

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des
Sciences de la Nature et de la Vie
Département : Sciences de la Matière
Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم: علوم المادة
المرجع:

أطروحة

للحصول على شهادة دكتوراه في العلوم

التخصص: فيزياء المواد

من طرف: عطالله مراد

العنوان

مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لبعض المواد المغناطيسية

رئيسا	جامعة محمد خيضر-بسكرة	أستاذ التعليم العالي	عبدالله عطاف
مشرف	جامعة المسيلة	أستاذ محاضر أ	إبرير ميلود
مساعد مشرف	جامعة محمد خيضر-بسكرة	أستاذ التعليم العالي	العاقل السعيد
مناقشا	جامعة محمد خيضر-بسكرة	أستاذ التعليم العالي	وهاب عبد الوهاب
مناقشا	جامعة المسيلة	أستاذ التعليم العالي	دغفل البحري
مناقشا	جامعة المسيلة	أستاذ محاضر أ	بوصندل عبدالمجيد

تشكرات

بادئ ببدء أشكر الله عزوجل على توفيقه لنا بإتمام هذا العمل المتواضع لقد تم بعون الله إنجاز هذا العمل،
تحت إشراف الأستاذان **إبرير ميلود والعامل السعيد اللذان** أشكرهما جزيل الشكر على اقتراحهما للبحث
وعلى كل ماقدماه لي من نصائح ومعلومات قيمة .

كما أخصص شكري الكبير إلى رئيس اللجنة: **عبدالله عطاف** -أستاذ بجامعة بسكرة .

ونتقدم بالشكر الجزيل الى أعضاء اللجنة الأساتذة :

وهاب عبد الوهاب -أستاذ - جامعة بسكرة .

دغفل البحري - أستاذ - جامعة المسيلة .

بوصندل عبدالمجيد - أستاذ - جامعة المسيلة .

على قبولهم تقييم هذا العمل وكأعضاء في لجنة المناقشة .

كما أشكر الأستاذ بري السعدي .

الإهداء

إلى الوالدين الكريمين

إلى زوجتي وأبنائي إدريس و هارون

إلى الإخوة محمد، خالد، عبد المالك، سامي.

إلى الأصدقاء ناجي توهامي، بري السعدي، العاقل عبد الغاني.

إلى جميع الأقارب .

الفهرس

01 مقدمة عامة

الفصل الأول

DFT نظرية دالية الكثافة

08 معادلة شرودينغر	1.I
11 Born-Oppenhaier تقريب الأديابتيكي	2.I
12 Hartree-Fock تقريب هار تري- فوك	3.I
14 DFT نظرية دالية الكثافة	4.I
14 Tomas-Fermi نظرية توماس- فارمي	1. 4.I
16 Hohenberg - kohn نظرية هوهنبارغ- لكون	2. 4.I
17 Kohn-Sham معادلة كهون- شام	3. 4.I
19 حلول معادلة كهون- شام	4. 4.I
21 LDA تقريب كثافة الموضع	5. 4.I
22 GGA تقريب التدرج المعمم	6. 4.I
22 LSDA+U تقريب	7. 4.I
23 GGA+U تقريب	8. 4.I

الفصل الثاني

FP-LAPW طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل

26 APW طريقة	1.II
30 FP-LAPW مبدأ طريقة	2.II
31 دور الطاقات الخطية	3.II
32 بنية الدوال الشعاعية	4.II
32 الدوال الشعاعية اللانسيبية	5.II

37 تحديد الكمونات	7.II
39Wien2K برنامج	7.II

الفصل الثالث

عموميات حول مركبات هسلر

42مقدمة	1.III
44مركبات هسلر	2.III
46 أصل المغناطيسية في مركبات هسلر	3.III
48قاعدة سلاتر باولينغ لمركبات هسلر الرباعية	4.III
51درجة حرارة كيري	5.III
53تطبيقات مركبات هسلر	6.III

الفصل الرابع

النتائج و المناقشة

57مقدمة	1.IV
61الخصائص البنيوية	2.IV
64الخصائص الالكترونية	3.IV
65عصابات الطاقة	1.3.IV
69كثافة الحالات الكلية والجزئية	2.3.IV
72الخصائص المغناطيسية	4.IV
75خلاصة عامة	
81المراجع	

مقدمة عامة

لفيزياء المواد الصلبة أهمية تكنولوجية كبيرة، حيث طورت خصائص هذه المواد لتستعمل في العديد من المجالات . فعند استخدامنا للمواد الصلبة في الصناعة يجب علينا مراعاة جودة الخصائص البنيوية والالكترونية والميكانيكية والبصرية ... الخ.

من بين هذه المواد أنصاف المعادن المغناطيسية (Half-metallic magnets) ،حيث

جذبت الكثير من الاهتمام في العقدين الماضيين بسبب إمكانية تطبيقها في مجال السبين

الالكتروني والالكترونيات المغناطيسية (spintronics/magnetoelectronics) [1, 2].

بالإضافة إلى مزاياها المتعددة مثل زيادة سرعة معالجة البيانات، انخفاض استهلاك الطاقة

الكهربائية و ناقليتها الكهربائية الفائقة [3-5]. المواد نصف المعدنية من ناحية بنية عصابات

الطاقة تملك عصابتي طاقة مختلفتين تمام α عند مستوي فارمي E_F . عصابة سبين أعلى تظهر

سلوك معدني مثالي، أما عصابة سبين أسفل فتظهر سلوك نصف ناقل مع وجود فجوة طاقة عند

مستوى فارمي. هذا المانع الطاقوي أدى إلى وجود استقطاب سبيني 100% عند مستوي فارمي،

هذا الاستقطاب الكلي يزيد من كفاءة أجهزة الالكترونيات المغناطيسية [6، 7].

من بين المواد نصف المعدنية بعض مركبات هسلر التي اكتشفت في 1903 من طرف

فريدريك هسلر [8]، حيث تتضمن هذه الاخيرة عدد ضخم من المركبات المغناطيسية التي تظهر

مختلف الظواهر المغناطيسية مثل المغنطة الحديدية، ضد المغنطة الحديدية [9-16]. أول

مركبات هسلر التي تم دراستها، ذات بنية بلورية من الشكل $L2_1$ أي تتكون من 4 شبكات فرعية

ذات بنية مكعبة ممركرة الوجوه fcc (4 fcc sublattices) . ثم اكتشف بعد ذلك أنه من الممكن

ترك واحدة من الشبكات الفرعية الأربعة غير مشغولة (بنيتها البلورية $C1_b$) تسمى هذه المركبات مركبات أنصاف هسلر (semi-Heuslers) أو مركبات هسلر البسيطة لها صيغة كيميائية بسيطة من الشكل XYZ ، في حين المركبات ذات البنية $L2_1$ معروفة باسم مركبات هسلر الكاملة (Full-Heuslers)، لها صيغة كيميائية من الشكل X_2YZ ، حيث X و Y من المعادن الانتقالية أما Z من عناصر المجموعة *sp*. كما يوجد نوع آخر من مركبات هسلر الكاملة هو مركبات هسلر الرباعية (Quaternary Heuslers) ، بنيتها البلورية من الشكل LiMgPdSn-type، لها زمرة تناظر فضائية من الشكل F-43m [18،17]. صيغتها الكيميائية من الشكل $(XX')YZ$ ، حيث X، X' و Y من المعادن الانتقالية أما Z من عناصر المجموعة *sp*، إضافة إلى ذلك تكافؤ العنصر X' أقل من تكافؤ X و تكافؤ العنصر Y أقل من تكافؤ كل من X و X' [19].

من بين مركبات هسلر البسيطة التي تم دراستها أولاً وكانت الأكثر شهرة NiMnSb [20]. حيث في عام 1983، أظهر دي غروت ومعاونوه [21] باستخدام المبادئ الأولى لحسابات البنية الإلكترونية أن هذا المركب هو في الواقع نصف معدني، أي عصابة الطاقة لسبين أسفل تظهر سلوك نصف ناقل مع وجود فاصل طاقي على مستوى فيرمي E_F ، مما أدى إلى استقطاب سبيني 100% (spin polarization) حول مستوى فيرمي E_F .

تعد مركبات هسلر الكاملة أول من تم دراسة خصائصها المغناطيسية [22-24]. حيث درس كويلر ومعاونيه آليات استقرار المغزطة الحديدية و ضد المغزطة الحديدية لهذه المركبات

[25]. وكان أول من اكتشف وجود خاصية نصف معدن في مركبات هسلر الكاملة فريق بحث

ياباني أثناء دراسة المركبين CO_2MnZ ، حيث Z يمثل Si و Ge [26-28].

في هذه الأطروحة قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والمغناطيسية للمركبين

$CoMnTa(Si, Ge)$ ، فاستخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل

(FP-LAPW) [29] والتي تكون مبنية على كمون (MT) أو ما يسمى كمون خلية النحل، الذي

يأخذ دالة موجة إلكترونات الحالة القلبية على شكل دالة شعاعية وإلكترونات الحالة البينية كدالة

موجة مستوية، مع أخذ تقريب دالة الحالة النسبية، والذي يعتبر أن سرعة الإلكترونات تكون

قريبة من سرعة الضوء، هذه الطريقة أدمجت في برنامج Wien2K [30].

تم إجراء هذه الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) حيث أنه

لحساب كمون تبادل – إرتباط استخدمنا التقريبات التالية :

- تقريب التدرج المعمم (GGA) [31] بعد إجراء كل التقسيمات على منطقة بريلوين تؤخذ بعين

الاعتبار تدرج للكثافة الإلكترونية دون إهمال أي منطقة .

- تقريب $GGA+U$ [32] الهدف من هذا التقريب هو إعطاء نتائج جيدة خاصة في المركبات

التي تحوي في ذراتها المعادن الانتقالية أو العناصر الأرضية النادرة .

خطة عملنا المقدمة في هذا البحث هي كما يلي:

في الفصل الأول تناولنا نظرية دالية الكثافة (DFT)، بتقريباتها: تقريب كثافة

الموضع LSDA، LSDA+U، تقريب التدرج المعمم GGA و $GGA+U$. وفي الفصل

الثاني قمنا بعرض تفصيلي لـ طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW). وفي

الفصل الثالث تطرقنا إلى بعض أنواع مركبات هسلر وخصائصها الفيزيائية.

أما في الفصل الأخير تناولنا مختلف النتائج المتحصل عليها:

الخصائص البنيوية: ثابت الشبكة $a(\text{Å})$ ، معامل الانضغاطية B والمشتقة الأولى لهذا المعامل B' .

الخصائص الإلكترونية: بنية عصابات الطاقة، كثافة الحالات الكلية و الجزئية.

الخصائص المغناطيسية لهذه المركبات مع تحديد أصل العزم المغناطيسي.

وفي الأخير قدمنا خلاصة عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها .

الفصل I

نظرية دالية الكثافة

Density functional theory

DFT

I- نظرية دالية الكثافة (DFT) Density Functional Theory:

I-1- مقدمة:

تعتبر نظرية دالية الكثافة (DFT) من أهم النظريات التي لاقت نجاحا في دراسة الخصائص الفيزيائية للمواد. حيث يمكنها حساب خصائص الحالة الأساسية (ground-state) لتفاعل الإلكترونات (interacting electrons). يتم تطبيقها في الوقت الحاضر مثلا في الفيزياء لحساب بنية عصابات الطاقة (band structure) للجسم الصلب (solids physics) وفي الكيمياء لحساب طاقة ربط الجزيء (binding energy of molecules). تزداد دراسة أنظمة الجسيمات تعقيدا كلما زاد عدد الذرات مثل البروتينات والأنابيب النانوية الكربونية. وقد تم تطبيق نظرية دالية الكثافة (DFT) على نطاق واسع في فيزياء المادة المكثفة. على وجه الخصوص، فقد كان ناجحا بشكل ملحوظ في شرح الخصائص المغناطيسية للمعادن الانتقالية وسبائكها.

إن الطرق التقليدية في حسابات البنية الإلكترونية، مثل نظرية هارترلي-فوك تعتمد على دوال الموجة (wavefunction) المعقدة لنظام كثير الإلكترونات، بينما تعتمد الفكرة الأساسية لنظرية دالية الكثافة (DFT) على استبدال دالة الموجة الإلكترونية للعديد من الجسيمات (many-body electronic wavefunction) بالكثافة الإلكترونية ($\rho(r)$ (electronic density)). إن دوال الموجة الإلكترونية ترتبط ب $3N$ متغير (أو $4N$ ككمية أساسية (basic quantity)). إن دوال الموجة الإلكترونية ترتبط ب $3N$ متغير (أو $4N$ في حالة وجود السبين)، في حين نجد أن الكثافة ($\rho(r)$) ليست سوى دالة لثلاث متغيرات، كما تقلل

من حسابات الحالة الأساسية (ground-state) لتفاعل الإلكترونات تماماً كحلول معادلة هارترى لجسيم منفرد، ولهذا نجد أن نظرية دالية الكثافة (DFT) هي النهج الأكثر فائدة لنظام كثير الإلكترونات.

2.I معادلة شرودينغر للبلورة :

في منتصف العشرينيات من القرن الماضي استتبط شرود نجر معادلاته الشهيرة في ميكانيكا الكم وتدعى "معادلة شرودنجر" ، وهذه المعادلة تصف حالة الجسيم الكمي . وتنص علي أن لكل جسيم دالة موجية مصاحبة له وهذه الدالة منتشرة لتملأ الفراغ الكوني كله وتكون هذه الدالة أقوى في مكان الجسيم وتضعف كلما ابتعدنا عنه. ويسمى النموذج الذري الذي يعامل الإلكترونات على أنها موجات بالنموذج الموجي الميكانيكي للذرة أو النموذج الميكانيكي الكمي للذرة، و يحدد النموذج الميكانيكي الكمي طاقة الإلكترون بقيم معينة. إن حل معادلة شرودنجر عبارة عن دالة موجية، ترتبط مع احتمال وجود الإلكترون ضمن حجم معين من الفراغ حول النواة، حيث تنتبأ دالة الموجة بمنطقة ثلاثية الأبعاد للإلكترون حول النواة تسمى المجال، وهو يصف الموقع المحتمل لوجود إلكترون.

إذن فمعادلة شرودينغر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات ،

يوصف نظام الجسيمات (أيونات + إلكترونات) المتفاعلة بالمعادلة التالية :

$$H\psi = E\psi \quad (1.I)$$

H يمثل الهاملتونيان ،

ψ دالة الموجة ،

E طاقة النظام .

الهاملتونيان الكلي للجملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات و طاقة التفاعل فيما

بينها و عند الإقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، عند غياب الحقل الخارجي الهاملتونيان

يكتب:

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

حيث:

$$T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} = \sum -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i)$$

طاقة الحركية للإلكترونات،

$$T_N = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} = \sum -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_{\alpha})$$

طاقة الحركية للنوية،

$$V_{ee} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{|r_{\alpha} - r_j|} \right)$$

طاقة تفاعل إلكترون- إلكترون،

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|}$$

طاقة تفاعل إلكترون- نواة،

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}$$

طاقة تفاعل نواة- نواة،

المعاملات i و j خاصة بالإلكترونات،

المعاملات α و β خاصة بالأنوية،

كتل الإلكترونات و الأنوية على الترتيب، M, m

شحنة الأنوية، $Z_\alpha e$

المسافة بين النواتين α و β ، $|R_\alpha - R_\beta|$

المسافة بين النواة α والإلكترون i ، $|r_i - R_\alpha|$

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

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

في حالة السكون معادلة شرودينغر تكون مستقلة عن الزمن وتعطى بالعلاقة التالية:

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (3.I)$$

بحيث تمثل ψ دالة الموجة و تتعلق بكل مواقع الجسيمات (إلكترونات + أنوية)، E تمثل القيم

الذاتية الموافقة .

معادلة شرودينغر لـ N ذرة تحوي $3(Z+1)N$ متغير، مثلاً عندما $Z=14$ في 1 سم^3 يصبح

لدينا 2.10^{24} مجهول تقريباً، أي أن معادلة شرودينغر بهذه الكيفية مستحيلة الحل ، لذلك وضعت

عدت تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها:

3.I التقريب الأديابتيكي (بورن- أوبنهيمر) :

يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية ، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الإلكترونات و كتل الأنوية، حيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [33].

معناه إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات و يؤخذ حد تفاعل الأنوية

$$T_N = 0, V_{NN} = cte$$

أي يصبح الهاميلتونيان الكلي للجملة مؤلف من هاملتونيان الكتروني وهاملتونيان نووي على

الشكل :

$$H = V_{NN} + H_e \quad (4. I)$$

بحيث

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (5. I)$$

ويسمى H_e بهاميلتونيان الإلكترونات .

إذن معادلة شرودينغر للإلكترونات هي:

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

هذه المسألة الأخيرة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى

تقريب هرتري- فوك.

I. 4. تقريب هارترى- فوك:

يعتمد تقريب هارترى [34]، على نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى، أي نغغير الجملة لدينا من عدد كبير من الإلكترونات إلى إلكترون وحيد، وبالتالي يكتب الهاملتونيان للجملة بـ:

$$H = \sum_i H_i \quad (7. I)$$

حيث:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (8. I)$$

$$U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |r_i - R_k^0|}$$

تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية K ،

R_k^0 يمثل موضع الأنوية،

$$V_i(r_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$$

يمثل الكمون الفعال لهرتري.

وتصبح المعادلة (8. I) على النحو التالي:

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

نكتب دالة الموجة الكلية للجملة كجداء دوال الحالة لكل الإلكترونات على الشكل :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i) \quad (10. I)$$

و تكتب الطاقة الكلية للجملة كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية:

$$E = \sum E_i \quad (11. I)$$

إذن معادلة شرودينغر للإلكترونات تصبح :

$$\left[\frac{-1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (12. I)$$

حسن فوك [35]، تقريب هرتري وذلك بلهخال مبدأ السبين لنظام الالكترونات بحيث توجد N!

إحتمال لوضع N إلكترون على N موضع $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$.

مثلاً أول إمكانتي هي:

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3)\dots\psi_N(r_N) \quad (13. I)$$

وثاني إمكانتي هي:

$$\psi_1(r_1)\psi_3(r_2)\psi_2(r_3)\dots\psi_N(r_N) \quad (14. I)$$

عند تطبيق كل التبديلات نحصل على N! حد لنفس النوع .

دالة الموجة هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الإعتبار الإشارتين (+) و (-) لتصبح بشكل

محدد يدعى محدد سلتر.

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) \dots \psi_N(r_1) \\ \vdots \\ \psi_1(r_N) \dots \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (15. I)$$

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

هذا التقريب يعتمد على نموذج الالكترونات الحرة، فهو يستخدم على نطاق واسع في كيمياء الكم لدراسة الذرات والجزيئات، إلا أنه أقل دقة في حساب الخصائص الفيزيائية للجسم الصلب، ولذلك جاءت نظرية دالية الكثافة DFT .

5.I. نظرية دالية الكثافة DFT:

يمكن التعبير عن طاقة النظام الإلكتروني بواسطة نظرية دالية الكثافة DFT وتكمن الفكرة الرئيسية لها في التخلي عن استعمال الدوال الموجية واستبدالها بدالة الكثافة الإلكترونية التي يمكن قياسها عمليا و الدافع وراء هذا هو تقليل عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب أي أنه يمكن التعبير عن طاقة النظام الكلية E بواسطة الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ ، و التي تكون كداله للإحداثيات (x, y, z)

أي تكتب الطاقة الكلية E لنظام الإلكترونات بالشكل:

$$E = E(\rho) \quad (16.I)$$

1.5.I. نظرية توماس- فارمي:

في 1927 توماس- فارمي صاغ الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس [36،37]، و ذلك بإجراء عدة تقسيمات عنصرية على منطقة بريلوين، حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريلوين المقسمة.

