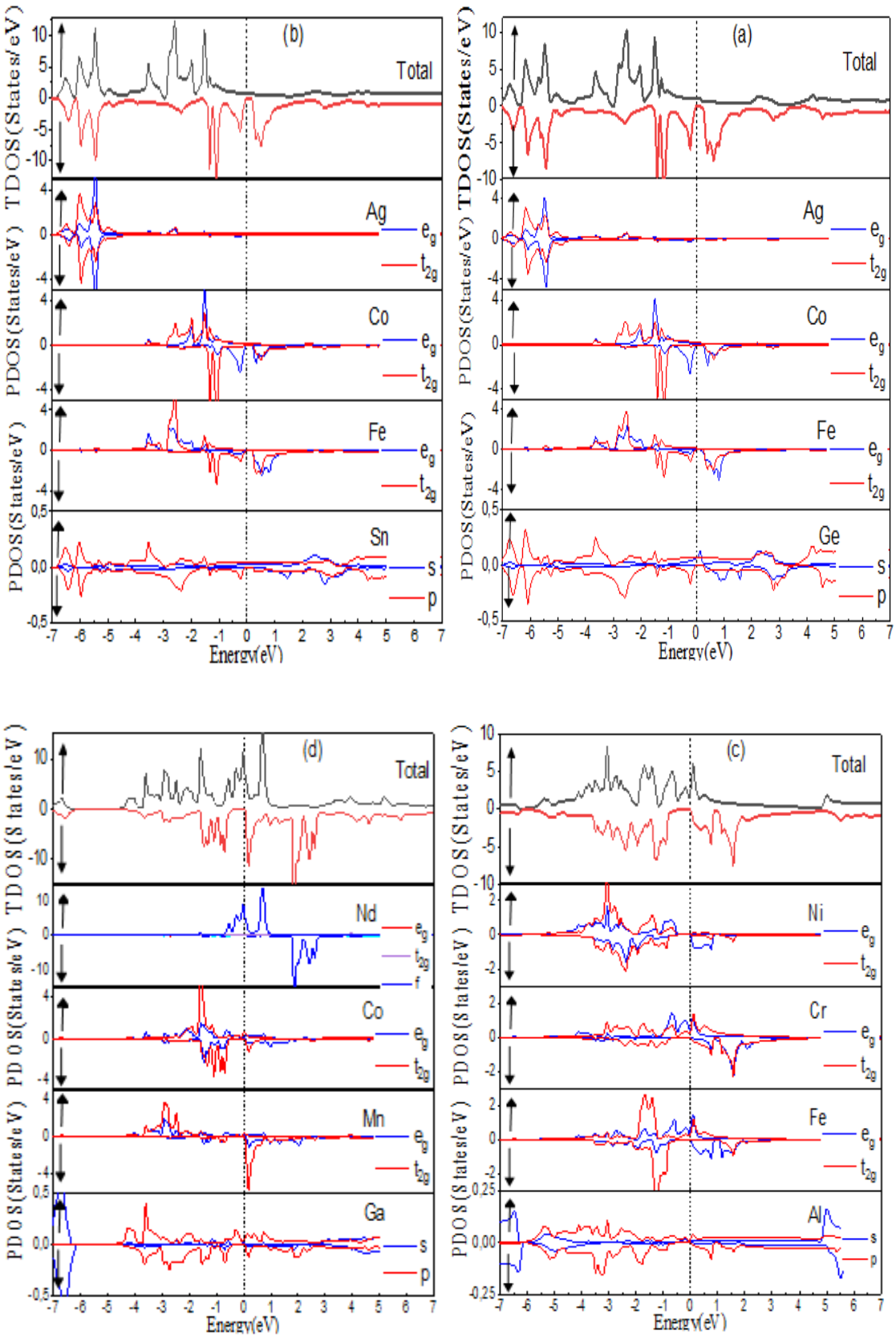
بالنسبة للمركب NiFeCrAl توجد عصابة تكافؤ (VB) في المجال الطاقي من 7eV- إلى مستوى فيرمي E_f، يرجع تشكل هذه العصابة إلى التحام المستويات الذرية $Ni\text{-}t_{2g}$، $Fe\text{-}t_{2g}$، و $Cr\text{-}t_{2g}$ مع المستوى الذري Al-p. حول مستوى فيرمي E_f يظهر جليا أن مساهمة المستويات الذرية $Ni\text{-}e_g$، $Fe\text{-}e_g$، و $Cr\text{-}e_g$ كبيرة مقارنة مع باقي المستويات التي تكون مساهمتها ضعيفة أو شبه منعدمة (سبين أعلى)، بالنسبة للسبين أسفل تكون كثافة الحالات منعدمة حول مستوى فيرمي بسبب انتقال الإلكترونات من مستوى ذري لآخر و هذا ما يثبت أن المركب NiFeCrAl له سلوك نصف معدن. من مستوى فيرمي E_f إلى باقي المجال أي عصابة النقل CB نلاحظ مساهمة كبيرة للمستويات الذرية($Ni\text{-}3d(t_{2g}-e_g)$، $Fe\text{-}3d(t_{2g}-e_g)$ و $Cr\text{-}3d(t_{2g}-e_g)$ مع مساهمة أقل للمستويين الذريين p و s للعنصر Al.

و فيما يخص المركب NdCoMnGa توجد عصابة تكافؤ (VB) في المجال الطاقي من 7eV- إلى مستوى فيرمي E_f، يعود تشكل هذه العصابة إلى التحام المستويين الذريين $Co\text{-}t_{2g}$، $Mn\text{-}t_{2g}$ مع المستوى الذري Ga-p. حول مستوى فيرمي E_f يظهر جليا أن مساهمة المستويات الذرية Nd-4f)، $Co\text{-}3d(t_{2g}-e_g)$ و $Mn\text{-}3d(t_{2g}-e_g)$ كبيرة مقارنة مع باقي المستويات التي تكون مساهمتها ضعيفة. من مستوى فيرمي E_f إلى باقي المجال أي عصابة النقل CB نلاحظ مساهمة كبيرة للمستويات الذرية Nd-4f)، $Co\text{-}3d(t_{2g}-e_g)$ و $Mn\text{-}3d(t_{2g}-e_g)$ (مع مساهمة أقل للمستوى الذري Ga-p) كما لاحظنا تواجد السوي الطاقي Nd-4f في حالتي سبين أعلى و أسفل.

إن جهة استقطاب الالكترونات (P) عند مستوى فيرمي(E_F) للمواد تعطى بالعلاقة التالية:

$$P = \frac{\rho_{up}(E_F) - \rho_{dn}(E_F)}{\rho_{up}(E_F) + \rho_{dn}(E_F)} \text{ X } 100\% \qquad (3)$$

حيث تمثل $\rho_{up}(E_F)$ و$\rho_{dn}(E_F)$ كثافة حالات السبين(أعلى أو أسفل) المشغولة عند مستوى فيرمي، تؤول قيم الاستقطاب (P) إلى 100% إذا كانت الحالة $\rho_{up}(E_F)$ أو $\rho_{dn}(E_F)$ معدومة و في حالة المواد اللامغناطيسية (NM)، المواد ضد المغناطيسية الحديدية (AFM) تؤول قيم (P) إلى الصفر.



