

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



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء.
تخصص: فيزياء المواد

كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.
رقم: PH/MAT/03/2021

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): سارة عباسي

تحت عنوان

النقل الحراري الكمي في الهياكل النانوية

**Quantum Thermal Transport in
nanostructures**

تمت المناقشة يوم / / 2021/ أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة المسيلة	محمد بن حميدة
مشرفا ومقررا	جامعة المسيلة	نجيب بعجي
مناقشا	جامعة المسيلة	عبد المجيد بوسندل

السنة الجامعية: 2021/2020

الشكر والعرفان

اللهم لك الحمد حمداً كثيراً طيباً مباركاً فيه عدد خلقك ورضى نفسك
وزنة عرشك، اللهم لك الحمد والشكر كما أنت أهله ووليّه، وكما
ينبغي لجلال وجهك وعظيم سلطانك لما وفقّنتني إليه من خير وفلاح
ونجاح.

شكراً لمن أسدى لي معروفاً، والثناء لمن قدم خيراً وعظيم الثناء لمن
يواصل العطاء، فالشكر موصول للدكتور الأستاذ المشرف نجيب بعدي.
شكراً إلى كل معلم أفادني بعلمه، من أول المراحل الدراسية إلى هذه
اللحظة.

كما أتقدم بالشكر الجزيل للجنة المناقشة التي قبلت
مناقشة مذكرتي وتقييمها، وأتشفّر بهم.
وأخيراً أسمى عبارات التقدير والعرفان
لكل من ساعدني في إنجاز هذا العمل
المتواضع من قريب أو من بعيد.

عباسي سارة

الإهداء

كل الحمد لمن بيده النواصي وإليه اجتهادي وإخلاصي... ثم الصلاة على من بعث رحمة
للأنام ومن تعجز عن وصفه الأقلام.

إلى المدرسة الأولى... إلى الشمعة التي أنارت دربي وأضاءت حياتي... إلى الريحانة
التي ذبلت من أجلنا... إلى الحبيبة التي ليس بعدها حبيب... أمي الغالية أطل الله في
عمرها وأبدلها بدل التعب راحة وهناء.

إلى الرجل العظيم الذي أحمل اسمه بكل افتخار... إلى الذي وهبني كل ما يملك حتى
أحقق له آماله... إلى من كان يدفعني قدما نحو الأمام لنيل المبتغى... أبي الغالي حفظه
الله ورعاه وسدد خطاه وأطال في عمره.

إلى روح جدي الطاهرة تحت الثرى... إلى روح عمي الغالي وأبي الثاني... رحمهما الله
برحمته الواسعة وأسكنهم فسيح جنانه.

إلى من كانوا ملاذي وملجئي... إلى من تذوقتك معهم أحلى اللحظات... إلى الذين
تفاسموا معي عبء الحياة... إخوتي وأخواتي حفظهم الله من كل شر.

إلى كل الأهل والأصدقاء الذين رافقوني... وشجعوا خطوتي عندما تحالفتها الأيام.

عباسي سارة

الفهرس

Iالشكر والعرفان
IIالإهداء
IIIالفهرس
VIقائمة الأشكال
VIIIقائمة الجداول
IXقائمة الرموز والاختصارات
2مقدمة عامة

الفصل الأول: النقل الحراري

5تمهيد
51.I الخصائص الكهروحرارية Thermal Propertie
82.I الموصلية Conductivity
81.2.I الموصلية الكهربائية Electrical Conductivity
81.1.2.I تعريف
92.1.2.I كثافة الحالات
122.2.I الموصلية الحرارية Thermal Conductivity
121.2.2.I الموصلية الحرارية للمادة
132.2.2.I الموصلية الحرارية في المعادن
133.2.2.I التوصيل الحراري الإلكتروني
144.2.2.I الموصلية الحرارية في العوازل
155.2.2.I الموصلية الحرارية في أشباه النواقل
163.I التأثيرات الكهروحرارية Thermal Effects
161.3.I تأثير سيبيك Seebeck Effect
182.3.I تأثير بلتيير Peltier Effect

