

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة محمد بوضياف - المسيلة

ميدان: علوم المادة  
فرع: فيزياء  
تخصص: فيزياء المواد



كلية العلوم  
قسم الفيزياء  
رقم: PHMAT/14/2024

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): دوباخ راوية

تحت عنوان

مناقشة مذكرة الماستر المعنونة تحت الخصائص  
الكتروضعوية لبعض المواد هسلر المزدوج

لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة المسيلة	زوليخة شريفي
مشرفا و مقررا	جامعة المسيلة	حكيم بعزيز
مناقشا	جامعة المسيلة	بلقاسم كريمة

السنة الجامعية: 2025/2024

## تشكرات

الشكر لأول الله عز وجل خالق لإنسان وواهب العقل والبيان الذي يسر لنا سبل النجاح واخرجنا من ظلمات الجهل الى

نور العلم ووفقنا لانجاز هذا العمل المتواضع فله الحمد حتى يرضى وله الحمد بعد الرضا.

وأثمد ببالح الشكر والتقدير الأستاذ المشرف **بعزيز حكيه** لما قدمه لي من متابعة ونصح وتوجيه طيلة عملي هذا

أسأل الله له دوام الصحة والعافية وأن يحفظه في خدمة العلم.

كما أتوجه بالشكر الجزيل الى اساتذتنا الكرام لجنة المناقشة " **شريفى زوليخة و بلقاسم كريمة** " لقبولهم مناقشة

هذه المذكرة وافادتنا بتصحيحاتهم واثراننا بتوجيهاتهم القيمة.

كما اشكر كل من مد لي يد العون والمساعدة من اساتذتنا وطلبة , وخاصة الطالب **دكتوراه سعدي طيب** وكل

من ساهم من قريب او بعيد في انجاز هذه العمل ولو بكلمة طيبة بعثت في نفسي حسن العمل والمواصلة وأيضا

لأننا مخبر الفيزياء والكيمياء للمواد الذي احتضنا طوال مدة تحضير شهادة الماجستير .

الطالبة : **دوبلغ راوية**

## إهداء

أهدي هذا العمل الى من اثار دربي وامانتي بالصلوات والدعوات , وتعجب في تعليمي الخلى انسان في الوجود

أبي الحبيب جمال.

الى من سمره وتعجب في تعليمي , وامانتي بدعواتها وصلواتها أمي الحبيبة

فتيحة.

الى رموز المحبة والوفاء والتعاون اخواتي زاعي , أسماء , نور , يعقوب .

الى كل افراد عائلتي صغيرها وكبيرها وكل الأصدقاء ريمة , جنة , أميرة , أمال , سميلة , زهرة ولأحباب حليلة

, الأتارب , الجيران , الأساتذة والزملاء وكل من يعرفني وساعدني ودعالي .

الطالبة : دويلغ راوية

## الفهرس

1.....مقدمة عامة

## الفصل لأول

- 4.....I. مقدمة
- 4.....I. 2. معادلة شرودينغر للبلورة
- 5.....I. 3. تقريب Born-Oppenheimer
- 6.....I. 4. تقريب Hartree
- 6.....I. 5. تقريب Hartree-Fock
- 7.....I. 6. نظرية دالية الكثافة (DFT)
- 7.....I. 1.6. نظرية Thomas-Fermi
- 8.....I. 2.6. نظريتي Hohenberg-Kohn
- 9.....I. 3.6. معادلة Kohn-Sham
- 10.....I. 4.6. حلول معادلة Kohn-Sham
- 11.....I. 7. تقريب كثافة الموضع LDA
- 12.....I. 8. تقريب التدرج المعمم GGA
- 12.....I. 9. التقريب المعدل لبريك جونسن mBJ
- 15.....I. 10. طرق الحساب " طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW".
- 15.....I. 1.10. مقدمة
- 15.....I. 2.10. طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW
- 17.....I. 3.10. مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW
- 18.....I. 4.10. نوافذ الطاقة المضاعفة
- 18.....I. 5.10. برنامج Wien2K
- 22.....المراجع

## الفصل الثاني

23	..... 1. مقدمة II
24	..... 2. أنواع سبائك هسلر II
24	..... 1.2. هسلر كامل II
25	..... 2.2. نصف هسلر II
25	..... 3.2. عكوس هسلر II
26	..... 4.2. هسلر الرباعي II
27	..... 5.2. نصف هسلر المزدوج (DHH) II
29	..... 1.5.2. أنواع نصف هسلر المزدوج II
29	..... 2.5.2. أهمية نصف هسلر المزدوج II
29	..... 3.5.2. تطبيقات نصف هسلر المزدوج II
30	..... المراجع

## الفصل الثالث

- 1.III مقدمة.....31
- 2.III البنية البلورية للمركبات ( $Nb_2Sn_2YZ$  ( $Y=Os$  و  $Z=Pt, Pd$ )).....31
- 3.III الخصائص البنيوية. للمركبات نصف هسلر المزدوجة ( $Nb_2Sn_2OsX$  ( $X=Pt, Pd$ )) .....34
- 1.3.III إيجاد ثوابت البنية.....34
- 2.3.III دراسة استقرار للمركبات نصف هسلر المزدوجة ( $Nb_2Sn_2OsX$  ( $X=Pt, Pd$ )) .....36
- 4.III الخصائص الإلكترونية للمركبات نصف هسلر المزدوجة ( $Nb_2Sn_2OsX$  ( $X=Pt, Pd$ )).....37
- 1.4.III عصابة الطاقة للمركبات نصف هسلر المزدوجة ( $Nb_2Sn_2OsX$  ( $X=Pt, Pd$ )).....37
- 5.III كثافة الحالات الإلكترونية للمركبات نصف هسلر المزدوجة ( $Nb_2Sn_2OsX$  ( $X=Pt, Pd$ ))... 40
- 6.III الخواص الضوئية للمركبات نصف هسلر المزدوجة ( $Nb_2Sn_2OsX$  ( $X=Pt, Pd$ )).....44
- 1.6.III . تذكير نظري.....44
- 2.6.III . انعكاس الموجات المستوية.....44
- 3.6.III . خصائص دالة العزل الضوئية.....45
- 4.6.III تحديد دالة العزل بواسطة كود  $Wien2k$ .....47
- 7.III النتائج والمناقشة لمركبات نصف هسلر المزدوج ( $Nb_2Sn_2OsX$  ( $X=Pt, Pd$ )).....48
- 1.7.III 1. الجزء التخيلي لدالة العزل الضوئي.....49
- 7.III 2.1. معامل الانطفاء.....49
- 1.7.III 3. الجزء الحقيقي من دالة العزل ومعامل الانكسار.....51
- 4.1.7.III طيف الانعكاسية.....52
- 5.1.7.III معامل الامتصاص.....53
- 6.1.7.III الناقلية الضوئية.....54
- 7.1.7.III دالة الضياع في الطاقة.....55
- 1.2.7.III الجزء التخيلي لدالة العزل الضوئي.....56
- 2.2.7.III معامل الانطفاء.....56

58.....	3.2.7.III الجزء الحقيقي من دالة العزل ومعامل الانكسار.....
60.....	4.2.7.III طيف الانعكاسية.....
60.....	5.2.7.III معامل الامتصاص.....
61.....	6.2.7.III الناقلية الضوئية.....
61.....	7.2.7.III دالة الضياع في الطاقة.....
64.....	المراجع.....
66 .....	خلاصة عامة.....

قائمة الأشكال والجداول

ملخص

# فهرس الأشكال والجداول

## فهرس الأشكال و الجداول

الشكل(1.I): مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT

الشكل (2.I): كمون « MT » (Muffin-Tin)

الشكل (3. I) : عدة نوافذ طاقة

الشكل(4.I): بنية برنامج Wien2K

الشكل (1.III): البنية البلورية للمركبات  $Nb_2Sn_2YZ$  (Y=Os و Z=Pt, Pd)

الشكل (2.III): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركبات  $Nb_2Sn_2OsPt$  و  $Nb_2Sn_2OsPd$  باستخدام التقريبين GGA و LDA.

الشكل(3.III): يمثل المنطقة بريليون الأولى (CFC).

الشكل(4.III): عصابة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  المحسوبة باستخدام تقريب GGA , mBJ-GGA

الشكل(5.III): عصابة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  المحسوبة باستخدام تقريب LDA , mBJ-LDA

الشكل(6.III): عصابة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPt$  المحسوبة باستخدام تقريب GGA , mBJ-GGA

الشكل(7.III): عصابة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPt$  المحسوبة باستخدام تقريب LDA , mBJ-LDA

الشكل(8.III): كثافة الحالات للمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  المحسوبة باستخدام تقريب GGA , mBJ-GGA

الشكل(9.III): كثافة الحالات للمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  المحسوبة باستخدام تقريب LDA , mBJ-LDA

الشكل(10.III): كثافة الحالات للمركب  $Nb_2Sn_2OsPt$  المحسوبة باستخدام تقريب GGA , mBJ-GGA

الشكل(11.III): كثافة الحالات للمركب  $Nb_2Sn_2OsPt$  المحسوبة باستخدام تقريب LDA , mBJ-LDA

الشكل (12.III): رسم تخطيطي لمراحل مختلفة لحساب دالة العزل.

الشكل (13.III): تغيرات الجزء التخيلي من دالة العزل  $\epsilon_2(w)$  بدلالة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  باستخدام التقريبات GGA و LDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA .

الشكل (14.III): تغيرات معامل الانطفاء بدلالة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  باستخدام التقريبات GGA و LDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA .

الشكل (15.III): تغيرات الجزء الحقيقي من دالة العزل  $\epsilon_1(w)$  بدلالة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  باستخدام التقريبات GGA و LDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA .

## فهرس الأشكال والجداول

**الشكل (16.III):** تغير معامل الانكسار بدلالة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  باستعمال التقريبات GGA وLDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA .

**الشكل (17.III):** تغير أطيف الانعكاسية  $R(w)$  بدلالة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  في تقريبات GGA و mBJ-GGA و LDA و mBJ-LDA .

**الشكل (18.III):** تغير معامل الامتصاص  $I(w)$  بدلالة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  في تقريبات GGA و mBJ-GGA و LDA و mBJ-LDA .

**الشكل (19.III):** تغير الناقلية الضوئية  $\sigma(w)$  بدلالة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  في التقريبات LDA و GGA و mBJ-GGA و mBJ-LDA .

**الشكل (20.III):** التغير في أطيف فقدان الطاقة بدلالة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  بتقريبات GGA و mBJ-GGA و LDA و mBJ-LDA .

**الشكل (21.III):** تغيرات الجزء التخيلي من دالة العزل  $\epsilon_2(w)$  بدلالة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPt$  باستعمال التقريبات GGA و LDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA .

**الشكل (22.III):** تغيرات معامل الانطفاء بدلالة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPt$  باستعمال التقريبات GGA و LDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA .

**الشكل (23.III):** تغيرات الجزء الحقيقي من دالة العزل  $\epsilon_1(w)$  بدلالة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPt$  باستعمال التقريبات GGA و LDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA .

**الشكل (24.III):** تغير معامل الانكسار بدلالة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPt$  باستعمال التقريبات GGA وLDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA .

**الشكل (25.III):** تغير أطيف الانعكاسية  $R(w)$  بدلالة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPt$  في تقريبات GGA و mBJ-GGA و LDA و mBJ-LDA .

**الشكل (26.III):** تغير معامل الامتصاص  $I(w)$  بدلالة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPt$  في تقريبات GGA و mBJ-GGA و LDA و mBJ-LDA .

**الشكل (27.III):** تغير الناقلية الضوئية  $\sigma(w)$  بدلالة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPt$  في التقريبات LDA و GGA و mBJ-GGA و mBJ-LDA .

**الشكل (28.III):** التغير في أطيف فقدان الطاقة بدلالة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPt$  بتقريبات GGA و mBJ-GGA و LDA و mBJ-LDA .

## فهرس الأشكال والجداول

الجدول (1.III): يوضح مواضع الذرات ( Nb , Sn , Os , Pd و Pt ).

الجدول (2.III): قيم كل من  $R_{mt}$ ,  $K_{point}$ ,  $R_{mt} * K_{max}$  للمركبات  $Nb_2Sn_2YZ$  ( $Y=Os$   $Z=Pt$ )

الجدول (3.III): قيم كل من ثابت الشبكة  $a(A^\circ)$  و معامل الإنضغاطية  $\beta$  و المشتقة الأولى لمعامل

الإنضغاطية  $\beta'$  للمركبات  $Nb_2Sn_2OsPt$  و  $Nb_2Sn_2OsPd$ .

الجدول (4.III): قيمة المانع الطاقي من اجل المركبين  $Nb_2Sn_2OsPd$  و  $Nb_2Sn_2OsPt$  في التقريب

$LDA$ ,  $GGA$  و  $mbj-LDA$ ,  $mbj-GGA$ .

الجدول (5.III): يمثل كل من القيم  $\epsilon_1(0)$  و  $n(0)$  المحسوبة للمركبين  $Nb_2Sn_2OsPd$  و

$Nb_2Sn_2OsPt$  باستعمال التقريبات  $LDA$ ,  $GGA$  و  $mbj-LDA$ ,  $mbj-GGA$

مقدمة عامة

تتزايد الحاجة إلى موارد الطاقة بشكل حاد بسبب التقدم التكنولوجي السريع ونتيجة لذلك، اضطر العلماء إلى استكشاف مصادر الطاقة البديلة بنشاط بالإضافة إلى ذلك، يتم هدر غالبية الطاقة كحرارة مهدرة، مع استخدام ربعها فقط كطاقة ميكانيكية [1،2]. وقد أثبتت التكنولوجيا الحرارية، التي تحول الحرارة المهدرة إلى كهرباء، فائدتها البالغة في توفير الحلول لموارد الطاقة المتجددة. وبما أن معظم الطاقة من المصادر الأولية تُفقد كحرارة مهدرة، فإن المواد الكهروحرارية المحتملة تتدخل عن طريق استعادة هذه الحرارة المهدرة. مصادر الطاقة الأولية تُفقد كحرارة مهدرة، فإن المواد الكهروحرارية المحتملة تتدخل عن طريق استعادة هذه الحرارة المهدرة. إن خصائص النقل معامل (Seebeck) والتوصيل الكهربائي ( $\sigma$ ) والتوصيل الحراري ( $\kappa$ ) التي تحدد معامل الأداء الكهروحراري ( $ZT$ ) مترابطة بشكل وثيق، مما يجعل من الصعب جدًا العثور على مواد جديدة ذات  $ZT$  الأمثل. على الرغم من وجود العديد من المواد المذكورة في الأدبيات، إلا أن البحث عن مواد مبتكرة أكثر فعالية لا يزال مستمرًا.

لقد ثبت أن مركبات نصف هسلر (HH) هي مواد كهروحرارية واعدة نظرًا لمجموعة متنوعة من الخصائص الجذابة مثل الثبات الحراري الجيد، وفجوات النطاق القابلة للضبط بسهولة، والخواص الميكانيكية الجيدة، وما إلى ذلك. يمكن تصنيفها على أساس عدد إلكترونات التكافؤ (VEC). في الواقع، يتم حاليًا إجراء أبحاث مكثفة على الأجهزة الكهروحرارية (TE) كحل فعال للطاقة النظيفة لاستعادة الحرارة المهدرة في تطبيقات السيارات، نظرًا لميزاتها المفيدة مثل التشغيل الهادئ، وغياب المكونات المتحركة وغياب السوائل الضارة بالبيئة. وهذا لديه القدرة على تقليل انبعاثات ثاني أكسيد الكربون ( $CO_2$ ). كان Ioffe رائدًا في مجال أشباه الموصلات ل-TE [3، 4]. تعتبر مركبات HH التي تحتوي على 18 إلكترونًا تكافؤًا مستقرة جدًا بسبب الشغل الكامل لحالات الترابط وحالات الترابط الفارغة. في المقابل، فإن سبائك HH التي تحتوي على 17 و19 إلكترونًا تكافؤًا تكون غير مستقرة بسبب الحالات المشغولة جزئيًا. ومع ذلك، فإن خلط سبيكة HH مع 17 إلكترونًا تكافؤًا وسبيكة HH مع 19 إلكترونًا تكافؤًا يمكن أن يشكل سبيكة نصف مزدوجة Heusler تحتوي على 18 إلكترونًا تكافؤًا. تُظهر سبائك Heusler ذات النصف المزدوج قيمًا أقل بكثير للتوصيل الحراري للشبكة ( $k_L$ ) مقارنةً بنظيرتها الثلاثية بسبب سرعة مجموعة الفونون الأصغر وانتشار الاضطراب. أظهر Goldsmid [5] إمكانات  $Bi_2Te_3$  كمادة كهروحرارية، والتي لا تزال تشكل أساس الصناعة اليوم. أدى استخدام مركبات أشباه الموصلات بدلاً من المركبات الثنائية لتقليل التوصيل الحراري إلى تطوير فئات مختلفة من المواد، بما في ذلك السكوتيروديت والكلثرات ومركبات نصف هسلر والكالكوغينيدات المعقدة، كمرشحات واعدة للتطبيقات الحرارية. استكشف Ioffe عددًا كبيرًا من مركبات نصف Heusler المزدوجة غير المستكشفة وتوقع أن

يكون الكثير منها مستقرًا. مركبات نصف هسلر المزدوجة لها الصيغة العامة  $X_2Y_2Z'Z''$  حيث  $Y_2$  و  $Z'$  ليسا متساويين،  $Z''$  هو معدن انتقالي، و  $Z'$  هو عنصر المجموعة الرئيسي. على سبيل المثال، أنظمة صافي التكافؤ الاسمي ( $NV \neq 0$ ) مثل  $TiNiSb$  و  $TiFeSb$  هما المكونان الثلاثيان لمركب نصف هسلر الرباعي المزدوج،  $Ti_2FeNiSb_2$ . الأعضاء، وهم  $TiFeSb$  و  $TiCoSb$  و  $TiNiSb$ ، لديهم جميعًا تكافؤ صافي مختلف ( $NV = -1$  و  $0$  و  $1$ ). أناند وآخرون. [6] أظهر أن التوصيل الحراري للشبكة ( $k_L$ ) لنصف Heusler المزدوج  $Ti_2FeNiSb_2$  أقل من نظيره الثلاثي المقابل ( $TiCoSb$ ) (بنفس متوسط الكتلة الذرية) بعامل 3 إلى درجة الحرارة المحيطة. الهدف من هذا البحث هو دراسة الخواص الفيزيائية للشكل الجديد لمركبات هسلر وهي مركبات نصف هسلر مزدوجة

(  $X_2Y_2Z'Z''$  ( $X=Nb, Y=Sn, Z'=Os, Z''=Pd, PT$ )، بهدف تطبيقها في مجال الطاقة، وخاصة في التطبيقات الحرارية. ومع ذلك، لم يتم إجراء أي بحث مسبق على الخصائص الفيزيائية لهذه المركبات. من أجل التنبؤ بالمواد الجديدة ذات التطبيقات المحتملة في قطاع الطاقة وفهم خصائصها المتنوعة، يتم تقديم دراسة نظرية تعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) في هذا العمل. في هذه الدراسة، تم حساب الخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية باستخدام كود [7] Wien2k. بعد مقدمة عامة مختصرة، يتناول الفصل الأول طرق الحساب، وهي نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). يصف هذا القسم كيفية تطوير معادلة شرودنغر لأنظمة الأجسام المتعددة من خلال العديد من التقديرات التقريبية من قبل لصياغتها في شكلها النهائي، وكذلك الطريقة المستخدمة للحصول على حل متسق ذاتيًا. بعد ذلك، نقدم طريقة مستوى الموجة المعززة الكاملة المحتملة (FP-LAPW). وفي الفصل الثاني نناقش نصف هسلر المزدوج. وأظهرت هذه المواد متعددة الوظائف مجموعة واسعة من الخواص الكهربائية، مما سمح باستخدامها في تطبيقات مختلفة، وخاصة في التطبيقات الحرارية. وفي الفصل الثالث عرضنا نتائج ومناقشات الخصائص التركيبية والإلكترونية والضوئية لسبيكة نصف هسلر المزدوجة.

وفي الأخير قمنا بتقديم خلاصة عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها.

- [1] J. Yang, FR. Stabler, J. Electron. Maître. 38, 1245 (2009).
- [2] K. Schierle-Arndt, W. Hermes, Chemie dans notre journal Zeit 47, 92 (2013).
- [3] A. Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling (Infosearch, Londres, 1957).
- [4] A. Ioffe, Sci. Suis. 199, 31 (1958).
- [5] H. Goldsmid, Applications of Thermoelectricity, Methuen's Monographs on Physical Subjects (Methuen, Londres, 1960).
- [6] Klimczuk T, Wang C H, Gofryk K, Ronning F, Winterlik J, Fecher G H, Griveau JC, Colineau E, Felser C, Thompson J D, Safarik D J et Cava R J Supraconductivité dans la famille Heusler des intermétalliques Phys. Rév.B 85 174505 (2012).
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat, Vienne, Autriche, (2001).

## الفصل لأول

نظرية دالية الكثافة DFT و طريقة الأمواج المستوية  
المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

## I. 1. مقدمة :

نظرية دالية الكثافة DFT هي واحدة من اكثر لأساليب الكمية استخداما في مجالات فيزياء المواد الصلبة والكيمياء الكمية , تستخدم لتحديد الخصائص الفيزيائية و الكمية للأنظمة التي تحتوي على عدد كبير من الالكترونات , انها تعتمد على اسس ميكانيك الكم و تستخدم بيانات داخلية محدودة تساعد في حل معادلة شرودينغر لأنظمة متعددة الأجسام بدون تجربة , وهناك العديد من الطرق المستخدمة لحل هذه المعادلة المشهورة مع استخدام تقريبات مختلفة .

## I. 2. معادلة شرودينغر للبلورة :

كل الأجسام البلورية يمكن إعتبارها كنظام واحد يتألف من جسيمات خفيفة (الإلكترونات) وثقيلة (الأنوية). والحالة المستقرة لهذه الجسيمات توصف بمعادلة شرودينغر [1]:

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

في حالة السكون معادلة شرودينغر تكون مستقلة عن الزمن

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (2 - I)$$

$\psi$  هي الدالة الموجية و تتعلق بكل إحداثيات (أنوية+إلكترونات) ،  $E$  هي القيم الذاتية الموافقة و  $H$  يمثل مؤثر الهاملتونيان للبلورة حيث يكون مؤلفاً من الطاقة الحركية لكل الجسيمات و طاقة التفاعل فيما بينها، حيث يكتب في غياب الحقل الخارجي علي الشكل :

$$H = V_{ee} + V_{nn} + V_{ne} + T_n + T_e \quad (3 - I)$$

1-الطاقة الحركية للإلكترونات:

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \quad (4 - I)$$

حيث  $m_e$  كتلة الإلكترونات

2- الطاقة الحركية للأنوية:

$$T_n = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2M_n} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i \quad (5 - I)$$

حيث  $M_n$  كتلة الأنوية

3- طاقة تفاعل إلكترون-إلكترون:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (6 - I)$$

$\vec{r}_{ij}$  المسافة بين الإلكترونين  $i, j$

4- طاقة تفاعل إلكترون- نواة:

$$V_{en} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (7 - I)$$

$|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$  المسافة بين النواة  $\alpha$  و الإلكترون  $i$

5- طاقة تفاعل نواة - نواة :

$$V_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (8 - I)$$

$|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$  المسافة بين النواتين  $\alpha, \beta$

يمكن كتابة هاملتون على النحو التالي:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (9 - I)$$

تحتوى معادلة شرودينغر على  $3(Z + 1)N_\alpha$  متغير لمول واحد من الذرات، فنجد في  $1cm^3$  من البلورات  $10^{22}$  ذرة، و بهذه الكيفية معادلة شرودينغر مستحيلة الحل إلا من خلال عدد من التقريبات، أولاً تقريب بورن-أوبنهايمر (تقريب الكاسم).

### I. 3. تقريب Born-Oppenheimer :

هذا التقريب يعتمد على فرضية أن كتلة النواة أكبر بكثير من كتلة الإلكترونات، مما يجعل سرعة الإلكترونات أكبر من سرعة النواة، وبسبب هذا الفارق في السرعات يهمل اهتزاز النواة ويعتبرها ساكنة [2]، وبذلك تصبح

الطاقة الحركية للنوية معدومة ( $T_n = 0$ ) و طاقة تفاعل نواة نواة ثابتة  $v_{nn} = cte$

أي يصبح الهاميلتونيان الكلي للجملة المؤلفة من هاميلتونيان إلكتروني و هاميلتونيان نووي على الشكل:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (10. I)$$

$H_e$  يمثل هاميلتونيان الإلكترونات.

إذن تصبح معادلة شرودينغر لإلكترونات هي :

$$H_e \psi(r, R) = E \psi(r, R) \quad (11. I)$$

لا يمكن حل المعادلة بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى بتقريب هارترى.

### I. 4. تقريب Hartree:

في سنة 1928 اعتمد هارترى على نموذج الالكترون المستقل ,حيث يفترض أن كل الكترون في الحقل المتوسط الناتج عن النواة يتحرك بشكل منفرد , وبالتالي يمكن تحويل مشكلة العدد الكبير للالكترونات الى مشكلة الكترون واحد مما يسمح بوصف دوال الموجة الفردية للالكترونات [3,4].

$$H = \sum_i H_i \quad (12. I)$$

تكتب دالة الموجة الكلية للجملة كجاء دوال الحالة لكل الإلكترونات على الشكل :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (13. I)$$

و تكتب الطاقة الكلية للجملة كمجموعة الطاقة الموافقة لكل حالة إلكترونية :

$$E = \sum E_i \quad (14. I)$$

ومنه معادلة شرودينغر تصبح:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (15. I)$$

1- الطاقة الكامنة للإلكترون في حقل الأنوية k:

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (16. I)$$

$R_k$  يمثل موضع الأنوية.