الشكل (5.IV): كثافة الحالات الكلية (DOS) و الجزئية (PDOS) للمركبات: AgCoFeGe(a) ، AgCoFeSn(b) ، NiFeCrAl(c) و NdCoMnGa(d) بطريقة التقريب (GGA-PBE).

4.IV. الخصائص المغناطيسية:

فيما يخص الخصائص المغناطيسية، تمت دراسة الحالة المغناطيسية الحديدية وذلك بحساب العزم المغناطيسي الكلي m_{total} و لذرات المركبات السابقة الذكر في حالة دالة الموجة النسبية.

الجدول (8.IV): قيم العزم المغناطيسي الكلي و الجزئي لمركبات هوسلر الرباعية AgCoFeGe، AgCoFeSn، NiFeCrAl و NdCoMnGa في التقريبات GGA(U)، mBJ ، وSCAN.

Compounds	Methods	$m_{Ag/Ni/Nd}$	$m_{Co/Cr}$	$m_{Fe/Mn}$	$m_{Ge/Sn/Al/Ga}$	interstitial	m_{total}
AgCoFeGe	GGA	-0.00039	1.22708	2.86562	-0.01530	-0.07724	3.99
	GGA + U	-0.00045	1.22665	2.86591	-0.01525	-0.07707	3.99
	mBJ	-0.01172	1.46515	2.94221	-0.04321	-0.21108	4.14
	mBJ+U	-0.00703	1.64858	3.07708	-0.03733	-0.22443	4.45
	SCAN	0.00371	1.64111	3.12040	-0.01297	-0.09463	4.65
AgCoFeSn	GGA	-0.01118	1.22616	2.89835	-0.02280	-0.10636	3.98
	GGA + U	-0.01103	1.22582	2.89871	-0.02271	-0.10584	3.98
	mBJ	-0.01398	1.44397	2.98306	-0.03587	-0.23466	4.14
	mBJ+U	-0.01111	1.61899	3.10888	-0.03276	-0.25188	4.43
	SCAN	-0.00921	1.53306	3.10614	-0.01555	-0.12758	4.48
NiFeCrAl	GGA	0.63166	1.77658	0.56271	-0.03114	0.06187	3.00
	GGA + U	0.63181	1.77788	0.56147	-0.03110	0.06154	3.00
	mBJ	0.63057	1.87380	0.63872	-0.05374	-0.08934	3.00
	mBJ+U	0.63057	1.87380	0.63872	-0.05374	-0.08934	3.00
	SCAN	0.58739	2.16800	0.26179	-0.04774	0.02838	2.99
NdCoMnGa	GGA	2.90795	0.66141	3.27568	-0.04897	0.14208	6.93
	GGA + U	2.91029	0.66076	3.27516	-0.04861	0.14366	6.94
	mBJ	2.83449	1.02075	3.40071	-0.07376	-0.18282	6.99
	mBJ+U	2.83413	1.02203	3.40028	-0.07379	-0.18324	6.99
	SCAN	3.09513	**-0.02313**	3.87905	-0.07485	0.11635	6.99

يتضح من خلال الجدول (8.IV) أن قيمة العزم المغناطيسي الكلي لم تتغير (أو تغير طفيف) بالنسبة للمركبات الأربعة في التقريبات GGA، GGA + mBJ ، GGA + U وSCAN.

بالنسبة للمركبات AgCoFeZ(Z=Al, Ga, Si, Ge , Sn) لاحظنا مساهمة كبيرة للعزم المغناطيسي لذرات العناصر الانتقالية الحديد Fe و الكوبالت Co والمنغنيزMn و مساهمة لذرات العناصر Z(Z=Al, Ga, Si, Ge , Sn) وذرة الفضة Ag مهملة. هذه النتائج تتوافق مع حسابات قام بها كل من هاليوت و مساعديه Haleoot et al. عند دراسة المركبات CoFeCuZ (Z = Al, As, Ga, In,Pb, Sb, Si, Sn)[85] و جاو و فريقه Gao et al للمركبات CoFeScZ (Z = P, As, Sb)[86].

فيما يتعلق بالمركبين AgCoFeGe و AgCoFeSn وجدنا أن قيمة العزم المغناطيسي الكلي مساوية لـ $m_{tot} = 4\ \mu_B$ و هي تتوافق مع القاعدة النظرية لسلاتر- باولينغ المكتوبة على الشكل $m_{tot} =(Nv -28)$ حيث Nv هو مجموع عدد إلكترونات التكافؤ(هنا 32 إلكترونا) و هذا يؤكد أن المركبين هما نصف معدني (HM)، كما لاحظنا مساهمة كبيرة للعزم المغناطيسي لذرات العناصر الانتقالية الحديد Fe($m_{Fe} = 2.86\ \mu_B$) و الكوبالت Co ($m_{Co}= 1.22\ \mu_B$) و تأثير ذرات Ge و Sn و الفضة Agعلى العزم المغناطيسي مهمل.

فيما يخص المركبات NiFeCrZ(Z=Al, Si, Ge , In)، لاحظنا مساهمة كبيرة لذرات العناصر الانتقالية مع مساهمة ضعيفة لذرات العناصر Z(Z=Al, Si, Ge , In) و هذه النتائج تتوافق مع حسابات قام بها كل من غسياو بينغ واي و فريقه Xiao-Ping Wei el al عند دراسة المركبات NiCoCrGa، NiCoCrAl و NiFeCrGa [87].

بالنسبة للمركب NiFeCrAl وجدنا أن قيمة العزم المغناطيسي الكلي تساوي $m_{tot} = 3\ \mu_B$ و هي قيمة تتوافق مع القاعدة النظرية لسلاتر- باولينغ المكتوبة على الشكل: $m_{tot} = (Nv - 24)$ حيث

Nv هو مجموع عدد إلكترونات التكافؤ (هنا 27 إلكترونا) و هذا ما يؤكد أنَ المركب يسلك سلوك نصف معدن (HM)، كما لاحظنا مساهمة كبيرة للعزم المغناطيسي لذرات العناصر الانتقالية الكروم Cr ($m_{Cr} = 1.77\ \mu_B$) و النيكل Ni ($m_{Ni} = 0.63\ \mu_B$) و الحديد Fe ($m_{Fe} = 0.56\ \mu_B$) و مساهمة جد ضعيفة لذرات الألمنيوم Al.

بالنسبة للمركب NdCoMnGa وجدنا أن قيمة العزم المغناطيسي الكلي تساوي $m_{tot} = 7\ \mu_B$ و هي قيمة تتناسب مع القاعدة النظرية لسلاتر- باولينغ المكتوبة على الشكل: $m_{tot} = (Nv - 18)$ حيث Nv هو مجموع عدد إلكترونات التكافؤ(هنا 25 إلكترونا)، مساهمة ذرات المنغنيز Mn هي الأكبر حيث ($m_{Mn} = 3.27\ \mu_B$) ثم تليها ذرات النيوديميوم Nd ($m_{Nd} = 2.90\ \mu_B$)، بعدها ذرات الكوبلت Co ($m_{Co} = 0.66\ \mu_B$) في حين مساهمة ضعيفة لذرات الغاليوم Ga.

و على العموم ، نلاحظ أنَ التقريب GGA يعطينا أحسن نتائج.