20Thomson Effect تأثير طومسون 3.3.I
20أساسيات النقل الحراري في البنى النانوية 4.I
	الفصل الثاني: نظريات النقل الحراري
23تمهيد
23النظرية الكلاسيكية لتفسير النقل الكهروحراري 1.II
231.1.II نموذج درود لتفسير الناقلية الكهربائية والناقلية الحرارية
231.1.1.II الناقلية الكهربائية
262.1.1.II الناقلية الحرارية
272.1.II نموذج لورانتز
292.II النظرية الكمية (مقاربة لانداور-بوتيكير (Landauer-Buttiker)
333.II معادلة شرودينجر (Schrödinger) للبلورة
354.II تقريب بورن-أوبنهايمر (Born-Oppenheimer)
365.II تقريب هارترتي (Hartree)
376.II تقريب هارترتي-فوك (Hartree-Fock)
387.II نظرية دالية الكثافة (Density Functional Theory) DFT
381.7.II نظريتي هوهنبارغ-كوهن (Hohenberg-Kohn)
392.7.II معادلة كوهن-شام (kohn-Sham)
403.7.II حلول معادلة كوهن-شام
418.II تقريب الكثافة الموضعية LDA
429.II تقريب التدرج المعمم GGA
4210.II تقريب الكثافة الموضعية للسبين LSDA
4211.II دالة Green خارج التوازن (NEGF)
4512.II برامج الحساب العددي

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

48	تمهيد.....
48	1.III دراسة الجهاز معدن-معدن-معدن (Cu-Ni-Cu).....
50	2.III دراسة الجهاز معدن-عازل-معدن (Fe-MgO-Fe).....
53	3.III دراسة الجهاز معدن-شبه ناقل-معدن (Fe-GaAs-Fe).....
55	4.III دراسة الجهاز معدن-جزيء-معدن (Au-[FeL ₂] ⁺² -Au).....
61	5.III دراسة الجهاز Au- Complex 1-Au.....
65	خاتمة عامة.....

الملحق.

قائمة المراجع.

الملخص.

قائمة الأشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
(1.I):	مخطط يوضح تغير الموصلية الكهربائية، الموصلية الحرارية، معامل سيبك بدلالة تركيز حاملات الشحنة الكهربائية.....	7
(2.I):	مستويات الطاقة لذرة معزولة / لذرتين متباعدتين.....	9
(3.I):	انشطار مستويات الطاقة عند تقارب الذرات من بعضها البعض الآخر.....	10
(4.I):	يوضح الفجوة الطاقية الممنوعة.....	11
(5.I):	أنواع المادة الصلبة حسب امتلاء وتداخل العصابات.....	12
(6.I):	مخطط لمزدوجة حرارية.....	17
(7.I):	يوضح أثر سيبك (التوليد الكهروحراري).....	17
(8.I):	يوضح أثر بلتير (التبريد الكهروحراري).....	18
(9.I):	مقطع داخلي لصحيفة بلتير.....	19
(10.I):	يوضح ملخص لتأثير سيبك وبلتير.....	19
(1.I.II):	يوضح تغيرات توزيعية ماكسويل-بولتزمان بدلالة الطاقة.....	27
(2.II):	يوضح تغير كثافة الإلكترونات بدلالة السرعة.....	28
(3.II):	يوضح تمثيل تصويري للجهاز.....	43
(1.III):	تمثيل تخطيطي للجملة المدروسة Cu-Ni-Cu.....	48
(2.III):	منحنى تغيرات T(E) بدلالة الطاقة E في الجهاز Cu-Ni-Cu.....	49
(3.III):	تمثيل تخطيطي للجملة المدروسة Fe-MgO-Fe.....	51
(4.III):	المنحنى الخطي لتغيرات T(E) بدلالة الطاقة E في الجهاز Fe-MgO-Fe.....	51
(5.III):	المنحنى اللوغاريتمي لتغيرات T(E) بدلالة الطاقة E في الجهاز Fe-MgO-Fe.....	52
(6.III):	تمثيل تخطيطي للجملة المدروسة Fe-GaAs-Fe.....	53
(7.III):	منحنى تغيرات T(E) بدلالة الطاقة E في الجهاز Fe-GaAs-Fe.....	54
(8.III):	يوضح ارتباط الجزيء $[FeL_2]^{+2}$ بمعدن الذهب في الجهاز Au- $[FeL_2]^{+2}$ -Au.....	55