2- الكمون الفعال لهترى:

$$V_H(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (17. I)$$

## I. 5. تقريب Hartree-Fock :

في عام 1930 اثبت فوك [5] أن الدالة الموجية لهاتري لا تحترم مبدأ إستبعاد باولي [6]، ولذلك قام فوك بتطوير نموذج هارترى بإدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات [7] بحيث توجد  $N!$  إحتمال لوضع  $N$  إلكترون على  $N$  موضع  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ .

حيث حل محل الدالة الموجية محددات سلاتر التي كتبها على النحو التالي :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (18. I)$$

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

إن تحديد الكمون داخل البلورة هي من بين الصعوبات التي تصادف حساب بنية عصابات الطاقة ولذلك وجدت طريقة حديثة و هي نظرية دالية الكثافة (DFT)

### I. 6. نظرية دالية الكثافة (DFT) :

يتم استخدام عنصر الكثافة لالكترونية  $\rho(r)$  لحساب بنية عصابات الطاقة ، حيث يتم اختيار شكل كمون دالة الموجة لتحديد الطاقة E و التي تعتمد على لإحداثيات (x, y, z) هذه الفكرة تعود إلى النموذج الذي وضعه توماس و فارمي .

### I. 1.6. نظرية Thomas-Fermi :

في 1927 توماس-فارمي وضع نظرية تصف الطاقة الكلية للنظام من خلال تعبيره عن كثافة لالكترونيات في غاز المتجانس كدالة للطاقة [8,9]، وذلك بتقسيم منطقة برليوين نجد في آخر تقسيم تعتبر كثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من المناطق المقسمة، ومنه تكتب طاقة النظام الكلية E على الشكل التالي:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)] dr \quad (19.I)$$

تعطى كثافة غاز المتجانس على الشكل :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (20.I)$$

حيث  $E_f$  طاقة فارمي.

ومنه تكتب طاقة فارمي على الشكل التالي:

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} (\rho(\vec{r}))^{2/3} \quad (21.I)$$

والطاقة الحركية لغاز المتجانس هي :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (22.I)$$

بتعويض المعادلة (21.I) في (22.I) نجد:

$$T = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} (\rho(\vec{r}))^{5/3} \quad (23.I)$$

الطاقة الحركية لتوماس- فارمي هي :

$$T_{TF}(\rho) = \int T dr = \frac{3\hbar^2}{10m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int (\rho(\vec{r}))^{5/3} d\vec{r} \quad (24.I)$$

نظرية توماس- فارمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات، ومنه فإن الطاقة الكلية لنظام لإلكترونات في تقريب توماس- فارمي تكتب علي الشكل :

$$E_{TF}(\rho) = \frac{3\hbar^2}{10m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int (\rho(\vec{r}))^{5/3} d\vec{r} + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (25.I)$$

في هذا النموذج أجريه بعض التحسينات:

1- فعل التبادل المقترح من طرف ديراك :

$$E_{TFD}(\rho) = E_{TF}(\rho) - C_X \int [\rho(\vec{r})^{4/3}] d\vec{r} \quad (26.I)$$

2- فعل الارتباط المقترح من طرف فينغنز :

$$E_C(\rho) = - \frac{0.056[\rho(\vec{r})]^{4/3}}{0.079 + [\rho(\vec{r})]^{1/3}} \quad (27.I)$$

هذا النموذج أعطى صورة عن إمكانية الاعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية، و بإهمال الارتباط بين الإلكترونات تحصل على نتائج ضعيفة.

## I. 2.6. نظريتي Hohenberg-Kohn :

في سنة 1964 العالمان هوهنبارغ-كوهن [10] قامو بتطوير نظرية الكثافة الدالة (DFT), واثبتو امكانية استخدام الكثافة لحساب خصائص النظام , وبفضل جهود كوهن تم تطبيق هذه النظرية على أنظمة مختلفة من الجسيمات المتفاعلة وتتلخص في نظرتي أساسيتين هما:

النظرية الأولى :

تعتمد على أخذ الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي  $V_{ext}(r)$  (كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات  $\rho(r)$  :

$$E = E(\rho) \quad (28.I)$$

حيث أن دالية الطاقة

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (29.I)$$

حيث أن  $U$  و  $T$  كمون تفاعل و الطاقة الحركية لإلكترونات على الترتيب

بتطبيق تقريب هارترى فوك نجد:

$$E_{H.K}(\rho) = F_{H.K}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (30. I)$$

$$F_{H.K}(\rho) = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + G(\rho) \quad (31. I)$$

حيث أن  $G(\rho)$  تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية و طاقة التفاعل لهرتري،  
دوال الكثافة الإلكترونية تبقى صحيحة مهما كان شكل قوة الكمون الخارجي وعدد الإلكترونات.

النظرية الثانية :

برهنا بأن كثافة الحالة الأساسية تعطى كثافة الحد الأدنى ، وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالية الكثافة  
الإلكترونات كالتالي:

$$E(\rho_0) = MinE(\rho) \quad (32. I)$$

هو هنبارغ- كوهن برهنا على أن الكثافة الحقيقية للحالة الأساسية تعطي أقل طاقة، وكل الخصائص الأخرى تكون  
بدلالة كثافة الطاقة الحالة الأساسية في نظام الإلكترونني ، الكمون الخارجي يتم تحديده باستخدام مبدأ التغيرات.

### 3.6. I معادلة Kohn-Sham :

في سنة 1965 قام كوهن وشام [11] بكتابة كثافة للإلكترونات تأثيرها عن على كثافة الجسم المتفاعل واستخدمو  
مبدأ الغاير لحساب طاقة الحالة الأساسية، بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة بـ:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (33. I)$$

$\phi_i$  الحالة المشغولة للإلكترون  $i$

دالية الطاقة الكلية للإلكترونات  $E_e(\rho)$  :

$$E_e = T + V \quad (34. I)$$

حيث  $T$  الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل

و  $V$  كمون التفاعل إلكترون-إلكترون.

طاقة هرتري- فوك  $E_{H.K}(\rho)$  :

$$E_{H.F} = T_0 + V = T_0 + (V_H + V_X) \quad (35.1)$$

حيث الطاقة  $T_0$  الحركية للإلكترونات الحرة.

$V_H$  كمون إرتباط الإلكترونات و  $V_X$  كمون تبادل الإلكترونات

دالية  $F_{H.F}$  هي:

$$F_{H.F} = T - T_0 + T_0 + V \quad (36.1)$$

$V_C = T - T_0$  كمون إرتباط الإلكترونات.

$$F_{H.F} = (V_C + V_X) + T_0 + V_H \quad (37.1)$$

$V_{XC} = V_C + V_X$  هو كمون تبادل-إرتباط.

ومنه دالية الطاقة الكلية

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{XC}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (38.1)$$

معادلة كوهن-شام :

$$(T + V_{ext} + V_H + V_{XC})\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (39.1)$$

#### I. 4.6. حل معادلة Kohn-Sham :

يتم التركيز في طرق لحساب بنية عصابات الطاقة باستخدام DFT و مدارات كوهن-شام [12]، وبالتالي الدالة الموجية الأساسية تستخدم لحساب الكمون وهي :

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (40.1)$$

بحيث أن  $\phi_\alpha(r)$  المعادلة الأساسية و  $C_{i\alpha}$  هي معاملات النشر لدالة الموجة.

إذا يجب حل المعادلات الأساسية  $\phi_\alpha(r)$  لحساب معاملات  $C_{i\alpha}$  وذلك بطريقة الدورات التكرارية بحيث تكون الطاقة الكلية في القيمة الدنيا :

حلول معادلة كوهن - شام تعطي:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (41.1)$$

حيث :  $O$  مصفوفة التغطية و  $H$  هملتونيان كوهن

و لتبسيط الحساب نحل معادلة كوهن-شام من أجل نقاط تناظر في المنطقة بريلووان الأولى و لذلك نستخدم حلقة تكرارية كما في الشكل (1-I) بحيث ندخل الكثافة الأولية للشحنة  $\rho_{in}$  في التكرار الأول لحساب كثافة جديدة  $\rho_{out}$  . إذا تغيرت كثافة أو الطاقة (معياري التقارب) ، نرجع إلى الخطوى الأولى ونقوم بالمزج بين الكثافتين  $\rho_{out}$  و  $\rho_{in}$  بالطريقة التالية:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (42.I)$$

$i$ : درجة التكرار

$\alpha$ : معامل المزج

ونواصل الحلقة التكرارية على هذا النحو حتى نتحصل على التقارب المطلوب.

### I. 7. تقريب كثافة الموضع LDA :

في هذا التقريب يتم اعتبار أن الكثافة لاللكترونية للجسم المدروس تشبه محليا كثافة غاز لالكترونات المتجانس [13]، بحيث تعطى طاقة تبادل-إرتباط في هذا التقريب بـ:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}(\rho)\rho(\vec{r})d\vec{r}^3 \quad (43.I)$$

تقريب LDA يعتبر  $\varepsilon_{XC}$  طاقة كلية وهي مقسمة لجزئين بحيث :

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (44.I)$$

مساهمة طاقة تبادل الإلكترون في هذا التقريب تعطى بالعلاقة لدرالك [14]:

$$\varepsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}, \rho^{1/3} = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{4\pi^2}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad (45.I)$$

$r_s$  نصف قطر فيغنر-سيتز [15] ( نصف قطر كرة يحتوى الإلكترون).

مساهمة الإرتباط من أجل كثافة عالية يعطى بالعلاقة بردي و زنغر [16]:

$$\varepsilon_C(\rho) = C_0 \ln(r_s) - C_1 + C_2 r_s \ln(r_s) - C_3 r_s^3 \quad (46.I)$$

مع

$$C_0 = 0.0031091, C_1 = 0.046644, C_2 = 0.00664, C_3 = 0.01043.$$

مساهمة الارتباط من أجل كثافة منخفضة يعطى بالعلاقة فوسكو، ويلك و نصير [15]:

$$\varepsilon_c(\rho) = -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (47.I)$$

### I. 8. تقريب التدرج المعمم GGA :

تقريب تدرج المعمم GGA [17]، وتأثيره على تصحيحات LDA المستخدم حاليا يأخذ بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات  $\rho(r)$  عبر تدرج  $\Delta\rho(r)$  في حساباته، هذا التحسين يساعد على الحصول على نتائج أكثر دقة في الحسابات الكمية، تأخذ طاقة التبادل-ارتباط الشكل التالي :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}) \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (48.I)$$

$\nabla\rho(\vec{r})$ : تدرج الكثافة الإلكترونية.

### I. 9. التقريب المعدل لبريك جونسن mBJ :

حيث قدم Tran-Blaha [18] سنة 2009 أطروحة حول نسخة معدلة لدالية بريك جونسن، استخدام طرق LDA [19] و GGA [20] حساب فجوة الطاقة بتغير في الكمون لبريك جونسن :

$$v_{x;\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (49.I)$$

حيث

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{كثافة الإلكترونية.}$$

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{كثافة الطاقة الحركية.}$$

الكمون لـ Becke-Roussel  $v_{x;\sigma}^{BR}$

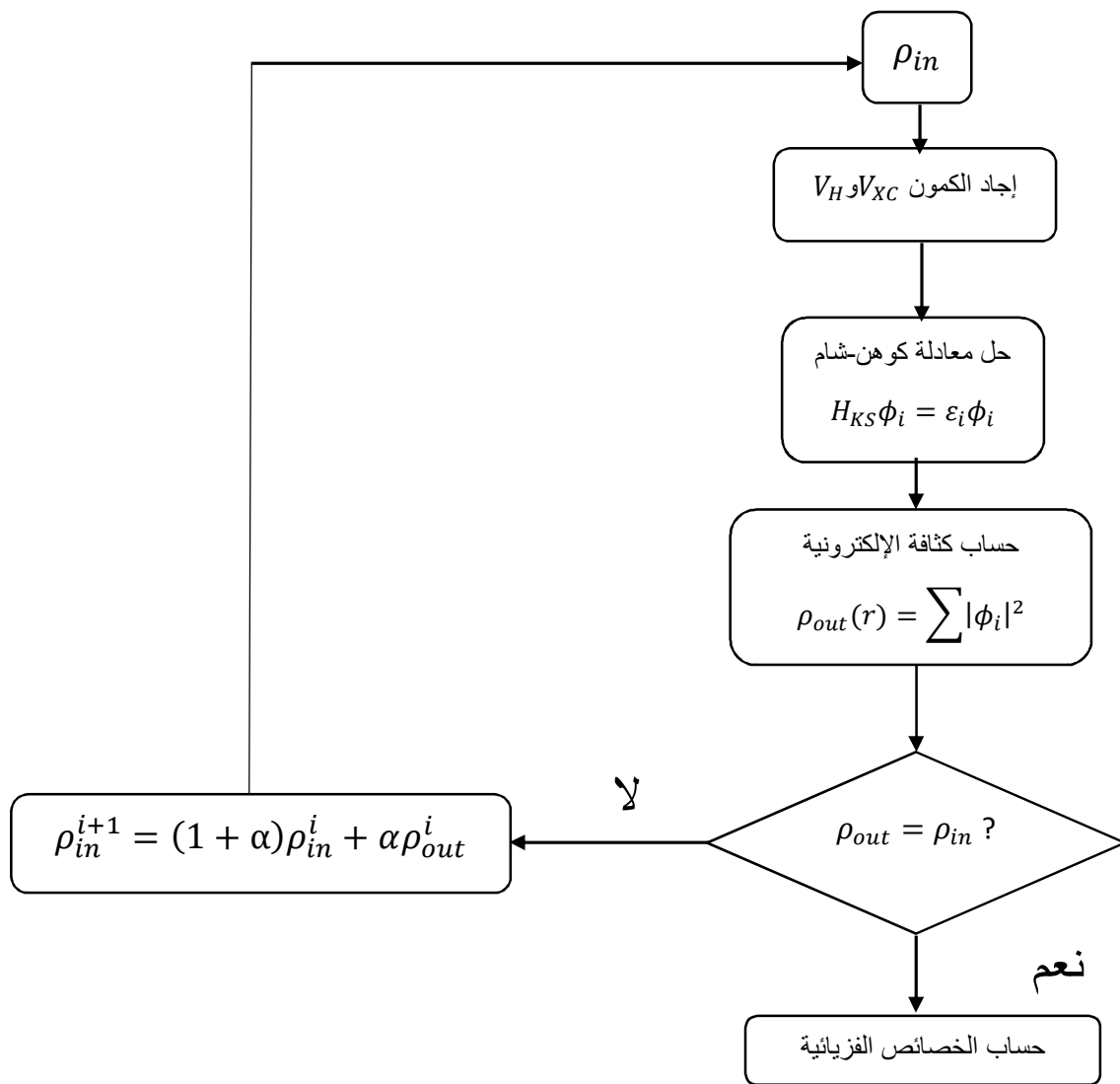
نشير إلي أن إذا اخترنا  $c = 1$  لدالية بريك جونسن [21] هذا الثابت المختار يتعلق خطيا مع الجذر التربيعي

$$\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$$

الشكل المقترح لـ c كالتالي :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} d^3r \right)^{1/2} \quad (50.1)$$

$\alpha$  و  $\beta$  ثوابت ،  $V_{cell}$  حجم الخلية العنصرية للنظام.



الشكل (1.1): مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT

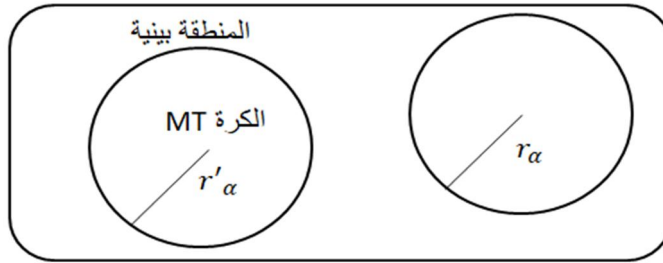
## 10.I طرق الحساب " طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW "

### 1.10.I مقدمة

يتم استخدام برنامج لدراسة الخصائص البنيوية و لالكترونية باعتماد على نهج لامواج المستوية خطيا والكمون الكامل FP-LAPW يعتمد هذا النهج في تحديد بنية العصابات واحتمالاتها بشكل دقيق , تستخدم طرق تقريبية لحساب خصائص الحالة لاساسية وتختلف هذه الطرق من حيث القاعدة وشكل لاحتمال والطرق الرياضيات المستخدمة في حل المعادلات لالكترون .

### I . 2.10 طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW

تم تطوير طريقة الموجة المستوية المتزايدة (Augmented Plane Wave) بواسطة سلاتر Slater الذي اعتبر انه في محيط النواة الذرية ' تكون كمونات ودوال الموجه على شكل الكمون الذي يوجد به تناسق كروي داخل المجال من دائرة نصف قطرها الذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين الشكل التالي :



الشكل (2.I): كمون « MT » (Muffin-Tin)

المنطقة الأولى (الكرة MT): يتغير فيها الكمون بشدة كبيرة تشمل الأنوية و الإلكترونات شديدة الارتباط.

المنطقة الثانية ( المنطقة البينية ) : تشمل الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية.

حيث تختلف حلول معادلة شرودينغر حسب المنطقة المعتمدة :

حلول شعاعية لمعادلة شرودينغر داخل كرة MT :

$$\phi(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) < r_\alpha \quad (51.I)$$

أمواج مستوية في المنطقة الإقحامية :

$$\phi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})r} \quad r > r_{\alpha} \quad (52.I)$$

$\Omega$  يمثل حجم خلية الوحدة.

الدالة التوافقية الكروية  $Y_{lm}$

معاملات النشر  $C_{\vec{G}}, A_{lm}$

$\vec{G}$  شعاع الانتقال في الشبكة المعكوسة

$U_1(r)$  هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر للجزء الكروي (M.T) تكتب كالتالي :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_1(r) = 0 \quad (53.I)$$

$E_l$  الطاقة الخطية.

$V(r)$  يمثل الكمون داخل الكرة

الدالة الشعاعية القطرية تكون متعامدة لكل الحالات الذاتية القبيلة داخل وتنتهي شروط التعامد عند حدودها [22] وتصبح معادلة شرودينغر كالتالي :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2U_2}{dr^2} \quad (54.I)$$

ولضمان إستمرارية الدالة  $\phi(\vec{r})$  علي سطح الكرة MT تنتشر المعاملات  $A_{lm}$  بدلالة المعاملات  $C_{\vec{G}}$  الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة الإقحامية وبعد الحسابات الجبرية نجد:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}U_L(r)} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} J_l(|\vec{k} + \vec{g}|r_{\alpha}) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{G}) \quad (55.I)$$

الدوال الذاتية  $G$  تصبح متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة MT بالتالي نتحصل علي دالة أساسية APWs وهي حلول معادلة شرودينغر داخل الكرة MT الموافقة للطاقة  $E_l$  أي نتحصل علي عصابة الطاقة الموافقة للمعامل  $G$ .

عندما تنقص معاملات  $A_{lm}$  في الدوال  $U_l(r_\alpha)$  تؤدي هذه النقصان الى جعل القيم  $U_\alpha(r_\alpha)$  معدومة على سطح الكرة مما يجعل الدوال الشعاعية تكون منفصلة عن الدوال الموجية في المنطقة الإقحامية، ولحل هذه المشكلة أدخل كولينغ [23] وأندرسن [24] مجموعة من التغيرات على طريقة APW منها تمثيل الدالة الشعاعية  $\phi(r)$  خارج كرة MT بترتيبات خطية  $U_l(r)$  مع إمتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة  $\dot{U}_l(r)$ ، سمية بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP – LAPW.

### 3.10.I مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

قدم أندرسون [24] طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW حيث أن الدالة الأساسية في الكرة MT هي عبارة عن مزيج خطي لدالة الشعاعية  $U_l Y_{lm}(r)$  وأشتقاقها  $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$  بدلالة الطاقة  $U_l$  تعرف مثل دالة APW (3.3)، والدالة  $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$  تخضع لشروط التالية [25]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (56.I)$$

في الحالة اللانسبية ، الدالة الشعاعية  $U_l(r)$  و  $\dot{U}_l(r)$  على سطح الكرة (MT) تكون مستمرة مع الموجة المستوية في المنطقة الإقحامية ، إذن دالة الموجة المستوية المتزايدة تصبح دالة أساسية للطريقة FP-LAPW :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (57.I)$$

$A_{lm}$ : هي معاملات الموافقة للدالة  $U_l(r)$

$B_{lm}$ : هي معاملات الموافقة للدالة  $\dot{U}_l(r)$

الدوال LAPWs هي عبارة عن موجة مستوية وحيدة في منطقة الإقحامية مثل طريقة APW ، و الدالة الشعاعية يمكن نشرها بالقرب من  $E_l$  كالتالي [26]:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + 0(E - E_l)^2 \quad (58.I)$$

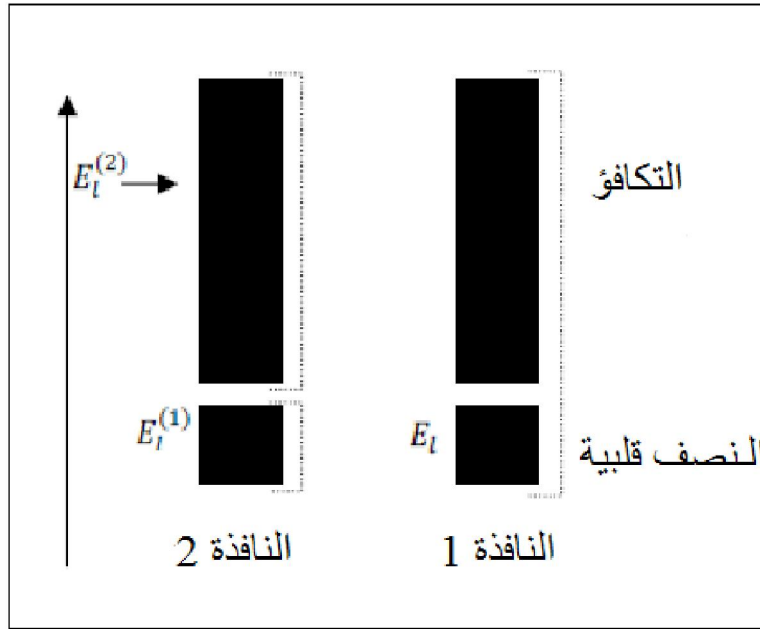
حيث أن  $0(E - E_l)^2$  يمثل الخطأ الرباعي الطاقوي.

طريقة LAPW تضمن الإستمرار دالة الموجة علي سطح كرة MT .

الطريقة FP-LAPW تدخل خطأ على الدالة الموجية من رتبة  $(E - E_1)^2$  وأخرى على عصابات الطاقوية من رتبة  $(E - E_1)^4$  بالرغم من رتبة هذا الخطأ الدوال LAPWs تشكل قاعدة جيدا، التي تسمح لنا بالطاقة  $E_1$  واحد نتحصل على كل عصابات تكافؤ في أكبر منطقة طاقوية

### I. 4.10. نوافذ الطاقة المضاعفة :

التقنية المستعملة لمعالجة مشكلة حالات نصف قلبية بتقسيم الطيف الطاقوي إلى نوافذ والتي تكافئ الطاقة  $E_1$  [24]. هذه التقنية موضحة في الشكل (3. I).



الشكل (3. I) : عدة نوافذ طاقوية

تعالج هذه المسألة بإختيار أي نافذة للحالة المكافئة وذلك للفصل بين حالات التكافؤ و النصف قلبية.

### I. 5.10. برنامج Wien2K

في عملنا استخدمنا طريقة FP-LAPW، المدمجة في برنامج [27] Wien2K حيث يشمل برامج فرعية منفصلة الشكل (1. I) :

NN: هذا البرنامج يحدد المسافة بين جوار الأقرب لذرات كما يساعد في إيجاد نصف القطر الذري للكرة.

LSTART: برنامج يولد الكثافة الذرية ويحدد كيفية التعامل مع المدرات المختلفة في حساب عصابات الطاقة

SYMMETRY: فهو يولد عملية التناظر في الجملة ، يحسب المجموعة النقطية لمواقع الخاصة بالذرات يولد المعامل الأساسي لتوافقية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضعي.

KGEN : يولد الشبكة k في منطقة بريلون

DSTART : يولد كثافة إنطلاق لدورة SCF المنتجة من الكثافة الذرية والمولدة من LASTART.