تعد درجة الحرارة عاملا مهما لمركبات هوسلر المغناطيسية، تتأثر المغنطة بوتيرة بسيطة عند رفع درجة حرارة الجسم، و لكن عند الوصول إلى درجة حرارة حرجة تسمى درجة حرارة كيري T_C تتلاشى عندها مغنطة المادة و تتحول المادة المغناطيسية الحديدية إلى مادة لامغناطيسية فوق تلك الدرجة، لقد وجد العالم كيري و آخرون أن هناك علاقة طردية بين تمغنط المادة اللامغناطيسية و الحقل المغناطيسي المسلط و عكسيا مع درجة الحرارة.

يمكن عمليا حساب درجة حرارة كيري لمركبات هوسلر انطلاقا من الفرق في الطاقة الكلية ΔE بين الطورين، المغناطيسي (FM) و الطور اللامغناطيسي (PM) حيث ($\Delta E = E_{PM} - E_{FM}$)

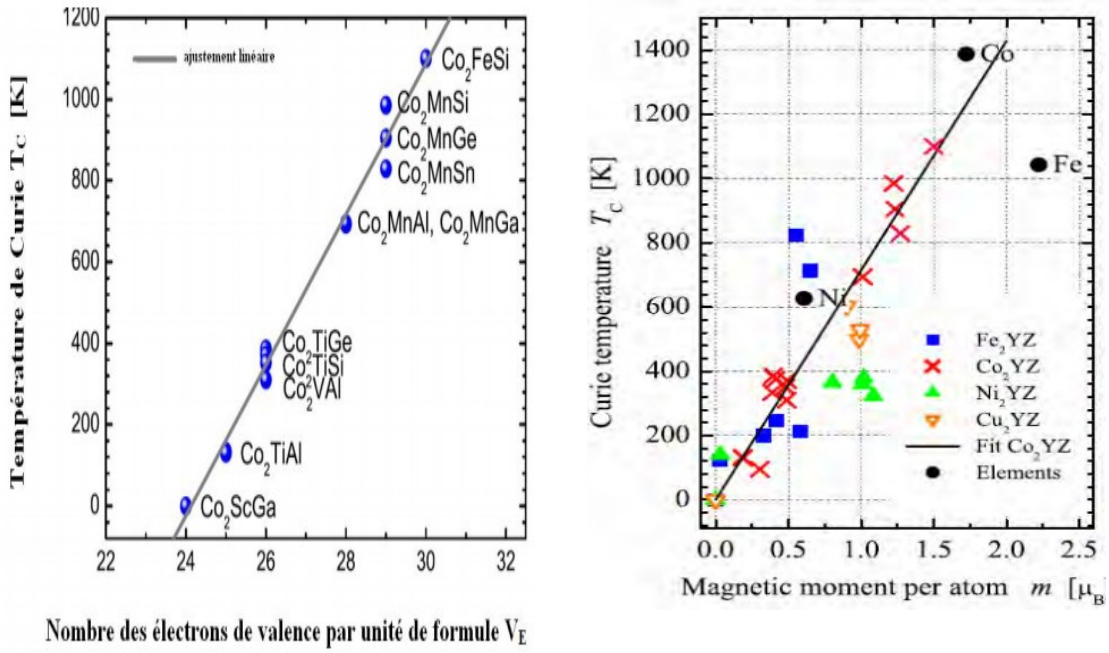
المعتمدة على نموذج هايزنبرغ لتقريب الحقل (Mean Field Approximation) (MFA)

باستخدام العلاقة: (4) $T_C = \Delta E/3K_B$

كما وجد بأن هناك علاقة خطية بين درجة حرارة كيري و عدد إلكترونات التكافؤ كما تبين أيضا بأنه توجد علاقة طردية بين درجة حرارة كيري و قيمة العزم المغناطيسي الكلي:

$$T_C = 23 + 181M_{tot} \qquad (5)$$

كما لوحظ أن لمركبات هوسلر درجة حرارة كيري مرتفعة [88-89].



الشكل(6.IV): حساب درجة حرارة كيري بدلالة إلكترونات التكافؤ أو العزم المغناطيسي [90- 91]

5.IV. الخصائص الكهروحرارية:

يعد الاحتباس الحراري و انقراض خزانات الطاقة من الأمور الرئيسية و التحديات التي يمر بها العالم حاليا. وتعود أسباب هذه الجوانب إلى انبعاث المواد السامة من احتراق الوقود الأحفوري وإبادة موارد الطاقة المحدودة. لذلك، من الضروري البحث عن طرق بديلة لتوفير مخزون الطاقة وتقليل انبعاث المواد السامة و الغازات الضارة المسؤولة عن التغيرات المناخية الجذرية وتدهور البيئة [92-93] إحدى الحلول الممكنة هي تحويل الطاقة الحرارية بتقنية الكهروحرارية التي تحوّل الحرارة إلى كهرباء أو العكس باستغلال المواد التي لها استحقاق كهروحراري ZT يفوق 1.

في هذا الجزء قمنا بحساب الخواص الكهروحرارية مثل معامل سيبك S، الناقلية الكهربائية σ، الناقلية الحرارية κ، معامل القدرة PF و معامل الجدارة الكهروحرارية ZT. حيث تم حساب هذه الخواص باستخدام نظرية بولتزمان باستعمال تطبيق بولتزتراب BoltzTraP code[94] المثبت مع برنامج الحساب Wien2K. و اختيار زمن الاسترخاء $\tau = 5 \times 10^{-15}$ s.

1.5.IV معامل سيبك S: يقيس هذا المقدار قدرة المادة على إنتاج التوتر(الجهد) الكهربائي انطلاقا من تدرج(فرق) حراري[95-96]بين وصلتين(junctions) معدنيتين(أو شبه موصلين) و ذلك بتحويل الحرارة إلى طاقة كهربائية أو العكس كما في تأثير بلتيرPeltier effect و هي تقنية تستعمل في التبريد الكهروحراري و تعتبر عملية صديقة للبيئة.