- 56 : (9.III) المنحنى الخطي لتغيرات $T(E)$ بدلالة الطاقة E في الجهاز $Au-[FeL_2]^{+2}-Au$.
- المنحنى اللوغاريتمي لتغيرات $T(E)$ بدلالة الطاقة E في الجهاز : (10.III)
- 57 $Au-[FeL_2]^{+2}-Au$
- يوضح كيفية تطبيق فرق الجهد على الجزيء $[FeL_2]^{+2}$ في الجهاز : (11.III)
- 58 $Au-[FeL_2]^{+2}-Au$ المدرس.
- 58 : (12.III) يوضح تغيرات zT بدلالة V_g وعند درجات مختلفة للحرارة.
- 59 : (13.III) يوضح تغيرات L_1 بدلالة V_g وعند درجات مختلفة للحرارة.
- 60 : (14.III) يوضح تغيرات L_0 بدلالة V_g وعند درجات مختلفة للحرارة.
- 60 : (15.III) يوضح تغيرات L_2 بدلالة V_g وعند درجات مختلفة للحرارة.
- 61 : (16.III) يوضح بنية الجزيء $Complex 1$.
- 62 : (17.III) يوضح تغيرات $T(E)$ بدلالة الطاقة E في الجهاز $Au-Complex 1-Au$.

قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
62يوضح قيم zT لمختلف الأجهزة المدروسة.....	(1.III)

قائمة الرموز والاختصارات

الرموز:

رقم الاستحقاق (الجدارة) أو معامل الأداء.	zT
الموصلية الحرارية الكلية.	K
الموصلية الكهربائية (الناقلية الكهربائية).	σ
معامل سيبك.	S
الموصلية الحرارية الإلكترونية.	K_L
الموصلية الحرارية الشبكية.	K_c
درجة الحرارة.	T
ثابت بولتزمان.	K_B
شعاع الحالة.	\vec{K}
شعاع الموضع.	\vec{r}
دالة التوزيع لفيرمي.	$f_{\vec{K}}$
دالة التوزيع لفيرمي عند التوازن.	$f_{\vec{K}}^0$
طاقة فيرمي.	E_F
طاقة الإلكترون عند \vec{k}	$E_{\vec{K}}$
رقم لورانتر.	L
متوسط المسار الحر.	λ
زمن التصادم (زمن الاسترخاء)	τ
الحرارة النوعية لغاز الإلكترونات.	C_v
الطاقة الحركية للإلكترون.	E_c
كثافة التيار.	J
شحنة الإلكترون.	E
سرعة الإلكترون.	v
كتلة الإلكترون.	m

معامل الانتقال بين i و j .	$T_{i,j}(E)$
التيار الكهربائي بين i و j .	$I_{i,j}$
دالة فيرمي.	$f(E)$
الجهد الكيميائي.	μ_i
المشتقة الأولى لدالة فيرمي.	$f'(E)$
تكامل لورانتز.	L_n
دالة الموجة.	Ψ
هاملتوني النظام.	H
طاقة النظام.	E
الطاقة الحركية للإلكترونات.	T_e
الطاقة الحركية للأنوية.	T_n
طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون.	V_{e-e}
طاقة التفاعل إلكترون-نواة.	V_{e-n}
طاقة التفاعل نواة-نواة.	V_{n-n}
الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية K .	U_i
الكمون الفعال لهارثري.	V_i
دالة شاملة للكثافة الإلكترونية.	$F(\rho)$
كمون هارثري.	V_H
كمون التبادل.	V_X
كمون تبادل-ارتباط.	V_{XC}
طاقة التبادل والارتباط.	E_{XC}
معاملات النشر لدالة الموجة.	C_{ij}
دالة موجة.	φ_j
الطاقة الحركية للإلكترونات المستقلة.	T_S
طاقة هارثري.	E_H
طاقة كوهن-شام.	E_{KS}
كثافة الإلكترونات.	$\rho(r)$

الاختصارات:

emf: اختصارا لـ electromotive force (قوة دافعة كهربائية).

FGTM: اختصارا لـ Functionally Graded Thermoelectric Material (المادة الكهروحرارية

المتدرجة وظيفياً).

TECs: اختصار لـ Thermo-electric coolers (مبردات كهربائية -حرارية).

LB: اختصار لـ مقاربة لانداور-بوتيكير Landauer-Buttiker.

NEGF: اختصار لـ Non-Equilibrium Green's Function (دالة Green خارج التوازن).

DFT: اختصار لـ Density Functional Theory (نظرية دالية الكثافة).

LDA: اختصار لـ Local Density Approximation (تقريب الكثافة الموضعية).

GGA: اختصار لـ Generalized Gradient Approximation (تقريب التدرج المعمم).

LSDA: اختصار لـ Local Spin Density Approximation (تقريب الكثافة الموضعية للسبين).

PBE: اختصارا لـ Perdew Burke Emzerhof.