يقوم بتهيئة الحساب و التكراره إلى غاية الوصول لتقريب المطلوب. وهي منسقة في الخطوات التالية :

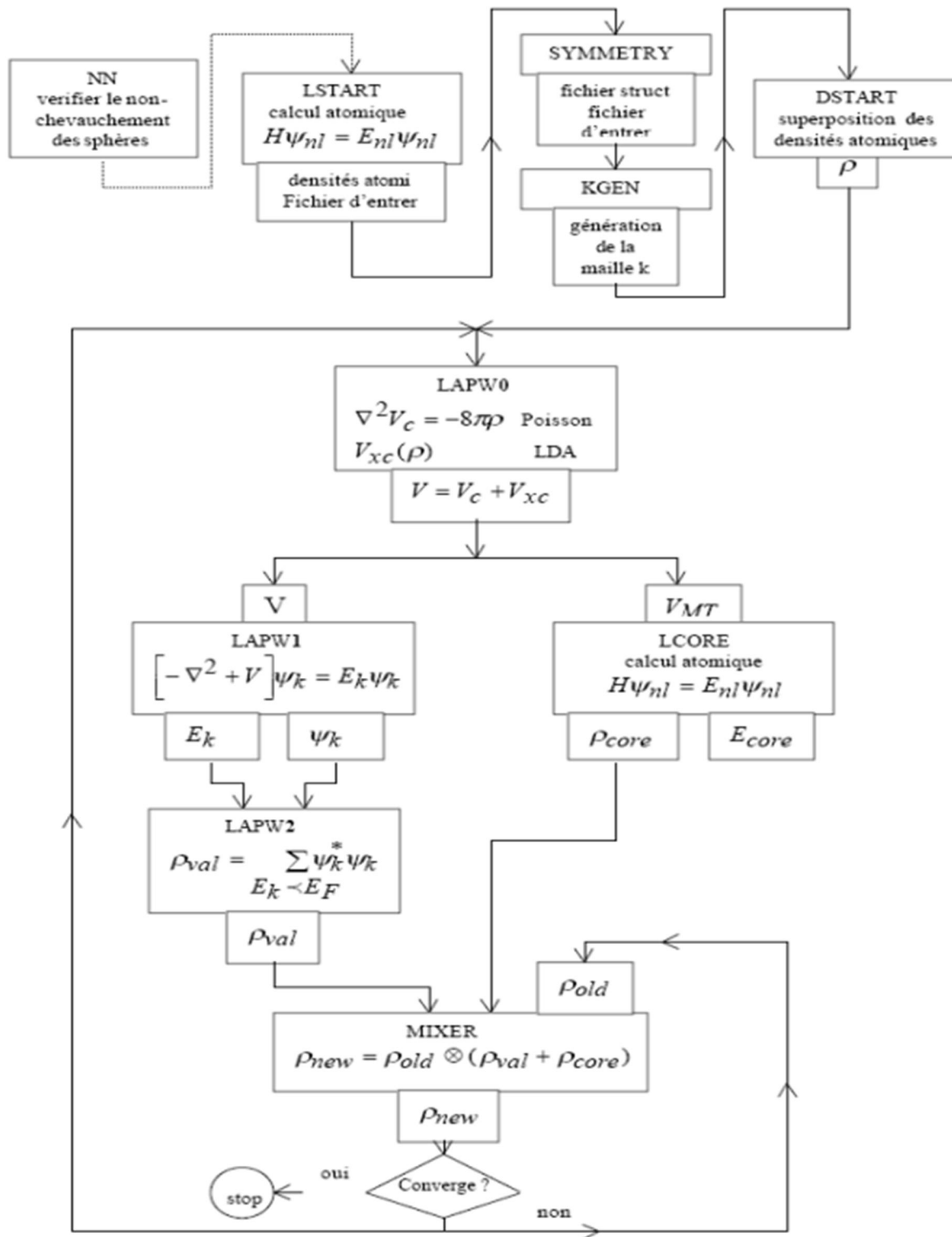
LAPW0 : يولد كمون إنطلاقا من الكثافة.

LAPW1 : حساب عصابة التكافؤ ، القيم الذاتية والأشعة الذاتية.

LAPW2 :حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

LCORE : حساب الحالات القلبية والكثافة.

MIXER : يخلط الكثافة الداخلة و الخارجة.



الشكل (4.1): بنية برنامج Wien2K

## المراجع :

- [1] P. Kireev, La physique des semi-conducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leipzig) 84, 87, 457 (1927).
- [3] D.R.Hartree, Proc.Cambridge philos Soc. 24 (1928) 28.
- [4] V. Fock, Z. Physik, 61 (1930) 126.
- [5] V. Fock, Z. Phys. 61. 126, 795 (1930).
- [6] W. Pauli Jr., Z. Physik, 1925, 31, 765.
- [7] V.Z. Fock, Z. Phys. 1930, 61, 126.
- [8] L.H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
- [9] E. Fermi. Z.Phys 48 (1928) 73.
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rév.B 136 (1964) 864.
- [11] W. Kohn, LJ Sham, Phys. Rév. A1133-A1138. 140 (1965).
- [12] S. Cottenier, Théorie fonctionnelle de la densité et famille des méthodes (L) APW : une introduction étape par étape Belgique, 6 août 2004.
- [13] LJ Sham, W. Kohn, Phys. Rév. 145 (1966) 561.
- [14] p.a.m. dirac, proc. Cambridge philos.soc. 26 376 (1930).
- [15] e. Wingner, phys.rev.46,1002 (1934).
- [16] j.p. perdew, a. zunger, phys.rév. b23,5048(1981).
- [17] D. Langreth, J. Perdew, Phys. Rév.B 21 (1980) 5469.
- [18] F. Tran et P. Blaha, Phys Rev.Lett 102, 226401 (2009).
- [19] JP Perdew, W. Wang, Phys. Rév. B 45 (13) (1992) 244 ; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Difficile, Chem. Phys. Lett. (1990) 399.
- [20] D. Langreth, J. Perdew, Phys. Rev. B 21 (1980) 5469.
- [21] A.D. Becke et E.R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).

[22] Gherici Fouad Yacine, Thèse de Magistère, Physique, Traitement de Surfaces et Sciences des matériaux, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, Oran.

[23] D. D. Koelling et G. O. Arbman, j. physique. F5, 661 (1979).

[24] O.K. Andersen, phys. Rév.B 12, 3060 (1975).

[25] M. B. Kanoun, Thèse de doctorat, université de Tlemcen (2004).

[26] S. Cottenier, ISBN 807215 (2002) 90.

[27] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2K, un programme augmenté d'ondes planes et d'orbitales locales pour calculer les propriétés des cristaux (Karlheinz Schwarz, Techn.Universitat Vienna, Autriche), 2001. ISBN 3 -9501031-1-2.

## الفصل الثاني

مركبات نصف هسلر المزدوجة

## II. 1. مقدمة :

يعود تاريخ مركبات هسلر إلى عام 1903، حيث اكتشف مهندس التعدين الألماني "فريدريش هسلر" فئة جديدة من المركبات المعدنية ( $\text{Cu}_2\text{MnX}$  ( $\text{X}=\text{Al}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) المعروفة باسم مركبات هسلر، والتي تظهر خصائص مغناطيسية حديدية، على الرغم من وجودها. حقيقة أن أيا من مكوناته الفردية لم يكن لها خصائص مغناطيسية من تلقاء نفسها [1،2]. وفي وقت لاحق، تم اكتشاف ظاهرة المغناطيسية الحديدية في المزيد من المركبات المصنوعة من المنغنيز (Mn) والنحاس (Cu) بالإضافة إلى عناصر مثل الأنتيمون (Sb)، والقصدير (Sn) ومنذ اكتشافها، تم التعرف على أكثر من ألفي مركب حدد برادلي ورودجرز [3]، وكذلك أوتو هسلر (ابن هسلر) [4]، أن متبلورات  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  في بنية لجنة الاتصالات الفيدريالية (المجموعة الفضائية  $Fm3m$ ، 225) في عام 1934. بالإضافة إلى ذلك، وجد ابن هسلر أن هناك احتمالية وجود نوع آخر من الترتيب البلوري، وهو ما يعرف اليوم باسم مركب هسلر العاكس أو المقلوب وله المجموعة الفضائية  $T_2^d$  بـ 216 تصنيفا [4]. بعد فترة وجيزة (1951-1952) من اكتشاف هسلر، قدم نوفوتني وجوزا نتائج لمجموعة منفصلة من المواد وهي  $\text{LiMgAs}$  (Nowotny) و  $\text{CuMgAs}$  (Juza)، ومنذ ذلك الحين يشار إلى هذه المواد بشكل شائع باسم مراحل Nowotny-Juza. تم ربط مراحل Nowotny-Juza ومركبات Heusler بواسطة L. Castelliz الذي قام بتركيب [6,5]  $\text{NiMnSb}$ ، والذي يُعرف حاليًا بأنه نصف مركب Heusler. تم الإبلاغ عن سلوك مغناطيسي حديدي نصف معدني في مركب  $\text{NiMnSb}$  لأول مرة بواسطة Groot et al في عام 1983 [7]، وهو مستمد من حسابات المبادئ الأولى. في أواخر الثمانينات، اقترح أ. فيرت وزملاؤه مفهوم دمج السلوك شبه المعدني في تطبيقات الإلكترونيات السبينية [8]. يمكن تصنيع مركبات Heusler من مجموعة من العناصر من منطقة مختلفة في الجدول الدوري. تتكون هذه المركبات عادةً من عنصر مجموعة رئيسي واحد (Z) ذو نقطة انصهار منخفضة ومعدنين انتقاليين (Y، X) مع نقطة انصهار عالية مقارنة بذرة X انظر الشكل (1.II). ويمكن تصنيفها إلى مجموعتين الأكثر شيوعا. تتكون المركبات ذات الصيغة الكيميائية  $\text{X}_2\text{YZ}$  من أربع شبكات فرعية



## II. 2.2. نصف هسلر

سبائك نصف هسلر عبارة عن مركبات بين المعادن لها الصيغة العامة XYZ والتي تتبلور في بنية مكعبة غير متناظرة مركزياً C1b (نوع البنية MgAgAs، المجموعة الفضائية F m 43، 216) مع قياس العناصر الكيميائية 1:1:1. X و Y في مركبات Heusler عبارة عن معادن انتقالية أو عناصر أرضية نادرة، بينما Z هو عنصر المجموعة الرئيسي. يُظهر سالبة كهربية أعلى مثل Ge و Sn و Pb

تحتل ذرات X موضع Wyckoff 4b عند الإحداثيات  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  و تحتل ذرات Y موقع Wyckoff 4a عند الإحداثيات  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  ، وتحتل ذرات Z موقع Wyckoff الأصلي a4 عند الإحداثيات (0,0,0). وفي الوقت نفسه، يشغل موقع Wyckoff 4d عند الإحداثيات  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$  لا تزال غير مشغولة [12]. يمكن تصنيف نصف سبيكة Heusler كمركب هجين يتكون من XZ مع بنية بلورية من الملح الصخري، بالإضافة إلى XY و YZ مع بنية بلورية من مزيج الزنك.

تتأثر خصائص مركبات نصف هسلر بشكل كبير بتركيز إلكترون التكافؤ (VEC) أو عدد إلكترونات التكافؤ (Nv) في الخلية البدائية. يحدد ذلك بنية النطاق ويؤثر لاحقاً على الخواص الفيزيائية للمركبات [13،14].

## الجدول (1.II): التوزيعات المختلفة للمواقع غير المكافئة من النوع C1b.

ترتيب	4a	4b	4c
نوع I	X	Y	Z
نوع II	Z	X	Y
نوع III	Y	Z	X

## II. 3.2. عكوس هسلر

يتم تصنيف مركبات هسلر إلى عدة فئات فرعية، من أبرزها هي هسلر المعكوس وهو الشكل الجديد لمركب هسلر الكاملة. في أي عنصر  $Y$  يمتلك عددًا ذريًا أكبر من العنصر  $X$   $Z(Y) > Z(X)$  يمثل  $X$  و  $Y$  ذرات فلز انتقالي، بينما يشير  $Z$  إلى كتلة رئيسية أو عنصر كتلة  $P$  له إلكترونات تكافؤ  $sp$  [15].

يتم ترتيب مركبات Heusler بالتسلسل  $X-Y-X-Z$ ، بينما في مركبات Heusler العكسية، يكون الترتيب  $X-X-Y-Z$ ، وهذا يعني أنه يتم تبديل مواقع  $Y$  و  $X$ ، تتبلور هذه المركبات في هيكل من النوع  $X$  مع النموذج الأولي  $CuHg_2Ti$  و  $AgLi_2Sb$  وتظهر بنية شبكية مكعبة مركزية الوجه، لكن مجموعتها الفضائية  $Fm\bar{3}m$  (216) تختلف عن مركبات هسلر الكاملة. مركبات Heusler المعكوسة هي نوع من المركبات Heusler التي تظهر إمكانية استخدامها في أنظمة العزم المغناطيسي المنخفض. يتم توظيفهم بشكل خاص في تطبيقات الإلكترونيات السبينية [16].

## II. 4.2. هسلر الرباعي

يُعرف نوع إضافي من مركبات هسلر بمركبات هسلر الرباعية، ويتكون من أربع ذرات ذات خصائص كيميائية مختلفة. الصيغة العامة لهذه المركبات هي  $XX'YZ$ ، حيث يشغل  $X$  و  $X'$  الموضعين  $a_4$  و  $d_4$  على التوالي. يقع العنصر  $Y$  في الموضع  $b_4$ ، بينما يقع العنصر  $Z$  في الموضع  $c_4$ . تحتوي هذه الشبكة على النموذج الأولي  $LiMgPdSn$ ، والذي يشار إليه عادة باسم المرحلة  $Y$  وينتمي إلى المجموعة الفضائية  $Fm\bar{3}m$  (216). حيث يمثل  $x$  و  $z$  معادن انتقالية، بينما يمثل  $Z$  كتلة رئيسية أو عنصر كتلة  $P$  مع إلكترونات التكافؤ [17]  $sp$ . عادة، يظل الهيكل مستقرًا عندما يكون عدد إلكترونات التكافؤ في الذرة  $X$  أكبر من عدد الذرات  $X'$  و  $Y$ . بينما يكون عدد الإلكترونات في تكافؤ الذرة  $Y$  أقل من عدد الذرة  $X'$ . [18] تظهر مركبات هسلر الرباعية خصائص مشابهة لنصف هسلر، وبالتالي، يمكن بلورتها إلى واحد من ثلاثة أشكال بلورية متميزة.

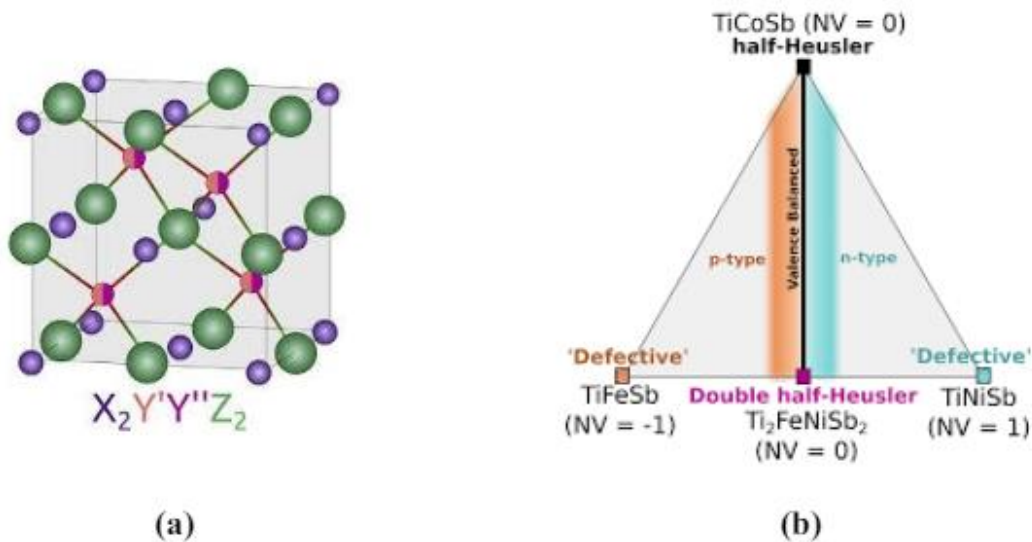
الجدول (2.II): مقارنة الفئات المختلفة لسبائك Heusler [19]

البنية	الصيغة العامة	الانواع	مجموعة الفضاء	نسبة	الشبكات الفرعية	مثال
هسلر كامل	X <sub>2</sub> YZ	L21	Fm3m	2:1:1	4	Co <sub>2</sub> MnAl
نصف هسلر	XYZ	C1b	F $\bar{4}$ 3m	1:1:1	3	NiMnSb
معكوس هسلر	XY <sub>2</sub> Z	X	Fm3m	2:1:1	4	CrCo <sub>2</sub> Ga
هسلر الرباعي	XX'YZ	Y	F $\bar{4}$ 3m	1:1:1:1	4	YFeCrSb

## II 5.2. نصف هسلر المزدوج (DHH)

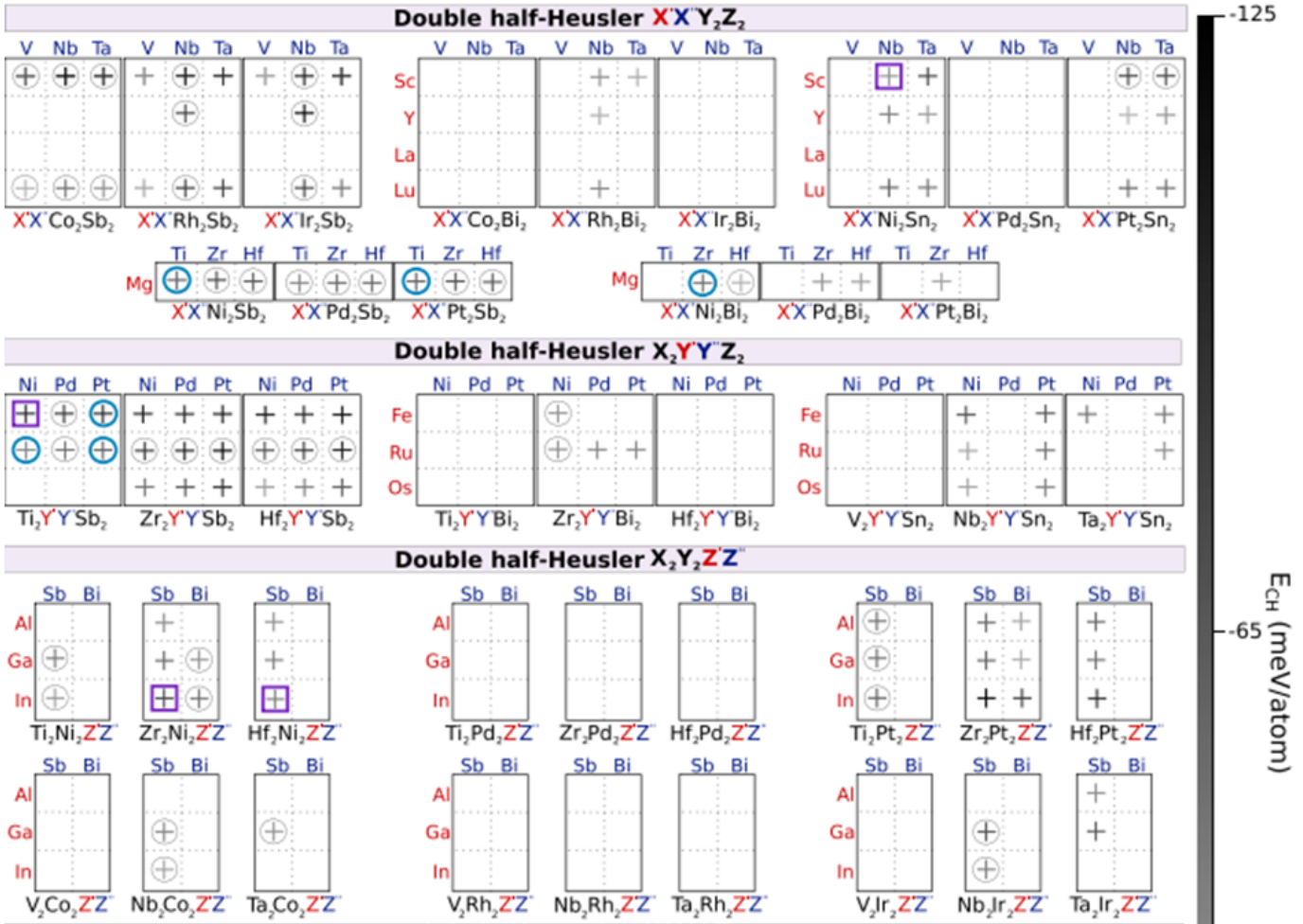
تم استكشاف فئة جديدة من مركبات Heusler أولاً بواسطة Anand et al، والمعروفة بمركبات Heusler (DHH) الرباعية النصفية ذات الصيغة العامة X'X''Y<sub>2</sub>Z<sub>2</sub> و X<sub>2</sub>Y'Y''Z<sub>2</sub> [20]. هذه المركبات هي نوع من المركبات بين الفلزية التي سميت على اسم مركبات هسلر وتعتبر مركبات رباعية مستقرة، والتي تعتمد على الاستبدال غير المتكافئ لذرتين مختلفتين (X'' و X')، (Y'' و Y') أو (Z'' و Z') بين اثنين من سبائك Heusler النصفية الثلاثية (X''YZ و X'YZ)، (XY''Z و XY'Z) أو (XYZ'' و XYZ) بمعنى آخر، X<sub>2</sub>Y'Y''Z<sub>2</sub> vs XYZ، حيث Y'' و Y' غير متكافئين. علاوة على ذلك، يمكن أن يؤدي الاستبدال غير التكافؤ إلى تكوين متميز يحافظ على توازن التكافؤ. على سبيل المثال، في الذرات Ti<sub>2</sub>FeNiSb<sub>2</sub>. يتم استبدال Fe و Ni في موقع Y الذري (انظر الشكل II.2.ب)، وهي سمة مميزة للتركيبية، مما يؤدي إلى توليد نصف ثلاثي Heusler مكون من 18 إلكترونًا [21]. سبائك DHH مستوحاة من البيروفسكايت المزدوج، حيث يشير مصطلح "مزدوج" إلى مضاعفة وحدة صيغة البيروفسكايت من

ABO<sub>3</sub> إلى A<sub>2</sub>BBO<sub>6</sub> كما ذكر سابقاً أناند وآخرون. أجرى بحثاً مكثفًا حول هذه المواد عندما قاموا بالتحقيق في الاستقرار الديناميكي الحراري لتركيبات DHH 315 باستخدام تحليل الهيكل المحذب داخل OQMD، أي قاعدة بيانات المواد الكمومية المفتوحة. تم تحديد أن DHH، بشكل عام، سيكون له موصلية شعرية أقل من النصف الثلاثي Heusler بسبب العدد الأكبر من الذرات في خلية الوحدة البدائية وتعقيد البنية البلورية [21]. تمتلك DHH العديد من الخصائص المميزة مثل الكفاءة الحرارية العالية، والطبيعة نصف المعدنية، والخصائص المغناطيسية والخصائص الميكانيكية الاستثنائية. تطبيقاتها المحتملة في الأجهزة الحرارية الكهربائية، والأجهزة الإلكترونية السبينية، والأجهزة المغناطيسية، وغيرها من المجالات هي قيد التحقيق حاليًا.



**الشكل (2.11): (a)** هيكل Heusler المزدوج النصفى بالصيغة العامة  $X_2Y'Y''Z_2$ ، **(b)** الرسم التخطيطي الزائف  $TiFe_xCo_yNi_{1-x}Sb$  على أساس الاستبدال غير المتساوي على موقع Y الذري [22].

## II. 1.5.2. أنواع نصف هسلر المزدوج



## II. 2.5.2. أهمية نصف هسلر المزدوج

تم تصنيع نصف هسلر المزدوج  $Ti_2FeNiSb_2$  والتأكد من أنه يحتوي على نسبة  $k$  أقل بكثير من  $TiCoSb$ ، وبالتالي توفير نقطة انطلاق أفضل لتحسين الكفاءة الحرارية.

## II. 3.5.2. تطبيقات نصف هسلر المزدوج

يعد تطبيق مركبات نصف هسلر المزدوجة توليد الطاقة الكهروحرارية واعدة نظرا لاستقرارها وخصائص النقل الإلكتروني العالية، وتركز لأبحاث على تعزيز كفاءتها الحرارية عن طريق ادخال رواسب نانوية كاملة من طراز Heusler(FH) والتي تقلل

التوصيل الحراري وتحسين النقل لإلكتروني , ادت هذه الطريقة الى زيادة كبيرة في رقم الجدارة الكهروحرارية (ZT) الى 0.31 في  $Ti_2FeNi_{1.05}Sb_2$  , مما يدل على تحسن بمقدار .

### المراجع :

- [1] F. Heusler, W. Starck et E. Haupt. Verh. d. DPG, 5:220-223, (1903).
- [2] F. Heusler. Verh. d. DPG, 5:219, (1903).
- [3] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, La structure cristalline des alliages Heusler. P. Roy. Soc. Londres. A. Mat 144, 340-359, (1934).
- [4] Heusler O. Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium Kupferlegierungen. Adv.Phys.411 : 155-201, (1934).
- [5] Castelliz L. Eine phase ferromagnétique dans le système Nickel-Mangan-Antimon. Monatsh. Chem.82 : 1059-1085, (1951).
- [6] Castelliz L. Über eine Mischkristallreihe zwischen zwei terären Vertretern des C1-Typs. Monatsh. Chem.83 : 1314-1317, (1952).
- [7] R. A. c. de Groot, F.M. Mueller, P.G. Van Engen, K.H.J. Buschow, Nouvelle classe de matériaux : ferromagnétiques semi-métalliques. Phys. Le révérend Lett. 50, 2024-2027, (1983).
- [8] H. Zabel, « Progrès en spintronique », Super-réseaux et microstructures, vol. 46, n° 4. p. 541 553, (octobre 2009).
- [9] RE Smalley, MRS Bull., 30, 412-417, (2005).
- [10] H.P.J. Wijn : Alliages et composés d'éléments 3D avec éléments du groupe principal 5 . 1 Éléments 3D et Cu , Ag ou Au. SpringerLink , (1991).
- [11] Singh, M., Saini, HS, Thakur, J., Reshak, AH, Kashyap, MK : Structure électronique, magnétisme et demi-métallicité robuste du nouvel alliage Heusler quaternaire FeCrMnSb. J. Alloys Compd. 580, 201-204, (2013).