إذن تكتب الطاقة الكلية E للنظام على الشكل:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)]dr \quad (17.I)$$

تعطى كثافة غاز متجانس بـ :

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

الطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (19.I)$$

من المعادلتين (18.I) و (19.I) نجد:

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

الطاقة الحركية لتوماس- فارمي هي:

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

نظرية توماس- فارمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار

ارتباط الإلكترونات، إذن الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في تقريب توماس- فارمي تأخذ الشكل

التالي :

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

كما أجريت بعض التحسينات لهذه النظرية :

أولاً- فعل التبادل المقترح من طرف ديراك:

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{4/3} dr \quad (23.I)$$

ثانياً- فعل الارتباط المقترح من طرف فيغنز:

$$E_c[\rho] = -\frac{0.056\rho^{4/3}}{0.079 + \rho^{1/3}} \quad (24.I)$$

نعود لنذكر أن تقريب توماس- فارمي هو تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات.

2.5.I. نظرية هوهنبارغ- كوهن:

أخذاً هوهنبارغ- كوهن [38]، الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي

(كمون الأنوية) لدالية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ أي :

$$E = E(\rho) \quad (25.I)$$

حيث قاما ببرهان أن الكثافة التي تُعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات

بالضبط، وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات كالتالي:

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (26.I)$$

بحيث يُعبر عن دالية الطاقة بـ :

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (27.I)$$

ودالية كثافة الحد الأدنى بـ :

$$F_{H.k}(\rho) = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (28.I)$$

حيث T, U يمثلان كمون التفاعل والطاقة الحركية للإلكترونات على الترتيب .

باستخدام تقريب هرتري نجد :

$$F_{H.K}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho) \quad (29.I)$$

$$= F_{H.k}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr$$

حيث $G(\rho)$ تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية و طاقة

تفاعل هرتري, كما أثبت هوهنبارغ- كوهن أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى

$.F_{HK}$

3.5.I. معادلة كوهن- شام:

في 1965 كوهن-شام [39] برهن أن كثافة الإلكترونات هي مجموع كثافة الجسيمات مع

استخدام مبدأ التغيرات للحصول على طاقة الحالة الأساسية ، بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد

الإلكترون بـ :

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r)\Psi_i(r) \quad (30.I)$$

دالية الطاقة الكلية للإلكترونات $E_e(\rho)$ و $E_{H.F}(\rho)$ طاقة هرتري- فوك تعطى بـ :

$$E_e = T + V \quad (31.I)$$

$$E_{H.F} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (32.I)$$

حيث T الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل .

V لعمون التفاعل إلكترون- إلكترون.

V_H كمون هرتري.

T_0 الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_x كمون تبادل الإلكترونات والذي يعرف بـ: $V_x = V - V_H$.

V_c كمون ارتباط الإلكترونات والذي يعرف بـ: $V_c = T - T_0$.

إذن دالية كثافة الحد الأدنى $F_{H.k}$ هي :

$$\begin{aligned} F_{H.K} &= T + V \\ &= T_0 + V_H + (V_x + V_c) \end{aligned} \quad (33.I)$$

$V_{xc} = V_x + V_c$ هو كمون تبادل- ارتباط .

أي دالية الطاقة الكلية للنظام هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (34.I)$$

معادلة كوهن- شام هي :

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\phi_i(r) = \epsilon_i\phi_i(r) \quad (35.I)$$

4.5.I . حلول معادلة كوهن- شام :

ترتكز مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئياً على نظرية دالية الكثافة DFT

و ترتب حسب استخدامها للكثافة و الكمون ومدارات كوهن- شام [40]، ومن بين هذه الطرق

طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW التي تعتمد على مدارات

كوهن-شام، حيث تكون دالة الموجة الأساسية كالتالي :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (36.I)$$

بحيث أن $C_{i\alpha}$ هي معاملات النشر لدالة الموجة.

عمليا لحساب المعاملات $C_{i\alpha}$ يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة ال خوارزمية الممثلة في

الشكل (1.I) بحيث تؤخذ طاقة النظام أصغريه:

حلول معادلة كوهن-شام هي :

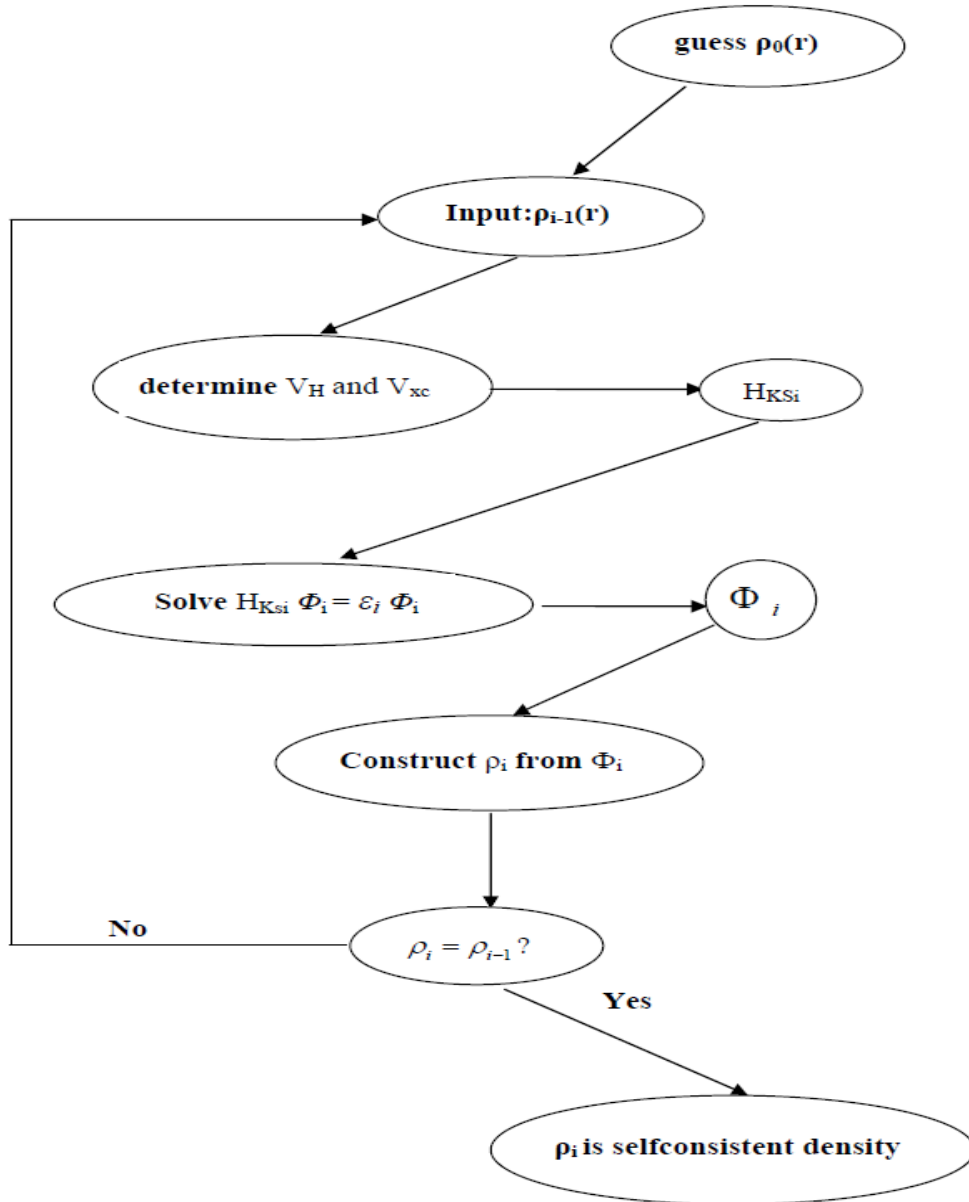
$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (37.I)$$

H هميلتونيان كوهن-شام،

O مصفوفة التغطية،

ε_i قيم الطاقة،

C_i معاملات النشر لدالة الموجة.



الشكل (1.I): مخطط حلول معادلة كوهن-شام.

5.5.I. تقريب كثافة الموضع LDA :

تقريب كثافة الموضع هـ -و تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانس باعتباره موضعيا متجانس

[41]، بحيث تعطى طاقة تبادل- إرتباط في هذا التقريب بـ :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (38.I)$$

و باستخدام مبدأ سبين تكتب طاقة تبادل-ارتباط ب :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr^3 \quad (39.I)$$

مع العلم أن طاقة تبادل-ارتباط تقسم إلى قسمين.

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (40.I)$$

طاقة تبادل هي : $\varepsilon_x = -0.4582/r_s$ وذلك باستخدام الوحدات الذرية و

$$\rho = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$$

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

ولحساب كثافة الإلكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي :

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad (41.I)$$

6.5.I. تقريب التدرج المعمم GGA:

تصححات LDA المستخدم حالياً أخذت بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر

تدرج $\nabla \rho(r)$ [31، 42]، أي أن النتيجة المحصل عليها في تقريب كثافة الموضع L(S)DA

نعيد ترجمتها كسلسلة لمتشور تايلور في تقريب التدرج المعمم L(S)DA.

إذن : طاقة تبادل- إرتباط في تقريب التدرج المعمم تأخذ الشكل التالي :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) dr^3 \quad (42.I)$$

$\nabla \rho(r)$ يعبر عن تدرج الكثافة الإلكترونية .

7.5.I تقريب LSDA+U :

في كثير من الأنظمة التي تحوي المعادن الانتقالية أو العناصر الأرضية النادرة المعدنية، أثبت عدم نجاح تقريب LSDA في وصف الخصائص الإلكترونية، تقريب LSDA+U نجح في وصف و معالجة الأنظمة الإلكترونية في حالة الترتيبات الخطية الطويلة. كما تم وبجاح معالجة وتحديد بعض الخصائص مثل المانع الطاقوي، العزم المغناطيسي و معامل التأثير المتبادل بين الذرات [43].

هذه التقريب يركز بالعمل على نظامين منفصلين:

النظام الأول يركز على مساهمة السويان الطاقيان f,d والتفاعل الكولومبي بين المدارات d-d الموصوفة في نموذج هيبارد [44], والمعرفة بالحد: $\frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$ ، أما النظام الثاني يركز على مساهمة الإلكترونات المستقلة للمدارين p,s و الموصوفة في نموذج المدارات المستقلة كمون الإلكترون المنفرد. وتعطى دالية الطاقة الكلية بـ:

$$E^{LSDA+U} = E^{LDA} - UN(N-1)/2 + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (43.I)$$

الحد الأول يصف الكثرونات السويان p,s و المحصلة عنها في LDA, الحد الثاني يصف التصحيحات في التفاعل الكولومبي للمدارات d-d و المعلنة في نموذج هيبارد, هو التفاعل بين النظامين.

n_i الكثرونات السوي الطاقى d.

U يمثل طاقة الفصل بين مدارات السفلية و العلوية ل هيبارد .

8.5.I. تقريب GGA+U :

تقريبات DFT+U موضوعة أساسا لمعالجة الأنظمة التي تحوي المعادن الانتقالية أو العناصر الأرضية النادرة [32]، أي بمعنى الأنظمة المحتواة التفاعل الكولومبي بين مدارات d و f وذلك بإضافة حد هيبارد وتعطى الطاقة بـ:

$$E^{GGA+U} = E^{GGA} + \left(\frac{\bar{U}}{2} - \frac{\bar{J}}{2} \right) \sum_{\sigma} \left[\left(\sum_m n_{m,m}^{\sigma} \right) - \left(\sum_{m,m'} n_{m,m'}^{\sigma}, n_{m',m}^{\sigma} \right) \right] \quad (44.I)$$

\bar{U} و \bar{J} هما مقلوب العناصر المصفوفية لتفاعل الكولومبي

n المصفوفة الخاصة بالمدارات المشغولة لسوي الطاقى 3d

m أو m' تأخذ القيم -2, -1, 0, 1, 2 تشير لمختلف المدارات d

$\sigma=1$ و $\sigma=-1$ تشير إلى حالات السبين.

الفصل II

طريقة الأمواج المستوية

المتزايدة خطيا

و

الكمون الكامل

FP-LAPW

II الفصل

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل

1.II. مقدمة :

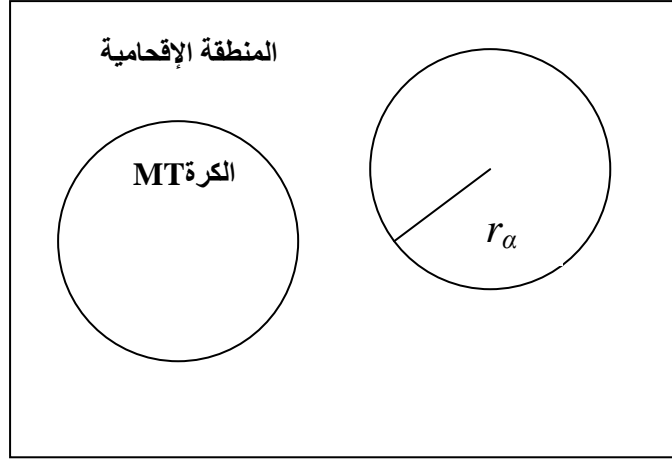
هناك عدة طرق تستعمل في إيجاد خصائص الجسم الصلب تعتمد على نظرية دالية الكثافة، هذه الطرق تختلف في تمثيل الكمون و كثافة الشحنة للدوال الموجية. و تختلف أيضا في كيفية معالجة الإلكترونات فهي تقسم الحالات الإلكترونية إلى قسمين: الإلكترونات القلبية القريبة من النواة، أي شديدة الارتباط والإلكترونات التكافؤ. فمهما كان التقريب المستعمل فإنه يتم معالجة الحالتين بشكل منفصل. إن معظم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد تتعلق بشكل كبير بالإلكترونات التكافؤ أكثر منها من الإلكترونات القلبية، حيث أن هذه الأخيرة لا تشارك بشكل مباشر في الروابط الكيميائية. ومن بين الطرق التي تعتمد على إهمال الإلكترونات القلبية طريقة الكمون الكاذب (méthode de pseudopotentiel). أما طريقة كمون كل الإلكترونات (méthode tous électrons) فإنها تأخذ بعين الاعتبار الإلكترونات القلبية أثناء الحساب حيث تتم مساهمتها ككمون فعال، حيث استخدمناها مع طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا، وتسمى هذه الطريقة بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW [44].

2.II . طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا APW :

في 1937 م نشر سرلتر [29] طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW، حيث قام بكتابة دالة موجة

الالكترونات على شكل دالة الالكترونات الخاصة بكمون M.T أو ما يسمى كمون (خلية النحل), و الذي

يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين الشكل (1.II):



شكل (1.II): شكل كمون M.T.

المنطقة الأولى داخل كرة M.T تشمل كل من الأنوية و الالكترونات شديدة الارتباط بها.

المنطقة الثانية المنطقة البينية التي تحيط بالكرات, وتشمل الالكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية.

حيث r_α يمثل نصف قطر كرة M.T.

و تعطى دوال الموجة بالعلاقة:

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

أين:

Ω يمثل حجم الخلية الموحدة.

Y_{lm} الدالة الهرمونية (التوافقية) الكروية.

C_G معاملات النشر.

وحلول معادلة شرودينغر تكون:

-أولاً: حلول شعاعية داخل الكرة M.T.

-ثانياً: موجة مستوية في المنطقة البيئية .

في حين أن $U_l(r)$ هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر للجزء الشعاعي الذي يكتب :

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

$V(r)$ يمثل الجزء الخاص بالكمون الكروي و E_l تمثل الطاقة الخطية، في حين أن الدالة الشعاعية

المعرفة في العلاقة (2.II) تكون معامدة لكل الحالات الذاتية القلبية، 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 تصبح معادلة شرودينغر

كالتالي:

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 U_2}{d^2 r} \quad (3.II)$$

ولضمان إستمرارية الدالة $\phi(r)$ على سطح الكرة M.T تنشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات

C_G الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة الإقحامية، المعاملات الطاقوية E_l تسمى معاملات التغاير

في الطريقة APW بعد الحسابات الجبوية نحصل على:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_l)} \sum_G C_G J_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (3.II)$$

الدوال الذاتية المعرفة بـ: G تصبح متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة M.T وبالتالي نتحصل على دالة أساسية APW_s .

الدوال APW_s هي حلول معادلة شرودينغر داخل كرة M.T الموافقة للطاقة E_l ، أي نتحصل على عصابة الطاقة الموافقة للمعامل G .

في الطريقة APW ظهرت مجموعة من الصعوبات خاصة في الدوال $U_l(r_\alpha)$ وذلك لأن في حالة نقصان المعاملات A_{lm} قيم $U_\alpha(r_\alpha)$ تكون معدومة على سطح كرة M.T وبالتالي الدوال الشعاعية تكون منفصلة عن دوال الموجة المستوية في المنطقة البينية ، ولحل هذا المشكل أدخل كولينغ [45] وأندرسون [44] مجموعة من التغييرات على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا APW، حيث تركز أساسا على تمثيل الدالة الشعاعية $\phi(r)$ خارج كرة M.T بترتيبات خطية $U_l(r)$ مع إمتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة $\dot{U}_l(r)$ ، سميت بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW.

II . 3 . مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW:

في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW، الدالة الأساسية داخل كرة M.T تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية $U_l(r)Y_{lm}(r)$ و تمتاز باشتقاق $U_l(r)Y_{lm}(r)$ بالنسبة للطاقة، الدالة U_l تُعرف مثل دالة الطريقة APW ، و الدالة $U_l(r)Y_{lm}(r)$ تخضع للشرط التالي :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (4.II)$$

في الحالة اللانسيبية الدوال U_l و \dot{U}_l مضمونة الاستمرارية على سطح كرة M.T أي

استمرارية هذه الدوال مع الموجة المستوية في المنطقة البينية (خارج كرة M.T)، إذن دالة الموجة

المستوية المتزايدة (LAPW_S) تصبح دالة أساسية للطريقة FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_\alpha \\ \sum_{lm} \{ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \} Y_{lm}(r) & r < r_\alpha \end{cases} \quad (5.II)$$

أين المعاملات B_{lm} الموافقة للدالة \dot{U}_l لها نفس طبيعة المعاملات A_{lm} .

الدوال LAPW_S تكون الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الإقحامية مثل حالة 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

والطاقة E_l بالشكل :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (6.II)$$

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

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW تضمن استمرار دالة الموجة

على سطح كرة M.T.

II. 4. دور الطاقات الخطية E_l :

الدوال U_l و \dot{U}_l متعامدتان مع الحالات القلبية بدقة متناهية على سطح كرة M.T، لكن هذه الشروط ليست كافية عندما تكون الحالات القلبية موافقة لنفس القيمة Z ، ومن جهة أخرى نجد أن الخلط بين الحالات نصف القلبية مع حالة التكافؤ غير معالج في الطريقة APW، إذن الدوال الغير معامدة لأي حالة من الحالات القلبية في طريقة FP-LAPW يلزم اختيار دقيق للطاقة E_l ، في هذه الحالة من غير الممكن إجراء الحسابات دون تغيير E_l ، أحسن حل يكون باستخدام النشر على مدارات الموضع فقط و يختار أكبر نصف قطر ممكن لكرة M.T مع العلم أن هذه الخاصية غير واردة في كل البرامج.

مع أنه يجب ملاحظة أن مختلف الطاقات الخطية E_l يجب أن تعرف على أنها مستقلة عن بعضها البعض. لإجراء حساب دقيق جدا للبنية الالكترونية، E_l يمكن أن تختار عصابة الطاقة الموافقة لنفس العصابة l .

II. 5. بنية الدوال الشعاعية:

الدوال الأساسية لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل تكون موجة مستوية في المنطقة الهيئية، و التي تنشر على شكل دالة شعاعية داخل كرة M.T، تحت شرط أن الدوال الأساسية لها اشتقاق يكون مستمر على سطح كرة M.T فبنية الدوال الأساسية للطريقة FP-LAPW تصبح

تحدد بـ :

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

ثانيا- المعاملات a_{lm}, b_{lm} تحقق الشروط الحدودية.