مقدمة عامة

إن الزيادة المستمرة في الأحمال الحرارية المفروضة على هياكل الأجهزة والمواد تؤدي إلى تجدد الاهتمام بين علماء ومهندسي المواد في مجال النقل الحراري. وتشمل عدة تطبيقات منها طلاءات الحاجز الحراري على شفرات التوربينات، المبردات الكهروحرارية، سوائل النقل الحراري عالية الأداء، وتبيد الحرارة في الإلكترونيات الدقيقة...، هذه التطبيقات وغيرها لا تتطلب إدارة حرارية أكثر كفاءة فحسب، بل تتطلب أيضا فهما أساسيا أفضل للآليات الفيزيائية الأساسية. أصبحت هذه المهمة أكثر صعوبة لأن زيادة أداء الإدارة الحرارية يجب أن يصاحبها تطورات مقابلة في الخصائص الأخرى، مثل السلوك الكهربائي والميكانيكي. هذا الدافع إلى أداء أعلى أصبح أكثر صعوبة بسبب انخفاض أبعاد الهياكل إلى المقياس النانوي وزيادة ترددات التشغيل إلى جيجاهيرتز.

يعد النقل الحراري بمقياس النانو عملية حيوية أساسية لعمل واستقرار النظم النانوية المتكاملة والمواد المركبة النانوية، والتي تحمل وعودًا كبيرة في مجموعة متنوعة من التطبيقات منها إدارة الطاقة، والتحويل، والحساب القائم على الصوتيات، والعلاج الحراري للخلايا والأنسجة.

جاءت بعض أكثر التطورات المدهشة في وصف الطبيعة من ملاحظة أن التأثيرات المتنوعة على ما يبدو تستند في الواقع إلى نفس المبادئ الفيزيائية، أحدها هو إدراك أنه مهما كان التفاعل بين كيانين يحدث من خلال تبادل كمية مادية، إما الزخم أو الطاقة أو الدوران أو الجسيمات، لذلك من المهم أن تكون قادرًا على وصف كيفية حدوث هذا النقل على مستوى النانو، نظرًا لأن هذه المبادئ عادة ما تكون أساسية لفهم الأنظمة الأكثر تعقيدًا مثل المواد المستخدمة في تطبيقات الطاقة والأنظمة البيولوجية وما إلى ذلك، على سبيل المثال عدم قدرتنا الحالية على إعادة إنتاج تحويل الطاقة الشمسية الذي يحدث بشكل طبيعي في النباتات يرتبط بالصعوبات في فهم كيفية تحويل الضوء إلى تيار كهربائي داخل ورقة، ولاسيما كيفية تقسيم

الناقلات. وفي الوقت نفسه تتمثل إحدى النقاط الرئيسية في عملية تحويل الطاقة هذه في كيفية تبديد الطاقة الزائدة.

تتطلب نمذجة النقل الحراري في البنى النانوية العملية إجراء مقايضات بين حجم النظام واكتمال النموذج. في هذه المذكرة سنناقش الأساليب الأكثر شيوعاً للاستخدام على نطاق واسع في مجتمع النقل النانوي، هنا نفترض جهازاً بحجم يتراوح من 1 إلى بضعة مئات نانومتر متصل ببعض الأسلاك المعدنية العيانية التي يمكن أن تحفز النقل الكهربائي والطاقة من خلال الجهاز. تتيح القدرة على معالجة الإلكترونات والفونونات على قدم المساواة بشكل أساسي وصفاً شاملاً للجهاز الذي يحافظ إلى حد ما على مستوى ثابت من الدقة. إن معاملات النقل تعمل على وصف كيفية استجابة الجهاز للمنبهات الخارجية مثل التدرج الحراري أو جهد التحيز، لذلك سوف نركز على التوصيل الكهربائي σ ، ومعامل سيبك S ، والموصلية الحرارية K . وينقسم هذا العمل إلى ثلاث فصول كالتالي:

➤ **الفصل الأول:** يتناول المفاهيم الأساسية للنقل الحراري بدءاً بالخصائص الكهروحرارية للمواد ومعامل الأداء ZT ، الموصلية الكهربائية، الموصلية الحرارية، والتأثيرات الكهروحرارية (تأثير سيبك، تأثير بلتيير، تأثير طومسون)، وأخيراً أساسيات النقل الحراري في الهياكل النانوية.