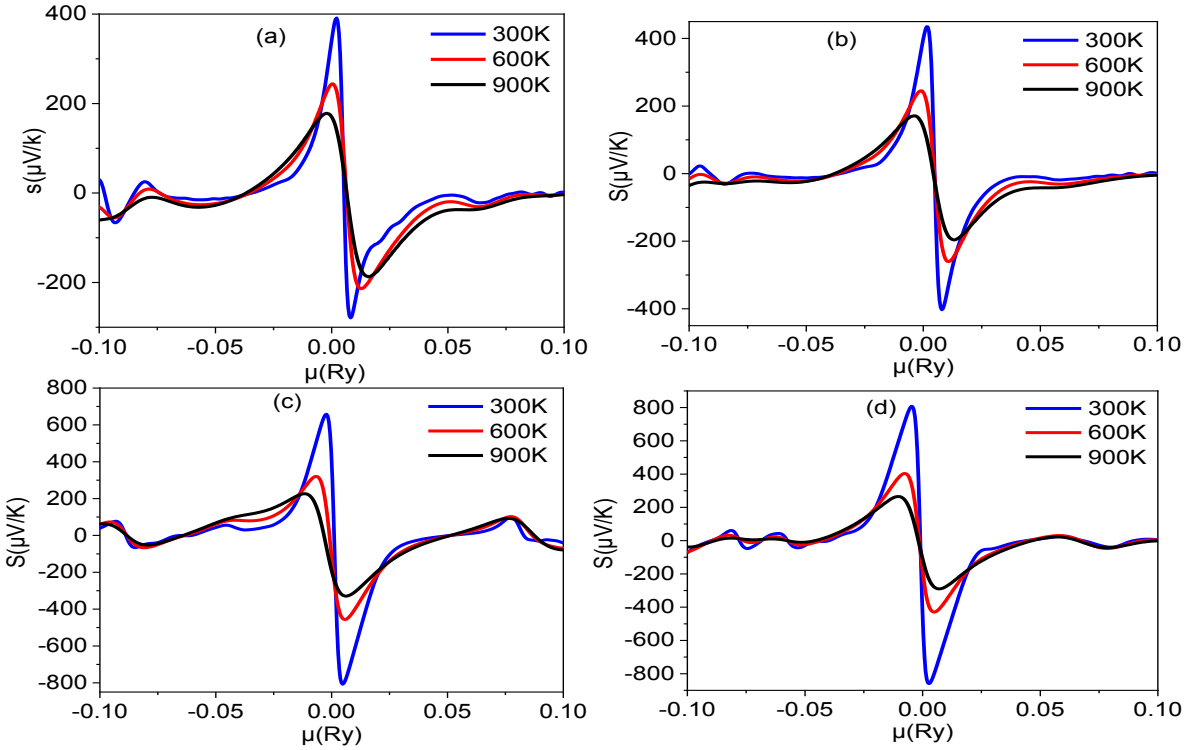
بالنسبة للمركبات الأربعة توضح قيم سالبة و قيم موجبة لمعامل سيبك S تدل على أن [97] الناقلية(حاملات الشحن) تتم بواسطة الإلكترونات (n- type) و عن طريق الثقوب (p- type).

بالنسبة للمركبين AgCoFeGe و AgCoFeSn لهما قمتين صغرى و عظمى، $-279\ \mu VK^{-1}$، $-403\ \mu VK^{-1}$ في حالة القيم السالبة (n- type) و $435\ \mu VK^{-1}$، $391\ \mu VK^{-1}$ في حالة القيم الموجبة (p- type)عند درجة حرارة 300K حول مستوى فيرمي و التي تتناقص إلى القيم $-214\ \mu VK^{-1}$، $-260\ \mu VK^{-1}$ في حالة القيم السالبة (n- type) و $244\ \mu VK^{-1}$، $245\ \mu VK^{-1}$ في حالة القيم الموجبة (p- type) عند درجة حرارة 600K و إلى القيم $-196\ \mu VK^{-1}$، $-213\ \mu VK^{-1}$ في حالة القيم السالبة (n- type) و $196\ \mu VK^{-1}$، $191\ \mu VK^{-1}$ في حالة القيم الموجبة (p- type) عند درجة حرارة 900K على الترتيب.

بالنسبة للمركب NdCoMnGa له قمتين صغرى و عظمى، $-860\ \mu VK^{-1}$ للنوع (n- type) و $808\ \mu VK^{-1}$ للنوع (p- type) عند درجة حرارة 300K حول مستوى فيرمي و التي تتناقص إلى القيمة$-430\ \mu VK^{-1}$ للنوع (n- type) و $404\ \mu VK^{-1}$ للنوع (p- type) عند درجة حرارة

600K و إلى القيمة μVK^{-1} 325- للنوع (n- type) و μVK^{-1} 301 للنوع(p- type)عند درجة حرارة 900K.

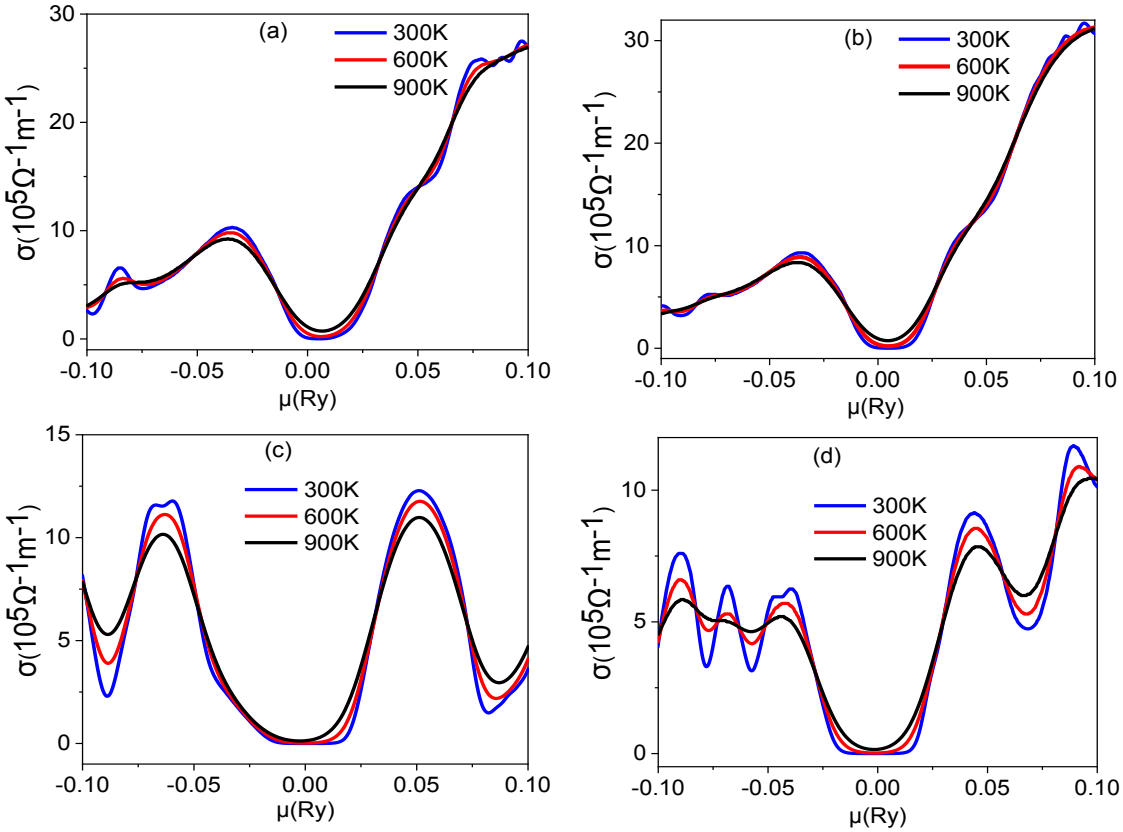
بالنسبة للمركب NiFeCrAl له قمتين صغرى و عظمى، μVK^{-1} 807- في حالة(n- type) و μVK^{-1} 658 للنوع (p- type) عند درجة حرارة 300K حول مستوى فيرمي و التي تتناقص إلى القيمة μVK^{-1} 456- للنوع (n- type) و μVK^{-1} 320 للنوع (p- type) عند درجة حرارة 600K و إلى القيمة μVK^{-1} 362- للنوع (n- type) و μVK^{-1} 246 للنوع (p- type) عند درجة حرارة 900K، هذا التناقص في معامل سيبك S راجع إلى التغير في كثافة حاملات الشحن بين عصابتي التكافؤ و النقل كما أنَ معامل سيبك للمركب NdCoMnGa هو الأكبر في حين المركب AgCoFeGe له معامل سيبك أصغر.