الشروط الحدودية تسمح بتحديد العزم الزاوي القطع L_{\max} ، الممثل للكرات في حدود معاملات

الأمواج المستوية، G_{\max} يمثل أكبر طول موجة في كرة M.T من أجل نصف قطر الكرة r_α ، من الملائم

نختار حدود القطع المغلق $CutOff \rightarrow r_\alpha G_{\max} = L_{\max}$ ، تقنيا التقارب مضمون في طريقة الأمواج

المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW إذا كان $r_\alpha G_{\max}$ يتغير بين 7 و 9.

6.II. الدوال الشعاعية اللانسية:

في الحالة اللانسية الدوال الشعاعية $U_l(r)$ تكون حلول معادلة شرودينغر التالية للكمون الكروي

و الطاقة الخطية E_l ، وتصبح معادلة شرودينغر على النحو التالي:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (7.II)$$

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

$$r U_l(0) = 0$$

الإشتقاق بالنسبة للطاقة E_l هو:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (8.II)$$

الحلول الشعاعية تصبح مقننة في كرة M.T:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (9.II)$$

حيث أن U_l هو حل متجانس للمعادلة (8.II) على شكل :

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (10.II)$$

باستخدام شروط التقنين (9.II) يتضح أن الدالة U_l و مشتقاتها تكونا متعامدتان.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (11.II)$$

و الدالة \dot{U}_l تكون مقننة .

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (12.II)$$

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

$$R_\alpha^2 (U'_\alpha(R_\alpha) \dot{U}_\alpha(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_\alpha(R_\alpha)) = 1 \quad (13.II)$$

مع أن:

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

يمكن حلها المعادلة عددياً، الدوال U_l و \dot{U}_l من شروط التقنين يمكن أن ننشر U_l على الشكل:.

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}(E) + \dots \quad (14.II)$$

مع هذا الاختيار، تقنين $U_l(r)$ أي $\|\dot{U}(r)\|$ ، يشير لرتبة عرض الطاقة E_l ، الخطأ على الطاقة

الخطية يكون مقبول حسب أندرسن [44] عندما:

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

إذا كان هذا الاختيار غير ممكن، نلجأ إلى :

- تقسيم المجال الطاقى إلى نوافذ طاقة ويعالج كل نافذة طاقة مفصولة، مع أخذ طاقة كل حالة .
- نستخدم النشر على مواضع المدارات .

7.II. الدوال الشعاعية النسبية :

عندما تقترب سرعة الإلكترون من سرعة الضوء تُصحح الدالة الشعاعية اللانسبية إلى دالة شعاعية نسبية، بحيث أن التأثيرات النسبية تدخل في الحساب داخل ثوة M.T و تهمل في المنطقة الإقحامية، التغيرات النسبية تعتمد أساساً بتعويض (8.II) و (9.II) في معادلة ديراك المكافئة [46] تَوزيئاً تعرض عدة علماء [46-49] لحل معادلة ديراك مع أخذ اللُعمون كروي و إه مال في البداية تأثير فعل سبين- مدار و إدراجه فيما بعد.

هاميلتونيان ديراك يعطى ب

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (15.II)$$

α, β تأخذ الشكل المصفوفي التالي:

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} ; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (16.II)$$

يكتب الشعاع الذاتي ψ لهاملتونيان ديراك H_D كما يلي :

$$\Psi \begin{bmatrix} \phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (17.II)$$

حيث ϕ : تدعى المركبة الكبيرة للدالة الموجة و χ المركبة الصغيرة .

إذن معادلة شرودينغر تصبح:

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\phi \quad (18.II)$$

$$c(\sigma p)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (19.II)$$

من المعادلتين (18.II) و (19.II) ينتج:

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\phi + V\phi = \varepsilon\phi \quad (20.II)$$

باستخدام التقريب:

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (21.II)$$

و مع العلاقة:

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (22.II)$$

ينتج:

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (23.II)$$

نعود لنحصل على معادلة تفاضلية تحقّق الدالة ϕ :

$$(24.II)$$

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

في حالة الكمون يقبل تناظر كروي:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{L} \cdot \vec{S}) \right] \phi = \varepsilon\phi \quad (25.II)$$

لما يكون الحد الأخير دالة ذاتية للعزم السبين تكون حلول معادلة ديراك داخل كرة M.T هي :

$$\Psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -if_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (26.II)$$

في حين أن الدوال f_k و g_k تحقق المعادلة الشعاعية الآتية :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad (27.II)$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{(k-1)}{r}g_k + 2Mcf_k \quad (28.II)$$

8.II. تحديد الكمونات:

الكمون المستخدم في م -عادلة كوهن-شام K.S يشتمل على حد تبادل-ارتباط و حد الكمون

الكولبي $V_c(r)$ ، حد اللثمون الكولمبي هو مجموع لثمون هرتري $[V_H(r)]$ ، و لثمون الزواة $V_c(r)$ الذي

يحسب من معادلة بواسن من كثافة الشرحن (إلثرونات و أنويه) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (29.II)$$

تكامل هذه المعادلة يكون فقط ممكن في فضاء ال شريكة المعكوسة و طريقة الحل تسمى شبه-الشحنة

[51,50] و تتركز على ملاحظتين :

أولا- كثافة الشحنة مستمرة و تتغير ببطئ في المنطقة الإقحامية و سريعة جدا داخل الكرة.

ثانيا- الكمون الكولمبي في المنطقة الإقحامية متعلق مرة بالشحنة الإقحامية و متعددة الشرحن داخل الكرة.

في المنطقة الإقحامية كثافة الشحن بتشر كسلسلة فورييه :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (30.II)$$

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

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

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

أين

r الإحداثيات الكروية

r_α نصف قطر كرة α

الكمون الكولومبي يصبح على الشكل

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (34.II)$$

نكامل المعادلة (34.II) فنحصل على :

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_V(r) \quad (35.II)$$

حيث V_{PW} يمثل الكمون المنطقة الاقحامية.

لما

$$K_v(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (36.II)$$

نقوم بحساب الكمون داخل كرة MT باستخدام معادلة غرين.

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R_x} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (37.II)$$

أين $\rho_v(r)$: يمثل الجزء الشعاعي لكثافة الشحنة .

9.II . برنامج Wien2K :

في حساباتنا استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا المدمجة في برنامج Wien2K [30].

البرنامج يشمل مجموعة من البرامج الفرعية المنفصلة الشكل (2.II) :

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

LSTART : يولد هذا البرنامج الكثافة الذرية ويحسب الفرق في طاقة المدارات و بالتالي يحسب بنية

عصابات الطاقة.

SYMMETRY : يولد عمليات التناظر في الجملة ويحسب المجموعة النقطية لمواقع الخاصة بالذرات

ويولد المعامل الأساسي لهرمونية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضعي .

KGEN : يولد المكعبات K في منطقة بريلوين.

DSTART : يولد الكثافة الأولية لبدائية دورات (خوارزمية) الحساب الذاتي SCF المنتجة من الكثافة

الذرية والمولدة من LSTART .

في حين أن خوارزمية الحساب الذاتي SCF محددة في النقاط التالية :

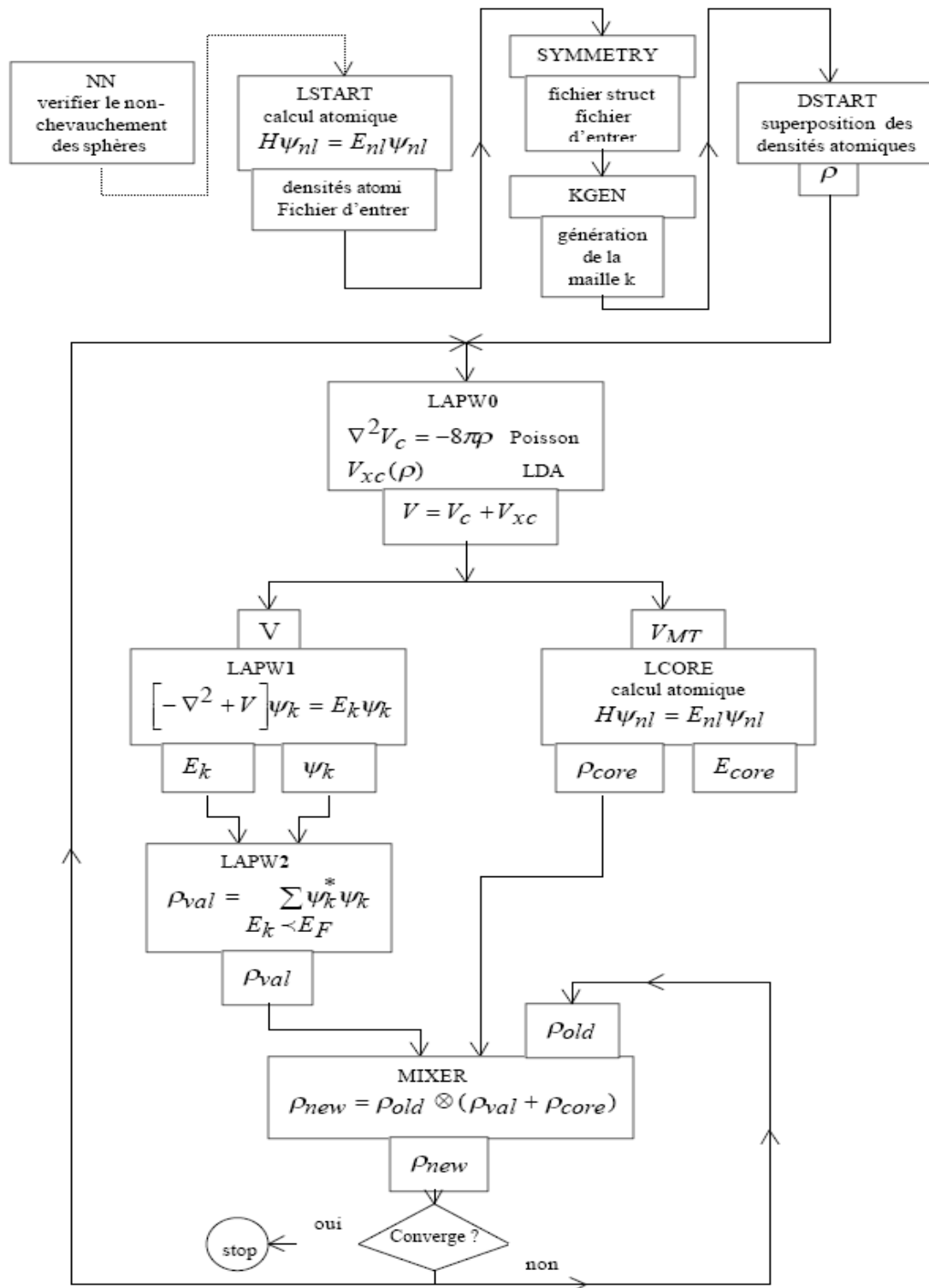
LAPW0 : ينتج الكمون انطلاقاً من الكثافة الإلكترونية.

LAPW1 : حساب عصابات التكافؤ والقيم الذاتية و الأشعة الذاتية.

LAPW2 : حساب كثافة التكافؤ انطلاقاً من الأشعة الذاتية وطاقة فارمي.

LCORE : حساب الطاقة والحالات القلبية.

MIXER : يخلط الكثافة الداخلة و الخارجة.



الشكل (2.II): خوارزمية برنامج Wien2K

الفصل III

عموميات حول مركبات

هسلر

Heusler compounds

III الفصل

عموميات حول مركبات هسلر

1.III . مقدمة :

أول تاريخ لظهور مركبات هسلر كان عام 1903 من طرف العالم فريديريك هسلر، عندما اكتشف أن السبيكة Cu_2MnAl لها طبيعة مواد حديدية المغنطة (فيرومغناطيسية)، بالرغم من أن العناصر المكونة لها ليست مغناطيسية كالحديد Fe والكوبالت Co والنيكل Ni [52،53]. هذه المواد تشمل مجموعة واسعة تتكون أكثر من 1000 مركب، يمكن تشكيل عدد كبير من مركبات هسلر من خلال مزج العناصر المختلفة وفقا لنظام الألوان المبين في الشكل (1.III) الذي يعطي لمحة عامة عن التركيبات الممكنة للعناصر التي تشكل هذه المواد [54].

X_2YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

الشكل (1.III): الجدول الدوري للعناصر مع التركيبات الممكنة للعناصر التي تشكل مركبات هسلر.

يمكن التنبؤ بخصائص العديد من مركبات هسلر انطلاقاً من عدد الكترونات تكافؤها [55]. على

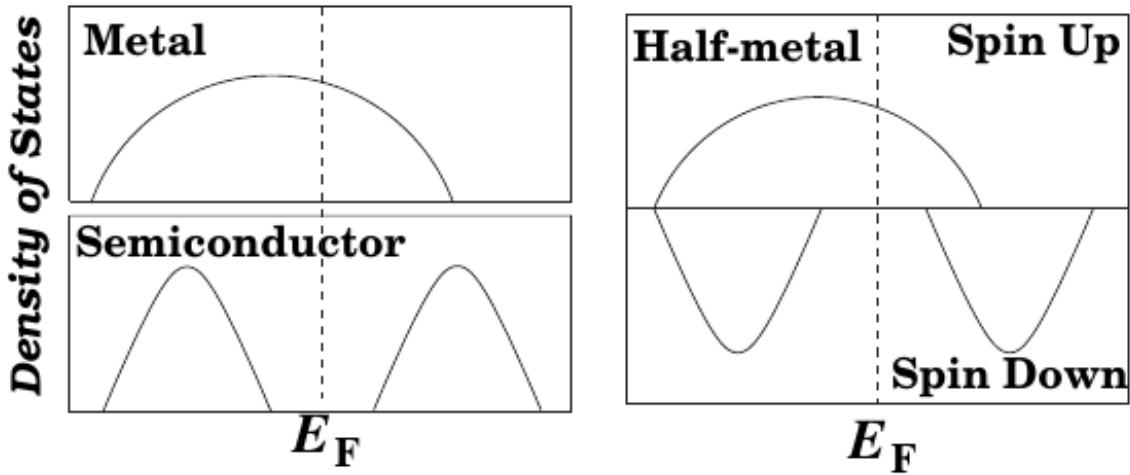
سبيل المثال ، مركبات هسلر غير المغناطيسية لها حوالي 27 إلكترون تكافؤ وهي مركبات فائقة الناقلية.

كان الاهتمام الرئيسي بمركبات هسلر التي لها طبيعة نصف معدنية : أي عصابة سبين أعلى تظهر سلوك

معدني مثالي، أما عصابة سبين أسفل فتظهر سلوك نصف ناقل أو عازل، مع وجود فجوة طاقة حول

مستوى فارمي، كما هو موضح في الشكل (2.III). هذا المانع الطاقوي أدى إلى وجود استقطاب سبيني

100% عند مستوى فارمي، هذا الاستقطاب الكلي يزيد من كفاءة أجهزة الالكترونيات المغناطيسية [6،7].



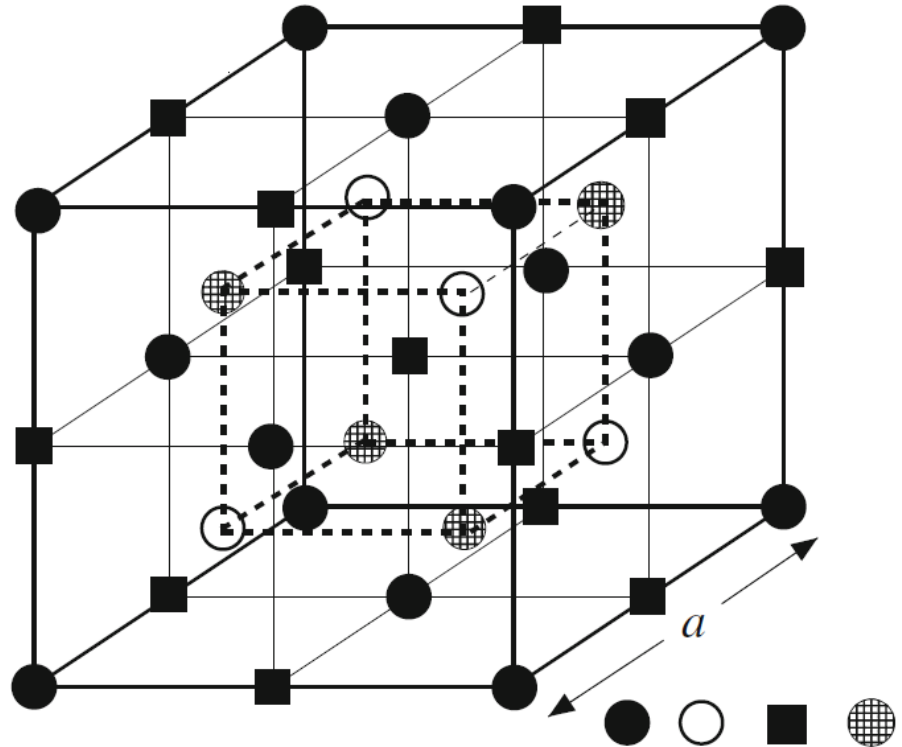
الشكل (2.III): تمثيل تخطيطي لكثافة الحالات لأنصاف المعادن ، المعادن وأنصاف النواقل [56].

2.III . مركبات هسلر (Heusler compounds) :

أول مركبات هسلر التي تم دراستها، ذات بنية بلورية من الشكل $L2_1$ تتكون من 4 شبكات فرعية ذات بنية مكعبة ممرزة الوجوه fcc (4 fcc sublattices). ثم اكتشف أنه من الممكن ترك واحدة من الشبكات الفرعية الأربع غير مشغولة (بنيتها البلورية $C1_b$) تسمى هذه المركبات مركبات أنصاف هسلر (semi-Heuslers) أو مركبات هسلر البسيطة لها صيغة كيميائية بسيطة من الشكل XYZ، في حين المركبات ذات البنية $L2_1$ معروفة باسم مركبات هسلر الكاملة (Full-Heuslers)، لها صيغة كيميائية من الشكل X_2YZ ، كما يوجد نوع آخر من مركبات هسلر الكاملة هو مركبات هسلر الرباعية (Quaternary Heuslers)، بنيتها البلورية من الشكل LiMgPdSn-type، لها زمرة تناظر فضائية من الشكل $F-43m$ [17، 18]. صيغتها الكيميائية من الشكل $(XX')YZ$ ، حيث X, X' و Y من المعادن الانتقالية أما Z من عناصر المجموعة sp ، إضافة إلى ذلك تكافؤ العنصر X' أقل من تكافؤ X و تكافؤ العنصر Y أقل من تكافؤ كل من X و X' [19]. كما هو موضح في الشكل (3.III).

من بين مركبات هسلر البسيطة التي تم دراستها أولاً وكانت الأكثر شهرة $NiMnSb$ [20]. حيث في عام 1983، أظهر دي غروت ومعاونوه [21] باستخدام المبادئ الأولى لحسابات البنية الإلكترونية أن هذا المركب هو في الواقع نصف معدني، أي عصابة الطاقة لسبين أسفل تظهر سلوك نصف ناقل مع وجود فاصل طاقي حول مستوى فيرمي E_F ، مما أدى إلى استقطاب سبيني 100% على مستوى فلومي

E_F .



	A	B	C	D
Semi-Heuslers ($C1_b$) : XYZ	X	Y		Z
Full-Heuslers ($L2_1$) : X_2YZ	X	Y	X	Z
Quaternary Heuslers : $(XX')YZ$	X	Y	X'	Z
Inverse Heuslers (XA) : X_2YZ	X	X	Y	Z

الشكل (3.III): التمثيل التخطيطي للبنية المختلفة لمركبات هسلر [57].