➤ **الفصل الثاني:** يتناول نظريات النقل الحراري الكلاسيكية (نموذج درود، نموذج لورانتز)، ونظريات النقل الكمية (مقاربة لانداور-بوتيكير)، معادلة شرودينغر ونظرية دالية الكثافة DFT، وكذا دالة Green خارج التوازن NEGF، وأخيراً برامج الحساب العددي SIESTA و SMEAGOL.

➤ **الفصل الثالث:** يمثل لب الدراسة حيث قمنا بعرض نتائج الحساب النظري لـ 5 أمثلة (Cu-Ni-Cu، Fe-MgO، Fe-GaAs-Fe، Au-[FeL₂]⁺²-Au، Au-Complex 1-Au) على الترتيب، بالاعتماد على مقاربة لانداور-بوتيكير، و DFT وكذا دالة Green، وفي الأخير مقارنة النتائج وتلخيصها.

الفصل الأول

النقل الحراري

تمهيد

إن تبديد الحرارة في حالة النقل الحراري أصبح تحدياً لنقله أو استغلاله في شكل آخر (كهرباء)، إذ أنه يمكن تحسين التحويل المباشر للحرارة إلى كهرباء، وهي عملية عكسية تعرف باسم الظاهرة الكهروحرارية، ويتم ذلك إلى حد كبير في بعض المواد، عن طريق دمج عدد قليل من الجسيمات النانوية المغناطيسية. تتميز المواد الكهروحرارية بقدرتها على تحويل الحرارة المهدرة إلى طاقة كهربائية، ولها تطبيقات في كل من توليد الطاقة، والتبريد. تقاس الكفاءة التي يجري بها التحويل، جزئياً، من خلال معيار مقارنة الأداء الكهروحراري zT ، الذي يتعلق بالموصلية الحرارية، الموصلية الكهربائية، وكذا معامل سيبيك.

1.1 الخصائص الكهروحرارية Thermal Properties

تعتبر الموصلية الحرارية للمواد السائبة مفتاحاً لدراسة المواد الكهروحرارية، حيث يعتمد أداء المواد الكهروحرارية بشدة على وحدة أقل كمية تسمى رقم الاستحقاق zT أو معامل الكفاءة، إذ يعبر هذا المعامل عن قدرة المادة على العمل كمادة كهروحرارية (الأداء الكهروحراري) [1].

تصف كمية zT العديد من الخصائص المتعلقة بكيفية تدفق الحرارة والكهرباء عبر المواد. ولأن هذه الخصائص أصيلة في المواد، فإن كفاءة المبردات والمولدات الكهروحرارية مستقلة عن حجمها، على عكس الثلجات التي تعمل بضغط البخار، أو محركات الاحتراق الداخلي على سبيل المثال. ومن حيث المبدأ، يعني هذا أن الأجهزة الكهروحرارية تقدم أداءً متفوقاً على محركات الحرارة الميكانيكية في الحالات التي تتطلب طاقة أقل من 100 وات [2]. وتعطى عبارة zT من الشكل:

$$zT = \frac{\sigma TS^2}{K_e + K_L}$$

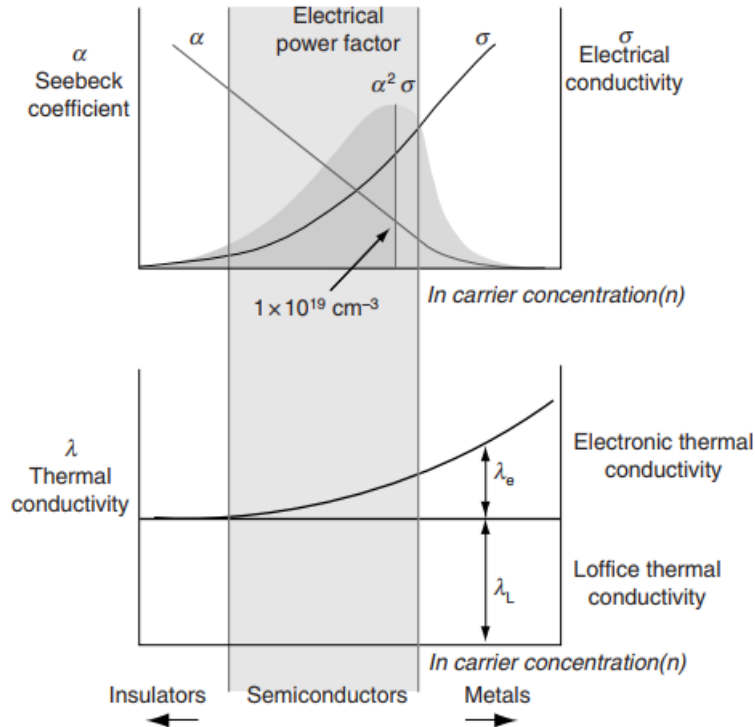
حيث σ : هي الموصلية الكهربائية، T : درجة الحرارة، S : معامل سيبك، K_e : الموصلية الحرارية الإلكترونية، K_L : الموصلية الحرارية الشبكية (الصوتية).