- [12] HC Kandpal, C. Felser et R. Seshadri, J. Phys. D. Appl. Phys, 39, 776-118785, (2006).
- [13] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R. V. Skolozdra et M. A. Kouacou. J. Phys.:Condens. Matière, 10 : 1013 – 1032, (1998).
- [14] J. Tobola et J. Pierre. J. Tous. Comp., 296 : 243 – 252, (2000).
- [15] Aravindan, V., Rajarajan, AK, Mahendran, M. : Étude des premiers principes des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des alliages Heusle inverses de Mn<sub>2</sub>XSb (X = Co, Fe). J. Électron. Maître. 50, 1786-1793, (2021).
- [16] Luo, H., Xin, Y., Liu, B., Meng, F., Liu, H., Liu, E., Wu, G. : Concours de l'ordre structurel L21 et XA dans les alliages Heusler X<sub>2</sub>CuAl (X = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). J. Alliages Compd. 665, 180-185, (2016).
- [17] Xu, G.Z., Liu, EK, Du, Y., Li, G.J., Liu, G.D., Wang, W.H., Wu, GH : Une nouvelle famille de semi-conducteurs sans spingapless : composés Quaternaires de Heusler. Épl. 102, (2013) .
- [18] V. Alijani, Winterlik J, Fecher GH, S. S. Naghavi et C. Felser, Phys. Rév.B 83184428, (2011).
- [19] K. Asokan et S. Paranthaman, « Alliages Heusler : une perspective informatique », Eur. Chimique. Taureau. 2023, 12 (numéro 8), 4778-4814.
- [20] S. Anand, M. Wood, Y. Xia, C. Wolverton et G. J. Snyder, Joule, 3(5) 1226-1238, (2019).
- [21] Anand, S., Xia, K., Hegde, V.I., Aydemir, U., Kocovski, V., Zhu, T., Wolverton, C. et Snyder, G.J. Une règle d'équilibre de valence pour la découverte de demi-Heusler à 18 électrons avec des défauts. Énergie Environnement. Sci. 11, 1480, (2018).

[22] S. Anand, M. Wood, Y. Xia, C. Wolverton et GJ Snyder, Joule, 3(5) 1226-1238, (2019).



الفصل الثالث  
النتائج والمناقشة

### 1.III . مقدمة :

الهدف من هذا الفصل هو دراسة الخصائص البنيوية لثوابت الشبكة  $a$  (Å) و  $c$  (Å) ، ومعامل الإنضغاطية  $\beta$  والمشتقة الأولى لهذا المعامل  $\beta'$  ، وأيضا الخصائص الإلكترونية (بنية عصابات الطاقة، كثافة الحالات الكلية و الجزئية)، لمركبات نصف هسلر المزدوجة  $Nb_2Sn_2OsPt$  و  $Nb_2Sn_2OsPd$  .

تم الحصول على النتائج في سياق نظرية دالية الكثافة DFT وذلك باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل (FP-LAPW) و المدمجة في برنامج wien2k [1]. حيث أنه لحساب كمون تبادل-إرتباط أستخدمنا التقريبات التالية:

- تقريب التدرج المعمم (GGA) [2]، وتقريب الكثافة المحلية (LDA) [3]. ومن أجل حصول علي نتائج جيدة حول الخصائص الإلكترونية وتحسين المانع الطاقى نستعمل تقريب المعدل لبيك-جونسون [4] (mBJ).
- كما أخذ التقريب النسبي لدالة الموجة داخل كرة (M.T) ، مع الأخذ بعين الإعتبار العزم الزاوي  $L_{max} = 10$ .

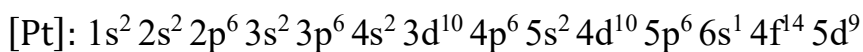
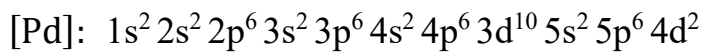
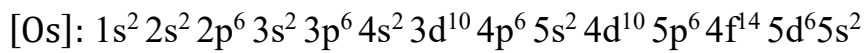
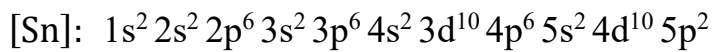
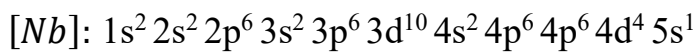
### 2.III . البنية البلورية للمركبات نصف هسلر المزدوجة ( $Z=Pt, Pd$ ) : $Nb_2Sn_2OsZ$

لدينا مركبات نصف هسلر المزدوجة  $Nb_2Sn_2OsPd$  و  $Nb_2Sn_2OsPt$  تتبلور في بنية رباعي الأضلاع مع تناظر I-42d (زمرة فراغية 122) كما هو موضح في الشكل (1.III).

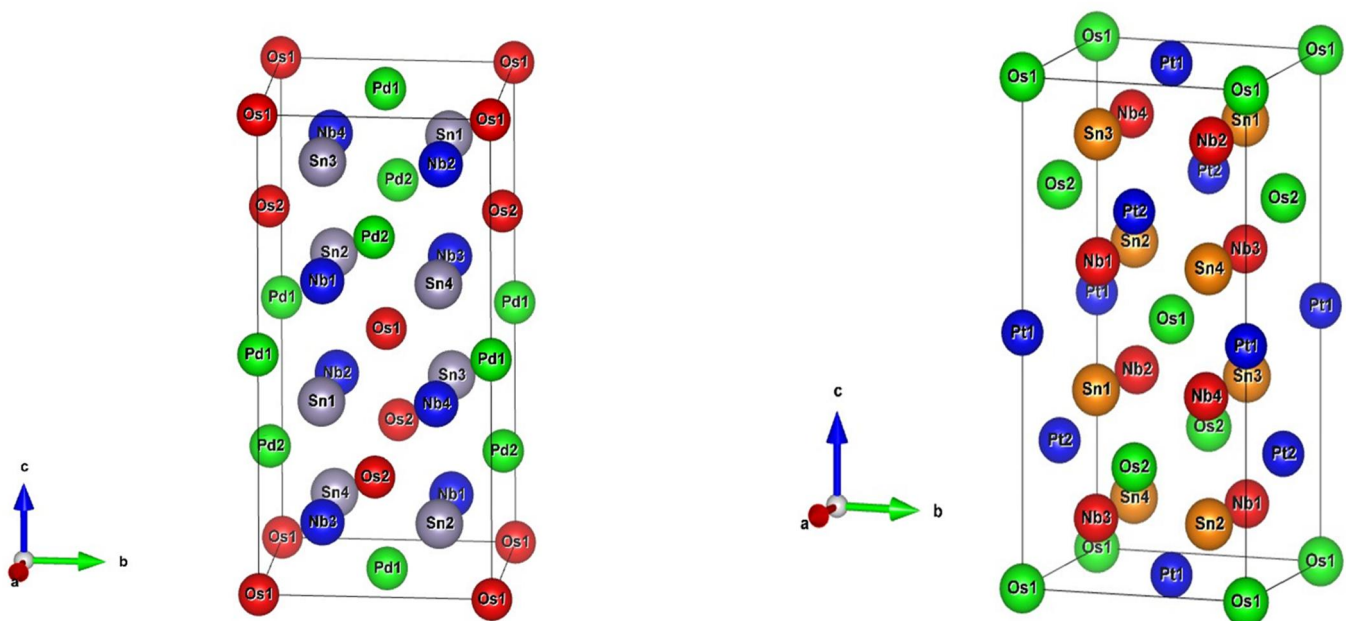
**الجدول (1.III):** يوضح مواضع الذرات (Nb , Sn , Os , Pd و Pt).

Z	Y	X	الذرات
0.62500	0.25000	0.73845	Nb
0.37500	0.24614	0.75000	Sn
0.00000	0.00000	0.00000	Os
0.00000	0.50000	0.50000	Pd
0.00000	0.50000	0.50000	Pt

التوزيع الإلكتروني لكل عنصر كيميائي هو



تمثيل البنية البلورية لمركبات نصف هسلر المزدوجة  $Nb_2Sn_2OsPt$  و  $Nb_2Sn_2OsPd$  :



الشكل (1.III): البنية البلورية للمركبات نصف هسلر المزدوجة  $Nb_2Sn_2OsZ$  (  $Z=Pt, Pd$  ).

أول خطوة في الحساب هي إيجاد القيم التالية

- إختيار قيمة  $R_{mt}$  نصف قطر الكرة MT لذرات Nb, Sn, Os, Pd و Pt يعتمد على شرطين أساسيان:

1- تجنب تداخل كرة (MT) .

2- يجب أن تكون أغلبية الإلكترونات القلبية داخل الكرة (MT).

- معامل  $R_{mt} * K_{max}$  يعطى بالعلاقة :

$$R_{mt} \cdot K_{max} = R_{MT}^{min} * K_{max} \quad (1. III)$$

$R_{MT}^{min}$  : أصغر قطر للكرة MT.

$K_{max}$  : الشعاع الناظمي للموجة المستوية.

-  $K_{point}$  تعرف على أنها عدد النقاط  $K$  في منطقة بريليون الأولى.

**الجدول (2.III):** قيم كل من  $R_{mt}$ ,  $K_{point}$ ,  $R_{mt} * K_{max}$  للمركبات نصف هسلر المزدوجة ( $Z=Pt, Pd$ )  $Nb_2Sn_2OsZ$ .

$R_{mt}(Z)$	$R_{mt}(Y)$	$R_{mt}(Mn)$	$R_{mt}(Co)$	$K_{point}$	$R_{mt} * K_{max}$	النمط	المركبات
2.35	2.43	2.31	2.21	1000	8	GGA	Nb <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> OsPd
2.35	2.43	2.31	2.21	1000	8	LDA	
2.50	2.50	2.39	2.30	1000	8	GGA	Nb <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> OsPt
2.46	2.48	2.24	2.26	1000	8	LDA	

في الجدول (2.III) تم إختيار أنصاف الأقطار كرة (MT) وإنتقاء إختباري للنقاط الخاصة  $(R_{MT} * K_{max})$ ,  $(K_{point})$

حسب تقريبي GGA و LDA ذلك بإستخدام الحساب الذاتي SCF للمركبات Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsPt و Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsPd .

### 3.III. الخصائص البنيوية لمركبات نصف هسلر المزدوجة (Z=Pd, Pt) Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsZ:

#### 1.3.III. إيجاد ثوابت البنية :

لقد تم حساب طاقات الحالة الأساسية كدالة لحجم الخلية للمركبات Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsPd و Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsPt في حالة بدون سبين في التقريب GGA و LDA المبينة في الجدول (3.III).

لحساب ثابت الشبكة البلورية  $a(\text{Å})$  استخدمنا معادلة الحالة لمرنقهان [5] تعطى بـ:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' + 1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (2. III)$$

$V_0$  : حجم الحالة الأساسية

$E_0$  : طاقة الحالة الأساسية المسؤولة عن الحجم  $V_0$ .

$\beta$  : معامل الإنضغاطية ويعرف بالعلاقة التالية :

$$\beta = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3. III)$$

$B'$  : المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية :

$$\beta' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (4. III)$$

في حالة الإتزان نجد ثابت الشبكة يوافق القيمة الحدية الدنيا للطاقة.

النتائج المتحصل عليها لثابت الشبكة البلورية  $a(\text{Å})$  و  $c(\text{Å})$  ، معامل الإنضغاطية  $\beta$  والمشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية  $\beta'$  مسجلة في الجدول رقم (3.III).

**الجدول (3.III) :** قيم كل من ثوابت الشبكة  $a$  (Å) و  $c$  (Å) و معامل الإنضغاطية  $\beta$  و المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية  $\beta'$  للمركبات نصف هسلر المزدوجة  $Nb_2Sn_2OsPd$  و  $Nb_2Sn_2OsPt$ .

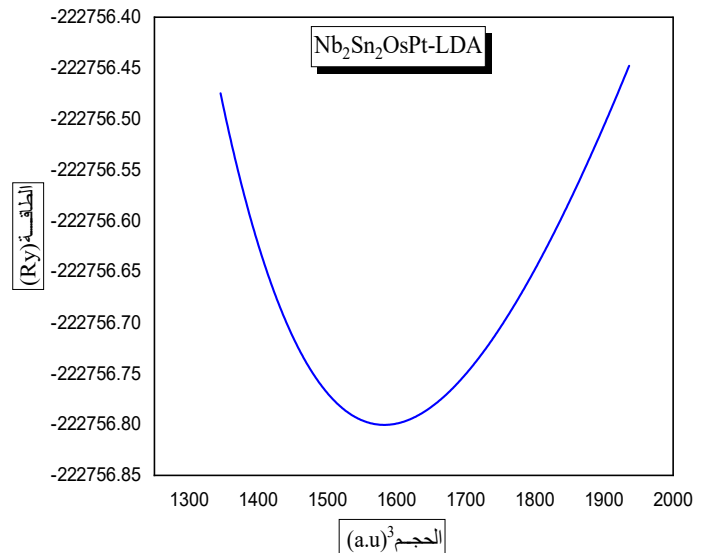
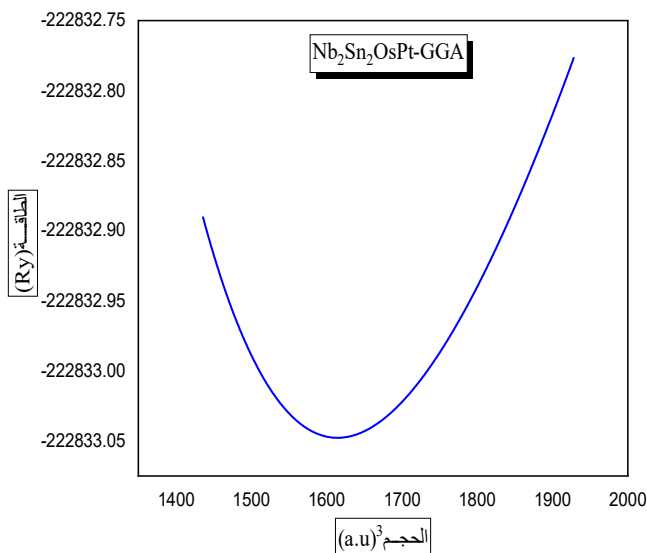
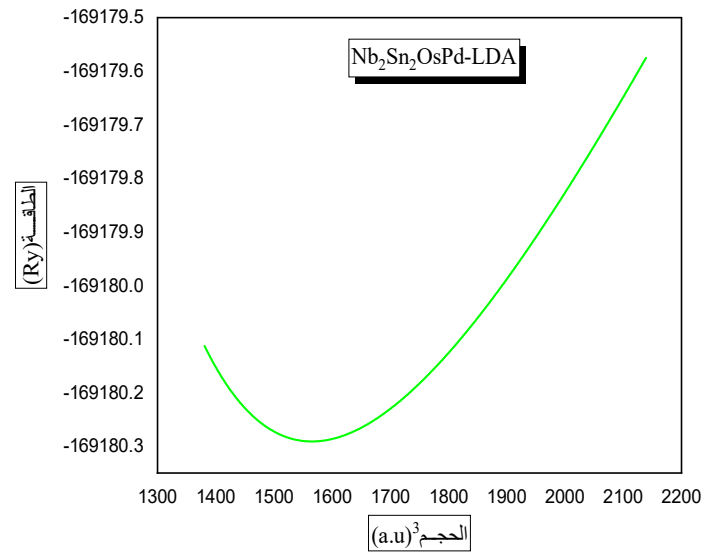
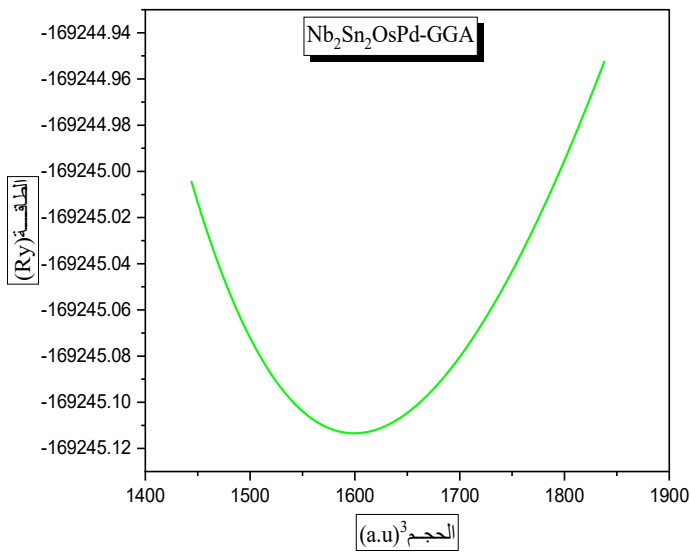
القيم النظرية	LDA	GGA	الثوابت	المركبات
6,449	6,152	6,195	$a$ (Å)	$Nb_2Sn_2OsPd$
	180,778	173,948	$\beta$ (Gpa)	
	4,5174	4,703	$\beta'$	
	-169180,2	-169245,1	$E_{min}$ (Ry)	
	1566,9641	1599,673	$V_0$	
12.860	12,277	12,364	$c$ (Å)	
	1,993	1,993	$c/a$	
6,248	6,173	6,214	$a$ (Å)	$Nb_2Sn_2OsPt$
	195,331	184,993	$\beta$ (Gpa)	
	4,856	4,7490	$\beta'$	
	-222756,8	-222833,0	$E_{min}$ (Ry)	
	1582,827	1615,004	$V_0$	
12.458	12,321	12,405	$c$ (Å)	
	1,995	1,993	$c/a$	

وكانت النتائج المتحصل عليها كالتالي :

- بالنسبة للمركبات نصف هسلر المزدوجة  $Nb_2Sn_2OsPd$  و  $Nb_2Sn_2OsPt$  ثوابت الشبكة البلورية  $a$  (Å) و  $c$  (Å) جيدة بالمقارنة مع القيم النظرية وخاصة في تقريب GGA.

### 2.3.III . دراسة إستقرار المركبات نصف هسلر المزدوجة ( Z=Pt, Pd) : $Nb_2Sn_2OsZ$

قمنا بحساب الطاقة الكلية بدلالة الحجم من أجل المركبات نصف هسلر المزدوجة  $Nb_2Sn_2OsZ$  ( Z=Pt, Pd) ، بإستعمال تقريب GGA و LDA المبينة في الشكل (2.III) .



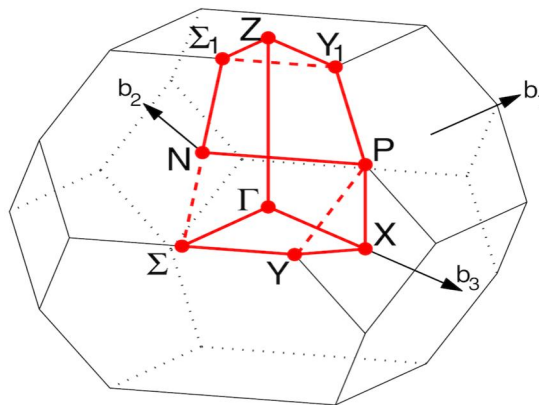
**الشكل (2.III):** تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركبات نصف هسلر المزدوجة  $Nb_2Sn_2OsPd$  و  $Nb_2Sn_2OsPt$  بإستعمال التقريبين GGA و LDA .

يوضح الشكل (III.2) تطور الطاقة الإجمالية بدلالة الحجم للمركبين بالتقريبين LDA و GGA , و يوضح انه عند استخدام تقريب GGA ان المركبين اكثر استقرارا من تقريب LDA ومنه أن تقريب GGA هو الأنسب لهذا الحساب لأنه يعطينا رسما بيانيا للطاقاة أقل مقارنة مع تقريب LDA .

### 4.III. الخصائص الإلكترونية لمركبات نصف هسلر المزدوج ( Z=Pt, Pd) Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsZ :

أهمية الخصائص الإلكترونية في المادة، تسمح لنا بتحليل و فهم طبيعة الروابط التي تتشكل بين الذرات المختلفة للمادة، وتشمل هذه الخصائص (عصابات الطاقة ، كثافة الشحنة و كثافة الحالة).

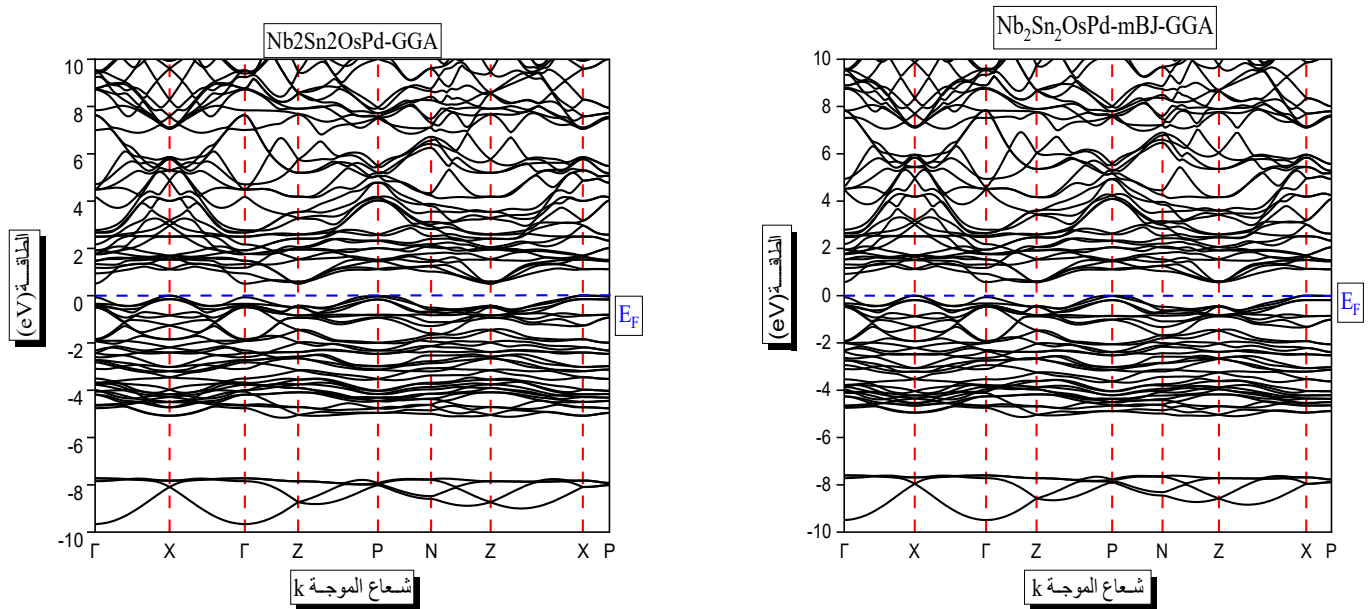
هذه العصابة تمثل في المنطقة بريليون الأولى للبنية CFC (I-42d) بالشبكة المعكوسة وفق خطوط واصلة بين النقاط عالية التناظر موضحة في الشكل(4.III) :



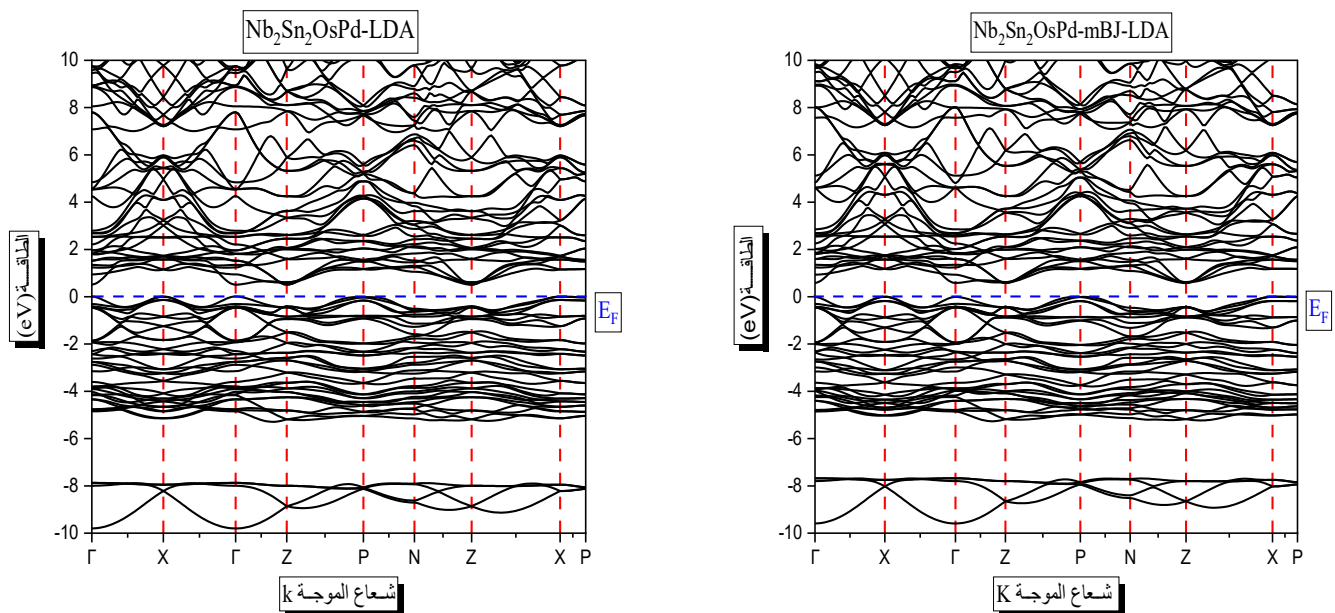
الشكل(3.III) : يمثل المنطقة بريليون الأولى (CFC).