تعد مركبات هسلر الكاملة أول من تم دراسة خصائصها المغناطيسية [24-22]. حيث درس

كوبلر ومعاونيه آليات استقرار المغزطة الحديدية ضد المغزطة الحديدية لهذه المركبات [25]. وكان أول

من اكتشاف وجود خاصية نصف معدن في مركبات هسلر الكاملة فريق بحث ياباني أثناء دراسة المركبين

CO_2MnZ ، حيث Z يمثل Si و Ge [28-26].

3.III: أصل المغناطيسية في مركبات هسلر (Origin of magnetism in Heusler alloys) :

تتضمن مركبات هسلر عدد ضخم من المركبات المغناطيسية، تظهر مختلف الظواهر

المغناطيسية مثل المغنطة الحديدية، ضد المغنطة الحديدية [9-16]. فأغلبية مركبات هسلر لها خاصية

المغنطة الحديدية أو الفيرومغناطيسية (ferromagnetic). وجد بان الخصائص المغناطيسية لمركبات

هسلر يمكن التنبؤ بها من خلال عدد الكترونات تكافؤها [58،59]، مثل قيمة العزم المغناطيسي. في

الواقع، ثبت بان العزم المغناطيسي لسبائك Co_2MnZ ، عبارة عن عدد صحيح (الجدول 1.III) يتبع

قاعدة سلاتر وباولينغ . كمثال على ذلك، المركب Co_2MnAl الذي ينتمي إلى عائلة مركبات هسلر

الكاملة (Full-Heuslers) له عزم مغناطيسي يساوي $4\mu_B$ و العدد الكلي لالكترونات تكافؤه يساوي 28

إلكترون أي 9 للعنصر Co و 7 للعنصر Mn و 3 للعنصر Al، وحسب قاعدة سلاتر وباولينغ لمركبات

هسلر الكاملة فان قيمة العزم المغناطيسي يساوي: $M_t = Z_t - 24$

$$M_t = 28 - 24$$

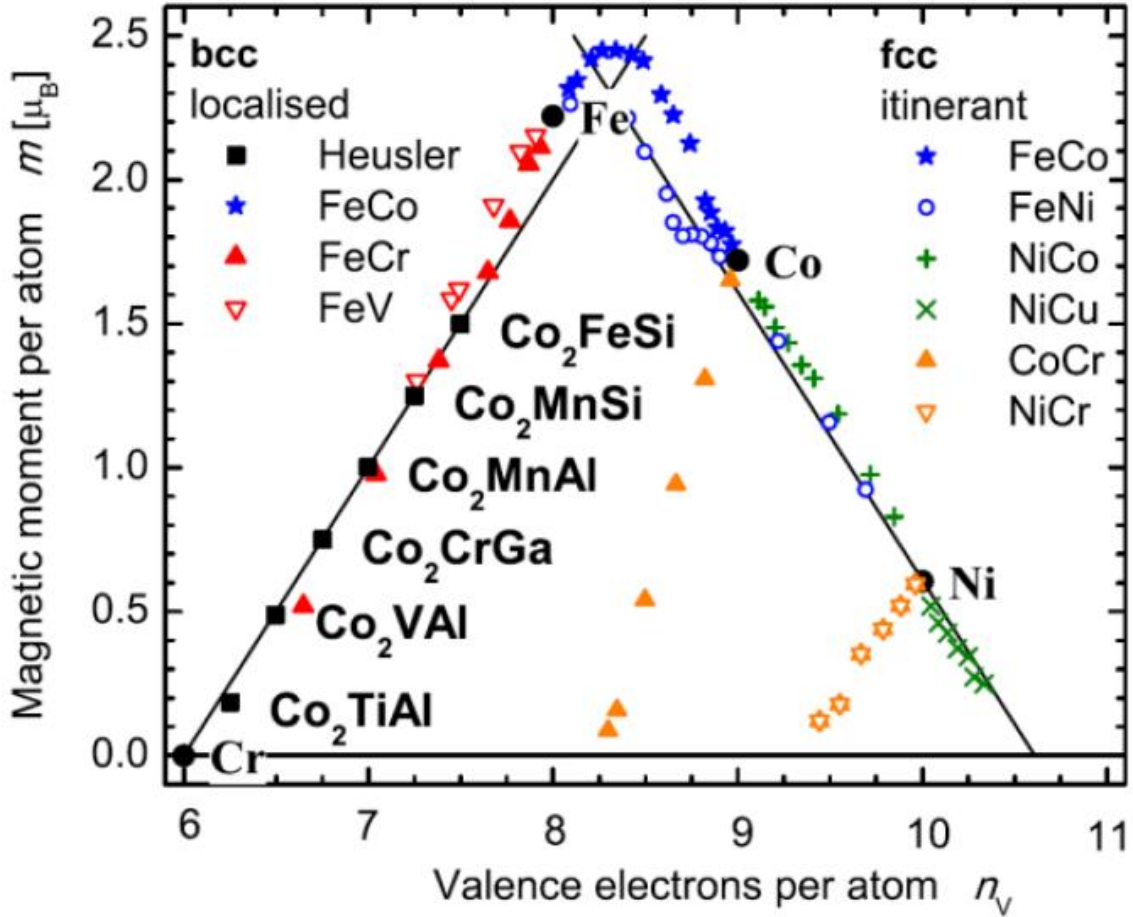
$$M_t = 4\mu_B$$

الجدول (1.III): العزم المغناطيسي لسبائك Co_2MnZ [60].

$m^{spin} (\mu_B)$	Co	Mn	Z	Total theoretical
Co_2MnAl	0.768	2.530	-0.096	3.970
Co_2MnGa	0.688	2.775	-0.093	4.058
Co_2MnSi	1.021	2.971	-0.074	4.940
Co_2MnGe	0.981	3.040	-0.061	4.941
Co_2MnSn	0.920	3.203	-0.078	4.984

بينت قاعدة سلاتر باولينغ بأن هناك علاقة خطية بين العزم المغناطيسي و الكثرونات التكافؤ، كما

هو موضح في الشكل (4.III).



الشكل (4.III): منحني سلاتر باولينغ للمعادن الانتقالية 3d و سبائكها [61].

العزم المغناطيسي لمركبات أنصاف هسلر (semi-Heuslers) $C1_b$ ذات الطبيعة نصف معدنية

والتي لها صيغة كيميائية بسيطة من الشكل XYZ ، يخضع للعلاقة البسيطة التالية : $M_t = Z_t - 18$ ،

حيث Z_t العدد الكلي لالكثرونات التكافؤ. باختصار، العدد الإجمالي لالكثرونات التكافؤ Z_t هو مجموع

عدد الكترونات عصابة سبين أعلى و إلكترونات عصابة سبين أسفل، بينما قيمة العزم المغناطيسي M_t هي الفرق في عدد الكترونات عصابة سبين أعلى و إلكترونات عصابة سبين أسفل [62]:

$$Z_t = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} , \quad M_t = N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \rightarrow M_t = Z_t - 2N_{\downarrow}$$

يكن دور العناصر sp بالنسبة لمركبات أنصاف هسلر (semi-Heuslers) ذات الصيغة

الكيميائية من الشكل XYZ، في المشاركة في بنية الكترونات عصابة سبين أسفل \downarrow بالكترون من الطبقة s

وثلاث إلكترونات من الطبقة p [57]. المدارات d لذرتي المعدنين الانتقاليين (X و Y) تهجن فيما بينها

لتعطي خمس حالات رابطة مشغولة (five occupied bonding) وخمس حالات معاكسة للربط غير

مشغولة (five unoccupied antibonding d states) في بنية عصابة سبين أسفل \downarrow (الشكل 5.III).

هذه الحالات الخمس المهجنة (five d hybrids) تحتوي على انحطاط مضاعف للحالة e_g و انحطاط

ثلاثي للحالة t_{2g} (double degenerate e_g and the triple degenerate t_{2g} states) [57].

إذن العدد الكلي لالكترونات عصابة سبين أسفل N_{\downarrow} يساوي 9 ومنه العزم المغناطيسي لمركبات

أنصاف هسلر $C1_b$ ذات الطبيعة نصف معدنية نحصل عليه انطلاقاً من العلاقة البسيطة: $M_t = Z_t - 18$

[62]. كمثال على ذلك، المركب NiMnSb له عزم مغناطيسي يساوي $4\mu_B$ ، و العدد الكلي لالكترونات

التكافؤ يساوي 22 أي 10 للعنصر Ni و 7 للعنصر Mn و 5 للعنصر Sb. بسبب فجوة الطاقة الموجودة

حول مستوي فارمي، فإن للمركب 9 الكترونات فقط (9 bands are fully occupied) في عصابة

سبين أسفل \downarrow وهي (1 Sb-s band، 3 Sb-p bands و (5 Ni-d bands))، أما عدد الكترونات

عصابة سبين أعلى N_{\uparrow} فيساوي $22 - 9 = 13$.

4.III: قاعدة سلاتر باولينغ لمركبات هسلر الرباعية :

(Slater-Pauling Behavior of the LiMgPdSn-Type Heusler Compounds)

قام قالاناكيس Galanakis [62] بدراسة العزم المغناطيسي لمركبات هسلر الكاملة (Full-Heuslers)

والتي صيغتها الكيميائية من الشكل X_2YZ ، فوجد قيمته تستنتج من العلاقة البسيطة : $M_t = Z_t - 24$ ،

حيث Z_t العدد الكلي للإلكترونات التكافؤ و M_t قيمة العزم المغناطيسي ، أما العدد 24 فيمثل $2N_d$ حيث

عصابة سبين أسفل تحتوي على 12 إلكترون: 4 إلكترونات تشغلها الطبقتين s و p لعنصر المجموعة sp

(العنصر D في الشكل (3.III)) و 8 إلكترونات تحتويها الطبقة $(3 \times t_{1u} X-d$ و $2 \times e_g , 3 \times t_{2g})X-d$

كما هو موضح في الشكل (5.III). حيث أن المدارات d للذرات X التي تشغل المواقع (A و C) تهجن فيما

بينها لتعطي خمس حالات رابطة مشغولة (five occupied bonding d states). هذه المدارات

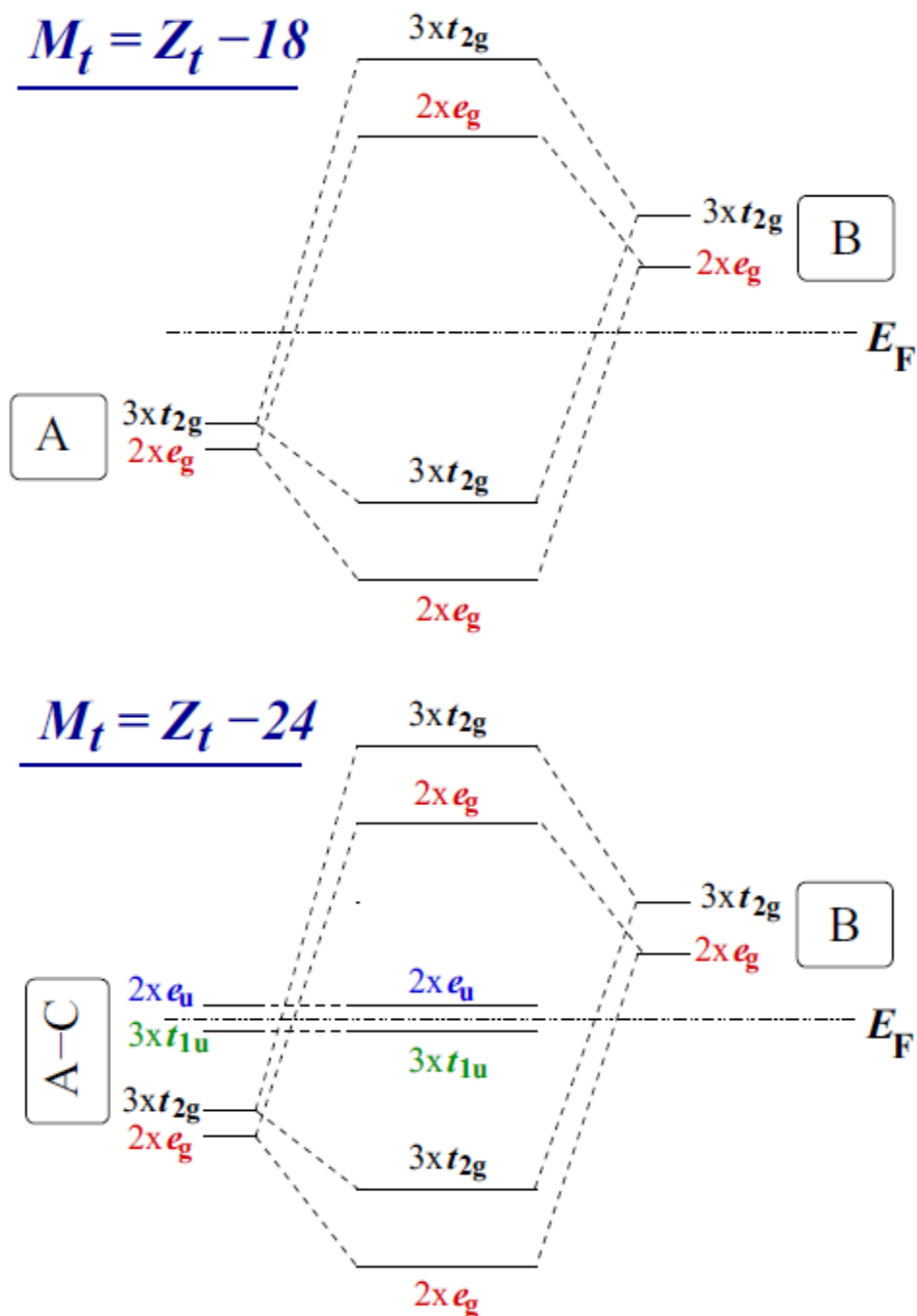
الخمس تهجن مع المدارات d للذرات Y لتعطي خمس حالات رابطة مشغولة وخمس حالات معاكسة

للربط غير مشغولة (five unoccupied antibonding d states)، وخمس حالات غير رابطة مهجنة

(five nonbonding d hybrids) كما هو موضح في (الشكل 5.III). هذه الحالات الخمس المهجنة

(five d hybrids) تحتوي على انحطاط مضاعف للحالة e_u و انحطاط ثلاثي للحالة t_{1u}

[57]. (double degenerate e_u and the triple degenerate t_{1u} states)



الشكل (5.III): تمثيل تخطيطي لالتحام (التهجين) مدارات التكافؤ d لذرات المعادن الانتقالية لمركبات

هسلر التي تظهر سلوك نصف معدن [57].

قام أزدوقان ومعاونوه [63] بدراسة الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لـ 60 مركب من

مركبات هسلر الرباعية (Quaternary Heuslers) والتي بنيتها البلورية من الشكل LiMgPdSn-

type، وقد تبين أن معظم مركبات هسلر الرباعية النصف معدنية تخضع لنفس قاعدة سلاتر باولينغ

لمركبات هسلر الكاملة (Full-Heuslers) أي: $M_t = Z_t - 24$ ، مع استثناءات قليلة فقط. ويعود ذلك إلى

أن مركبات هسلر الرباعية لها نفس مخطط تهجين مركبات هسلر الكاملة (الشكل 5.III).

يبين الجدول (2.III) بعض مركبات هسلر الرباعية النصف معدنية التي تخضع لقاعدة سلاتر

بلولينغ: $M_t = Z_t - 24$. حيث $a(\text{Å})$ ثابت الشبكة البلورية، Z_t العدد الكلي للإلكترونات التكافؤ و m

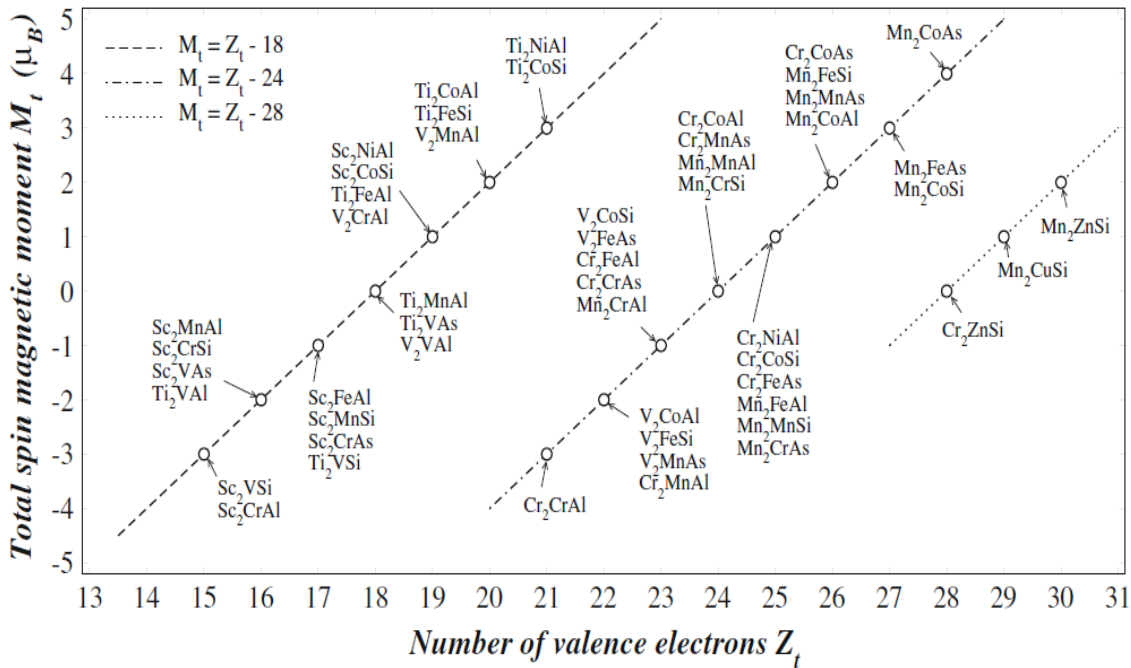
العزم المغناطيسي.

الجدول (2.III): حساب العزم المغناطيسي ب μ_B لبعض مركبات هسلر الرباعية النصف معدنية، حيث

وهو X و Co التي تخضع لقاعدة سلاتر بلولينغ: $M_t = Z_t - 24$.

(XX')YZ	a(Å)	m^X	$m^{X'}$	m^Y	m^{total}	Z_t
(CoCr)TiAl	5.95	-0.23	-2.15	0.28	-2.00	22
(CoV)TiSi	5.90	-0.26	-1.67	-0.12	-2.00	22
(CoCr)VAl	5.82	-0.34	-1.28	0.59	-1.00	23
(CoMn)TiAl	5.86	-0.23	-1.03	0.23	-0.98	23
(CoCr)TiSi	5.80	-0.21	-0.92	0.09	-1.00	23
(CoV)TiAs	5.97	-0.13	-0.90	-0.03	-1.00	23
(CoMn)CrAl	5.71	0.66	-1.09	1.50	1.00	25
(CoFe)VAl	5.73	0.61	0.51	-0.09	0.97	25
(CoMn)VSi	5.65	0.67	-0.05	0.38	0.97	25
(CoFe)TiSi	5.73	0.58	0.65	-0.19	1.00	25
(CoCr)VAs	5.80	0.72	-0.41	0.68	1.00	25
(CoMn)TiAs	5.83	0.62	0.54	-0.15	1.00	25
(CoMn)VAs	5.77	1.15	0.47	0.35	2.00	26
(CoFe)MnAl	5.68	0.73	-0.18	2.59	3.00	27
(CoFe)CrSi	5.61	1.00	0.33	1.79	3.00	27
(CoMn)CrAs	5.75	1.06	-0.44	2.38	3.00	27
(CoFe)VAs	5.78	1.05	1.19	0.75	3.00	27
(CoFe)MnSi	5.60	0.79	0.55	2.81	4.00	28
(CoFe)CrAs	5.75	0.91	0.80	2.34	4.00	28
(CoFe)MnAs	5.74	0.94	0.99	3.12	5.00	29

يبين الشكل (6.III) العزم المغناطيسي بدلالة العدد الكلي للإلكترونات التكافؤ لبعض مركبات هسلر العكسية، حيث نلاحظ أن هذه المركبات منها من يخضع للقاعدتين المطبقتين على مركبات هسلر البسيطة والكاملة لسلاتر بلولينغ ومنها من يخضع لقاعدة ثالثة أثبتت من طرف سكاكتورو ومعاونوه [64]. حيث عندما يكون X هو Cr أو Mn و Y هو Cu أو Zn، فإن مركبات هسلر العكسية تخضع لقاعدة سلاتر بلولينغ: $M_t = Z_t - 28$ كما هو موضح في الشكل (6.III).