يتضح من هذه المعادلة أنه كلما انخفضت الموصلية الحرارية زادت الكفاءة، حيث تعتمد كفاءة التحويل الحراري على المعامل zT ، أي أن المواد كهروحرارية الجيدة هي التي لها معامل سيبك عالي، موصلية كهربائية عالية، والموصلية الحرارية منخفضة [1].

تعتبر الموصلية الكهربائية من المعاملات المستخدمة في تصنيف المواد، إذ تتمتع المعادن بموصلية كهربائية عالية بينما تكون منخفضة جداً في العوازل وفي ظل الظروف العادية يتم أخذها على أنها صفر مع احتلال أشباه الموصلات موقعا وسيطاً بين الاثنين. في المعادن تحمل الناقلات الكهربائية غالبية الحرارة، في حين أن الموجات الشبكية في العوازل هي الناقل الحراري السائد [3].

تتغير الموصلية الكهربائية بدلالة تركيز الناقلات الكهربائية كما هو موضح في الشكل أدناه، كلما يزداد التركيز تزداد الموصلية الكهربائية بالمقابل يتناقص معامل سيبك، ففي المعادن معامل سيبك منخفض جداً والموصلية الكهربائية عالية، والعكس بالنسبة للعوازل انخفاض شديد للموصلية الكهربائية تكاد تنعدم وارتفاع معامل سيبك. كما تتغير الموصلية الحرارية الإلكترونية أيضاً بدلالة تركيز الناقلات الكهربائية، فكلما زاد التركيز زادت الموصلية الحرارية الإلكترونية، وتكون معدومة في العوازل ومرتفعة في المعادن. من خلال هذا نجد أن أشباه الموصلات هي التي لها أفضل أداء كهروحراري، وذلك لأن المقدار zT يكون أكبر ما يمكن مقارنة بالعوازل والمعادن.

ومع ذلك، تعتبر المواد التي تمتلك $zT > 0,5$ فقط مواد كهروحرارية [3].



الشكل رقم (1.1): مخطط يوضح تغير الموصلية الكهربائية، الموصلية الحرارية، معامل سيبيك بدلالة تركيز حاملات الشحنة الكهربائية [3].

تحتوي معظم أجهزة الحياة اليومية والأدوات الإلكترونية على مكونات تعتمد على أشباه الموصلات. وفي السنوات الأخيرة، تطورت صناعة التكنولوجيا إلى عالم تكنولوجيا النانو في محاولة لتقليل حجم الأجهزة إلى أبعاد صغيرة بقدر ما يسمح به التصنيع. ونلاحظ أن خصائص أشباه الموصلات في هذه المقاييس الجديدة تختلف عن ما كانت عليه. ويمكن أن تظهر الكثير من الظواهر في أشباه الموصلات عندما يتم تقليل الحجم مثل الحصر الكمي، التأثيرات الحدودية، أو ظهور الارتباطات. بالإضافة إلى ذلك، فإن درجة الحرارة لها تأثير مهم على خصائص المواد، وهذا يمكن أن يؤثر على أدائها. ومنه أصبح تبديد الحرارة تحدياً لتقليل حجم المكونات [4].

إن العائق الرئيسي في إنشاء مواد كهروحرارية فعالة هو الحاجة إلى مواد ذات توصيل جيد للكهرباء دون الحرارة، في حين أن غالبية المواد ترتبط موصليتها للحرارة بموصليتها للكهرباء. توفر المواد الجديدة ذات

الهندسة النانوية طريقة للتغلب على ذلك، مما يجعل من الممكن ضبط الخصائص الحرارية والكهربائية للمادة، على سبيل المثال استعمال أنابيب الكربون النانوية لتوفير إمكانية الفصل بين الموصليتين، إما عن طريق تغليفها بطبقة من الوقود سريع التحلل وإطلاق شرارة عالية الجهد أو بواسطة ليزر فتعبرها موجة حرارية سريعة بما يكفي لتحدث ظاهرة مصحوبة بجريان تيار كهربائي. وقد تنبأ الباحثون بمجموعة من التطبيقات لهذه التقنية كأجهزة إلكترونية بحجم حبة الأرز أو أجهزة الاستشعار التي يمكن نثرها مثل الغبار في الهواء أو أجهزة العلاج التي يمكن حقنها في الجسم. كما يمكنها أيضا اختزان الطاقة إلى أجل غير مسمى حتى يتم استخدامها [5].