### 1.4.III. عصابة الطاقة لمركبات نصف هسلر المزدوجة ( Z=Pt, Pd) Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsZ :

نقوم بدراسة تغيرات الطاقة للإلكترون بدلالة الشعاع الموجي K في الفضاء المعكوس ، لإيجاد المانع الطاقى الذي يمثل الفرق بين القيمة الحدية العظمى لعصابة التكافؤ و القيمة الحدية الصغرى لعصابة النقل في نفس النقطة أو نقطتين مختلفتين.



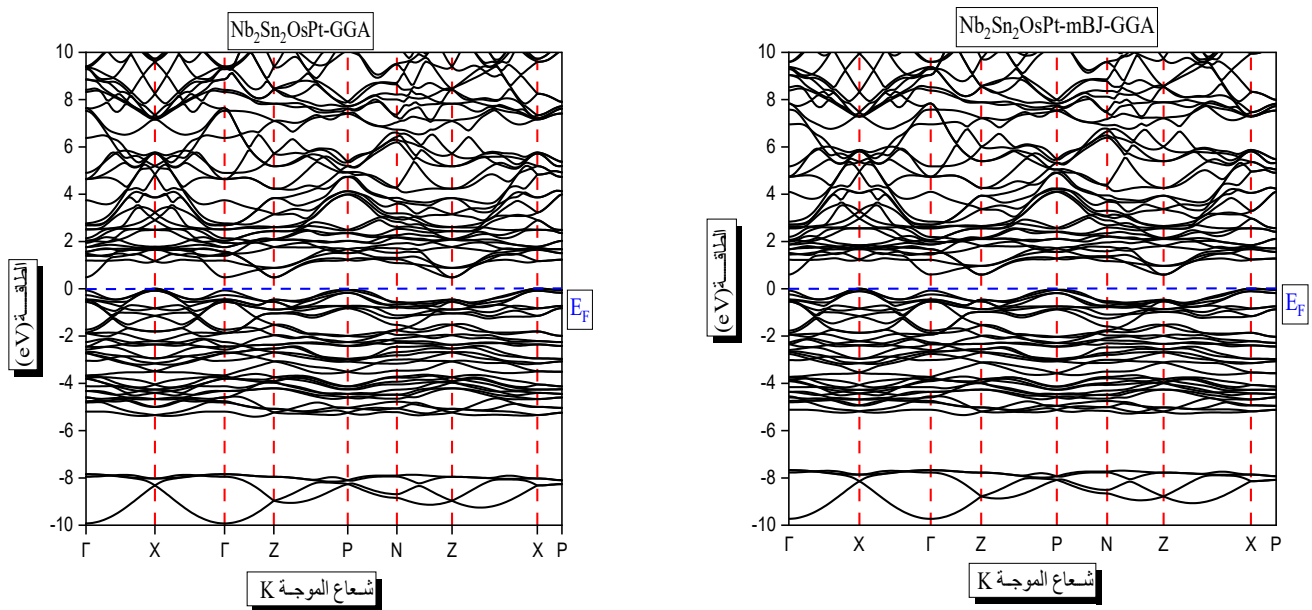
الشكل (4.III): عصابة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsPd المحسوبة باستعمال تقريب GGA .mBJ-GGA,



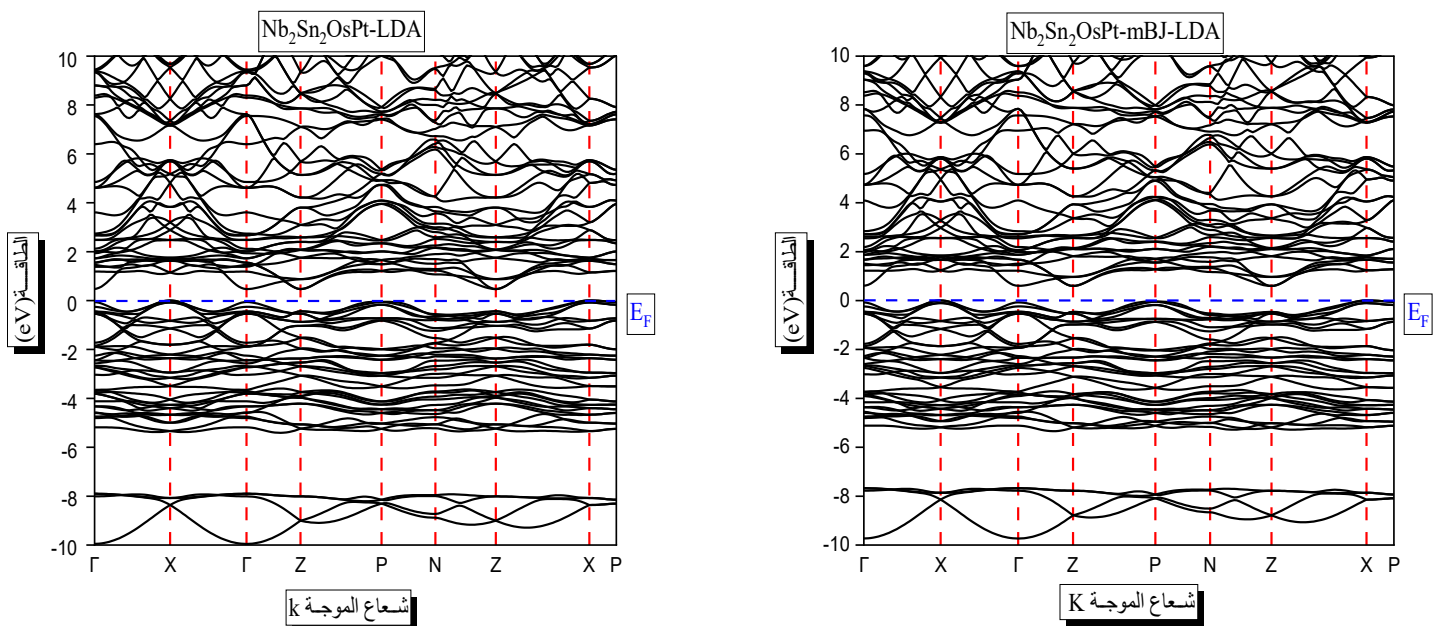
الشكل (5.III): عصابة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsPd المحسوبة باستعمال تقريب LDA .mBJ-LDA ,

حسب التمثيل البياني لعصابات الطاقة المبينة في لأشكال (4.III) و (5.III) نجد النتائج التالية :

نلاحظ من البنية الهيكلية للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPd$  أن هذا المركب عبارة عن نصف ناقل ولديه فجوة طاقة غير مباشرة (P-Z).



الشكل (6.III): عصابة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPt$  المحسوبة باستعمال تقريب GGA .mBJ-GGA



الشكل (7.III): عصابة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPt$  المحسوبة باستعمال تقريب LDA .mBJ-LDA

حسب التمثيل البياني لعصابات الطاقة المبينة في الشكل (6.III) و(7.III) نجد النتائج التالية :

نلاحظ من البنية الهيكلية للمركب نصف هسلر المزدوج Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsPt أن هذا المركب عبارة عن نصف ناقل ولديه فجوة طاقة غير مباشرة (P-Z).

**الجدول (4.III) :** قيمة المانع الطاقى من اجل المركبين Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsPd و Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsPt في التقريب

LDA ,GGA و mBJ-LDA ,mBJ-GGA.

القيم النظرية	Eg(eV)				المركب
	mBJ-LDA	LDA	mBJ-GGA	GGA	
0.8	0.594	0.524	0.583	0.522	Nb <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> OsPd
0.6	0.600	0.487	0.618	0.501	Nb <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> OsPt

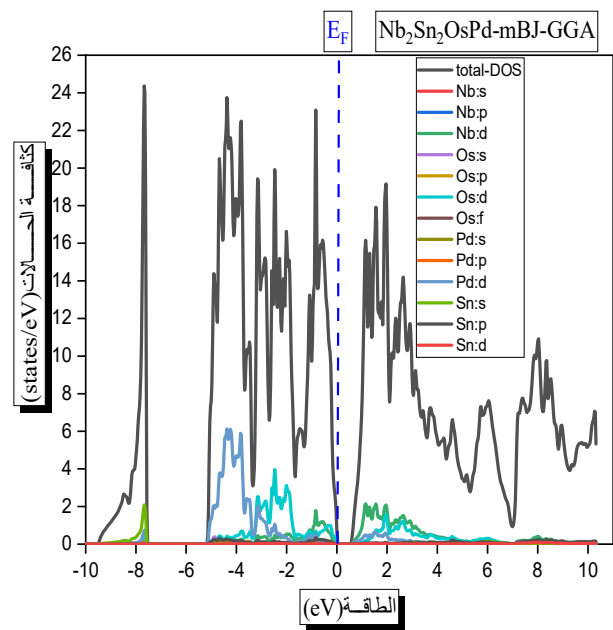
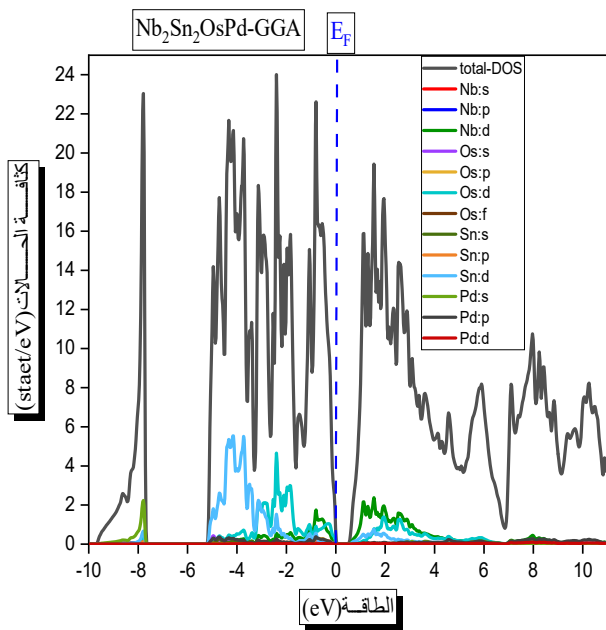
نلاحظ من الجدول (4.III) أن التقريب الاقرب للقيم النظرية لمركبات نصف هسلر المزدوجة Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsPd و Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsPt هو التقريب mBJ-LDA.

### 5.III كثافة الحالات الالكترونية للمركبات نصف هسلر المزدوجة ( Z=Pt, Pd) :Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsZ

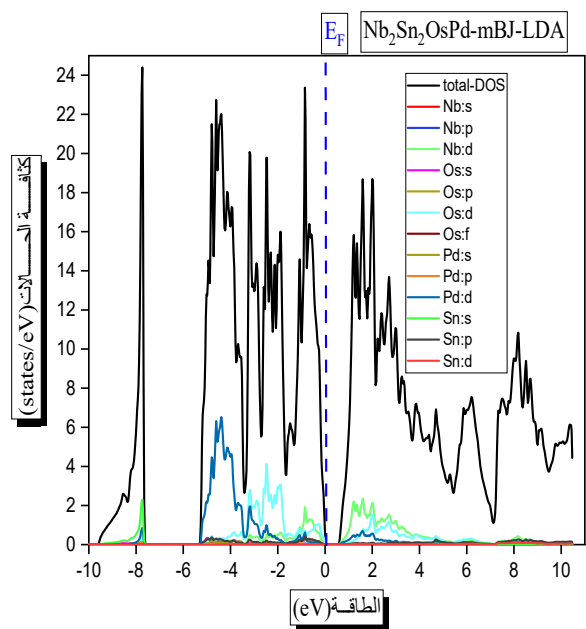
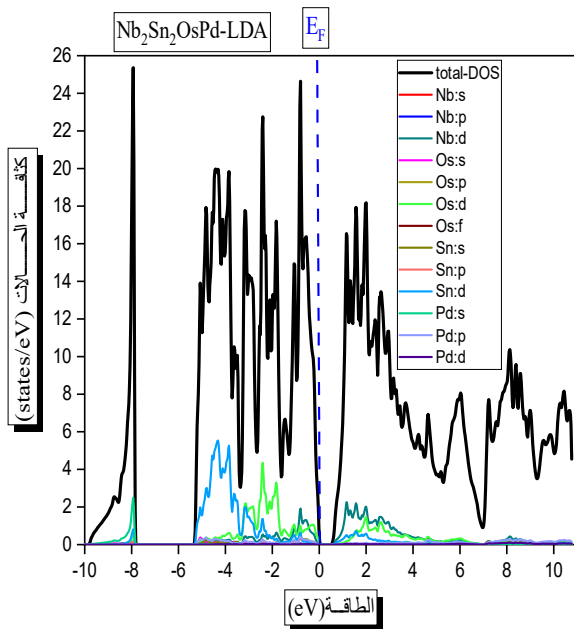
كثافة الحالات ( DOS ) هي كمية مادية مهمة لفهم الخصائص الفيزيائية للمادة، ويتم تحديد معظم خصائص النقل على أساس معرفة كثافة الحالات. كما جعل من الممكن معرفة طبيعة الروابط الكيميائية في مادة ما (عن طريق حساب معدلات احتلال كل حالة ذرية) وبالتالي، نقل الشحنة بين الذرات.

في فيزياء الحالة الصلبة، تحدد الكثافة الإلكترونية للحالات عدد الحالات الإلكترونية التي تمتلك طاقة معينة في المادة المدروسة.

للحصول على فكرة عامة عن أصل البنية الإلكترونية للنطاقات، قمنا بحساب الكثافة الكلية والجزئية للحالات للمركب Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsPt و Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsPd باستخدام تقريب GGA و mBJ-GGA و LDA و mBJ-LDA.



الشكل (8.III): كثافة الحالات للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPd$  المحسوبة باستعمال تقريب GGA .mBJ-GGA



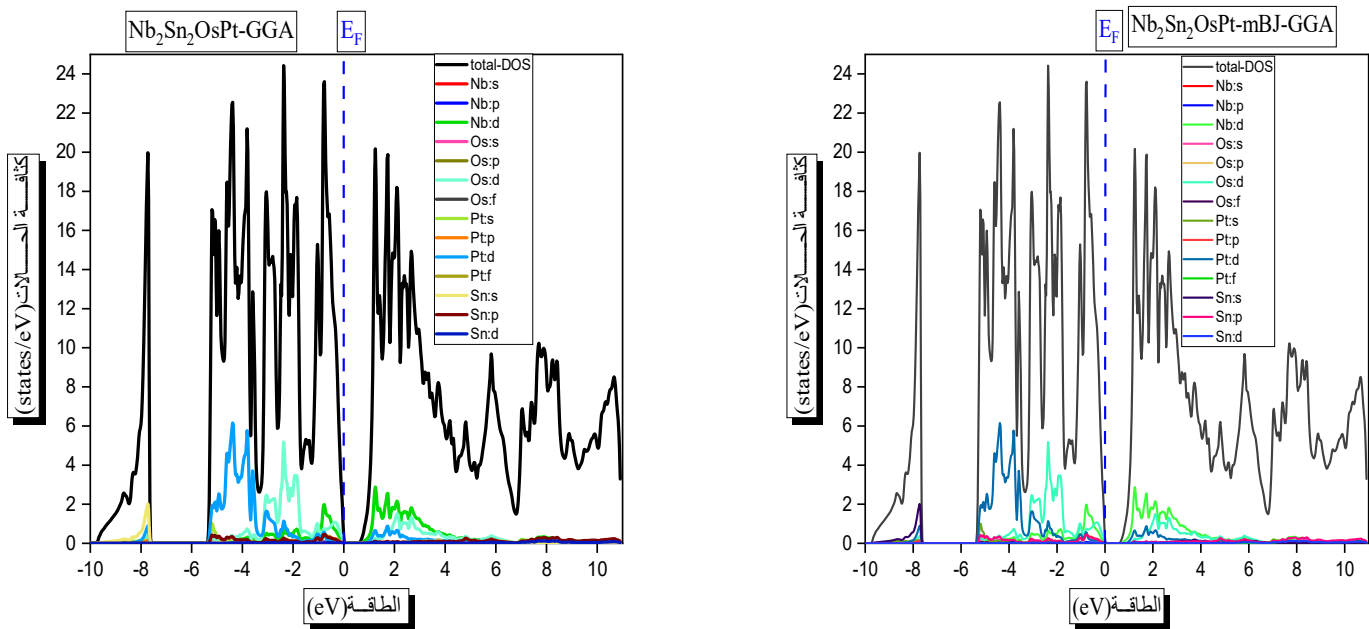
الشكل (9.III): كثافة الحالات للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPd$  المحسوبة باستعمال تقريب mBJ-LDA .LDA

من اجل معرفة أصل بنية عصابات الطاقة الالكترونية، قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  حيث استخدمنا لحسابها تقريب ; mBJ-GGA , LDA و GGA , mBJ-LDA

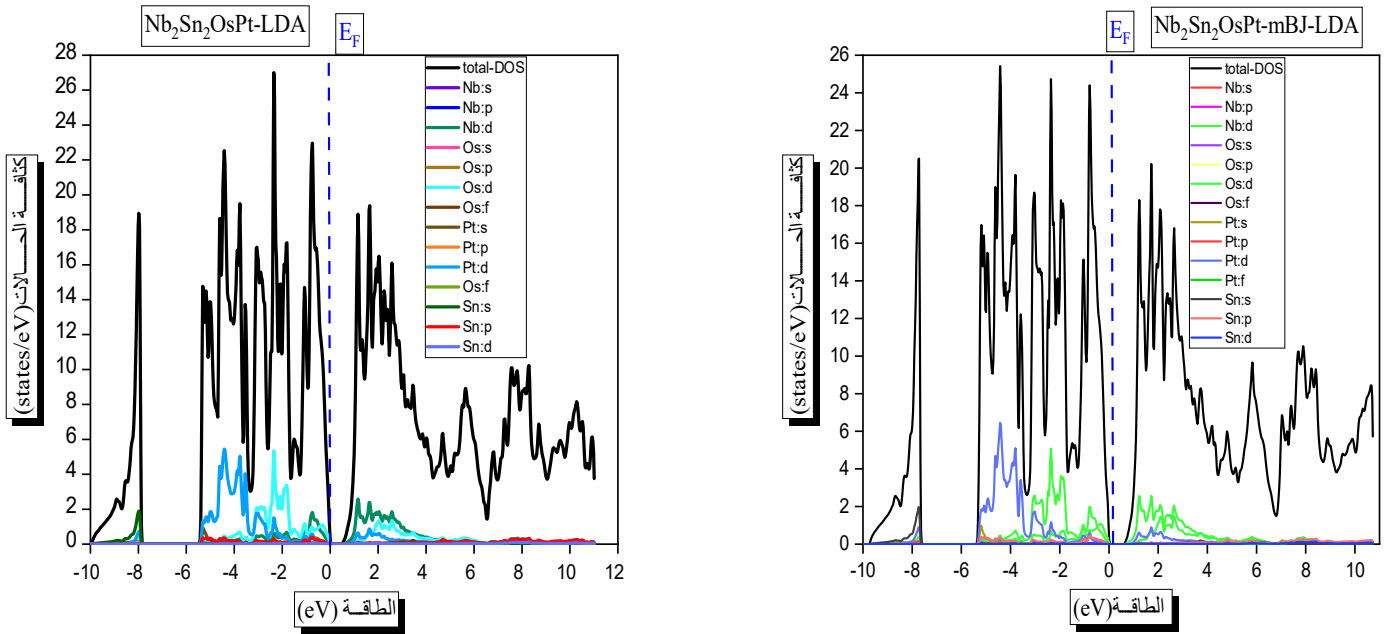
حسب التمثيل البياني لكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPt$  المبين في الاشكال (8.III) و(9.III)

نلاحظ وجود منطقتين لعصابة التكافؤ ومنطقة لعصابة النقل يفصل بينها فجوة طاقة في التقريبات LDA , GGA و mBJ-LDA , mBJ-GGA

- بالنسبة المنطقة الاولى في عصابة التكافؤ من (0 eV الى -5 eV) نلاحظ مساهمة قوية للمدار d لذرة Sn و للمدار d لذرة Os ومساهمة ضعيفة لسوي الطاقى d لذرتين Nb و Pd
- بالنسبة المنطقة الثانية في عصابة التكافؤ من (-8eV الى -10eV) نلاحظ وجود مساهمة قوية للمدار s لذرتين Pd للمدار d لذرات Sn ومساهمة ضعيفة للمدار s لذرات Nb
- وفي عصابة النقل :
- ادينا المنطقة الأولى الموجودة من (1eV الى 10eV) نلاحظ مساهمة قوية للمدار d لذرة Nb و المدار d لذرة Os ومساهمة ضعيفة للمدار d لذرة Sn



الشكل (10.III): كثافة الحالات للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPt$  المحسوبة باستعمال تقريب GGA .mBJ-GGA



الشكل (11.III): كثافة الحالات للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPt$  المحسوبة باستعمال تقريب LDA و mBJ-LDA.

من اجل معرفة أصل بنية عصابات الطاقة الالكترونية، قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب  $Nb_2Sn_2OsPt$  حيث استخدمنا لحسابها تقريب mBJ-GGA , GGA , LDA و mBJ-LDA

حسب التمثيل البياني لكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPt$  المبين في الاشكال (10.III) و (11.III)

نلاحظ وجود منطقتين لعصابة التكافؤ ومنطقة لعصابة النقل يفصل بينها فجوة طاقية في التقريب LDA و GGA

- المنطقة الاولى في عصابة التكافؤ من (0 eV الى -5 eV) نلاحظ مساهمة قوية للمدار d لذرة Pt وللمدار d لذرة Os ومساهمة ضعيفة d لذرات Nb

- المنطقة الثانية في عصابة التكافؤ من (-8eV الى -10eV) نلاحظ وجود مساهمة قوية للمدار s لذرات Sn و للمدار d لذرات Pt ومساهمة ضعيفة للمدار d لذرات Os

اما بالنسبة لعصابة النقل في المنطقة الاولى الموجودة من (1eV الى 10eV) نلاحظ وجود مساهمة قوية للمدار s لذرات Sn و للمدار d لذرات Os ومساهمة ضعيفة للمدار d لذرات Sn

و نلاحظ أيضا وجود منطقتين لعصابة التكافؤ ومنطقة لعصابة النقل يفصل بينها فجوة طاقية في التقريبين

mBJ-LDA و mBJ-GGA

- في المنطقة الأولى في عصابة التكافؤ بين (0eV و -5eV) نلاحظ مساهمة قوية للمدار d لذرة Pt للمدار d لذرة Os و مساهمة ضعيفة للمدار d لذرة Nb
- وفي المنطقة الثانية في عصابة التكافؤ بين (-8 eV و -10eV) نلاحظ وجود مساهمة قوية للمدار s لذرات Sn و للمدار d لذرات Pt ومساهمة ضعيفة للمدار d لذرات Nb
- وفي عصابة النقل لاولى الموجودة بين (1eV و 10eV) نلاحظ مساهمة قوية للمدار d لذرات Nb و للمدار d لذرات Os ومساهمة ضعيفة للمدار d لذرات Pt .

**6.III الخواص الضوئية للمركبات نصف هسلر المزدوجة ( Z=Pt, Pd) Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsZ :**

تتميز أهمية الفيزياء الحالة الصلبة للمواد على الخواص الضوئية مثل امتصاصية الانعكاس الانتشار والانبعاث..... الخ [6] .

**1.6.III . تذكير نظري :**

تفاعلات المادة لأشعاعية تحدث عندما تكون هناك تبادل للطاقة بين الجسيمات المشعة والمادة في حالة المكونات لالكترونية الضوئية يتم تمثيل هذا التفاعل بشكل اكثر ملاءمة. اقترح أينشتاين أن طاقة الإشعاع لم تنتشر في جميع أنحاء الفضاء ولكنها تركزت في مناطق معينة تنتشر مثل الجسيمات، والفوتونات. حيث يتم إعطاء طاقة الفوتون بواسطة [7]:

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (5.III)$$

**2.6.III . انعكاس الموجات المستوية :**

عندما تنتشر موجة مستوية بين وسطين لهما ثوابت عازلة مختلفة , يحدث تقسيم للموجة الى موجتين موجة منعكسة تعود الى الوسط لأول وموجة منكسرة تنتقل الى الوسط الثاني , هذا يعتمد على فروق الثوابت العازلة بين الوسطين. يُعطى معامل الانكسار المعقد N من خلال:

$$N(\omega) = n(\omega) + i k(\omega) \quad (6.III)$$

$n(w)$ : معامل الانكسار الحقيقي

$K(w)$ : معامل الانطفاء

بالنسبة للوقوع الطبيعي للإشعاع على سطح مادة صلبة، يُكتب معامل الانعكاس:

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (7.III)$$

من أجل  $K=0$  حيث يكون  $n$  حقيقيا ويصبح معامل الانعكاس

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (8.III)$$

يوفر قياس انعكاس الضوء المعلومات الأكثر اكتمالا عن الأنظمة الإلكترونية [8].