الشكل (6.III): تغير العزم المغناطيسي بدلالة العدد الكلي للإلكترونات التكافؤ لبعض مركبات هسلر العكسية، والخطوط المتقطعة تمثل قواعد سلاتر بلولينغ.

5.III. درجة حرارة كيري:

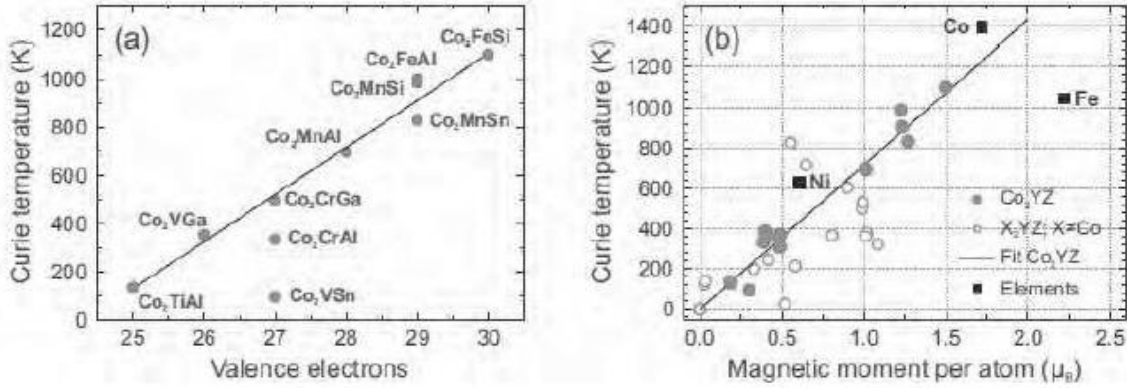
تتأثر المغنطة بدرجة بسيطة عند رفع درجة حرارة المادة، ولكن عند الوصول إلى درجة حرارة حرجة T_C تسمى درجة حرارة كيري (Curie temperature) نجد أن جميع مغنطة المادة تتلاشى و تتحول المادة الفيرومغناطيسية إلى مادة بارامغناطيسية فوق تلك الدرجة.

لقد وجد العالم "كيري" pierre curie (1859-1906) وآخرين أن تمغنط المواد البارامغناطيسية وتحت مدى واسع من الظروف يتناسب طرديا مع المجال المغناطيسي المسلط، و عكسيا مع درجة الحرارة المطلقة. فدرجة حرارة كيري T_C تعتبر ثابت مهم بالنسبة لمركبات هسلر في التطبيقات العملية، لذا نقوم بحساب درجة حرارة كيري T_C للمركبين CoMnTa(Si, Ge) انطلاقا من الفرق في الطاقة الكلية ΔE بين الطورين الفيرومغناطيسي (FM) و الطور البارامغناطيسي (PM) أي: $\Delta E = E_{PM} - E_{FM}$ المرتكزة على نموذج هيزمبرغ لتقريب الحقل المتوسط (mean field approximation (MFA)) حسب

$$T_C = \frac{\Delta E}{3K_B} \quad (1.III) \quad \text{العلاقة التالية :}$$

حيث الثابت K_B يسمى ثابت بلنزمان [65].

لوحظ بأن مركبات هسلر لها درجة حرارة كيري مرتفعة [66]. كما وجد بأن هناك علاقة خطية بين درجة حرارة كيري وعدد الكثرونات التكافؤ. إضافة إلى ذلك، تبين بأنه توجد علاقة طردية بين درجة حرارة كيري وقيمة العزم المغناطيسي، كما هو موضح في الشكل (7.III).



الشكل (7.III): حساب درجة حرارة كيري بدلالة الكثرونات التكافؤ و العزم المغناطيسي [66].

6.III: تطبيقات مركبات هسلر:

تتصف مركبات هسلر بخصائص فريدة لا تتوفر في كثير من السبائك كما لها تطبيقات عديدة

منها:

1.5.III: تطبيقات مركبات هسلر في مجال السبين الالكتروني (spintronics):

في السنوات الأخيرة ظهر في مجال التكنولوجيا مصطلح السبين الالكتروني، الذي لا يدرس

شحنة الإلكترون فقط ولكن يهتم بمجال المعلومات الناتجة عن سبين الإلكترونات .

بحيث يكشف علاقة التفاعل بين الكثرونات الناقل و الخصائص المغناطيسية للمواد على مستوى

الميكروالكتروني، أي يضم درجة حرية السبين للقاعدة التقليدية لالكثرونات أنصاف النواقل، و يظهر

ذلك في الدمج بين المجال الالكتروني، الضوئي و المغناطيسي (أي السبين متعدد الدوال)، وكمثال على

ذلك حقيقة حقل الترانسيستور spin-FET، مصدر ضوء الديود spin-LED، جهاز التجاوب النفقي

spin RTD، جهاز تحويل الرسالة الى رموز encoders، جهاز حل الشفرة Decoders، أجهزة وسائل

الاتصال عموماً، وفي أجهزة حفظ المعلومات.

من العوائق التقنية للأجهزة السابقة هو عملية التصنيع الجسيمي لأنصاف النواقل بقاعدة السبين الالكتروني، فللبحث في المواد المغناطيسية و أنصاف النواقل يتطلب تحديات كثيرة للاختلاف الموجود في البنى البلورية والروابط الكيميائية [68,67]، فكثير من أنصاف النواقل المغناطيسية صنعت عن طريق التطعيم، ومن العوائق بعد التصنيع هو درجة الحرارة لإمكانية العبور من الحالة المادة المغناطيسية إلى الحالة اللامغناطيسية و المعروفة بدرجة حرارة لثي T_c ، سنذكر على سبيل المثال درجة حرارة كيري لبعض مركبات هسلر $T_c=228K$ للمركبين Mn_2FeSi و Fe_2MnSi , $T_c=863K$ لمركب Fe_2FeSi , $T_c=1023K$ لمركب Fe_2CoSi و $T_c=1100K$ لمركب Co_2FeSi حسب المرجعين [70,69].

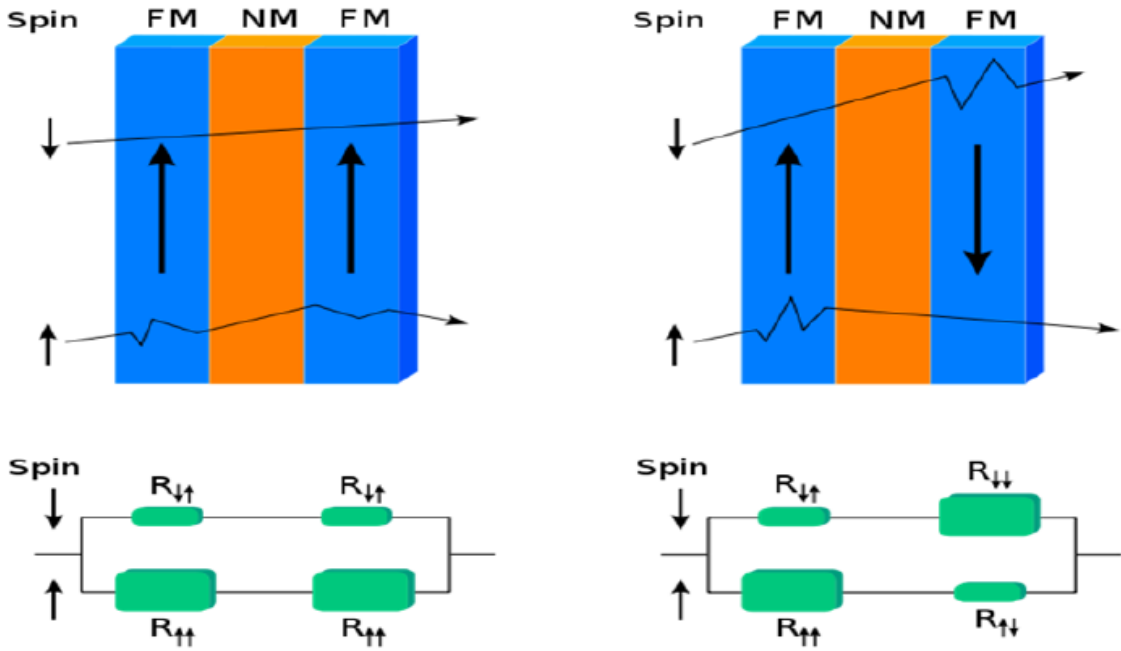
نحن نرى استعمال السبين الالكتروني (spintroniques) في حياتنا اليومية، من خلال صمامات العزم المغزلي spin على أساس تأثير (GMR) ، والتي تستخدم في الحساسات المغناطيسية ورؤوس قراءة الأقراص الصلبة كما تستخدم الذاكرة المغناطيسية العشوائية MRAM. يتكون صمام العزم المغزلي من طبقتين فيرومغناطيسيتين يمكن تغيير قطبيتها في وجود مجال مغناطيسي ضعيف ، بينهما طبقة معدنية غير مغناطيسية رقيقة جدا.

تم اكتشاف تأثير المغناطيسية العملاقة ((GMR) Giant magnetoresistance) في مواد تتشكل من عدة طبقات مغناطيسية في عام 1986 من قبل غرونبيرغ و فير فد [71]. حيث أحدثت ثورة في مجال تكنولوجيا المعلومات .

التأثير GMR يجعل المقاومة الكهربائية للعينة تعتمد على اتجاه المغناطيسية في الطبقات

المغناطيسية، وتكون المقاومة أعلى في حالة أن يكون اتجاه المغناطيسية في الطبقات معاكسة، بعكس

المقاومة عندما تكون مغناطيسية الطبقات في نفس الاتجاه الشكل (8.III).



الشكل (8.III): صمام العزم المغزلي vannes de spin

III.2.5: تطبيقات مركبات هسلر في مجال السبائك المتذكّرة للشكل (Shape Memory Alloys):

تعد السبائك المتذكّرة للشكل شكل جديد من أشكال المادة الذكية التي تتمتع بخواص ميكانيكية

خارقة غير متوفرة في المواد و السبائك التي جرت العادة على استخدامها في التطبيقات الهندسية و

غيرها، حيث تتميز تلك السبائك بقدرتها على استعادة شكلها الأصلي عند تسخينها، تعد سبيكة النيكل-

التيتانيوم أهم أنواع السبائك المتذكّرة للشكل و أعلاها سعرا، ومن السبائك المتداولة أيضا في هذا المجال

سبيكة النحاس-الألمنيوم-النيكل، بالإضافة إلى سبائك هسلر [72].

الفصل IV

النتائج و المناقشة

الفصل IV

النتائج و المناقشة

1. IV . مقدمة :

تعد المحاكاة أداة مهمة للفيزيائي، فقد استخدم هذا الأسلوب بشكل واسع في بداية الأمر في مجال الفيزياء لوصف الظواهر الفيزيائية والطرق العشوائية للتصادم بين الذرات وقياس الخصائص الترموديناميكية. حيث أصبحت جسر بين التجارب والنظريات فالمحاكاة تمدنا بالمعلومات التي تساعدنا على فهم الخصائص الميكروسكوبية ، كما أنها تسمح من خلال التجارب الفكرية بأشياء يستحيل تنفيذها واقعياً ولكن نتائجها تزيد من فهمنا للظاهرة بحيث يمكن تحقيقها. فالمحاكاة العددية هي عبارة عن محاولة إيجاد صورة طبق الأصل من نظام أو نشاط دون أن نحاول الحصول على النظام الحقيقي نفسه. "أو يمكن القول أنه" أسلوب رياضي يستلزم تنفيذه على الحاسب الإلكتروني لمعالجة المشاكل التي تتداخل فيها أنواع معينة من العلاقات الرياضية والمنطقية الضرورية لوصف سلوك أو هيئة نظام لعالم حقيقي معقد ولفترات زمنية طويلة" [73].

في السنوات الأخيرة اهتم كثير من الباحثين بدراسة الخصائص الفيزيائية للمواد المغناطيسية التي تتعلق بالكثير من التطبيقات الكهربائية التي تدخل في الصناعات الحديثة، كالمولدات الكهربائية والمحولات الكهربائية وأجهزة حفظ الذاكرة.

من بين هذه المواد المغناطيسية التي سندرسها في بحثنا مركبات هسلر التي ظهرت في سنة 1903م [8]، منها مركبات هسلر الرباعية (Quaternary Heuslers) ذات البنية البلورية LiMgPdSn-type و زمرة تناظر فضائية من الشكل F-43m . صيغتها الكيميائية من الشكل $(XX')YZ$ ، حيث X, X', Y من المعادن الانتقالية أما Z من عناصر المجموعة sp [17، 18]. وهذا لتميزها عن كثير من المركبات بخاصية السبين الالكتروني [74-78]، كما أنها تمتلك خصائص مغناطيسية مثيرة جدا للاهتمام [79]. مركبا هسلر الرباعية $CoMnTa(Si, Ge)$ هما مركبا نصف معدن فيرو مغناطيس $(Half-metallic ferromagnets (HMFs))$ لهما عزم مغناطيسي $1.00\mu_B$. حيث تتميز المواد نصف المعدنية باستقطاب سبيني كلي عند مستوى فارمي مما جعلها تستخدم في مجال السبين الالكتروني (spintronics). هذه المواد تتصرف مثل المعادن فيما يتعلق ببلتجاه أحد سبين الالكترونات ومثل أنصاف النواقل فيما يتعلق ببلتجاه سبين الالكترونات الأخر [79].

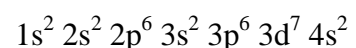
في هذا الفصل استخدمنا برنامج المحاكاة **WIEN2K** من اجل تحديد الخصائص البنيوية، الالكترونية، والمغناطيسية للمركبين $CoMnTa(Si, Ge)$ ذات البنية البلورية من الشكل LiMgPdSn-type. في هذه البنية الذرات Co و Mn و Ta و $(Si$ أو $Ge)$ تتموضع في مواقع ويكوف (Wyckoff positions) كالآتي: $4a(0,0,0)$ ، $4d(1/2,1/2,1/2)$ ، $4c(1/4,1/4,1/4)$ و $4b(3/4,3/4,3/4)$ ، على الترتيب، : البنية البلورية للمركبين $CoMnTaSi$ و $CoMnTaGe$ ممثلة في الشكل (1. IV).

لدراسة الخصائص البنيوية، ا لإلكترونية والمغناطيسية، استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل (FP-LAPW) والتي تكون مبنية على كمون (MT) أو ما يسمى كمون خلية النحل، الذي يأخذ دالة موجة إلكترونيات الحالة القلبية على شكل دالة شعاعية وإلكترونيات الحالة البينية كدالة موجة مستوية و المدمجة في برنامج Wien2k، وتم إجراء هذه الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT)، حيث أنه لحساب كمون تبادل – إرتباط استخدمنا التقريبات التالية :

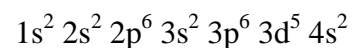
تقريب (GGA) والتقريب $GGA+U$ لأنه الأحسن لوصف المركبات التي تحوي المعادن الانتقالية أو العناصر الأرضية النادرة مع أخذنا لحد هيارد $U=7.07$ eV, كما أخذنا التقريب النسبي لدالة الموجة داخل كرة M.T، و اختيارنا قيمة العزم الزاوي $L_{max}=10$.

يعطى التوزيع الإلكتروني للعناصر الكيميائية على الشكل:

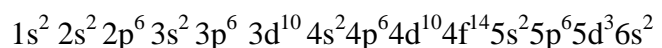
بالنسبة لعنصر Co التوزيع الإلكتروني هو:



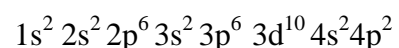
و عنصر Mn التوزيع الإلكتروني هو :



و عنصر Ta التوزيع الإلكتروني هو :



و عنصر Ge التوزيع الإلكتروني هو :



أما عنصر Si فالتوزيع الإلكتروني هو :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 .$$

كما تم اختيار أنصاف أقطار كرة M.T لكل ذرة على النحو التالي :

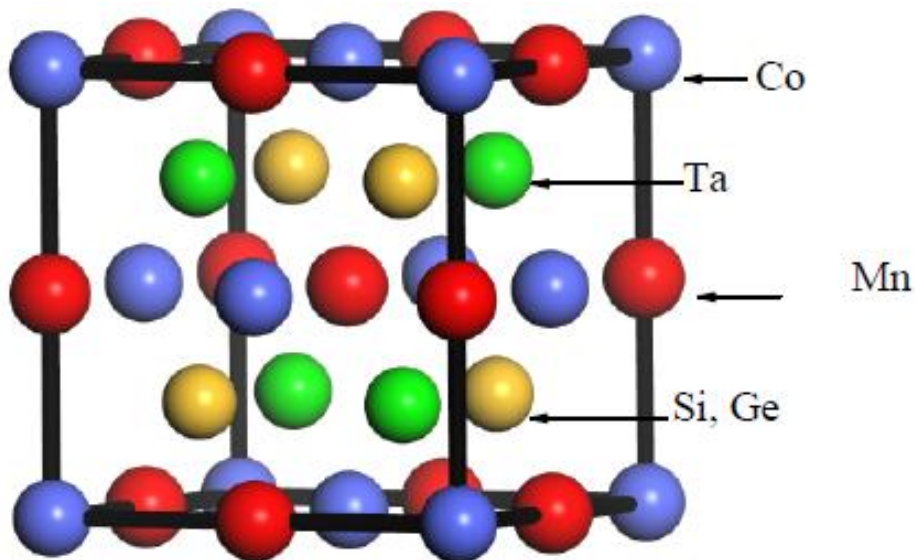
2.42 (u.a) للعناصر Mn و Co و Ta أما العنصر الكيميائي Si فكانت 2.28 (u.a) و

2.25 (u.a) بالنسبة لذرة Ge. وتم انتقاء اختياري للنقاط الخاصة $R_{mt} * K_{max}$ ، K_{point} وذلك

باستخدام الحساب الذاتي (Self Consistent) .

K_{point} في كل التقريبات السابقة كانت 3000 .

$R_{mt} * K_{max}$ هي 7 للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe في كل التقريبات.



الشكل (1. IV) : البنية البلورية للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe .

2. IV. الخصائص البنيوية :

حساب الخصائص البنيوية مهم جدا لدراسة أي مادة لأنها تتيح لنا استخدام النتائج المتحصل عليها في تحديد الخصائص الفيزيائية الأخرى. هذا الحساب يهدف إلى تحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى من الطاقة E و كذا حساب معامل الانضغاطية B و مشتقه الأول بالنسبة للضغط. لقد تم حساب طاقات الحالة الأساسية كدالة لثابت الشبكة البلورية $a(\text{Å})$ للمركبين CoMnTaGe و CoMnTaSi في الحالتين الفيرومغناطيسية (FM) والبارامغناطيسية (PM) في تقريب GGA والمبينة في الشكل (2.IV). أما النتائج المتحصل عليها لثابت الشبكة البلورية $a(\text{Å})$ ومعامل الانضغاطية B والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية B' مدونة في الجدول (1.IV).