2.I. الموصلية Conductivity

هي مقياس السهولة التي يمكن أن تمر بها الشحنة الكهربائية أو الحرارة عبر مادة ما. الموصل مادة تعطي مقاومة قليلة جدا لتدفق تيار كهربائي أو طاقة حرارية. يتم تصنيف المواد إلى معادن، أشباه موصلات، وعوازل. المعادن هي الأكثر موصلية والعوازل (السيراميك، الخشب، البلاستيك) هي الأقل موصلية [6].

1.2.I. الموصلية الكهربائية Electrical Conductivity

1.1.2.I. تعريف

هي قياس لكمية التيار الكهربائي (الشحنة الكهربائية) التي يمكن أن تمر عبر مادة تحت تأثير الجهد المطبق أو المجال الكهربائي المطبق [7]. وهي إحدى الخصائص المهمة للجسم الصلب. وتساوي إلى

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{مقلوب المقاومة النوعية } \rho \quad [8]$$

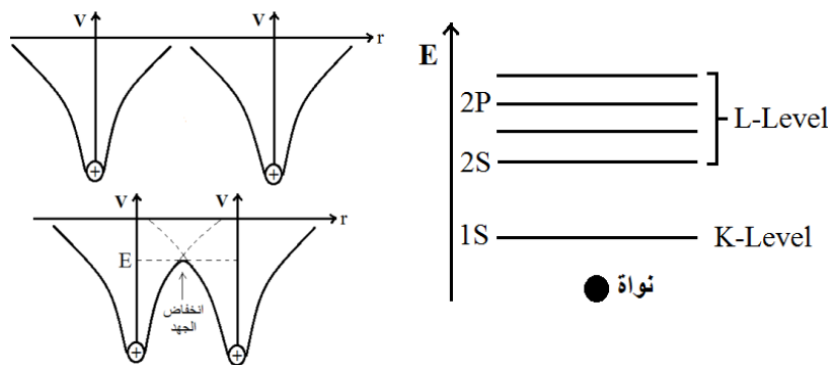
في المعادن تكون المقاومة ضعيفة جدا وبالتالي عدد الالكترونات الحرة كبير ومنه الناقلية الكهربائية عالية.

في العوازل تكون المقاومة كبيرة جدا وبالتالي عدد التصادمات أكبر ومنه الناقلية الكهربائية ضعيفة جدا وتكاد تنعدم أي عدم وجود إلكترونات حرة.

أما أشباه الموصلات فتحتل مرتبة بين الاثنين، ويوجد نوعان من أشباه الموصلات النوع N، تكون الغالبية تكون هي الالكترونات والأقلية هي الثقوب (الشحنات الموجبة). والنوع P، تكون الغالبية هي الثقوب (الشحنات الموجبة) والأقلية هي الالكترونات.