### 3.6.III . خصائص دالة العزل الضوئية :

يمكن وصف استجابة الإلكترون في المادة الصلبة بشكل مجهري، من خلال ثابت العزل المعقد  $\epsilon(k, w)$  هذا الثابت يربط متجه المجال الكهرومغناطيسي  $\vec{E}$  و الحث الكهربائي في المادة الصلبة  $\vec{D}$  . هذه الوظيفة لها عواقب مهمة على الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة.

تسمى العلاقات المتعلقة بثابت العزل الكهربائي بين الجزء الحقيقي والجزء التخيلي بعلاقة كرامر - كروني. يتم الحصول على ثابت العزل بواسطة [9-10]:

$$\epsilon(w) = \epsilon_1(w) + i \epsilon_2(w) \quad (9.III)$$

يتم وصف الجزء التخيلي  $\epsilon_2(w)$  لوظيفة العزل بالعلاقة التالية [11] :

$$\epsilon_2(w) = \frac{\Omega e^2}{2\pi \hbar m^2 w^2} \int d^3 k \sum_{nn'} |\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn)(1 - f(kn')) \delta(E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega) \quad (10.III)$$

في هذه المعادلة،  $e$  هو شحنة الإلكترون و  $m$  كتلته،  $\Omega$  هو حجم البلورة و  $f(kn)$  هي دالة توزيع فيرمي.  $|kn\sigma\rangle$  هي الدالة الموجية للبلورة المدروسة، الموافقة لنفس القيمة الذاتية  $k$  و  $\sigma$  (*spin*)

تم حساب عناصر المصفوفة (القيم الذاتية والمتجهات الذاتية) في الجزء غير القابل للاختزال من منطقة Brillouin [12].

الجزء الحقيقي من دالة العزل  $\epsilon_1(\omega)$  يمكن الحصول عليه من الجزء الخيالي

$n(\omega)$ : الجزء الحقيقي لمعامل الانكسار المعقد ويعطي بالعلاقة  $\epsilon_2(\omega)$  باستخدام تحويل كرامر-كرونينغ [13]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega)} d\omega' \quad (11. III)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega)} d\omega' \quad (12. III)$$

حيث  $\omega$  هو تردد و  $P$  جزء رئيسي من تكامل كوشي، المحدد بواسطة:

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (13. III)$$

في هذه المعادلات يتم اهمال التشتت في الفضاء (الاختلاف مع  $k$ )، لأنه بالنسبة لمعظم الظواهر الضوئية، يكون الطول الموجي للضوء كبيرا مقارنة بأبعاد النظام. هذه النتائج صالحة فقط في حالة عدم وجود مجال مغناطيسي.

- في حالة وجود وسط متناظر أو بلورة مكعبة ينخفض عموديا قيمة  $\epsilon$ ، ويمكن بعد ذلك وصف استجابة النظام لموجة مستوية كهرومغناطيسية باستخدام معامل انكسار عددي:

$$N(\omega) = n(\omega) + i k(\omega) \quad (14. III)$$

$$\epsilon(\omega) = N^2 \quad \text{هاتان الكميتان مرتبطتان بالعلاقة}$$

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad \text{مع}$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2nk$$

المعاملات  $n(\omega)$  et  $k(\omega)$  تسمى معامل الانكسار ومعامل الانطفاء على التوالي. يتم تعريفهم من خلال العلاقات التالية

$$n(\omega) = (\{[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1(\omega)\}^{1/2})/\sqrt{2} \quad (15.III)$$

$k(\omega)$  الجزء التخيلي لمعامل الانكسار وهو معامل وهو معامل الخمود ويعطى بالعلاقة:

$$k(\omega) = (\{[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1(\omega)\}^{1/2})/\sqrt{2} \quad (16.III)$$

معامل الامتصاص  $I(\omega)$  الذي تم الحصول عليه مباشرة من العلاقة [11، 12]:

$$I(\omega) = \alpha(\omega) \text{ حيث}$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (17.III)$$

ويستنتج طيف الانعكاسية  $R(\omega)$  بالنسبة لوقوع الطبيعي على سطح البلورة ، من العلاقة [14] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)-1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega)+1}} \right|^2 \quad (18.III)$$

### 4.6.III تحديد دالة العزل بواسطة كود *Wien2k* :

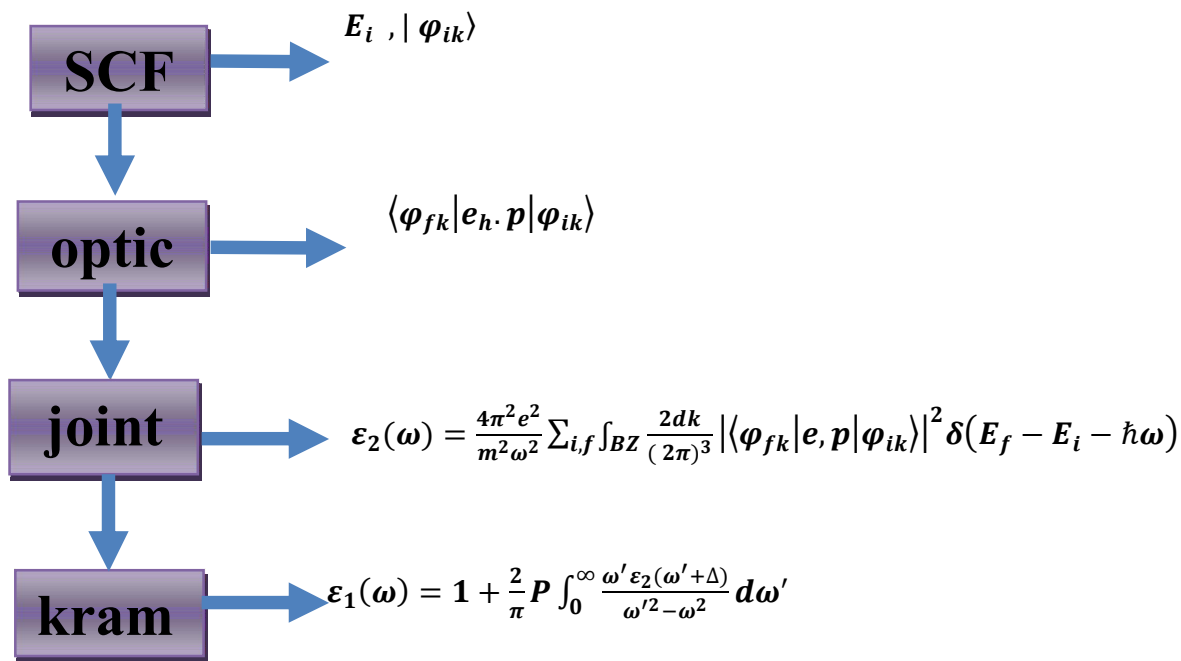
لتمثيل الخصائص البصرية بشكل صحيح من الضروري استخدام افضل عينة ممكنة من منطقة بريليون. ولهذا الغرض وبعد حساب الهيكل الالكتروني عن طريق الاتساق الذاتي (مجال متسق ذاتيا SCF) يتم حساب القيم الذاتية  $E_i$  و المتجهات الذاتية  $|\varphi_{ik}\rangle$  الموافقة لعدد كبير جدا من النقاط  $K$ .

سنقوم الان بتفصيل الطريقة المستخدمة في **Wien2k** لحساب دالة العزل الموضحة في الشكل

- يحسب الروتين "البصري" لكل مقطة  $K$  ولكل مجموعة من النطاق المشغول / النطاق الفارغ. حيث مكونات

$$\langle \varphi_{jk} | e.p | \varphi_{ik} \rangle$$

- حساب مكونات  $\epsilon_2(\omega)$  و التكامل في منطقة بريليون يتم من خلال الروتين "مرافق" ، من أجل طاقة انتقالية 0 الى 30 إلكترون فولط . لاحظ أنه من الممكن اختيار النطاقات التي نحسب لها التحولات المحتملة. بعد تحديد الطابع المداري لكل نطاق، من الممكن فصل المكونات المختلفة للطفيف. هذا صحيح فقط إذا كانت نطاقات الفرق منفصلة جيداً.
- يتم تطبيق صيغة كرامر-كرونيغ لحساب مكونات روتين «كرام». على هذا المستوى يتم إعطاء قيمة «عامل المقص»  $\Delta c$  يتم تحديد هذه القيمة من خلال الفرق بين الفجوة البصرية المقاسة والفجوة البصرية المحسوبة. الممكن أيضاً إضافة توسيع Lorentzian، والذي يفسر التوسيع التجريبي باستخدام برنامج Wien2k. تم تأطير إجراءات البرنامج المختلفة وتظهر الصيغة المستخدمة كالتالي.



الشكل (12.III): رسم تخطيطي لمراحل مختلفة لحساب دالة العزل.

### 7.III. النتائج والمناقشة لمركبات نصف هسلر المزدوج (X=Pd, Pt) Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>s</sub>X :

يتم تحديد الخصائص البصرية للبلورات بشكل أساسي من خلال دالة العزل الكهربائي

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad (19.III)$$

الذي يميز الاستجابة الخطية للمادة للإشعاع الكهرومغناطيسي. الجزء التخليبي  $\epsilon_2(\mathbf{w})$  تمثل الدالة العازلة الامتصاص البصري في البلورة. مساهمة في الجزء التخليبي من  $\epsilon(\mathbf{w})$  يتم حسابها عن طريق إضافة التحولات من الحالات المشغولة إلى غير المشغولة في منطقة Brillouin ، ويمكن استخراج الجزء الحقيقي من دالة العزل الكهربائي من الجزء التخليبي باستخدام علاقة كرامر- كرونيج .

لوصف سلوك المركبات  $Nb_2Sn_2OsPt$  و  $Nb_2Sn_2OsPd$  المعرض للإثارة الخارجية (الضوء) قمنا بحساب دالة العزل. التوصيف كل هذه الخصائص الضوئية، يكفي حساب الجزء التخليبي من دالة العزل.

باستخدام ثابت الشبكة المحسنة، تم اجراء حسابات باستخدام تقريبات كل من LDA و GGA و mBJ-GGA و mBJ-LDA في نطاق الطاقة من 0 الى 40 الكترون فولط.

### III.1.7.1 الجزء التخليبي لدالة العزل الضوئي :

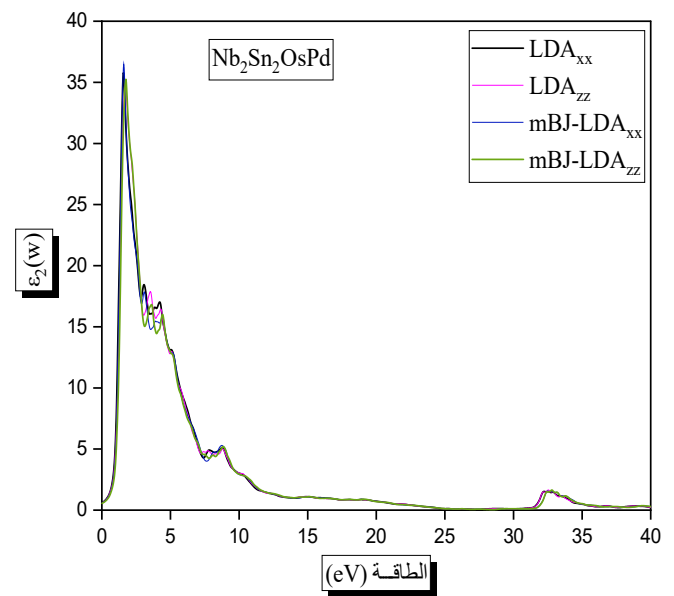
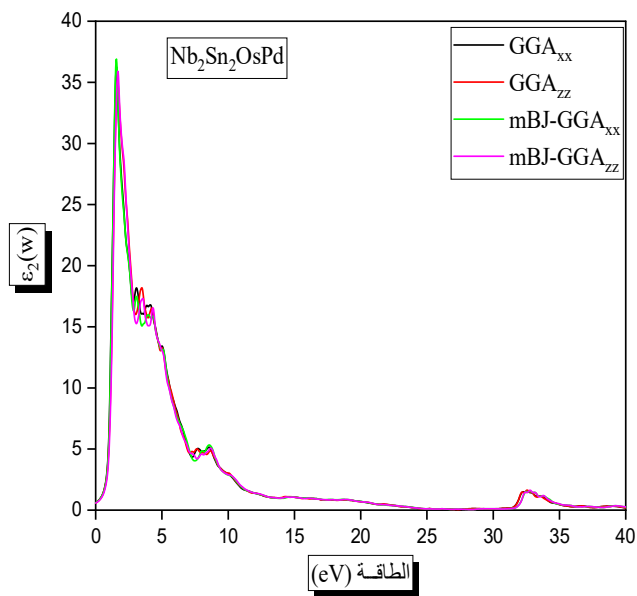
يبين الشكل (III.13) تغيرات الجزء التخليبي من دالة العزل  $\epsilon_2(\mathbf{w})$  بدلالة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  من هذا المنحنى، الذي يعكس امتصاص المادة، يمكننا الحصول على الانتقالات المختلفة بين النطاقات.

حيث نجد ان اعلى قيمة لامتصاص موجودة في المجال ( 1 eV الى 3 eV ) للمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  باستعمال التقريبات mBJ-GGA و mBJ-LDA و GGA , LDA على التوالي , وتحدث الذروة الرئيسية عند 1.6 eV للمركب .

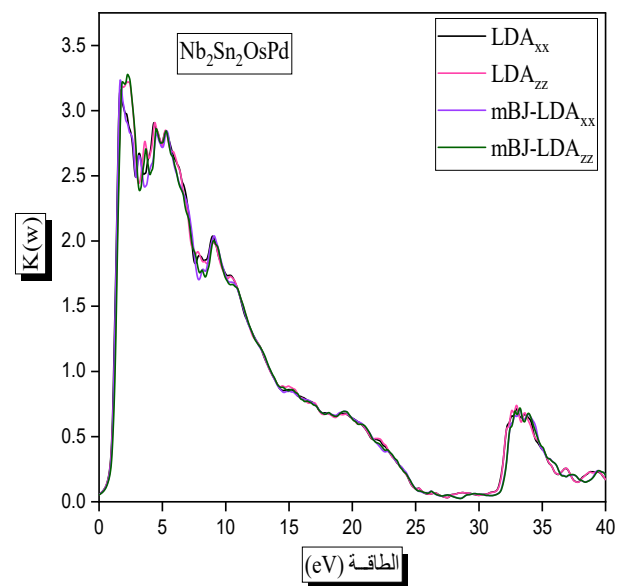
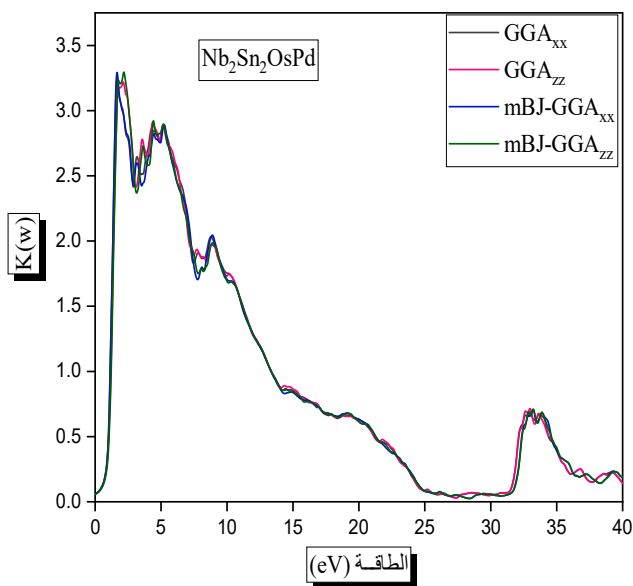
### III.7.1.2 معامل الانطفاء :

يظهر تطور معامل الانطفاء بدلالة الطاقة المركب المدروس في الشكل (III.14) أن الأطياف متطابقة. القيمة العظمة لمعامل الانطفاء الملحوظ على الأطياف والتي تتوافق مع الطاقات 2.22 eV لمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  بتقريب mBJ-GGA و mBJ-LDA و GGA , LDA على طول المحاور xx و zz.

حيث عندما تكون الطاقة التي يصل فيها معامل الانطفاء إلى قيمته العظمة هي تلك التي يكون فيها الجزء الحقيقي من دالة العزل بتقريب معدوم.



الشكل (13.III): تغيرات الجزء التخيلي من دالة العزل  $\epsilon_2(\omega)$  بدلالة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPd$  باستعمال التقريبات  $GGA$  و  $LDA$  و  $mBJ-GGA$  و  $mBJ-LDA$ .



الشكل (14.III): تغيرات معامل الانطفاء بدلالة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPd$  باستعمال التقريبات  $GGA$  و  $LDA$  و  $mBJ-GGA$  و  $mBJ-LDA$ .

### 1.7.III. 3. الجزء الحقيقي من دالة العزل ومعامل الانكسار :

يتم الحصول على الجزء الحقيقي من دالة العزل الكهربائي من الجزء التخيلي  $\epsilon_2(\omega)$  عن طريق تحويلات كرامرز-كرونيج [15] كما هو موضح في الشكل (15.III) تم حساب ثوابت العزل الكهربائي الثابت  $\epsilon_1(\omega)$  من حد التردد المعدوم وتم سردها في الجدول (5.III). ونلاحظ أن هذه الأطياف البصرية الممثلة في هذا الشكل متطابقة . يوضح الشكل (15.III) النتائج المحسوبة للجزء الحقيقي (المشتت)  $\epsilon_1(\omega)$  من دالة العزل للمركب  $\text{Nb}_2\text{Sn}_2\text{OsPd}$ .

انطلاقاً من قيم  $\epsilon_1(0)$  يحدث لجزء الحقيقي تناقص مع تزايد في طاقة الفوتونات الى أن ينعدم بعد مرور بقيم سالبة، وينعدم من جديد الجزء المشتت عندما تكون الطاقة تساوي 4.36 eV بالنسبة لتقريبات GGA وLDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA

وتشير الذروة الرئيسية الى بنية متذبذبة حول الصفر ثم يصبح الطيف سلبياً، يليه تقدم بطيء نحو الصفر.

- مرور الاطياف بنقاط الصفر يعني عدم وجود انتشار ولاحظنا انه بالنسبة لهذا للمركب تختفي دالة العزل  $\epsilon_1(\omega)$  حيث يكون التشتت عند قيمة هذه الطاقة معدوم وبالتالي يكون الامتصاص في القيمة العظمة.
- من الشكل (15.III) يمكن للمرء ان يرى تغير طفيفاً في الجزء الحقيقي  $\epsilon_1(\omega)$  من دالة العزل للمركب بالقرب من القمة الرئيسية. من نموذج (Penn) [16].

$$\epsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2$$

- فجوة النطاق في التقريبات GGA وLDA اقل من فجوة النطاق في التقريبات mBJ-GGA و mBJ-LDA

للمركب المدروس وهذا يعني اننا نرى ان فجوة الطاقة منخفضة وتعطي كبيرة قدرها  $\epsilon_1(0)$ .

باستخدام الجزء الحقيقي والتخيلي الذي تم الحصول عليه من دالة العزل المعتمدة على التردد، يمكننا تقدير الخصائص

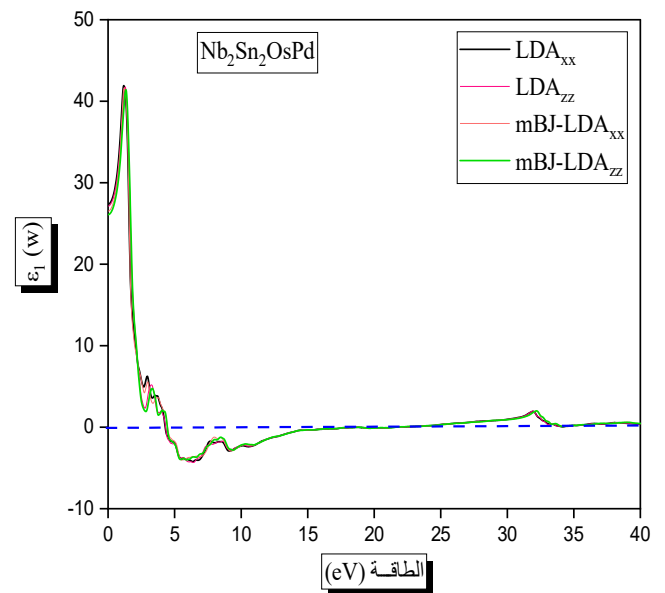
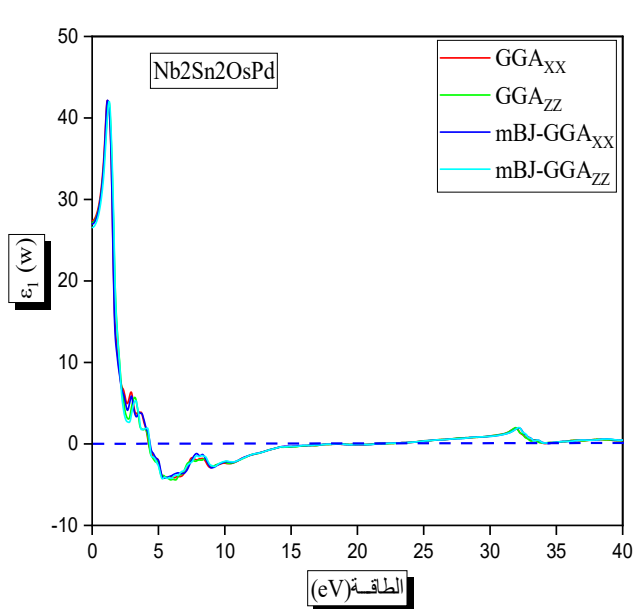
البصرية الأخرى مثل معامل الامتصاص  $I(\omega)$  وأطياف الانعكاسية  $R(\omega)$ .

وتم حساب معامل الانكسار الذي يصف سلوك الموجة الكهرو مغناطسية في الوسط ، حيث يتم عرض الاطياف في الشكل

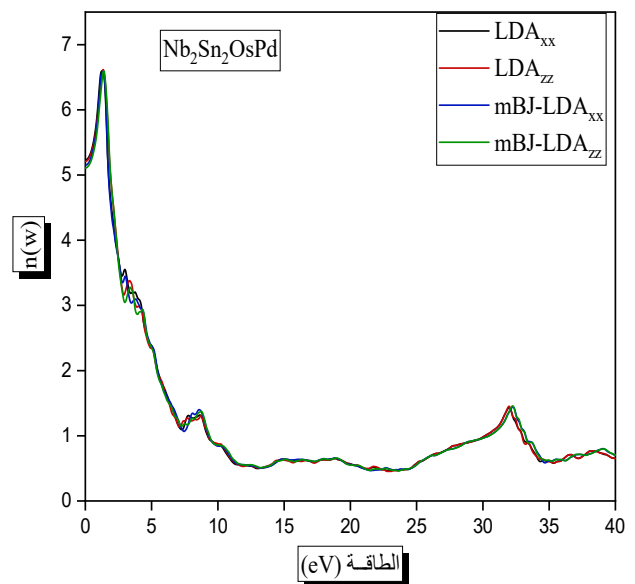
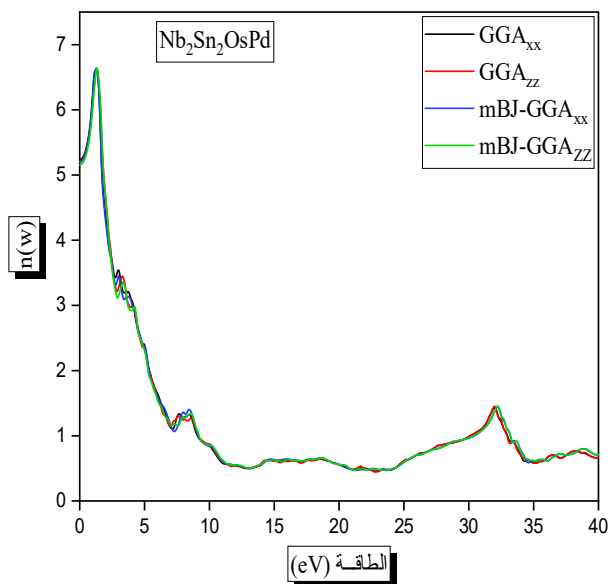
(16.III) حيث يمكن ملاحظة ان معامل الانكسار يتبع بشكل عام شكل الجزء الحقيقي الذي ينتمي اليه والعلاقة بينهما هي :

$$n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)}$$

ويتم تلخيص معامل الانكسار  $n(0)$  و  $\epsilon_1(0)$  في نفس الجدول وعلى حد علمنا لا يوجد قيم تجريبية متاحة للمقارنة.



الشكل (15.III): تغيرات الجزء الحقيقي من دالة العزل  $\epsilon_1(w)$  بدلالة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPd$  باستعمال التقريبات  $GGA$  و  $LDA$  و  $mBJ-GGA$  و  $mBJ-LDA$ .



الشكل (16.III): تغير معامل الانكسار بدلالة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPd$  باستعمال التقريبات  $GGA$  و  $LDA$  و  $mBJ-GGA$  و  $mBJ-LDA$ .