معظم النتائج المتحصل عليها لثابت الشبكة البلورية $a(\text{Å})$ للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe كانت متقاربة بالنسبة للحالتين الفيرومغناطيسية (FM) والبارامغناطيسية (PM). من المعروف أن هناك علاقة قوية بين معامل الانضغاطية B و صلابة المواد؛ وبالتالي، المركبين عمليا لا يهتلك نفس الدرجة من الصلابة. معامل الانضغاطية B للمركب CoMnTaSi أكبر من معامل الانضغاطية B للمركب CoMnTaGe . وهذا يعني أن المركب CoMnTaSi أكبر صلابة من المركب CoMnTaGe . عند ثابتا الشبكة البلورية 5.88 Å للمركب CoMnTaSi و 5.96 Å للمركب CoMnTaGe ، الفرق في الطاقة الكلية بين الطورين الفيرومغناطيسي (FM) و الطور البارامغناطيسي (PM) هي 0.106 eV/f.u و 0.125 eV/f.u للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe .

CoMnTaGe على الترتيب. إضافة إلى ذلك، لاحظنا أن الطور الفيرو مغناطيسي أكثر استقرارا من الطور البارامغناطيسي. كما اخترنا المركب CoMnCrSb [80] من أجل المقارنة نظرا للتشابه الكبير من ناحية البنية. درجة حرارة كيري للمركبين CoMnTaZ (Z=Si, Ge) انطلاقا من العلاقة (1.III) هي: 409.5K و 482.9K للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe على الترتيب. نلاحظ أن درجة حرارة كيري للمركبين مرتفعة مقارنة بدرجة حرارة الغرفة، فالمركبين مناسبين لتطبيقات السبين الالكتروني.

توضح المعادلة (1.IV) طاقة التشكل (E_f) للمركبين CoMnTaZ (Z=Si, Ge) ، كما تحدد

الاستقرار الحراري للمركبين:

$$E_f = E_{CoMnTa(Si,Ge)}^{Tot} - [E_{Co}^{bulk} + E_{Mn}^{bulk} + E_{Ta}^{bulk} + E_{(Si,Ge)}^{bulk}] \quad (1.IV)$$

حيث $E_{CoMnTa(Si,Ge)}^{Tot}$ تمثل الطاقة الكلية للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe

و $E_{Co}^{bulk} + E_{Mn}^{bulk} + E_{Ta}^{bulk} + E_{(Si,Ge)}^{bulk}$ تمثل مجموع الطاقات الكلية للذرات: Co ،

Mn ، Ta ، (Si أو Ge) على الترتيب. في الجدول (2.IV) ، أعطيت قيم طاقة التشكل للمركبين

CoMnTaSi و CoMnTaGe ، حيث تشير القيم السالبة إلى أن المركبين CoMnTa(Si, Ge)

مستقران طاقيًا، كما لاحظنا أن قيمة طاقة تشكل مركب CoMnTaSi هي أقل من تلك المحسوبة

لمركب CoMnTaGe ، مما يشير إلى أن CoMnTaSi أكثر استقرارا من CoMnTaGe. نظرا

لغياب القيم التجريبية و الحسابات النظرية للمركبين فان هذه النتائج بمثابة مرجع للدراسة.

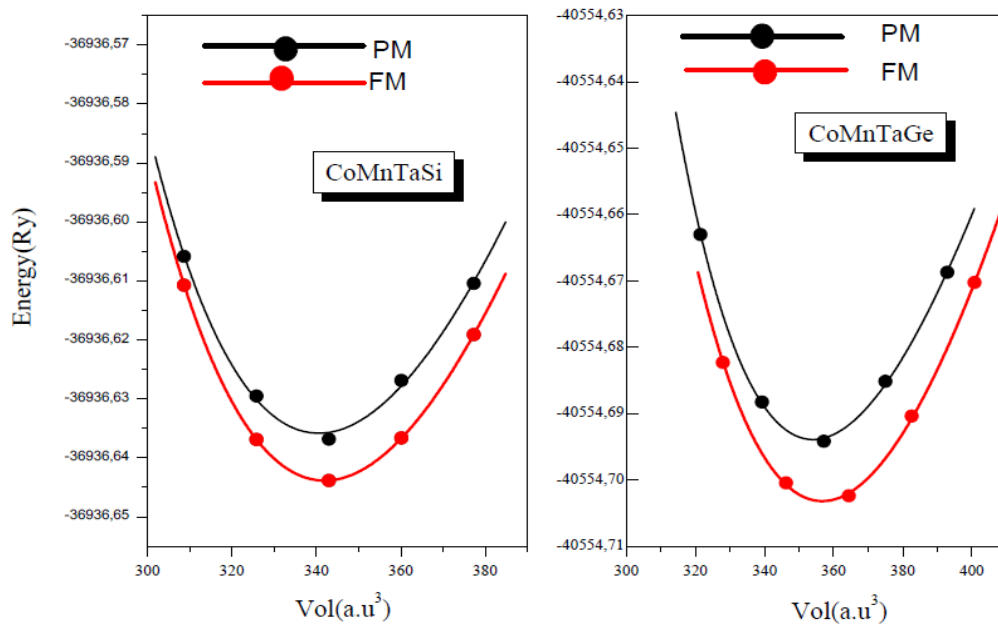
الجدول (1.IV) : قيم كل من ثابت الشبكة $a(\text{\AA})$ ومعامل الانضغاطية B و المشتقة الأولى

لمعامل الانضغاطية B' , للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe .

	A	B	B'
$\text{CoMnTaGe}(\text{FM})$	5.96	164.26	4.43
$\text{CoMnTaGe}(\text{PM})$	5.95	194.90	3.48
$\text{CoMnTaSi}(\text{FM})$	5.88	244.25	5.14
$\text{CoMnTaSi}(\text{PM})$	5.87	237.46	5.60
$\text{CoMnCrSb}(\text{FM})[73]$	6.067	140.5	5.25

الجدول (2.IV) : قيم طاقة التشكل للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe

	$E_f(\text{Ry})$
CoMnTaSi	-0.2418925
CoMnTaGe	-0.21370725

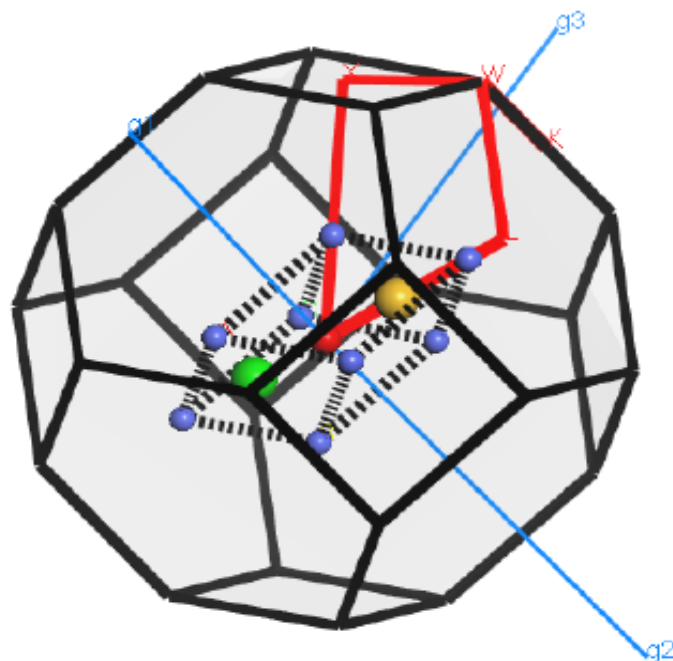


الشكل (2.IV) : تغيرات الطاقة الكلية للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe بدلالة الحجم.

3. IV. الخصائص الالكترونية:

في هذا الجزء سنقوم بعرض ومناقشة عصابات الطاقة و كثافة الحالات الكلية للمركبات السابقة، مع تحديد الطبيعة الالكترونية لهذه المواد ، و لدراسة الطبيعة الالكترونية لهذه المركبات سنقوم بتحديد مساهمة كل من المدارات الالكترونية للذرات المشكلة لهذه المركبات في المجال الطاقوي المحصور بين -4.0 إلى 4.0 eV.

باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW تحصلنا على عصابات الطاقة في النقاط عالية التناظر في منطقة بريلوين الأولى للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe في تقريبي GGA و $GGA+U$ المعرفة في فضاء الشبكة المعكوسة و المميزة بنقاط عالية التناظر موضحة في الشكل (3. IV) :



الشكل (3. IV): منطقة بريلوين الأولى مرفقة بنقاط عالية التناظر

IV.3.1. عصابات الطاقة :

مجموع المنحنيات $E_n(K)$ تمثل منحنيات تشتت الالكترونات في البلورة و تدعى أيضا ببنية عصابة الطاقة. والتي تمثل كل حالات الطاقة المتاحة للالكترونات، فمن خلال ملأ الحالات بالكترونات البلورة عند الصفر المطلق نجد: حالات عصابة النقل ليست مملوءة (شاغرة) على عكس عصابة التكافؤ التي تكون مملوءة بالالكترونات. إذن عصابات الطاقة تعطي الطاقات الممكنة للالكترونات كتابع لشعاع الموجة K و تمثل في الفضاء العكسي ولكن للتبسيط يتم التعامل فقط مع المتجهات ذات التناظر العالي في منطقة بريلوين الأولى.

وجدنا أن المركبين السابقين هما مركبين معدنيين بالنسبة لسببين أعلى ونصفا ناقل بالنسبة لسببين أسفل الشكل (IV.4)، من الواضح أن النهاية الحدية الصغرى لعصابتي النقل (CBM) مفصولة عن النهاية الكبرى لعصابتي التكافؤ (VBM) على طول المتجه $(W K)$ بالنسبة لسببين أعلى ، كما لاحظنا أن بنية عصابة الطاقة للمركبين تقريبا متشابهة. إضافة إلى ذلك، وجدنا أن عصابة التكافؤ للمركبين تقطع مستوى فارمي E_F .

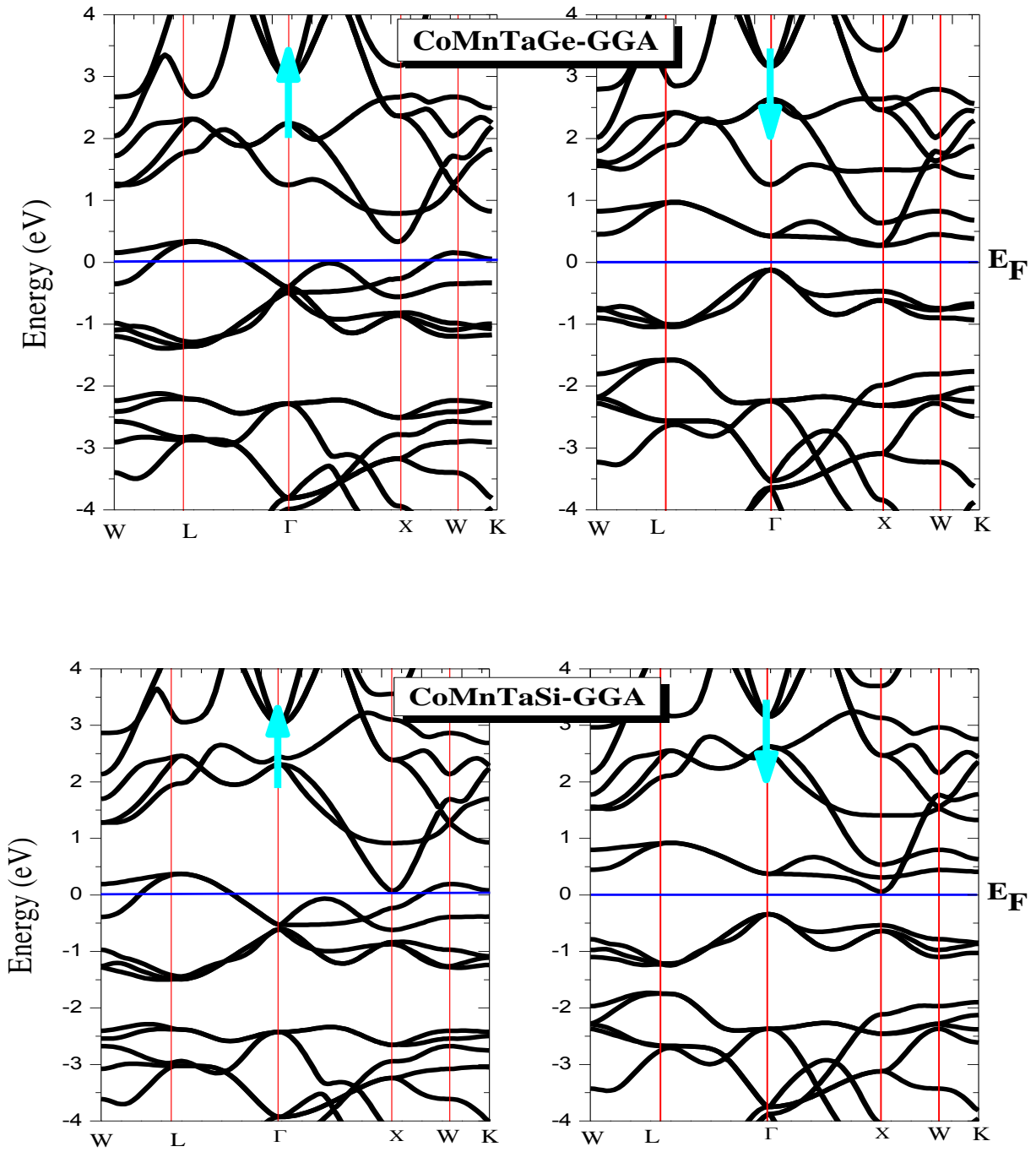
أما بالنسبة لسببين أسفل وجدنا فجوة الطاقة E_g (gap) حول مستوى فلومي E_F أدى إلى استقطاب سبيني 100% عند مستوى فلومي E_F ، ومنه المركبين يسلكان سلوك نصف معدن في الحالة الأساسية (equilibrium state). قيمة الفجوة الممنوعة E_g (gap) للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe تساوي ($E_g \downarrow = 0.34\text{eV}$ و $E_g \downarrow = 0.39\text{eV}$) على الترتيب. تحصلنا على نتائج

مماثلة أثناء حسابنا بتقريب $GGA+U$ وهذا ما يثمن نتائجنا ، مع ذكر أنه حتى اليوم لم تثبت أي دراسة نظرية أو تجريبية للخصائص الالكترونية لهذه المركبات.

يوضح الشكلان (4.IV-أ) و(4.IV-ب) بنية عصابات الطاقة لسبين أعلى وسبين

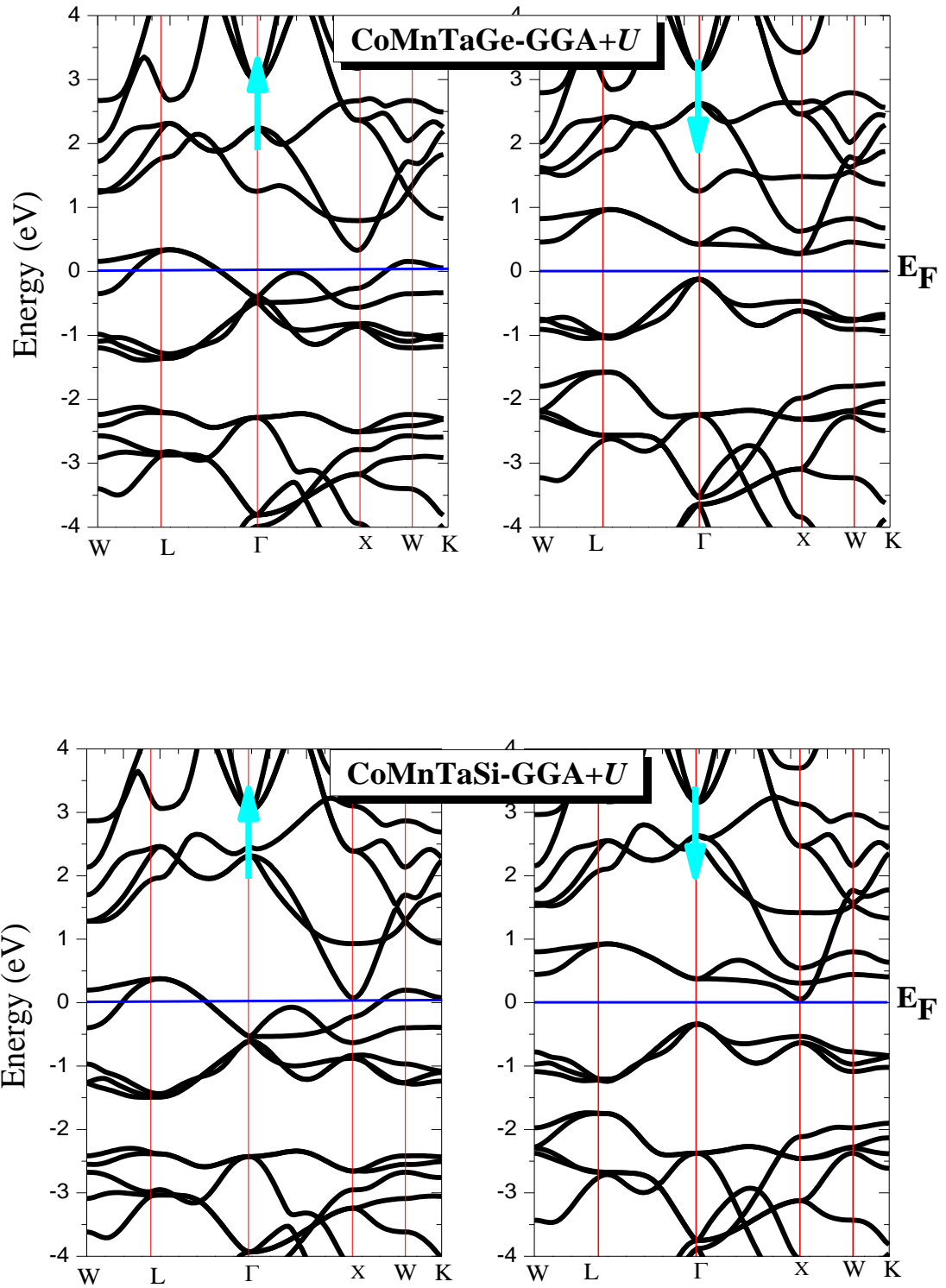
أسفل للمركبين $CoMnTaSi$ و $CoMnTaGe$ في تقريبي GGA و $GGA+U$ حيث مستوي

فارمي موجود عند 0.0 eV .