الشكل (7.IV): منحنى معامل سيبك S للمركبات: AgCoFeGe(a) ، AgCoFeSn(b) ، NiFeCrAl(c) وNdCoMnGa(d) بدلالة الكمون الكيميائي μ(Ry) عند درجات حرارة (300K، 600K و 900K).

2.5.IV الناقلية الكهربائية:

تعتبر الناقلية الكهربائية σ من المقادير المهمة في دراسة الخصائص الكهروحرارية، عند درجات حرارة منخفضة(درجة حرارة الغرفة)، عموما تكون الناقلية الكهربائية ضعيفة لنقص الحالات المشغولة بالإلكترونات(حاملات الشحن) في عصابة النقل، عندما ترتفع درجة الحرارة يمكن للطاقة الحرارية تنشيط إنتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل مما يرفع من كثافة حاملات الشحن و يزيد من الناقلية الكهربائية [98].



الشكل (8.IV): حساب الناقلية الكهربائية للمركبات: AgCoFeGe(a) ، AgCoFeSn(b) ، NiFeCrAl(c) و NdCoMnGa(d) بدلالة الكمون الكيميائي μ(Ry) عند درجات حرارة (300K، 600K و 900K).

يوضح الشكل (8.IV) قيم الناقلية الكهربائية للمركبات AgCoFeGe، AgCoFeSn، NiFeCrAl و NdCoMnGa بدلالة الكمون الكيميائي μ(Ry) في ثلاث مجالات حرارية مختلفة

(300K، 600K و 900K) حيث عند درجة حرارة 300K، تأخذ الناقلية الكهربائية القيم 1.14 × 10^3، 7.45× 10^2، 6.7 و 9.9 Ω^{-1} m^{-1} للمركبات AgCoFeGe، AgCoFeSn، NiFeCrAl و NdCoMnGa على الترتيب ثم تزداد الناقلية الكهربائية بزيادة الحرارة لتبلغ القيم 10^4 × 5.25، 5.30×10^4، 9.25×10^3 و 7.50×10^3 Ω^{-1} m^{-1} عند درجة حرارة 900K.

3.5.IV الناقلية الحرارية:

الموصلية الحرارية هي المعلمة الأساسية للمادة. يكشف تحديد κ عن ميل الطاقة الكهروحرارية فهي لها تأثير جذري على الأداء الكهروحراري للمواد والمواد عالية الكفاءة؛ يجب أن تكون قيمة κ عند الحد الأدنى أو التقليل منها [99].

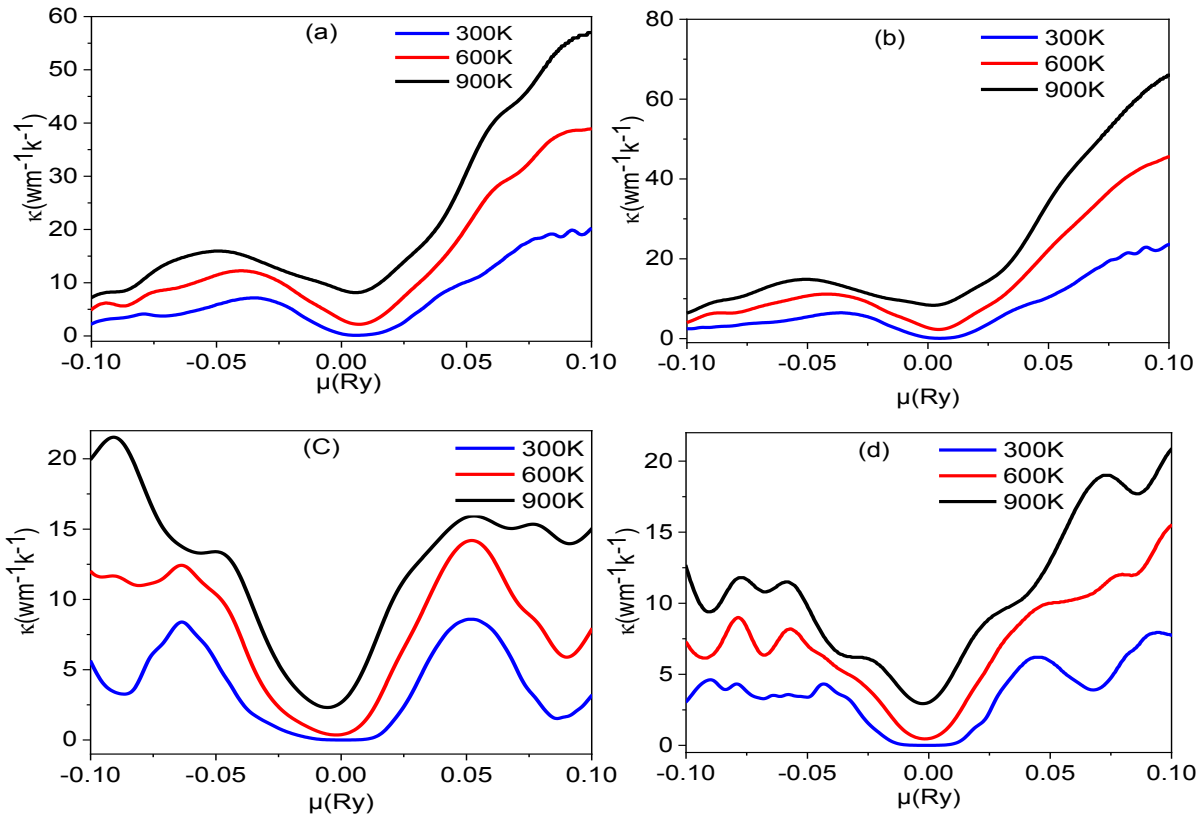
هناك مصدران رئيسيان للتوصيل الحراري في المواد:

الشحنة الإلكترونية، والتي تشكل التوصيل الحراري الإلكتروني، و اهتزازات الشبكة بسبب الحركة القوية للذرات في مواقع توازنها. وبما أن المعادن تتميز على أساس وفرة الإلكترونات الحرة، فإن هذه الإلكترونات الحرة هي المسؤولة عن توصيل الطاقات الكهربائية والحرارية. بينما في أشباه المعادن وأشباه الموصلات، يتم نقل الحرارة عن طريق كل من الإلكترونات و اهتزازات الشبكة، كما في العلاقة التالية:

$$K_{tot} = K_{electronic} + K_{lattice} \qquad (6)$$

على سبيل المثال، تتمتع المعادن عادةً بموصلية حرارية عالية وتكون فعالة جدًا في توصيل الحرارة، بينما العكس صحيح بالنسبة للمواد العازلة مثل الستايروفورم. في المقابل، تستخدم مواد التوصيل الحراري العالية على نطاق واسع في تطبيقات المشتت الحراري، وتستخدم مواد التوصيل الحراري المنخفضة كعازل حراري. يُطلق على مقلوب التوصيل الحراري اسم المقاومة الحرارية.