### 4.1.7.III طيف الانعكاسية :

وفقا الشكل (17.III) نلاحظ انه عند طاقات منخفضة يكون لهذا المركب انعكاسية صغيرة تبدأ عند 45% بالنسبة لتقريبين GGA و mBJ-GGA على طول المحاور xx و zz ويحدث اقصى انعكاس عند الطاقة 1.65 eV و 46% بالنسبة لتقريبين LDA و mBJ-LDA على طول المحاور xx و zz ويحدث اقصى انعكاس عند الطاقة 1.65 eV. ثم يحدث زيادة في الانعكاس عند الطاقات المتوسطة وينخفض عند الطاقات العالية. وهنا يحدث اقصى انعكاس عند الطاقة 1.51 eV

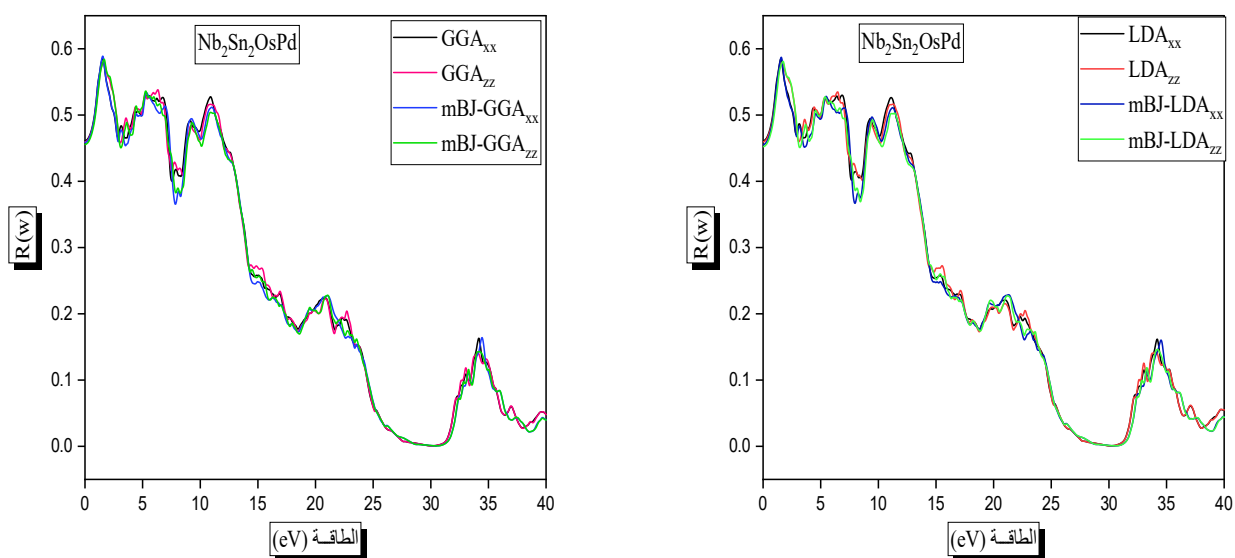
ونلاحظ انعكاسية قصوة ناتجة عن التحولات بين النطاقات. وايضا بالنسبة للمركب عندما تكون الطاقات صغير يحتوي على انعكاسية ذاتية كبيرة وعند طاقات العالية يحتوي على انعكاسية صغيرة .

### 5.1.7.III معامل الامتصاص :

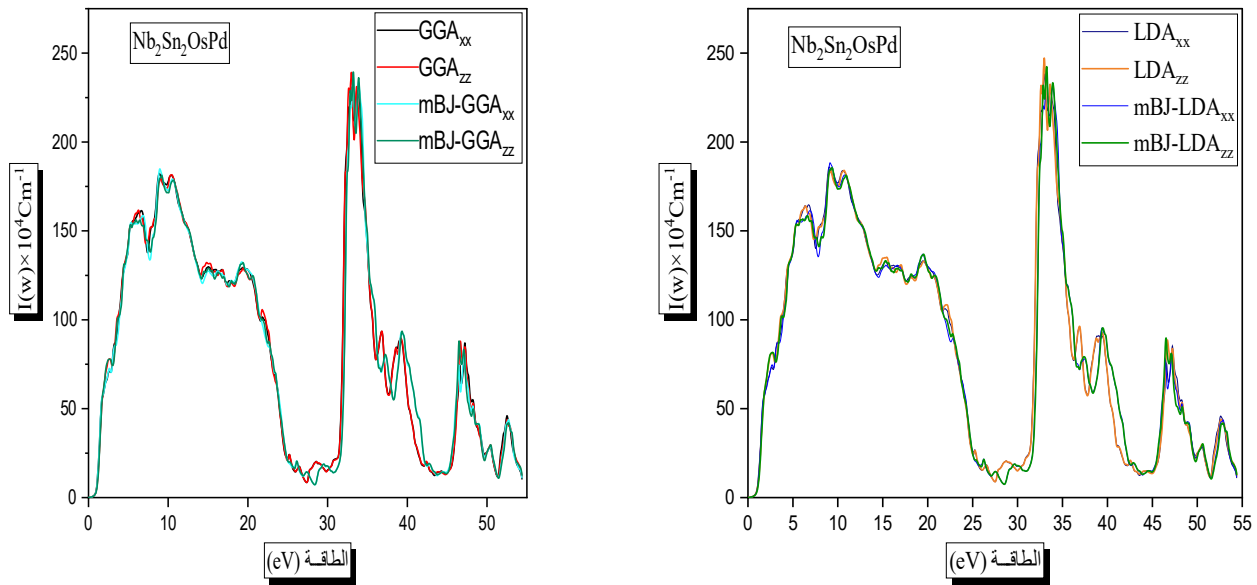
تظهر معاملات الامتصاص لمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  في الشكل (18.III) حيث عند الطاقات المنخفضة يبدأ معامل الامتصاص في تزايد بشكل كبير ليصل الى قيمة قصوة عند الطاقات العالية وان معامل الامتصاص  $I(w)$

أكبر من  $(10^4 \text{ cm}^{-1})$  ويزيد بسرعة بالنسبة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  ، حيث نلاحظ الذروة القصوة عند 33.15 eV وتظهر أطيف الامتصاص الحد الأقصى في نطاق الطاقة 32eV الى 36eV في كل من التقريبات

GGA, mBJ-GGA, LDA و mBJ-LDA .



الشكل (17.III): تغير أطيف الانعكاسية  $R(w)$  بدلالة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPd$  باستعمال التقريبات GGA و mBJ-GGA و LDA و mBJ-LDA .



**الشكل (18.III):** تغير معامل الامتصاص  $I(\omega)$  بدلالة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPd$  باستعمال التقريبات  $GGA$  و  $mBJ-GGA$  و  $LDA$  و  $mBJ-LDA$ .

### 6.1.7.III الناقلية الضوئية :

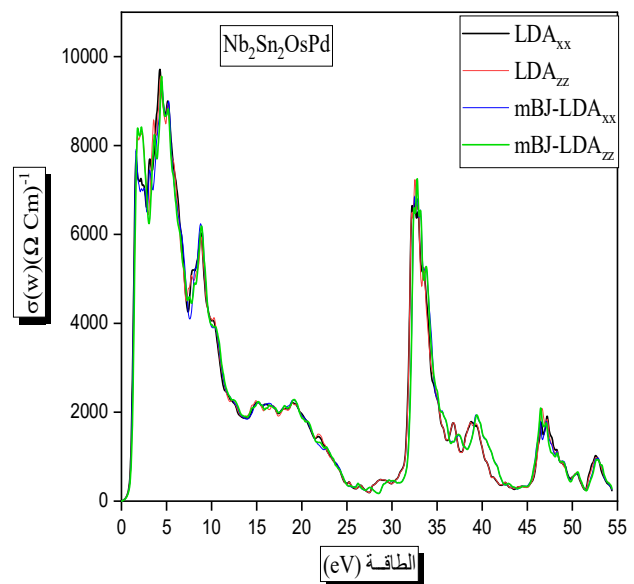
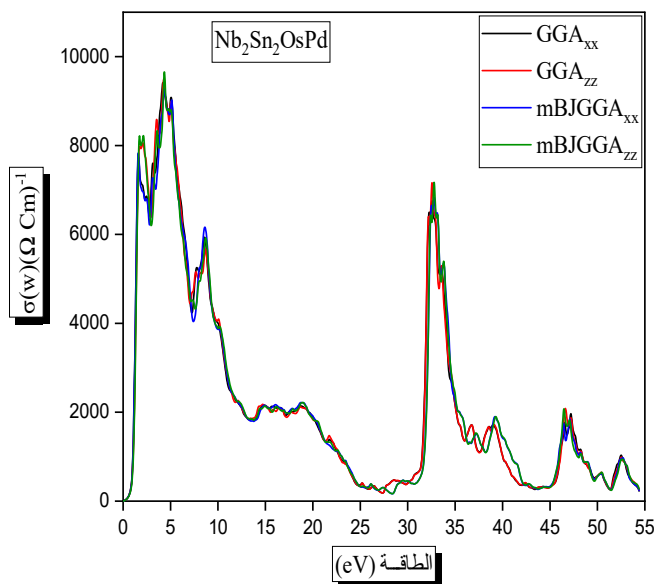
الناقلية الضوئية تربط مجال الكهربائي  $E(\omega)$  و كثافة التيار  $j(\omega)$  على النحو التالي [17]:

$$j(\omega) = E(\omega)\sigma(\omega) \quad (20. III)$$

ولما  $\omega \rightarrow 0$  يتحول الى توصيل كهربائي ولها علاقة مباشرة بالجزء التخيلي لدالة العزل الكهربائي ، ويمكن حساب الجزء الحقيقي منها بالعلاقة التالية [18]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2 \quad (21. III)$$

توجد عدة قمم تقابل التحولات بين النطاقات في طيف التوصيل الضوئي المعروف في الشكل (19.III) بالنسبة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  تظهر الحواف الحادة بين  $3.27\text{eV}$  الى  $5.89\text{eV}$  و  $32.28\text{ eV}$  الى  $33.32\text{ eV}$  في منطقة الاشعة فوق بنفسجية.



الشكل (19.III): تغير الناقلية الضوئية  $\sigma(w)$  بدلالة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPd$  باستعمال التقريبات LDA و GGA و mBJ-GGA و mBJ-LDA .

### 7.1.7.III دالة الضياع في الطاقة :

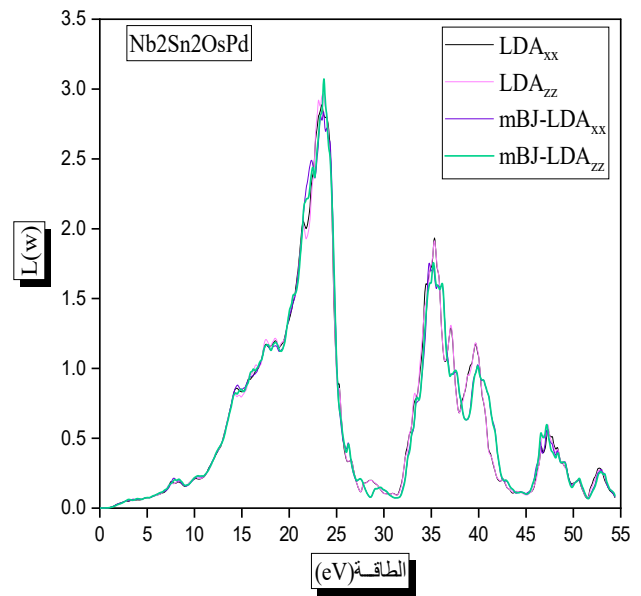
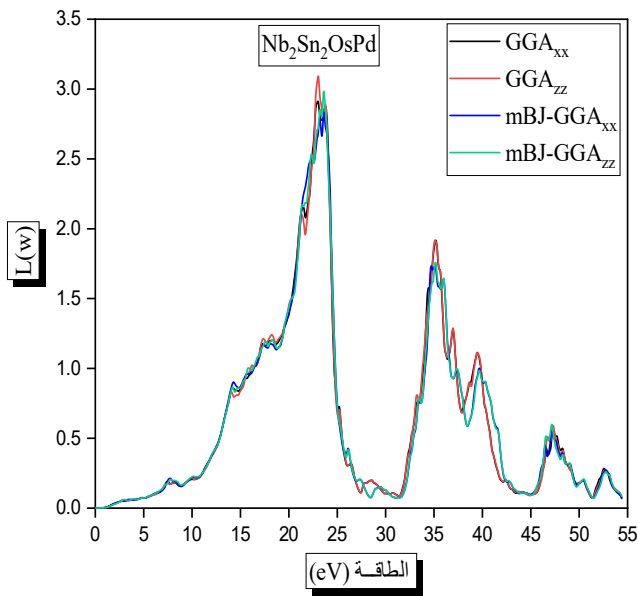
تعد ودالة الضياع في الطاقة عاملاً مهماً يصف ضياع الطاقة للإلكترونات السريعة التي تمر عبر المادة. يمكن تقييم دالة فقدان الطاقة من دالة العزل الكهربائي يمكن وصفه بالتعبير لتالي:

$$L(\omega) = \text{Im} \left( -\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (22. \text{ III})$$

والتي يمكن كتابتها على النحو التالي:

$$L(\omega) = \left( \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (23. \text{ III})$$

كما هو مبين في الشكل (20.III) تظهر أطراف فقدان الطاقة قيماً مهمة في منطقة الطاقة بين 19.19eV و 25.83eV لمركب  $Nb_2Sn_2OsPd$  ولحظة الذروة الشديدة عند طاقة 23eV وهنا يتميز المركب المدروس بفقدان طاقة كبيرة .



**الشكل (20.III):** التغير في أطيف فقدان الطاقة بدلالة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPd$  باستعمال تقريبات  $GGA$  و  $mBJ-GGA$  و  $LDA$  و  $mBJ-LDA$ .

### 1.2.7.III الجزء التخليبي لدالة العزل الضوئي :

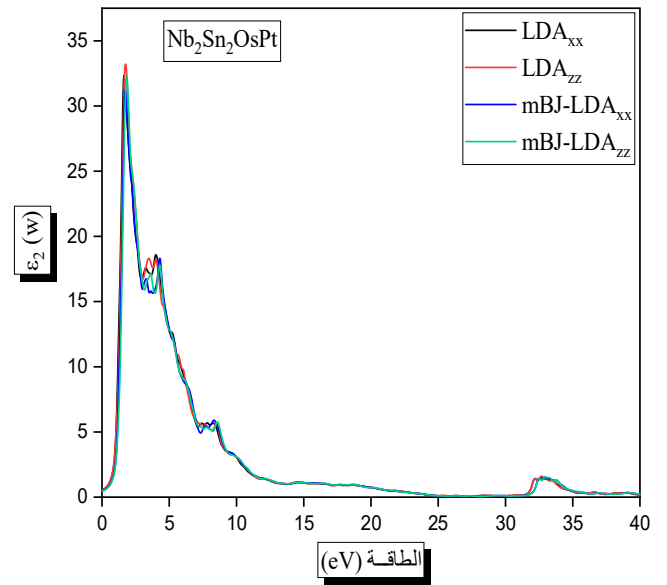
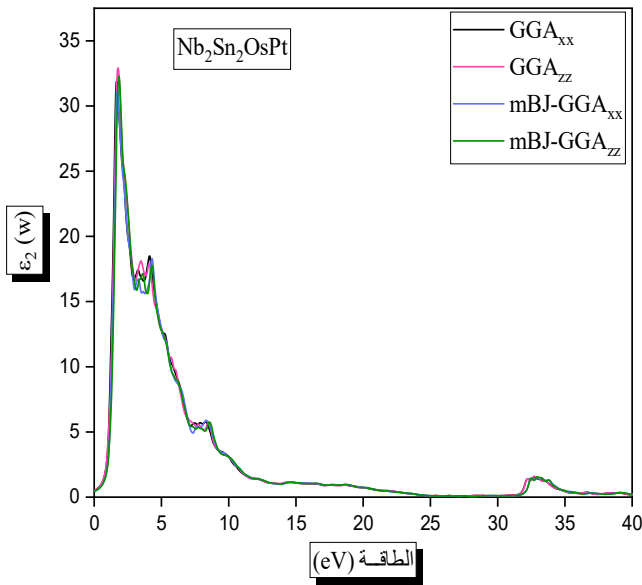
يبين الشكل (21.III) تغيرات الجزء التخليبي من دالة العزل  $\epsilon_2(w)$  بدلالة الطاقة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPt$ . من هذا المنحني، الذي يعكس امتصاص المادة، يمكننا الحصول على الانتقالات المختلفة بين النطاقات.

حيث نجد ان اعلى قيمة لامتصاص موجودة في المجال ( 1.48 eV الى 3 eV ) للمركب  $Nb_2Sn_2OsPt$  باستعمال التقريبات  $mBJ-GGA$  و  $mBJ-LDA$  و  $GGA$  و  $LDA$  على التوالي , وتحدث الذروة الرئيسية عند 1.78 eV للمركب .

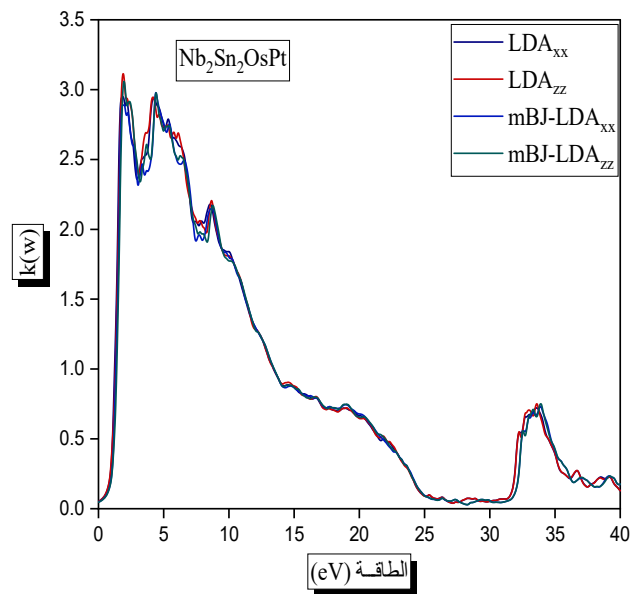
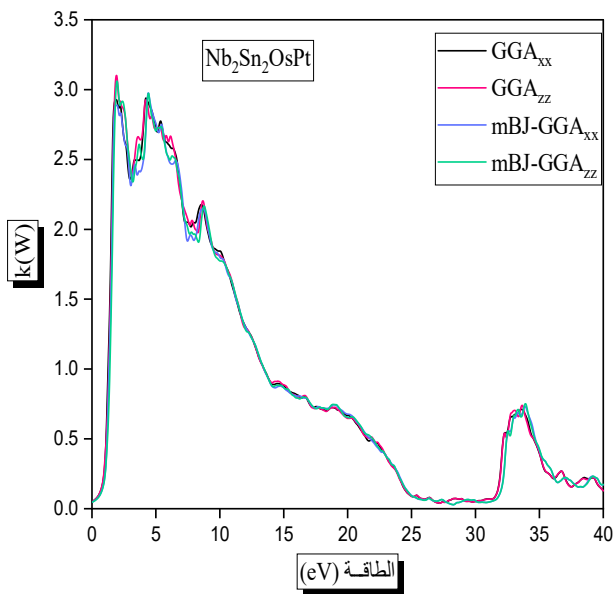
### 2.2.7.III معامل الانطفاء :

يظهر تطور معامل الانطفاء بدلالة الطاقة المركب المدروس في الشكل (22.III) أن الأطياف متطابقة. القيمة العظمة لمعامل الانطفاء الملحوظ على الأطياف والتي تتوافق مع الطاقات 1.94 eV لمركب  $Nb_2Sn_2OsPt$  بتقريب  $mBJ-GGA$  و  $mBJ-LDA$  و  $GGA$  و  $LDA$  على طول المحاور  $xx$  و  $zz$ .

حيث عندما تكون الطاقة التي يصل فيها معامل الانطفاء إلى قيمته العظمة هي تلك التي يكون فيها الجزء الحقيقي من دالة العزل بتقريب معدوم.



الشكل (21.III): تغيرات الجزء التخيلي من دالة العزل  $\epsilon_2(w)$  بدلالة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPt$  باستعمال التقريبات GGA و LDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA.



الشكل (22.III): تغيرات معامل الانطفاء بدلالة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPt$  نصف هسلر المزدوج باستعمال التقريبات GGA و LDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA.

### III.3.2.7 الجزء الحقيقي من دالة العزل ومعامل الانكسار :

انطلاقاً من قيم  $\epsilon_1(0)$  يحدث لجزء الحقيقي تناقص مع تزايد في طاقة الفوتونات الى أن ينعدم بعد مرور بقيم سالبة، وينعدم من جديد الجزء المشتت عندما تكون الطاقة تساوي 4.23 eV بالنسبة لتقريبات GGA و LDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA

وتشير الذروة الرئيسية الى بنية متذبذبة حول الصفر ثم يصبح الطيف سلبياً، يليه تقدم بطيء نحو الصفر.

- مرور الاطيف بنقاط الصفر يعني عدم وجود انتشار ولاحظنا انه بالنسبة لهذا للمركب تختفي دالة العزل  $\epsilon_1(w)$  حيث يكون التشتت عند قيمة هذه الطاقة معدوم وبالتالي يكون الامتصاص في القيمة العظمة.

- فجوة النطاق في التقريبات GGA و LDA اقل من فجوة النطاق في التقريبات mBJ-GGA و mBJ-LDA للمركب المدروس وهذا يعني اننا نرى ان فجوة الطاقة منخفضة وتعطي كبيرة قدرها  $\epsilon_1(0)$ .

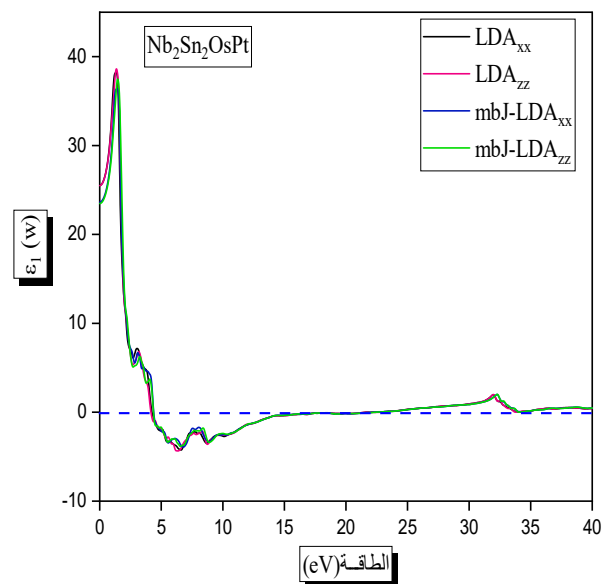
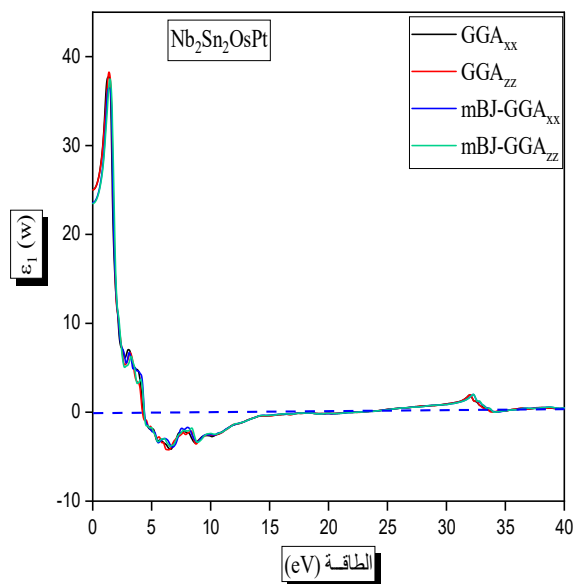
باستخدام الجزء الحقيقي والتخيلي الذي تم الحصول عليه من دالة العزل المعتمدة على التردد، يمكننا تقدير الخصائص

البصرية الأخرى مثل معامل الامتصاص  $I(w)$  وأطيف الانعكاسية  $R(w)$ .

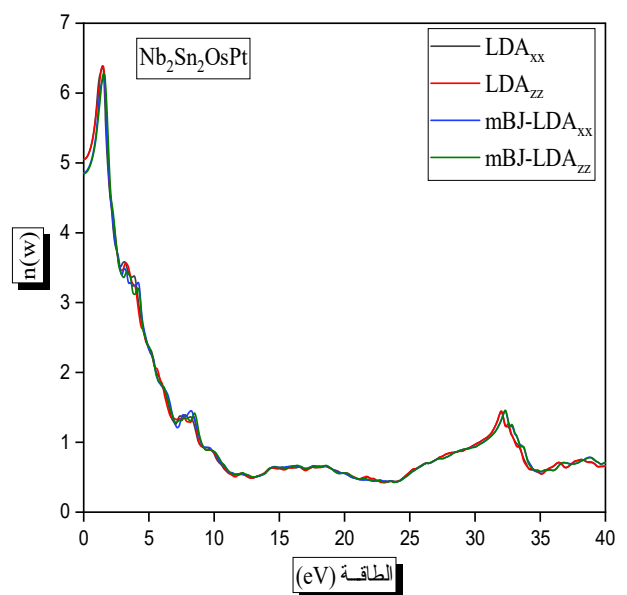
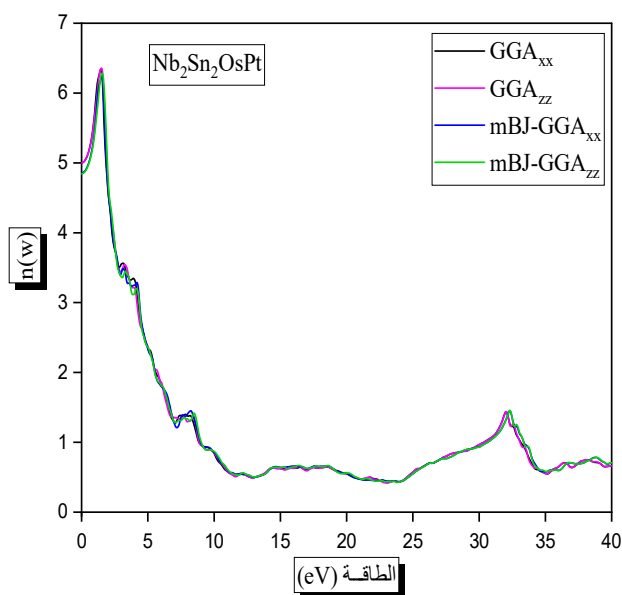
وتم حساب معامل الانكسار الذي يصف سلوك الموجة الكهرو مغناطيسية في الوسط ، حيث يتم عرض الاطيف في الشكل (24.III) حيث يمكن ملاحظة ان معامل الانكسار يتبع بشكل عام شكل الجزء الحقيقي الذي ينتمي اليه والعلاقة بينهما هي :

$$n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)}$$

ويتم تلخيص معامل الانكسار  $n(0)$  و  $\epsilon_1(0)$  في نفس الجدول وعلى حد علمنا لا يوجد قيم تجريبية متاحة للمقارنة.