الشكل (4.IV-أ): عصابة الطاقة للمركبين CoMnTaGe و CoMnTaSi

في تقريب GGA



الشكل (4.IV-ب): عصابة الطاقة للمركبين CoMnTaGe و CoMnTaSi في تقريب

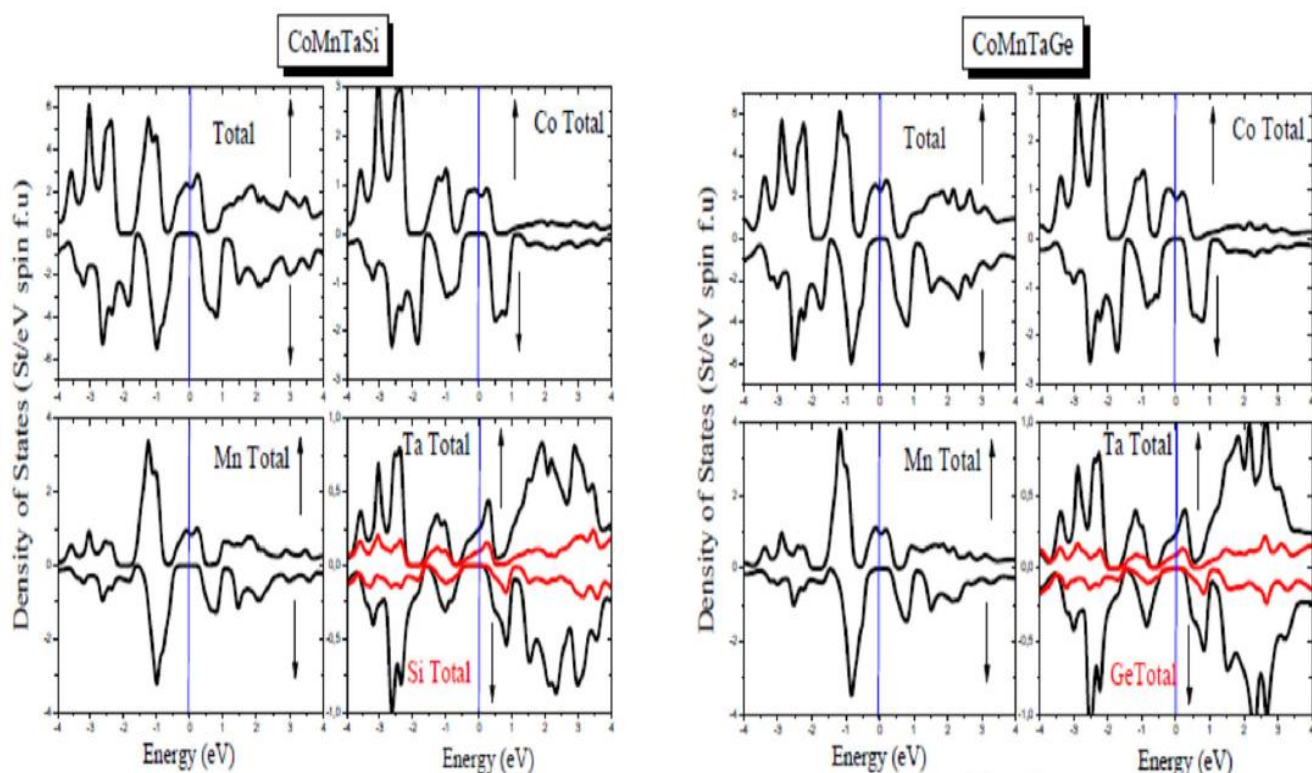
GGA+U

2.3.IV. كثافة الحالات الكلية و الجزئية :

تم حساب كثافة الحالات الكلية (DOS) والجزئية (TDOS) للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe في تقريب GGA+U بطريقة (Tetrahedron) حيث استخدمنا عدد من النقاط الخاصة (56 نقطة لكل مركب).

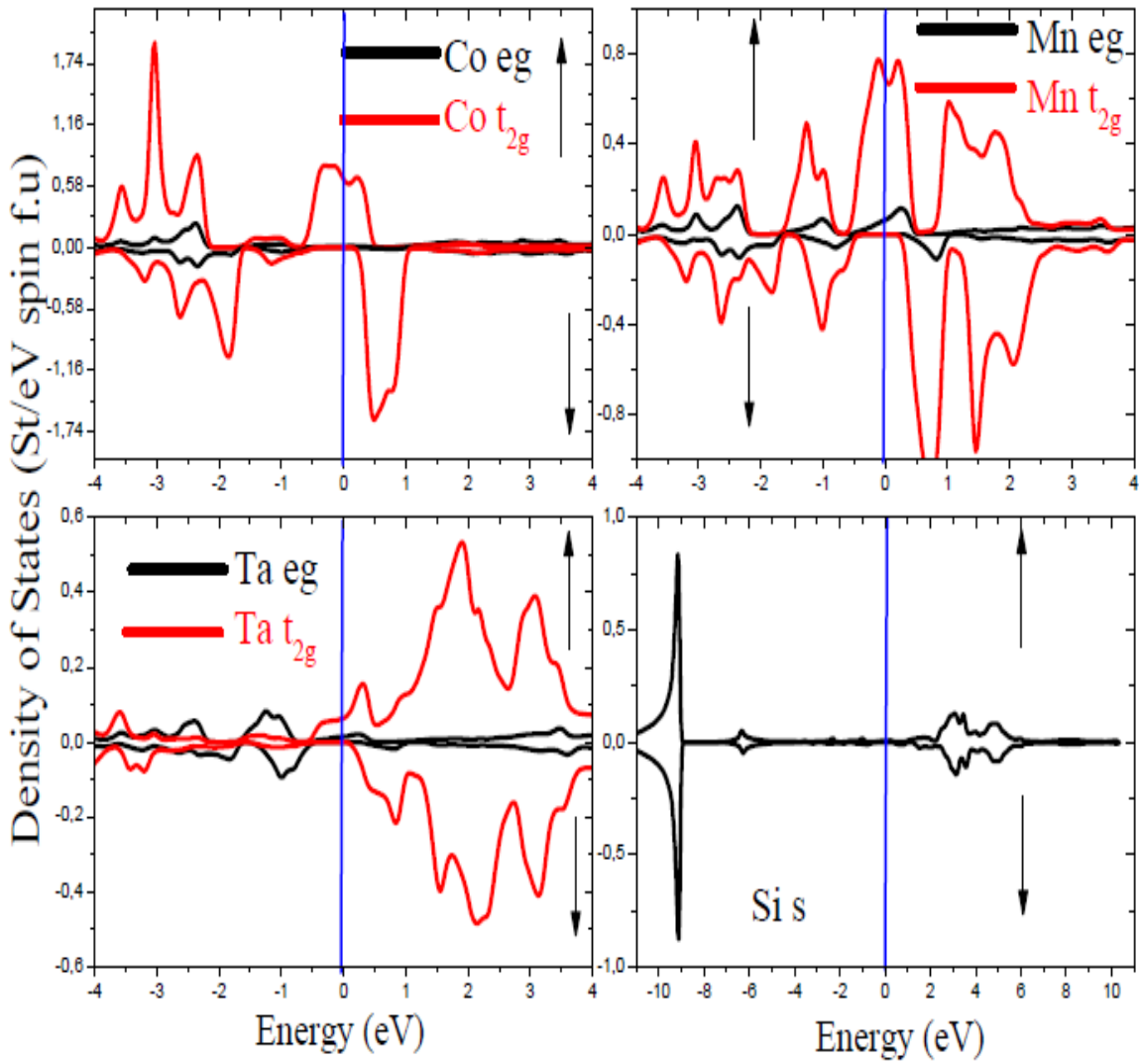
يبين الشكلين (5.IV، 6.IV) كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe في تقريب GGA+U. الشكل (5.IV)، يمثل مساهمة المستويات الذرية 3d و 5d و s في حالتي جهتي سبين أعلى \uparrow و سبين أسفل \downarrow في البناء الإلكتروني للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe، حيث المستويان 3d و 5d ينقسمان إلى مستويان ذريان هما e_g و t_{2g} و ذلك لكل ذرات المعادن الانتقالية: الكوبالت Co و المنغنيز Mn و التانتال Ta و المستوي s لكل من ذرتي السيليسيوم Si أو الجرمانيوم Ge. عموماً المركبين لهما نفس الشكل العام لكثافة الحالات الكلية و الجزئية، بوجود عصابة تكافؤ وحيدة VB، أي المجال الطاقى من - 4 إلى مستوى فارمي E_F ، يعود تشكل هذه العصابة إلى التحام المستويين الذريين $Mn-t_{2g}$ و $Co-t_{2g}$ مع المستوي الذري Si-s للعنصر Si. حول مستوى فارمي E_F يظهر جلياً أن مساهمة المستويين الذريين $Co-t_{2g}$ و $Mn-t_{2g}$ يكون كبير مقارنة مع المستويين $Mn-e_g$ و $Ta-t_{2g}$ اللذان تكون مساهمتهما جزئية، أما المستويين $Co-e_g$ و $Ta-e_g$ فتكون مساهمتهما شبه منعدمة (سبين \uparrow)، أما بالنسبة لسبين \downarrow تكون كثافة الحالات منعدمة حول مستوى فارمي E_F بسبب انتقال الإلكترونات من المستوي الذري $Mn-t_{2g}$ إلى المستوي الذري $Ta-e_g$. وهذا ما يثبت أن المركبين لهما صفة نصف معدن. من مستوى فارمي E_F

إلى باقي المجال أي عصابة النقل CB نلاحظ مساهمة المستويين $Mn-t_{2g}$ و $Ta-t_{2g}$ تكون كبيرة و باقي المستويات تكون مساهمتها شبه منعدمة (سبين ↑) أما بالنسبة لسبين ↓ لاحظنا مساهمة المستويات $Mn-t_{2g}$ و $Co-t_{2g}$ و $Ta-t_{2g}$ كبيرة و باقي المستويات تكون مساهمتها ضعيفة ، كما لا حظنا أن نسبة مساهمة المستويات الذرية للعنصر Ta تكون كبيرة في عصابة النقل CB.



الشكل (5.IV) : كثافة الحالات الكلية للمركبين CoMnTaGe و CoMnTaSi

في تقريب $GGA+U$.



الشكل (6.IV) : كثافة الحالات الجزيئية للمركبين CoMnTaGe و CoMnTaSi

. في تقريب $GGA+U$

4.IV. الخصائص المغناطيسية :

في عملنا هذا تم دراسة الحالة المغناطيسية (FM), حيث تم حساب العزم المغناطيسي الكلي m_{total} و الجزئي للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe ، في حالة دالة الموجة النسبية باستخدام كل من التقريبين GGA و GGA+U المبينة في الجدول (3.IV) .

الجدول (3.IV) : قيم العزم المغناطيسي الكلي و الجزئي لمركبي هسلر CoMnTa(Si, Ge).

	method	m_{Co}	m_{Mn}	$m_{Ta/Cr}$	Interstitial	$m_{Ge/Si/Sb}$	m_{total}
CoMnTaGe	GGA	0.703	0.364	-0.016	-0.028	0.004	1.00
	GGA+U	0.704	0.362	-0.016	-0.032	0.002	1.00
CoMnTaSi	GGA	0.615	0.532	-0.060	-0.048	-0.002	1.00
	GGA+U	0.620	0.521	-0.060	-0.050	-0.003	1.00
CoMnCrSb [80]	GGA	1.14	3.17	-1.29	-0.069	0.02	3.00

من خلال الجدول (3.IV) لاحظنا أن قيمة العزم المغناطيسي الكلي لم تتغير بالنسبة للمركبين

CoMnTa(Si, Ge) في التقريبين GGA و GGA+U.

وجدنا إن العزم الكلي المغناطيسي للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe هو $m_{tot} = 1.00\mu_B$

فهذه القيمة موافقة للقاعدة النظرية لسلاتر- باولين "rule of 24" و المكتوبة على الشكل

$[81]m_{tot} = (N_v - 24)$ ، بحيث N_v هو مجموع عدد الكترونات التكافؤ (25 إلكترون) ، وهذا يبين

أيضا أن المركبين CoMnTa(Si, Ge) هما نصف معدن. انطلاقا من الجدول لاحظنا مساهمة كبيرة

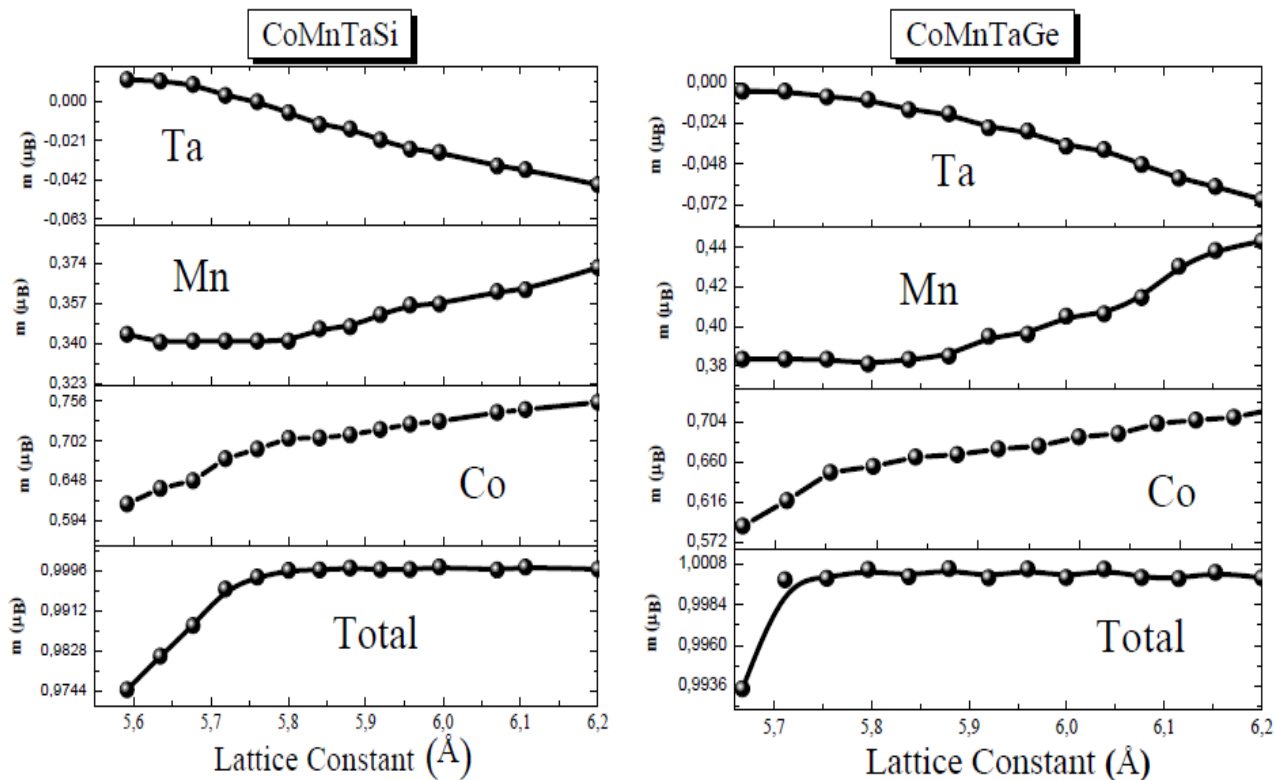
للعزم المغناطيسي لذرات العناصر الانتقالية الكوبالت Co و المنغنيز Mn ، في حين نجد أن مساهمة

العزم المغناطيسي للعنصرين Si و Ge معدومة . بالنسبة لذرات عنصر التانتال Ta لاحظنا أن

عزمه المغناطيسي يساوي $0.06 \mu_B$ للمركب CoMnTaSi و 0.016 للمركب CoMnTaGe في التقريبين GGA و $GGA+U$ فمساهمة هذه الذرات في العزم المغناطيسي الكلي ضعيفة جدا. إضافة لذلك فالعزم المغناطيسي لذرات Ta متغير لكن لا يؤثر في العزم المغناطيسي الكلي. دراستنا بينت أن العزم المغناطيسي لذرات الكوبالت Co في نفس المجال الذي حدده أزدوقان و معاونوه [82] $0.62 \mu_B$ إلى $0.7 \mu_B$ ، حيث درس أزدوقان و معاونوه البنية الالكترونية لأنصاف المعادن CoMnTiAs و CoCrVAs و CoFeTiSi ووجدوا أن العزم المغناطيسي لذرات الكوبالت Co يتراوح بين $0.58 \mu_B$ إلى $0.72 \mu_B$. كما وجدنا أن العزم المغناطيسي لذرات المنغناز Mn للمركبين مختلف وهذا نتيجة لاختلاف توزيع الذرات في المركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe ، كمثال على ذلك العزم المغناطيسي لذرات المنغناز Mn للمركب CoMnCrSi يساوي $0.77 \mu_B$ [82]، بينما العزم المغناطيسي لذرات المنغناز Mn للمركب نصف معدني CoMnCrSb يساوي $3.17 \mu_B$ [80].

الشكل (7.IV) يمثل تغيرات العزم المغناطيسي بدلالة ثابت الشبكة ($a(\text{Å})$) ، حيث لاحظنا أن العزم المغناطيسي الكلي يساوي $m_{tot} = 1.00 \mu_B$ في المجال 5.76 إلى 6.20Å ، أما في المجال المحصور بين 5.5 إلى 5.7Å فان العزم المغناطيسي يكون أقل من الواحد. أيضا وجدنا أن العزم المغناطيسي لذرات الكوبالت Co يتزايد بتزايد ثابت الشبكة ($a(\text{Å})$)، في حين نجد العزم المغناطيسي لذرات عنصر التانتال Ta يتناقص. أما العزم المغناطيسي لذرات المنغناز Mn للمركبين يتزايد

تدرجيا مع تزايد ثابت الشبكة ($a(\text{\AA})$). وهذا بسبب نقص الالتحام (التهجين) بين ذرات العناصر الانتقالية [83].



الشكل (7.IV) يمثل تغير العزم المغناطيسي بدلالة ثابت الشبكة (a) للمركبين $\text{CoMnTa}(\text{Si, Ge})$

في الشكل (8.IV) الذي يمثل تغير كثافة الحالات الكلية بدلالة ثابت الشبكة ($a(\text{\AA})$) للمركبين

CoMnTaSi و CoMnTaGe لاحظنا أن للمركبين طبيعة نصف معدن أي وجود فجوة طاقة

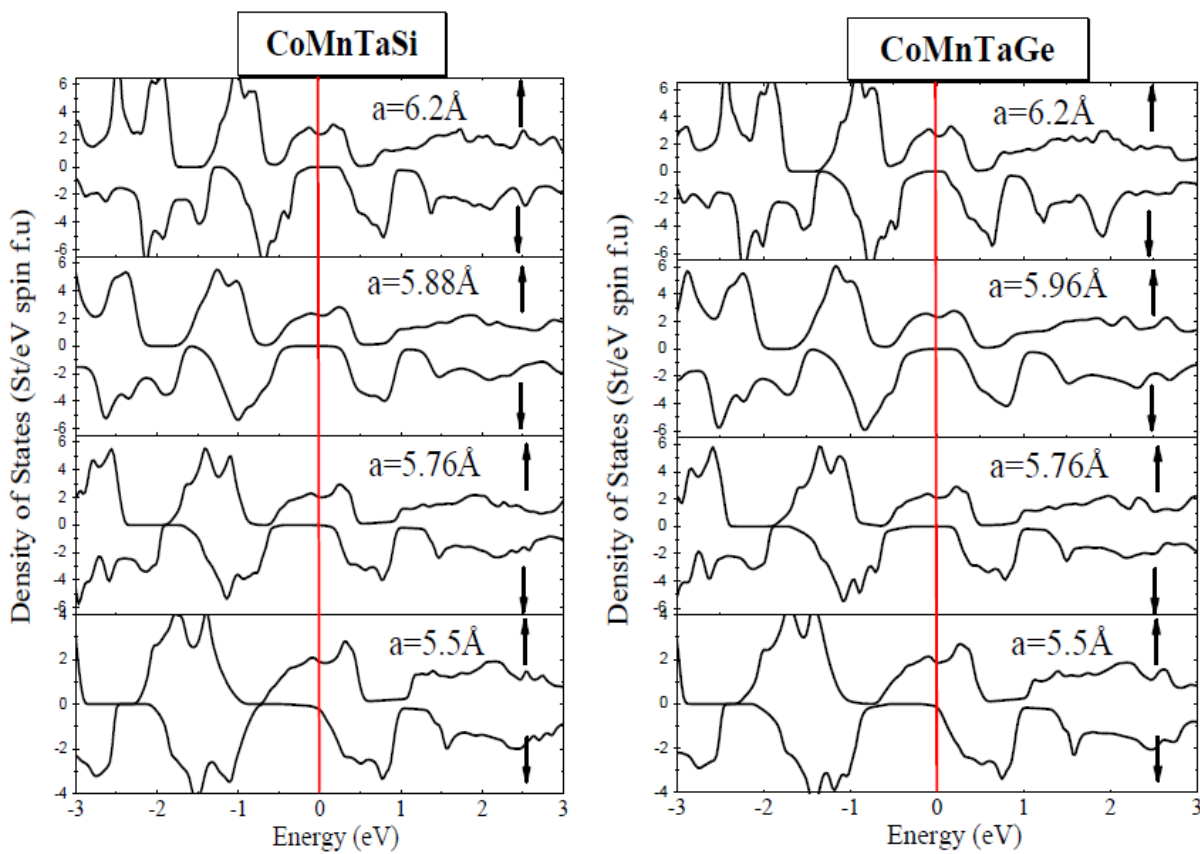
لسبين أسفل فوق القيمة 5.76\AA لثابت الشبكة ($a(\text{\AA})$). إضافة إلى ذلك وجدنا أن فجوة الطاقة

تتناقص بزيادة ثابت الشبكة ($a(\text{\AA})$). وهذا يمكن أن يفهم بسهولة انطلاقاً من سلوك الكترونات السوي

P لذرتي السيليسيوم Si والجرمانيوم Ge. حيث عندما نقوم بعملية ضغط يتناقص ثابت الشبكة ($a(\text{\AA})$)

والكترونات السوي P لذرتي Si و Ge يحدث لهم تقلص، لان الكترونات السوي d لذرات المعادن

الانتقالية متموضعة بشكل جيد (are already well localized). هذا التقلص يؤدي إلى انتقال الحالات Si-p و Ge-p إلى مستويات طاقة عليا إذا ما قورنت بالحالات d لذرات المعادن الانتقالية. وهذا ما أدى إلى انتقال مستوي فارمي E_F إلى مستويات طاقة عليا وبالتالي زادت فجوة الطاقة E_g (gap)[83].