عند درجات حرارة منخفضة، تلعب الاهتزازات دورا مهما في تحديد الناقلية الحرارية، بزيادة درجة الحرارة تزداد الاهتزازات و تزداد معها الناقلية الحرارية و هو ما نشاهده في مركبات هوسلر. عند درجة حرارة الغرفة، كانت الناقلية الحرارية الإلكترونية $K_{electronic}$ مساوية للقيم: 1.18×10^{-1}، 8.50×10^{-2}، 2.21×10^{-3} و 2.60×10^{-3} Wm^{-1} K^{-1} للمركبات AgCoFeGe، AgCoFeSn، NdCoMnGa و NiFeCrAl على الترتيب. ثم تتزايد الناقلية الحرارية بزيادة درجة الحرارة لتبلغ عند الدرجة 900K القيم: 3.85، 4.85، 1.84 و 1.41 Wm^{-1} K^{-1}، و هي متقاربة مع القيم 1.10 و 0.69W/m.K الموجودة في المركبات CoCrRhSi و CoMnRhSi عند الدرجة 800K [100] هذه النتائج تدل على إمكانية التطبيقات الكهروحرارية للمركبات AgCoFeGe، AgCoFeSn، NdCoMnGa عند درجات حرارة عالية.

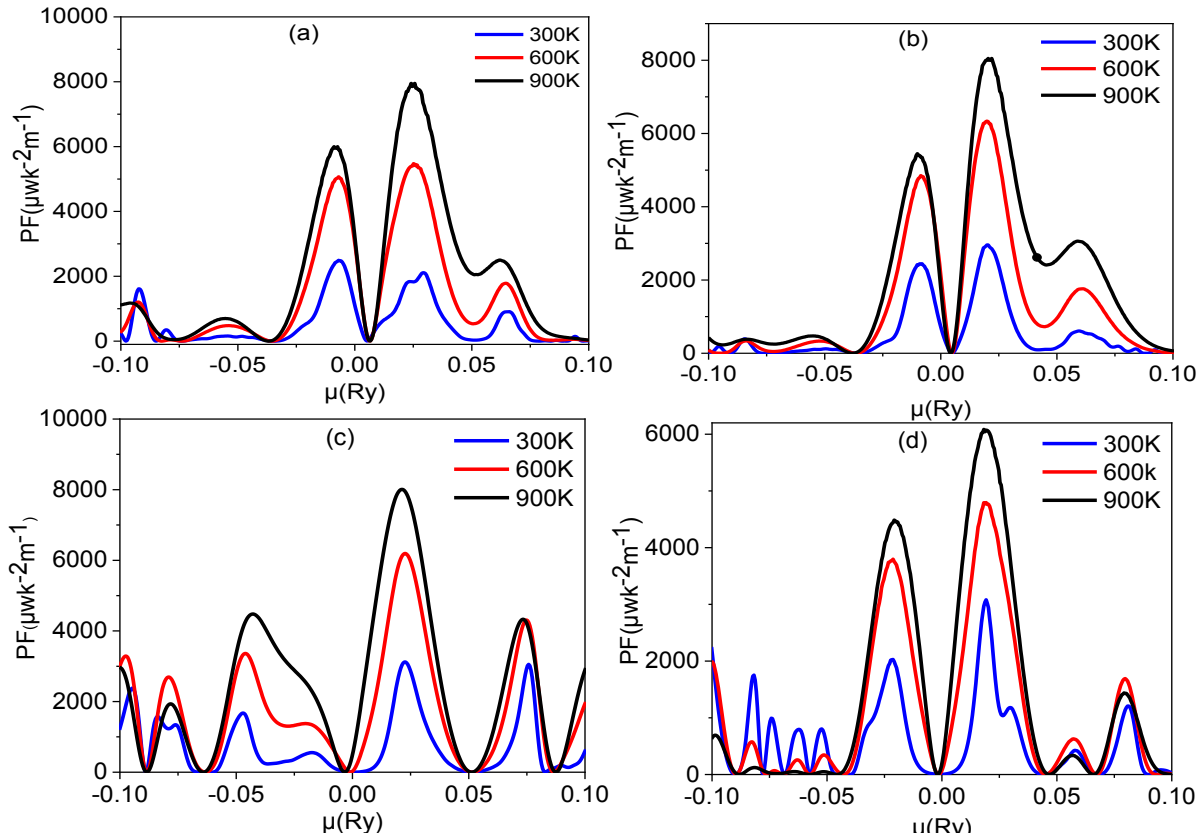


الشكل (9.IV): حساب الناقلية الحرارية للمركبات: AgCoFeGe(a) ، AgCoFeSn(b) ، NiFeCrAl(c) و NdCoMnGa(d) بدلالة الكمون الكيميائي μ(Ry) عند درجات حرارة (300K، 600K و 900K).

4.5.IV معامل القدرة PF: لمعرفة قدرة المواد في النقل و توليد الكهرباء انطلاقا من تدرج حراري يمكن حساب PF الذي يحدد بتراكب معامل سيبك S و الناقلية الكهربائية σ وفق العلاقة:

$$PF= S^2\sigma \qquad (7)$$

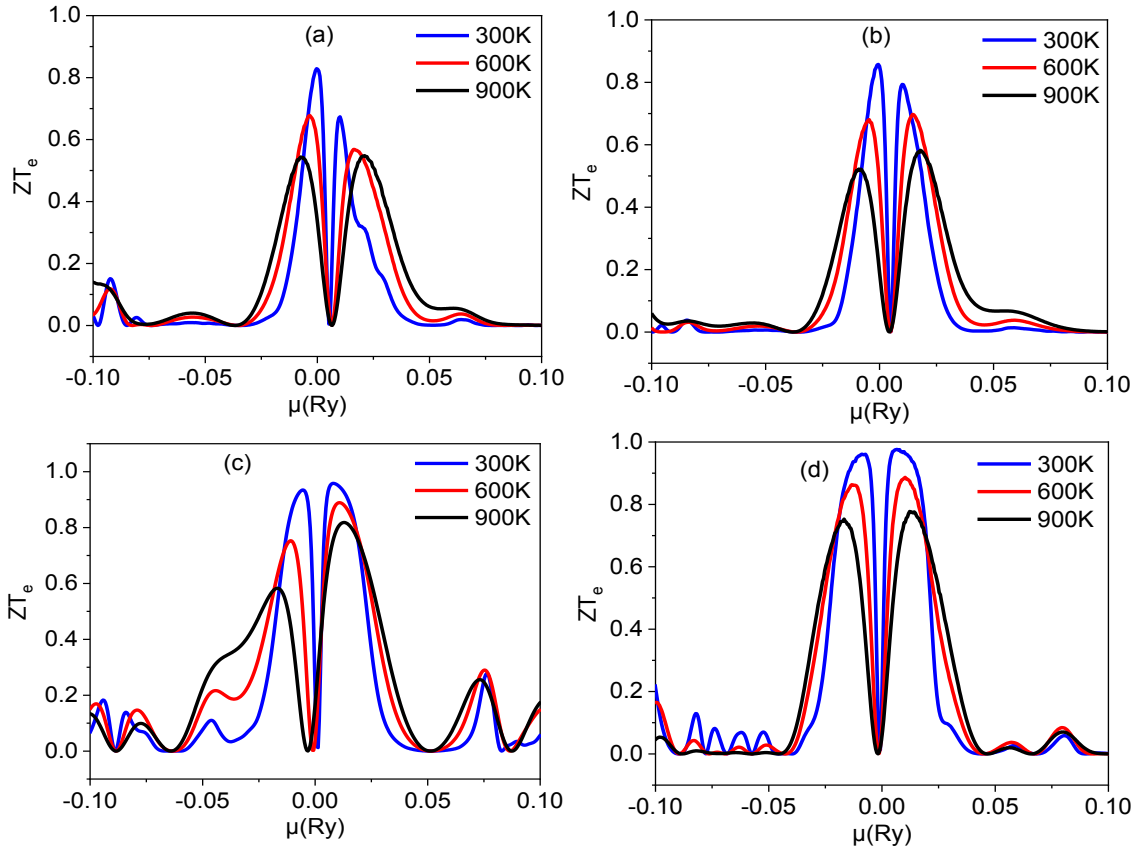
عند درجة حرارة 300K، يأخذ معامل القدرة أكبر قيمة و هي 4.53×10^{-3}، 4.21×10^{-3}، 1.52×10^{-3} و 2.73×10^{-9} $WK^{-2}m^{-1}$ للمركبات AgCoFeGe، AgCoFeSn، NdCoMnGa و NiFeCrAl على الترتيب، حيث يكون للنوع (n type) أكبر قيم من النوع (p type) في جميع الحالات.