الشكل (23.III): تغيرات الجزء الحقيقي من دالة العزل  $\epsilon_1(\omega)$  بدلالة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج  $\text{Nb}_2\text{Sn}_2\text{OsPt}$  باستعمال التقريبات GGA و LDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA .



الشكل (24.III): تغير معامل الانكسار بدلالة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج  $\text{Nb}_2\text{Sn}_2\text{OsPt}$  باستعمال التقريبات GGA و LDA و mBJ-GGA و mBJ-LDA .

### 4.2.7.III طيف الانعكاسية :

وفقا الشكل (25.III) نلاحظ انه عند طاقات منخفضة يكون لهذا المركب انعكاسية صغيرة تبدأ عند 43% بالنسبة لتقريبين GGA و mBJ-GGA على طول المحاور xx و zz ويحدث اقصى انعكاس عند الطاقة 1.75 eV و 44% بالنسبة لتقريبين LDA و mBJ-LDA على طول المحاور xx و zz ويحدث اقصى انعكاس عند الطاقة 1.61 eV. ثم يحدث زيادة في الانعكاس عند الطاقات المتوسطة وينخفض عند الطاقات العالية.

ونلاحظ انعكاسية قصوة ناتجة عن التحولات بين النطاقات. وايضا بالنسبة للمركب عندما تكون الطاقات صغير يحتوي على انعكاسية ذاتية كبيرة و عند طاقات العالية يحتوي على انعكاسية صغيرة .

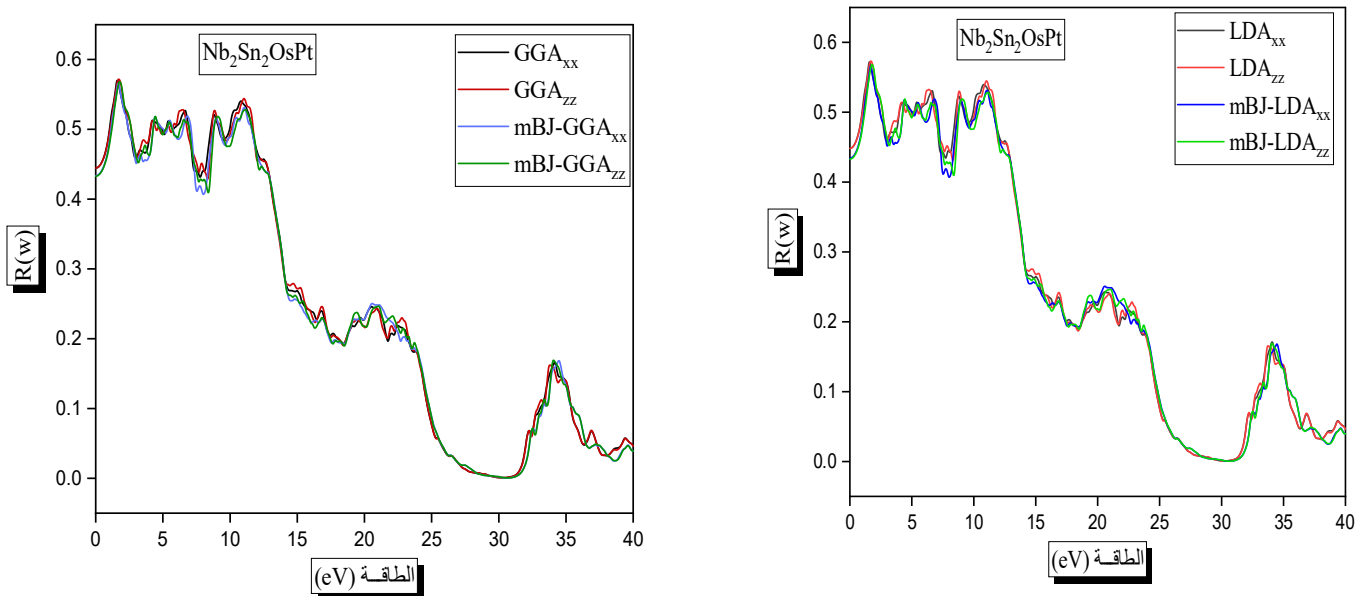
### 5.2.7.III معامل الامتصاص :

تظهر معاملات الامتصاص لمركب Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsPt في الشكل (26.III) حيث عند الطاقات المنخفضة يبدأ معامل

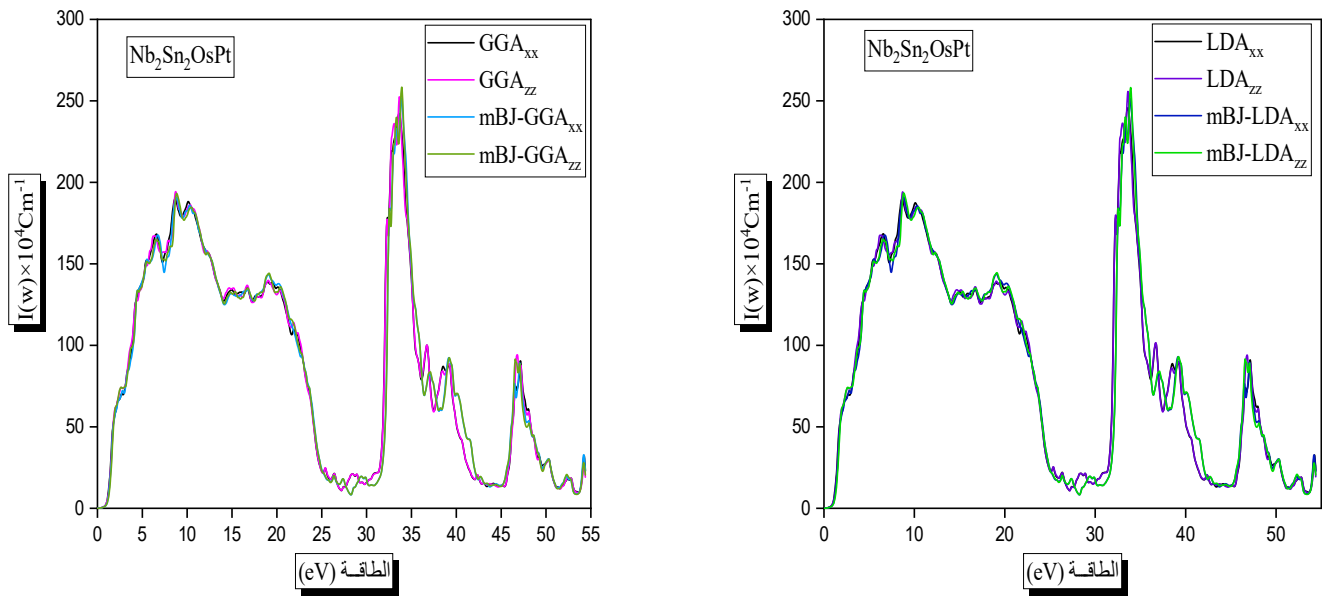
الامتصاص في تزايد بشكل كبير ليصل الى قيمة قصوة عند الطاقات العالية وان معامل الامتصاص I(w)

أكبر من (10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>) ويزيد بسرعة بالنسبة للمركب Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsPt ، حيث نلاحظ الذروة القصوة عند 33.91 eV وتظهر أطراف الامتصاص الحد الأقصى في نطاق الطاقة 32eV الى 35.22eV في كل من التقريبات

. mBJ-LDA , LDA و mBJ-GGA, GGA



الشكل (25.III): تغير أطراف الانعكاسية R(w) بدلالة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج Nb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>OsPt باستعمال تقريبات GGA و mBJ-GGA و LDA و mBJ-LDA .



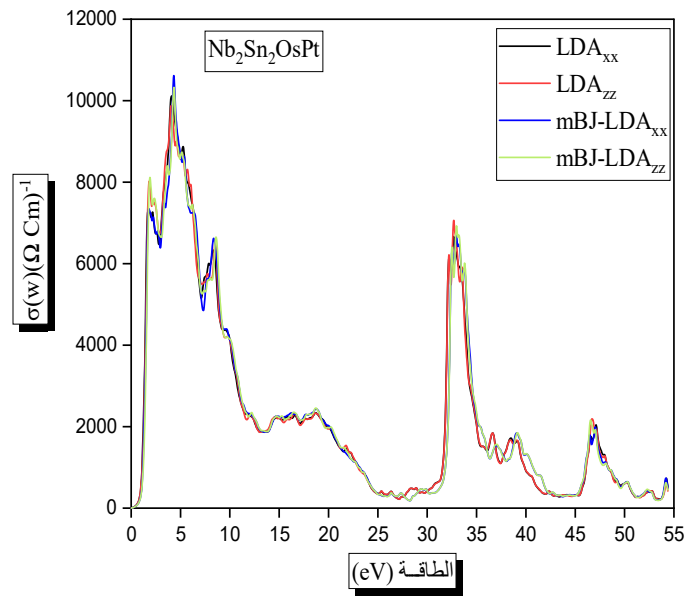
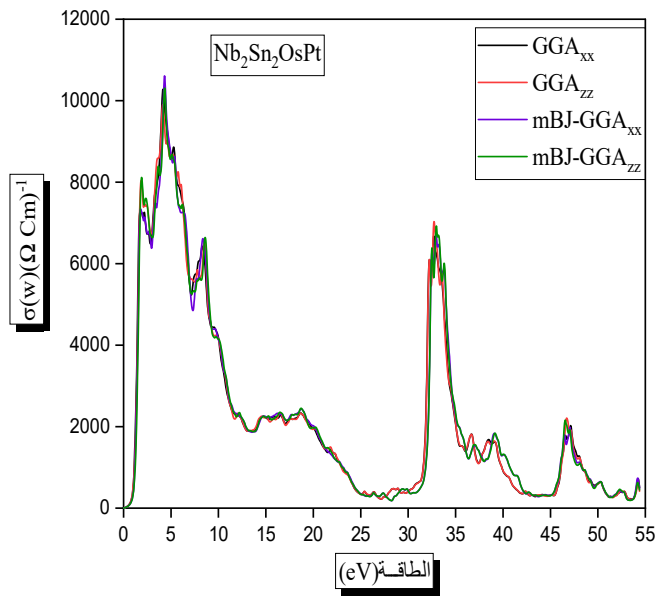
الشكل (26.III): تغير معامل الامتصاص  $I(w)$  بدلالة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج  $Nb_2Sn_2OsPt$  باستعمال تقريبات  $GGA$  و  $mBJ-GGA$  و  $LDA$  و  $mBJ-LDA$ .

### 6.2.7.III الناقلية الضوئية :

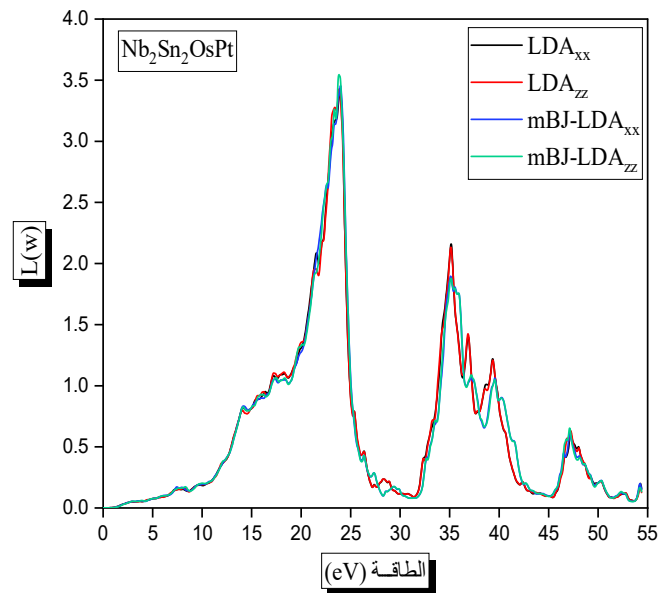
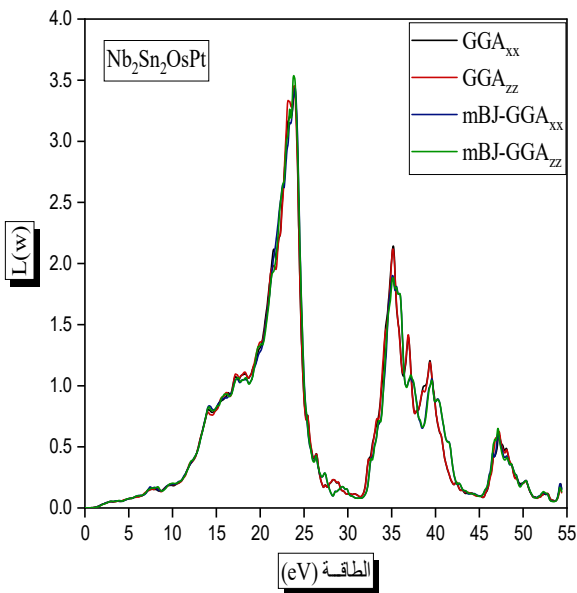
توجد عدة قمم تقابل التحولات بين النطاقات في طيف التوصيل الضوئي المعروف في الشكل (27.III) بالنسبة للمركب  $Nb_2Sn_2OsPt$  تظهر الحواف الحادة بين  $3.55 eV$  الى  $5.51 eV$  و  $32.31 eV$  الى  $34.10 eV$  في منطقة الأشعة فوق بنفسجية.

### 7.2.7.III دالة الضياع في الطاقة :

كما هو مبين في الشكل (28.III) تظهر أطياف فقدان الطاقة قيماً مهمة في مجال الطاقة بين  $20.20 eV$  و  $24.85 eV$  لمركب  $Nb_2Sn_2OsPt$  و الذروة الشديدة عند طاقة  $23.76 eV$  وهنا يتميز المركب المدروس بفقدان طاقة كبيرة .



**الشكل (27.III):** تغير الناقلية الضوئية  $\sigma(\omega)$  بدلالة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج  $\text{Nb}_2\text{Sn}_2\text{OsPt}$  باستعمال التقريبات LDA و GGA و mBJ-GGA و mBJ-LDA .



**الشكل (28.III):** التغير في أطراف فقدان الطاقة بدلالة الطاقة للمركب نصف هسلر المزدوج  $\text{Nb}_2\text{Sn}_2\text{OsPt}$  باستعمال التقريبات GGA و mBJ-GGA و LDA و mBJ-LDA .

الجدول (5.III) : يمثل كل من القيم  $\epsilon_1(0)$  و  $n(0)$  المحسوبة للمركبين  $Nb_2Sn_2OsPt$  و  $Nb_2Sn_2OsPd$  باستعمال التقريبات LDA, GGA و mBJ-LDA, mBJ-GGA .

n(0)					$\epsilon_1(0)$					
mBJ-LDA	mBJ-GGA	LDA	GGA		mBJ-LDA	mBJ-GGA	LDA	GGA		
51.499	51.953	52.312	52.342	$n_{xx}$	26.518	26.987	27.362	27.394	$\epsilon_{xx}$	$Nb_2Sn_2OsPd$
51.074	51.538	52.087	52.105	$n_{zz}$	26.083	26.558	27.127	27.145	$\epsilon_{zz}$	
48.622	48.560	50.011	50.015	$n_{xx}$	23.638	23.578	25.510	25.012	$\epsilon_{xx}$	$Nb_2Sn_2OsPt$
48.456	48.454	50.012	50.012	$n_{zz}$	23.476	23.476	25.496	25.009	$\epsilon_{zz}$	

## المراجع:

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, P. sorantin et S. B. TRICKEY ? Calculer. Phys. Commun. 59 399 (1990).
- [2] J.P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [3] DM Ceperley, BJ Alder, phys. Le révérend Lett. 45, 566, (1980).
- [4] F. Tran et P. Blaha, Phys Rev.lett 102.226401 (2009).
- [5] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. États-Unis 30 (1944) 244.
- [6] Protesescu, L. ; Yakounine, S. ; Bodnarchuk, MI ; Krieg, F. ; Caputo, R. ; Hendon, CH ; Yang, RX ; Walsh, A. ; Kovalenko, M.V. Nano Lett. 2015, 15, 3692–3696.
- [7] G. Bounos, M. Karnachoriti, A. G. Kontos, C. C. Stoumpos, L. Tsetseris, A. Kaltzoglou, X. Guo, X. Lü, YS Raptis, M. G. Kanatzidis, P. Falaras, J. Phys. Chimique. C, 2018, 122, 24004.
- [8] B. Lee, C. C. Stoumpos, N. Zhou, F. Hao, C. Malliakas, C. Y. Yeh, T. J. Marks, M. G. Kanatzidis, R. P. Chang, Iodosels semi-conducteurs moléculaires stables à l'air pour les applications de cellules solaires : Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> comme conducteur de trou, J. Suis. Chimique. Soc. 136 (2014) 15379-15385.
- [9] M. Ouled Ali, Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> Appliquée aux cellules photovoltaïques, Mémoire de Magister en physique, Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran, Algérie, 1022.
- [10] N. Bouarissa, Optik 138 (2017) 263.
- [11] H. Mathieu, Physique des Semiconducteurs et des Composants électroniques, 4 Éd. Masson (1998) 21, 23, 24, 25, 33, 419, 420.
- [12] J.S. Dites, Phys. Rév.104 (1956) 1760.
- [13] R.De.L. Kronig, J. Opt. Soc. Suis. 12 (1926) 547.
- [14] M. F1\_rez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco et A. Martin Pend\_s, Phys. Rév. B 66.144112. (2002).
- [15] E. Francisco, MA Blanco et G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63. 094107. (2002).
- [16] J. L. Erskine et E. A. Stern, Phys. Rév. B 12 (1975) 5016.
- [17] D.R. Hartree. Proc. Camb. Philos. Soc. 24 (1928) 89.

[18] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson et S.R. Kurtz, Phys. Le révérend Lett. 82 (1999) 1221.

خلاصة عامة

## خلاصة :

تطرقنا في هذه المذكرة بدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية و الضوئية لمركبات نصف هسلر المزدوجة  $Nb_2Sn_2OsPt$  و  $Nb_2Sn_2OsPd$  باستخدام الطريقة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW والتي تعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية DFT المطبقة في برنامج (Wien2k). ويتم التعامل مع تأثيرات الارتباط المتبادل في إطار التقريبات التالية: GGA و mBJ-GGA و LDA و mBJ-LDA . نحن مهتمون بدراسة مركبات نصف هسلر المزدوجة بفضل اهتماماتها التكنولوجية والصناعية.

و النتائج المتحصل عليها كانت كالآتي :

✓ بالنسبة للخصائص البنيوية

النتائج المتحصل عليها بخصوص ثوابت الشبكة البلورية  $a$  (Å) و  $c$  (Å) و معامل الإنضغاطية  $\beta$  و المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية  $\beta'$  بالتقريبات GGA و LDA متوافقة بالمقارنة مع النتائج النظرية المتوفرة.

و الطور الاكثر استقرارا من بين التقريبات المحسوبة في تقريب Poirier-Tarantola يليه تقريب

Vinet-Rose ثم تقريب Brich Murnaghan و الاقل استقرارا هو تقريب Murnaghan .

✓ أما بالنسبة للخصائص للإلكترونية

النتائج المتحصل عليها من خلال عصابة الطاقة وكذا كثافة الحالات الجزئية والكلية وذلك باستعمال التقريبات

GGA و mBJ-GGA و LDA و mBJ-LDA بينت ان مركبات نصف هسلر المزدوجة  $Nb_2Sn_2OsPd$  و

$Nb_2Sn_2OsPt$  لديها خاصية نصف ناقل مهما كانت التقريبات المستعملة

✓ أما بالنسبة للخصائص الضوئية

تُظهر الوظيفة العازلة لمركبات نصف هسلر المزدوجة  $Nb_2Sn_2OsPt$  و  $Nb_2Sn_2OsPd$  في الذروة

الرئيسية تباينًا كبيرًا في كل من الأجزاء الحقيقية والخيالية. بالإضافة إلى ذلك، يتم حساب وتحليل معامل

الامتصاص  $I(\omega)$  ، وطيف الانعكاس  $R(\omega)$  ، ومعامل الانكسار  $n(\omega)$  للإشعاع مع طاقات تصل إلى 40 (eV). تتمتع هذه السبائك بانعكاسية عالية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية.

من كل هذه النتائج ، يتضح أن هذه المركبات هي انصاف نواقل وهي مرشحة جيدة جدًا للتطبيقات المستقبلية وخاصة في التطبيقات الكهروحرارية.

**Abstract :**

Our study focuses on the category of double semi-Heusler compounds made from multifunctional materials. The main objective of our research is to investigate the structural, electronic, and optical properties of the double semi-Heusler compounds  $\text{Nb}_2\text{Sn}_2\text{OsPd}$  and  $\text{Nb}_2\text{Sn}_2\text{OsPt}$ . We compute these properties using the linearized augmented plane wave method with full-potential (FP-LAPW) pseudopotentials based on density functional theory (DFT), implemented by the Wien2k code. We employ the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA) to calculate the total energy, as well as the mBJ approximation to compute electronic and optical properties. The results indicate that the double semi-Heusler compounds exhibit semiconductor behavior, based on indirect energy band gaps. Density of states diagrams show that d states play a significant role in the valence and conduction bands of Pt, Pd, Nb, Os, and Sn atoms. Additionally, optical properties are considered, such as the dielectric function, refractive index, reflection spectrum, optical conductivity, and energy loss function.

**Keywords:** DFT, Structural properties, Energy gap, Density of states, Optical properties, Double semi-Heusler

**Résumé :**

Notre mémoire se concentre sur la catégorie des composés semi-heusleriens doubles fabriqués à partir de matériaux multifonctionnels. L'objectif principal de notre recherche est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés semi-heusleriens doubles  $\text{Nb}_2\text{Sn}_2\text{OsPd}$  et  $\text{Nb}_2\text{Sn}_2\text{OsPt}$ . Nous calculons ces propriétés en utilisant la méthode des ondes planes linéaires et des pseudopotentiels tout-corps (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), mise en œuvre par le code Wien2k. Nous utilisons l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation généralisée du gradient (GGA) pour calculer l'énergie totale, ainsi que l'approximation mBJ pour calculer les propriétés électroniques et optiques. Les résultats indiquent que les composés semi-heusleriens doubles présentent un comportement semi-conducteur, basé sur les lacunes indirectes en énergie. Les diagrammes de densité d'états montrent que les états d jouent un rôle important dans les bandes de valence et de conduction des atomes de Pt, Pd, Nb, Os et Sn. De plus, les propriétés optiques sont prises en compte, telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le spectre de réflexion, la conductivité optique et la fonction de perte d'énergie.

Mots-clés: DFT, propriétés structurales, écart d'énergie, densité des états, Propriétés optiques, Double semi-Hessler

## ملخص:

تركز مذكرتنا على فئة مركبات نصف هسلر المزدوجة المصنوعة من مواد متعددة الوظائف. الهدف الرئيسي من بحثنا هو دراسة الخصائص الهيكلية، الإلكترونية و البصرية لمركبات نصف هسلر المزدوجة  $Nb_2Sn_2OsPt$  و  $Nb_2Sn_2OsPd$ . نقوم بحساب هذه الخصائص باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة الخطية والكمون الكامل (FP-LAPW) المعتمدة على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، والتي تنفذ بواسطة كود wien2k نستخدم تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) لحساب إجمالي الطاقة، بالإضافة إلى تقريب mBJ لحساب الخصائص الإلكترونية والبصرية تشير النتائج إلى أن مركبات نصف هسلر المزدوجة تظهر سلوكًا نصف ناقل، وذلك استنادًا إلى فجوات الطاقة غير المباشرة تظهر مخططات كثافة الحالة أن الحالات d تلعب دورًا هامًا في نطاقات التكافؤ والتوصيل لذرات Pt ، Pd ، Nb ، Os ، Sn بالإضافة إلى ذلك، يتم أخذ الخصائص البصرية في الاعتبار، مثل دالة العزل الكهربائي، ومعامل الانكسار، وطيف الانعكاس، والناقلية البصرية، ودالة ضياع الطاقة.

الكلمات المفتاحية: DFT، الخصائص الهيكلية، فجوة الطاقة، كثافة الحالات، الخصائص البصرية، نصف هسلر المزدوج