الشكل (IV. 8) يمثل تغير كثافة الحالات الكلية بدلالة ثابت الشبكة ($a(\text{Å})$) للمركبين

CoMnTaGe و CoMnTaSi

قائمة الأشكال

- الشكل (1.I): مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT 20
- الشكل (1.II): شكل كمون M.T 27
- الشكل (2.II): بنية برنامج Wien2K 40
- الشكل (1.III): الجدول الدوري للعناصر مركبات هسلر 42
- الشكل (2.III): تمثيل تخطيطي لكثافة الحالات لأنصاف المعادن ، المعادن وأنصاف النواقل 43
- الشكل (3.III): التمثيل التخطيطي للبنى المختلفة لمركبات هسلر 45
- الشكل (4.III): منحني سلاتر باولينغ للمعادن الانتقالية 3d و سباتكها 47
- الشكل (5.III): تمثيل تخطيطي لالتحام (التهجين) طبقات ذرات المعادن الانتقالية لمركبات هسلر 49
- الشكل (6.III): تغير العزم المغناطيسي بدلالة الكثرونات التكافؤ لبعض مركبات هسلر العكسية 51
- الشكل (7.III): حساب درجة حرارة كيري بدلالة الكثرونات التكافؤ و العزم المغناطيسي 53
- الشكل (8.III): صمام العزم المغزلي 55
- الشكل (1. IV) : البنية البلورية للمركبين CoMnTaGe و CoMnTaSi 60
- الشكل (2.IV) : تغيرات الطاقة الكلية للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe بدلالة الحجم 63
- الشكل (3. IV) :منطقة بريلوين الأولى مرفقة بنقاط عالية التناظر 64
- الشكل (4.IV-أ): عصابة الطاقة للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe في تقريب GGA 67
- الشكل (4.IV-ب): عصابة الطاقة للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe في تقريب GGA+U 68
- الشكل (5.IV) : كثافة الحالات الكلية للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe في تقريب GGA+U 70
- الشكل (6.IV) : كثافة الحالات الجزئية للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe في تقريب GGA+U 71
- الشكل (7.IV) يمثل تغير العزم المغناطيسي بدلالة ثابت الشبكة (a) للمركبين CoMnTa(Si, Ge) 74
- الشكل (8. IV) يمثل تغير كثافة الحالات الكلية بدلالة ثابت الشبكة (a(Å)) 75

قائمة الجداول

- 46 الجدول (1.III): العزم المغناطيسي لسبانك Co_2MnZ
- 50 الجدول (2.III): العزم المغناطيسي ب μ_B لبعض مركبات هسلر الرباعية النصف معدنية.....
- الجدول (1.IV) : قيم كل من ثابت الشبكة $a(\text{\AA})$ ومعامل الانضغاطية B و المشتقة الأولى لمعامل
- 63 الانضغاطية B' , للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe
- 63 الجدول (2.IV) : قيم طاقة التشكل للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe
- 72 الجدول (3.IV) : قيم العزم المغناطيسي الكلي و الجزئي لمركبي هسلر $\text{CoMnTa}(\text{Si, Ge})$

خلاصة عامة

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والالكترونية و المغناطيسية ل مركبي هسلر

CoMnTaGe و CoMnTaSi معتمدين على طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون

الكامل، المدمجة في برنامج wien2k في الإطار العام لنظرية دالية الكثافة وذلك في كل من التقريبين

(GGA) و (GGA+U).

النتائج المبدئية لعملانا هذا مبينة كما يلي:

- بالنسبة ل مركبي هسلر الرباعية CoMnTaGe و CoMnTaSi هما مركبا نصف معدن فيرو

مغناطيسي (Half-metallic ferromagnets (HMFs)) لهما عزم مغناطيسي $1.00\mu_B$ يمتازان ببنيية

بلورية من الشكل LiMgPdSn-type و زمرة تناظر فضائية من نوع F-43m . صيغتهما الكيميائية من

الشكل (XX')YZ، حيث X، X' و Y من المعادن الانتقالية أما Z من عناصر المجموعة *sp*.

معظم النتائج المتحصل عليها لثابت الشبكة البلورية $a(\text{\AA})$ للمركبين CoMnTaSi و

CoMnTaGe كانت متقاربة بالنسبة للحالتين الفيرومغناطيسية (FM) والبارامغناطيسية (PM)، كما تم

تحديد معامل الانضغاطية B والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية B' ووجد أن معامل الانضغاطية B

للمركب CoMnTaSi أكبر من معامل الانضغاطية B للمركب CoMnTaGe وهذا يعني أن المركب

CoMnTaSi أكبر صلابة من ا لمركب CoMnTaGe . إضافة إلى ذلك، لاحظنا أن الطور الفيرو

مغناطيسي أكثر استقرارا من الطور البارامغناطيسي ، كما تم حساب قيم طاقة التشكل ووجدنا أن

الهركيين CoMnTaZ (Z=Si, Ge) مستقران طاويا، كما لاحظنا أن قيمة طاقة تشكل مركب

CoMnTaSi هي اقل من تلك المحسوبة لمركب CoMnTaGe ، مما يشير إلى أن CoMnTaSi

أكثر استقرارا من CoMnTaGe. ونظرا لغياب القيم التجريبية و الحسابات النظرية للمركبين فان هذه

النتائج بمثابة مرجع للدراسة.

- أما الخصائص الالكترونية فوجدنا أن المركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe يسلكان سلوك نصف

معدن في الحالة الأساسية (equilibrium state) وقيمة فجوة الطاقة E_g (gap) للمركبين

CoMnTaSi و CoMnTaGe تساوي ($E_g \downarrow = 0.34\text{eV}$ و 0.39eV) على الترتيب. تحصلنا على

نتائج مماثلة أثناء حسابنا بتقريب $GGA+U$ وهذا ما يثمن نتائجنا.

- كثافة الحالات الكلية للمركبين السابقين عموما لهما نفس الشكل العام لكثافة الحالات الكلية و الجزئية،

بوجود عصابة تكافؤ وحيدة VB ، يعود تشكل هذه العصابة إلى التحام المستويين الذريين $Mn-t_{2g}$ و

$Co-t_{2g}$ مع المستوي الذري $Si-s$ للعنصر Si. حول مستوى فارمي E_F بالنسبة لسبين \downarrow تكون كثافة

الحالات منعدمة حول مستوى فارمي E_F بسبب انتقال الالكترونات من المستوي الذري $Mn-t_{2g}$ إلى

المستوي الذري $Ta-e_g$. وهذا ما يثبت أن المركبين لهما صفة نصف معدن. من مستوى فارمي E_F إلى

باقي المجال أي عصابة النقل CB نلاحظ مساهمة المستويين $Mn-t_{2g}$ و $Ta-t_{2g}$ تكون كبيرة و باقي

المستويات تكون مساهمتها شبه منعدمة (سبين \uparrow) أما بالنسبة لسبين \downarrow لاحظنا مساهمة المستويات $Mn-t_{2g}$

و $Co-t_{2g}$ و $Ta-t_{2g}$ كبيرة و باقي المستويات تكون مساهمتها ضعيفة ، كما لاحظنا أن نسبة مساهمة

المستويات الذرية للعنصر Ta تكون مرتفعة في عصابة النقل CB.

بالنسبة للخصائص المغناطيسية، تم تحديد العزم المغناطيسي الكلي و الجزئي للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe في التقريبين GGA و GGA+U. وجدنا إن العزم الكلي المغناطيسي للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe هو $m_{tot} = 1.00\mu_B$ أي أنه عند تطبيق حد هيبارد (U) فإن قيمة العزم المغناطيسي الكلي لم تتغير . إضافة إلى ذلك، وجدنا أن هذه القيمة موافقة للقاعدة النظرية لسلاتر- باولين وهذا ما يبين أيضا أن المركبين CoMnTa(Si, Ge) هما نصف معدن. من خلال نتائج حساباتنا يمكن للمركبين الجديدين CoMnTa(Si, Ge) أن يستعملا في تطبيقات مجال السبين الالكتروني والالكترونيات المغناطيسية (spintronics/magnetoelectronics).

المراجع

- [1]. I. Žutic, J. Fabian, S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys. 76, 323 (2004)
- [2]. A. Hirohata, K. Takanashi, J. Phys. D Appl. Phys. 47, 193001 (2014)
- [3]. S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, Science 294, 1488 (2001)
- [4]. G.A. Prinz, Science 282, 1660 (1998)
- [5]. G.A. Prinz, J. Magn. Magn. Mater. 200, 57 (1999)
- [6]. J. de Boeck, W. van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen, G. Borghs, Semicond. Sci. Technol. 17, 342 (2002)
- [7]. J. de Boeck, W. van Roy, V. Motsnyi, Z. Liu, K. Dessen, G. Borghs, Thin Solid Films 412,3 (2002)
- [8]. F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 12, 219 (1903)
- [9]. P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, vol 19c, ed. Springer. 75–184(1988)
- [10]. K.R.A. Ziebeck, K.U. Neumann, vol 32/c, ed. Springer. 64–414 (2001)
- [11]. J. Pierre, R.V. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M.A. Kouacou, I. Karla, R. Currat, E. Lelièvre-Berna, J. Alloys Compd. 262–263, 101 (1997)
- [12]. J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R.V. Skolozdra, M.A. Kouacou, J. Phys. Condens.Matter 10, 1013 (1998)
- [13]. J. Tobola, J. Pierre, J. Alloys Compd. 296, 243 (2000)
- [14]. J. Tobola, S. Kaprzyk, P. Pecher, Phys. St. Sol. (b) 236, 531 (2003)

-
- [15]. M. Gillessen, R. Dronskowski, J. Comput. Chem. 30, 1290 (2009)
- [16]. M. Gillessen, R. Dronskowski, J. Comput. Chem. 31, 612 (2010)
- [17]. Dai, X., Liu, G., Fecher, G.H., Felser, C., Li, Y., Liu, H.: J. Appl. Phys. 105, 07E901 (2009).
- [18]. Xu, G.Z., Liu, E.K., Du, Y., Li, G.J., Liu, G.D., Wang, W.H., Wu, G.H.: EPL 102, 17007 (2013) .
- [19]. V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83, 184428 (2011).
- [20]. K. Watanabe, Trans. Jpn. Inst. Met. 17, 220 (1976).
- [21]. R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett. 50, 2024(1983).
- [22]. P.J. Webster, J. Phys. Chem. Solids 32, 1221 (1971).
- [23]. K.R.A. Ziebeck, P.J. Webster, J. Phys. Chem. Solids 35, 1 (1974).
- [24]. J.C. Suits, Phys. Rev. B 14, 4131 (1976).
- [25]. J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys. Rev. B 28, 1745 (1983).
- [26]. S. Ishida, S. Akazawa, Y. Kubo, J. Ishida, J. Phys. F Met. Phys. 12, 1111 (1982).
- [27]. S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn. 64, 2152 (1995).
- [28]. S. Fujii, S. Sugimura, S. Ishida, S. Asano, J. Phys. Condens. Matter 2, 8583 (1990).
- [29] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).

-
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Karlheinz Schwarz, Technische Universität, Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2(2001).
- [31] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Physical Review Letters 77, 3865 (1996).
- [32] C. Loschen, J. Carrasco, K.M. Neyman, F. Illas, Phys. Rev. B 75, 035115 (2007).
- [33] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87,457 (1927).
- [34] D.R. Hartree, Proc. Cambridge philos. Soc. 24,89 (1928).
- [35] V. Fock, Z.Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [36] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23, 542 (1928).
- [37] E. Fermi. Z. Phys 48, 73 (1928).
- [38] P.Kohenberg and W. Kohn , Phys. Rev.136, 864 (1964).
- [39] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145, 561 (1966).
- [40] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by step introduction Belguim August 6 (2004).
- [41]. P.J. Webster, J. Phys. Chem. Solids 32, 1221 (1971).
- [42] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).
- [43] . J.C. Suits, Phys. Rev. B **14**, 4131 (1976).
- [44] J. Hubbard, Prec. Roy. Soc. (London), A276, 238 (1963).
- [45] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [46] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [47] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).

- [48] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [49] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
- [50] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [51] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980).
- [52] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn 77, 74702 (2008).
- [53] H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, J. Magn. Mater. 320, 421 (2008).
- [54] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin. Solid State Chem., vol. 39, no. 1, pp. 1,50 (2011).
- [55] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, J. Phys. Condens. Matter. 18, 6171 (2006).
- [56] Galanakis and P.H. Dederichs: Half-Metallicity and Slater-Pauling Behavior in the Ferromagnetic Heusler Alloys, Lect. Notes Phys. 676 .1, 39 (2005).
- [57] Galanakis, E. Sasioglu, S. Blugel, and K. Ozdogan, PHYSICAL REVIEW B 90, 064408 (2014)
- [58] J. C. Slater, "The Ferromagnetism of Nickel. II. Temperature Effects," Phys. Rev., vol. 49, no. 12. 931,937 (1936).
- [59] L. Pauling, "The nature of the interatomic forces in metals," Phys. Rev., vol. 54, no. 11, 899(1938).
- [60] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, J.Phys. Appl. Phys., vol. 39, no. 5. 765,775(2006).

- [61] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 6. 1507(2007).
- [62] Heusler Alloys. C. Felser and A. Hirohata (eds.), Springer Series in Materials Science Vol. 222(2016).
- [63] K. Özdoğan, E. Sasıoğlu, I. Galanakis, *J. Appl. Phys.* 113, 193903 (2013).
- [64] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Sasıoğlu, I. Galanakis, *Phys. Rev. B* 87, 024420 (2013).
- [65] N.W. Ashcroft, Rinehart and Winston, (1976).
- [66] J. Kübler, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 43, 9795(2006).
- [67] M. Tanaka, *J. Cryst. Growth* 202, 660 (1999).
- [68] G. Prinz and K. Hathaway, *Phys. Today* 48, 24 (1995).
- [69] L. Hongzhi, Z. Zhiyong, M. Li, X. Shifeng, L. Heyan, Q. Jingping, L. Yangxian, W. Guangheng, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 7121 (2007).
- [70] B. Balke, S. Wurmehl, G.H. Fecher, C. Felser, J. Kübler, *Sci. Technol. Adv.Mater.* 9 014102 (2008).
- [71] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, et J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no 21, 2472(1988).
- [72] Edward.B Stphenson, " Megnitic Proprties of Heusle" , university of illinois, (2007)
- [73] Santner, Thomas J; Williams, Brian J; Notz, William. The design and analysis of computer experiments. Springer Verlag. (2013).
- [74] S. A. Wolf, D.D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova and D. M. Treger. *Science* 294, 1488 (2001).

-
- [75] G.A. Prinz, *Science*. 282, 1660 (1998).
- [76] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beshoten, F. Matsukura, H. Ohno and D. D. Awschalom, *Nature*. 402, 790 (1999).
- [77] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science*. 287, 1019 (2000).
- [78] J.H. Park, E. Voscovo, H.J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesh, *Nature*. 392, 794 (1998).
- [79] Aaron Aguayo, Gabriel Murrieta, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 3013–3017.
- [80] S. Berri, *J Supercond Nov Magn* (2016) 29: 1309. doi:10.1007/s10948-016-3404-7.
- [81] I. Galanakis, Ph. Mavropoulos, *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007) 315213.
- [82] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, and I. Galanakis, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 193903.
- [83] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66, 134428(2002).

Abstract

In this work, we have studied the structural, electronic and magnetic properties of Heusler compounds Cu_2GdIn , Ag_2GdIn and Au_2GdIn . The aim of this project is the investigation of physical properties such as the equilibrium lattice parameter, bulk modulus, and its pressure derivative of bulk modulus, density of state, band structure and the magnetic moment. We have used the FP-LAPW method based on DFT. Exchange-correlation effects are treated using the generalized gradient approximations GGA and GGA+ U . The GGA calculation shows the CoMnTaSi and CoMnTaGe compounds at its equilibrium lattice constant are HM ferromagnet with an indirect band gap $\Gamma \rightarrow X$ of 0.34 eV and 0.39eV. The CoMnTaZ ($Z=\text{Si, Ge}$) compounds have an integer total magnetic moment of $1.00 \mu_B$, satisfying the Slater-Pauling rule $m_{\text{tot}} = (Nv - 24)$. The similar results are also obtained by GGA+ U calculation. Therefore, these new materials are good candidates for potential applications in spintronic.

Résumé

Dans ce travail, nous avons présenté une étude théorique sur les propriétés structurales, électronique et magnétique des composés Heusler CoMnTaSi et CoMnTaGe . Le but du travail est l'investigation des paramètres physiques tels que Les valeurs du paramètre de réseau à l'équilibre, la densité d'état, la structure de bande électronique et le moment magnétique. La méthode de calcul utilisée c'est FP-LAPW qui est incorporée dans le code WIEN2K dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats obtenus pour l'approximation (GGA) de CoMnTaSi et CoMnTaGe montre que les composés CoMnTaSi et CoMnTaGe à paramètre de réseau à l'équilibre sont demi-métallique ferromagnétique avec un bande indirect de 0,34 eV et 0,39eV. Les composés $\text{CoMnTa}(\text{Si, Ge})$ ont un moment magnétique total $1,00\mu_B$, satisfaisant la règle de Slater-Pauling $m_{\text{tot}} = (Nv-24)$.

Les résultats similaires sont également obtenus par le calcul GGA+U. Par conséquent, ces nouveaux matériaux sont de bons candidats pour des applications potentielles en spintronic.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية, الالكترونية و الخصائص المغناطيسية لمركبي هسلر CoMnTaSi و CoMnTaGe من أجل التحقق من الخصائص الفيزيائية مثل ثابت التوازن، كثافة الحالات، بنية عصابات الطاقة و العزم المغناطيسي. الطريقة المستخدمة هي طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل المدمجة في برنامج WIEN2K و ذلك في إطار نظرية دالية الكثافة. في تقريب GGA وجدنا أن المركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe يسلكان سلوك نصف معدن فيرومغناطيسي في الحالة الأساسية (equilibrium state) وقيمة فجوة الطاقة (gap) للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe تساوي ($E_g \downarrow = 0.34\text{eV}$ و 0.39eV) على الترتيب. حصلنا على نتائج مماثلة أثناء حسابنا بتقريب GGA+U. وجدنا إن العزم الكلي المغناطيسي للمركبين CoMnTaSi و CoMnTaGe هو $m_{tot} = 1.00\mu_B$ فهذه القيمة موافقة للقاعدة النظرية لسلاتر- باولين "rule of 24" و المكتوبة على الشكل $m_{tot} = (N_v - 24)$. لذلك، من خلال نتائج حساباتنا يمكن للمركبين الجديدين CoMnTa(Si, Ge) أن يستعملا في تطبيقات مجال السبين الالكتروني.