الشكل (10.IV): حساب معامل القدرة للمركبات: AgCoFeGe(a) ، AgCoFeSn(b) ، NiFeCrAl(c) و NdCoMnGa(d) بدلالة الكمون الكيميائي μ(Ry) عند درجات حرارة (300K، 600K و 900K).

5.5.IV معامل الجدارة ZT: يحدد هذا المنحنى فعالية المادة في الخواص الكهروحرارية و يحسب بالعلاقة: $ZT = S^2\sigma T/(\kappa_e + \kappa_\ell)$ [100] حيث S هو معامل سيبك، σ الناقلية الكهربائية، T درجة الحرارة و $K(\kappa_e + \kappa_\ell)$ الناقلية الحرارية حيث يجب أن تكون عند أقل قيمة لها.

من خلال الشكل(11.IV)، نلاحظ أن قيم ZT عند درجة الحرارة العادية تكون مساوية 0.80، 0.85، 0.97 و 0.95 للمركبات AgCoFeGe، AgCoFeSn، NdCoMnGa و NiFeCrAl على الترتيب و تتناقص إلى القيم 0.58، 0.62، 0.81 و 0.84 عند درجة حرارة 900K. و كانت قيم ZT مساوية 1.13 للمركب VTiRhGe و 2.04 للمركب CoMnRhSi عند 800K [101].



الشكل (11.IV): منحنى الجدارة ZT للمركبات: AgCoFeGe(a) ، AgCoFeSn(b) ، NiFeCrAl(c) و NdCoMnGa(d) بدلالة الكمون الكيميائي μ(Ry) عند درجات حرارة (300K، 600K و 900K).

خلاصة عامة:

قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المغناطيسية و الكهروحرارية لعشرة مركبات هوسلر الرباعية(NiFeCrZ(Z = Al, Si, Ge, In)، AgCoFeZ(Z =Al, Ga, Si, Ge, Sn) و NdCoMnGa باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW في إطار نظرية دالية الكثافة DFT و المدمجة في البرنامج الحسابي Wien2K، تم معالجة كمون تبادل ارتباط بكل من التقريبات GGA+(U) و mBJ+(U) و meta-GGA(SCAN) ، وجدنا أن ثمانية منها تفضل التبلور في النوع (LiMgPdSn type-1) بينما المركب NdCoMnGa و NiFeCrGe تبلور في النوع type-3.

الحالة المغناطيسية الحديدية هي الأكثر استقرارا لكل المركبات السابقة منها المركبات الأربعة AgCoFeGe، AgCoFeSn، NiFeCrAl و NdCoMnGa هي مركبات مغناطيسية حديدية نصف معدنية و لها درجة حرارة كوري عالية لذلك يمكن أن تكون مرشحة للتطبيقات في مجال السبين الإلكتروني أما باقي المركبات فهي ذات طبيعة معدنية مع درجة استقطاب عالية.

يعود تشكل العزم المغناطيسي الكلي في الأساس إلى ذرات المعادن الانتقالية 3d و الفرد الكيميائي 4f.

قمنا بحساب الخواص الكهروحرارية باستخدام نظرية بولتزمان باستعمال برنامج BoltzTraP أين تمت مناقشة معامل القدرة الكهربائية، الموصلية الكهربائية والتوصيل الحراري و معامل الطاقة و معامل الجدارة. من خلال هذه النتائج يمكن القول أن المركبات AgCoFeGe، AgCoFeSn، NdCoMnGa و NiFeCrAl يمكنها المساهمة في تدعيم البحث العلمي لإيجاد مواد قابلة للتطبيق في المجال الكهروحراري و صديقة للبيئة.

المراجع

[1] Coey, J.M.D., Venkatesan, M. Journal of Applied Physics. 91, 8345 (2002)
[2] J. de Boeck, W. van Roy, V. Motsnyi, Z. Liu, K. Dessein, G. Borghs, Thin Solid Films. 3, 412 (2002)

[3] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, Phys Rev Lett 57, 2442 (1986)

[4] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, Phys Rev Lett 61, 2472 (1988)

[5] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreuer, M. Erman, Appl Phys Lett 42, 202 (1983)

[6] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, Nat Mat 4, 450 (2005)

[7] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, Nature 439, 975 (2006)

[8] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew. Chem. Int. Ed. 46, 668(2007)
[9] T. Marukame, T. Ishikawa, S. Hakamata, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. 90, 012508 (2007)
[10] Ming Zhang, Yuting Cui, Zhuhong Liu, Guodong Liu, Jinglan Chen, Guangheng Wu, Yu Sui, Yuqiang Liu, Zhengnan Qian, E. Brück, and F. R. de Boer. phys. stat. sol. 201, 1570 (2004)

[11] S. Moskvin, A. A. Makhnev, L.V. Nomerovannaya, N. N. Loshkareva and A. M. Balbashov, Phys.Rev. B 82, 035106 (2010)

[12] M. Ketfi, S. Berri, D. Maouche, et al., Computational Condensed Matter 43, 1021 (2025)
[13] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl Phys. Lett 88, 032503, (2006)

[14] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 81, 140402 (2010)

[15] M. Ming Yin, Philip N.:The Journal of Chemical Thermodynamics.91, 3(2015)
[16] Galanakis, E. Sasıoglu, S. Blugel, and K. Ozdogan, Physical review B 90, 064408 (2014)

[17] Jean-Louis Basdevant, Jean Dalibard, and Manuel Joffre. Mécanique quantique. Editions Ecole Polytechnique. 47 (2002)

[18] Otto Stern. “Ein Weg zur experimentellen Prüfung der Richtungsquantelung

im Magnetfeld”. In: Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei 7, 249 (1921)

[19] V. Niculescu, T. J. Burch, K. Rai, and J. I. Budnick, J. Magn. Magn. Mater. 5, 60 (1977)

[20] A Herpin. : Le Journal de Physique Colloques 32, 4 (1971)

[21] Pierre B., Magnétisme et matériaux magnétiques, HERMES Sci.26 (1997)

[22] Rochelle M Cornell and Udo Schwertmann. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. John Wiley & Sons, 34 (2003)

[23] S. Velasco and Francisco Román. “Determining the Curie Temperature of Iron and Nickel” The Physics Teacher, 45 (2007)

[24] Etienne du TRÉMOLET. Magnétisme I, EDP Sciences, 48 (2000)

[25] Charles Kittel, Paul McEuen, and Paul McEuen. Introduction to solid state physics. Vol. 8, 321 (1996)

[26] Louis Néel : Annales de Physique. EDP Sciences. Vol. 11, 5 (1936)

[27] MD Towler et al. Physical Review B50, 8 (1994)

[28] F. Heusler,W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5, 220 (1903)

[29] F. Heusler, Verh DPG 5, 219 (1903)

[30] P.J Webster, J. Phys Chem Solids 32, 1221 (1971)

[31] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys Rev B 28, 1745 (1983)

[32] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys Rev Lett 50, 2024 (1983)

[33] S. Brooks, J.M Williams, Phys. Stat Sol A 32, 413 (1975)

[34] K. Gofryk, D. Kaczorowski, T. Plackowski, A. Leithe-Jasper, Y. Grin, Phys Rev B 72, 094409 (2005)

[35] Skaftouros, S., OzdÖgan, K., Sasıoglu, E., Galanakis, I. Phys. Rev. B 87, 024420 (2013)

[36] Khodami, M., Ahmadian, F.: J. Supercond. Nov. Magn. 28, 3027 (2015)

[37] Pan, R.J., Lin, T.T., Chang, Y.H., Wang, L.Y., Wu. J. Supercond. Nov. Magn.29, 1963 (2016)

[38] Berri, S., Maouche, D., Ibrir, M., Zerarga, F.: J. Magn. Magn. Mater. 354, 65 (2014)

[39] Jia, L.Y., Xu, J.L., Zhao, R.B., Pan.: J. Supercond. Nov. Magn.31, 1067 (2018)

[40] Jafari, K., Ahmadian, F.: J. Supercond. Nov. Magn.30, 2655 (2017)

[41] S. Nepal,R. Dhakal,I. Galanakis,S.M. Winter, R. P. Adhikari,and G. C. Kaphle. cond-mat.mtrl-sci.2, 2208 (2022)

[42] L. Pauling, Phys Rev 54, 899 (1938)

[43] C. Felser and A. Hirohata , Springer Series in Materials Science 222, 3(2016)

[44] Galanakis, E. Sasıoglu, S. Blugel, and K. Ozdogan, Phys. Rev. B 90, 064408 (2014)

[45] K. Özdogan, E. Sasıoglu, I. Galanakis, J. Appl. Phys. 113, 193903 (2013)

[46] F. Faid , M. Elchikh, S. Bahlouli, K. Kaddar, J. of Superconductivity and Novel Magnetism. 17, 4507 (2017)

[47] S. Skaftouros, K. Özdogan, E. ,Sasıoglu, I. Galanakis, Phys. Rev. B 87, 024420 (2013)

[48] C.M. Fang, G.A. de Wjis, R.A. de Groot, J Appl Phys 91, 8340 (2002)

[49] Jean P Mercier, Gérald Zambelli, and Wilfried Kurz. Introduction à la science

des matériaux.1, 1455 (1999)

[50] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, Phys. Rev. 28, 1049 (1926)

[51] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927)

[52] D.R. Hartree, Proc. Combridge philos. Soc. 24 (1928) 89

[53] V. Fock, Z.Phys. 61, 126 (1930)

[54] L.H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23, 542 (1928)

[55] E. Fermi. Z. Phys 48, 73 (1928)

[56] P.Kohenberg and W. Kohn , Phys. Rev.136, 864 (1964)

[57] L.J.Sham, W.Kohn : Phys.Rev 145, 561 (1966)

[58] P.J. Webster : J. Phys. Chem. Solids 32, 1221 (1971)

[59] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006)

[60] J.C. Suits, Phys. Rev. B 14, 4131 (1976)

[61] J. Hubbard, Prec. Roy. Soc. (London), A276, 238 (1963)

[62] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)

[63] Susi Lehtola. J.Chem.Theory Comput.19, 2502 (2023)

[64] A. D. Becke and E. R. chem, J. Phys. 124, 222011 (2006)

[65] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)

[67] J. C. Slater. CODEN , AQCHA 9, 35 (1964)

[68] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)

[69] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975)

[70] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976)

[71] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978)

[72] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979)

المراجع

[73] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980)

[74] F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 12, 219 (1903)

[75] F. Heusler,W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5, 220 (1903)

[76] K. Yosida, "Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys," Phys. Rev.106, 893 (1957)

[77] J. de Boeck, W. van Roy, J. Das, Semicond. Sci. Technol. 17, 342 (2002)

[78] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983)

[79] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya. Nat Mat 4, 450 (2005)

[80] R. Kainuma, Y. Imano, S. Okamoto, O. Kitakami, Nature 439, 957 (2006)

[81] K. Gofryk, D. Kaczorowski, T. Plackowski, Y. Grin, Phys Rev B 72, 094409 (2005)

[82] Skaftouros, S., OzdÖgan, K., Galanakis, I.: Phys. Rev. B.87, 024420 (2013)

[83] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 1507 (2007)
[84] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew. Chem. Int. Ed. 46, 668 (2007)
[85] Haleoot, R., Hamad, B.: J. Electron. Mater. 48, 1164 (2018)

[86] Q. Gao, L. Li, G. Lei, J.-B. Deng. Magn. Magn. Mater. 379, 288 (2015)

[87] Wei, X. P., Zhang, Y. L., Chu, Y.-D., et al.: J. Phys. Chem. Sol. 82, 28 (2015)

[88] J. C. Slater. Phys. Rev., vol.49, 931(1936)

[89] L. Pauling. Phys. Rev., vol. 54, 899 (1938)

[90] Fecher, J. Appl. Phys. 99, 08J106 (2006)

[91] Kübleret al., Phys. Rev. B 76, 024414 (2007)

[92] A. Anna, J. Shamsi, D. J. Kubicki, et al., ACS Mater. Lett. 2, 1644 (2020)

[93] R. Zeng, K. Bai, Q. Wei, et al., Nano Res. 14, 1551 (2021)

[94] Hangtian Zhu, Zhifeng Ren. nature communication 9, 2497 (2018)

[95] Madsen GKH, Singh DJ. BoltzTraP. Comput Phys Commun.175, 67 (2006)

[96] A.H. Reshak, Wilayat Khan. Journal of Alloys and Compounds.591, 1580 (2014)

[97] Ismail BI, Ahmed WH. Recent Patents, Electr Eng. 2, 27 (2009)

[98] Haleoot, R., Hamad, B. J. Phys. Conden. Matter 32, 075402 (2019)

[99] Alqurashi H., Haleoot, R., Pandit, A. Mater. Today Commun. 102511 (2021)

[100] Kraemer D., Poudel B., Feng H., Caylor J.C., Yu B. Nat. Mater. 532 (2011)

[101] Abdullah Hzzazi, H. Alqurashi, B. Hamad M. O. Manasreh, Crystals. 14 (2024)