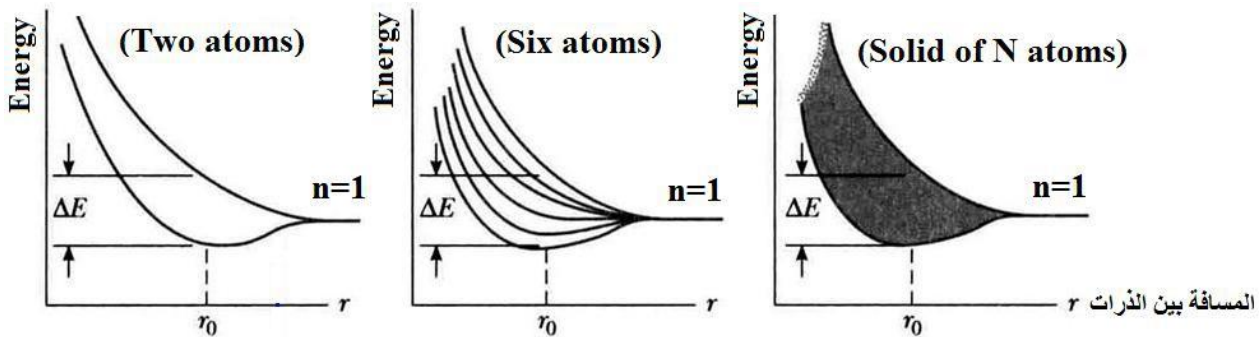
2.1.2.I كثافة الحالات

تنشأ حزم الطاقة في المواد الصلبة البلورية من مستويات الطاقة لذراتها المنفصلة، فإذا افترضنا وجود ذرتين منفصلتين بعيدتين عن بعضهما وتحتوي كل منهما على مستوي طاقة واحد، فإذا اقتربت هاتان الذرتان من بعضهما فإن هذا المستوي سوف ينشطر إلى مستويين وذلك نتيجة التفاعل بين الذرتين ويزداد هذا الانشطار كلما اقتربت الذرتان من بعضهما [9].



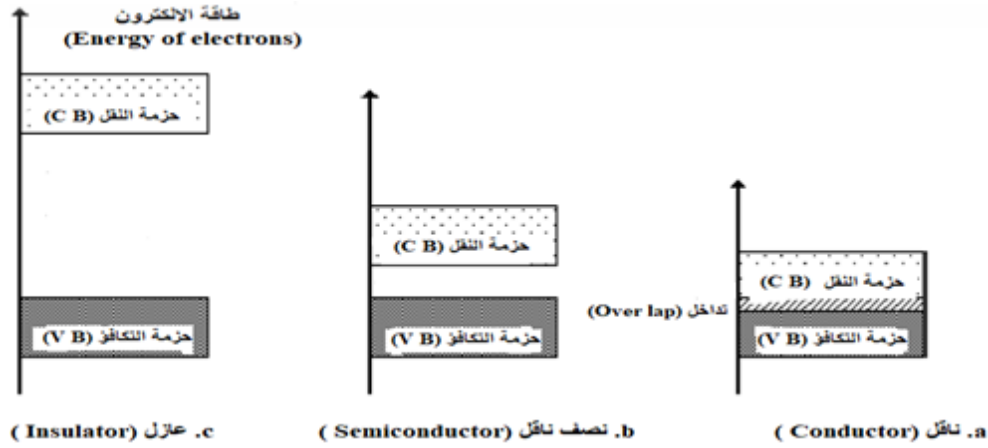
الشكل رقم (2.1): مستويات الطاقة لذرة معزولة / لذرتين متباعدتين [9].

فإذا كان لدينا N من الذرات كما هو الحال في البلورة فان كل مستوي من هذه المستويات سوف ينشطر إلى N من المستويات المنفصلة تحت تأثير الذرات على بعضها لذا سوف تتكون حزمة من الطاقة تحوي N من المستويات المنفصلة بدلا من مستوي واحد منفرد في كل ذرة، أي أن العصابة الطاقية تتشكل با N قيمة مسموحة ل k ، إذن حالة إلكترونية. تمتلئ العصابة تماما إذا احتوت على $2N$ إلكترون، والإلكترون يمكن أن يمتلك طاقات تقع ضمن هذه الحزمة فقط [9][10].



الشكل رقم (3.1): انشطار مستويات الطاقة عند تقارب الذرات من بعضها البعض الآخر [9].

يمكن أن تتداخل حزم الطاقة المختلفة فيما بينها في هذه الحالة تكون طاقة الإلكترونات مستمرة وتحدث في المعادن فقط. عندما تكون حزم الطاقة غير متداخلة فإن المسافات الفاصلة بين هذه الحزم تمثل الطاقات الممنوعة للإلكترونات تدعى بحزم الطاقة الممنوعة (Forbidden energy band) أو فجوة الطاقة (Energy gap) كما هو الحال في المواد الشبه الموصلة والعوازل. إذا كان عرض النطاق الممنوع صغير نسبيا $1 \sim Ve$ فالمادة نصف ناقلة، وأي تغيير محسوس في درجة حرارة شبه الموصل يمكن أن يؤدي إلى إثارة الإلكترونات في الحزمة الممتلئة وانتقالها عبر فجوة الطاقة إلى حزمة التوصيل، هذا الانتقال يمثل عملية التوصيل في المواد الشبه موصلة، وإذا كان النطاق الممنوع كبير فهي عازلة (يكون انتقال الإلكترونات صغير جدا أو معدوم في مختلف درجات الحرارة) [9][10].



الشكل رقم (4.1): يوضح الفجوة الطاقية الممنوعة [11].

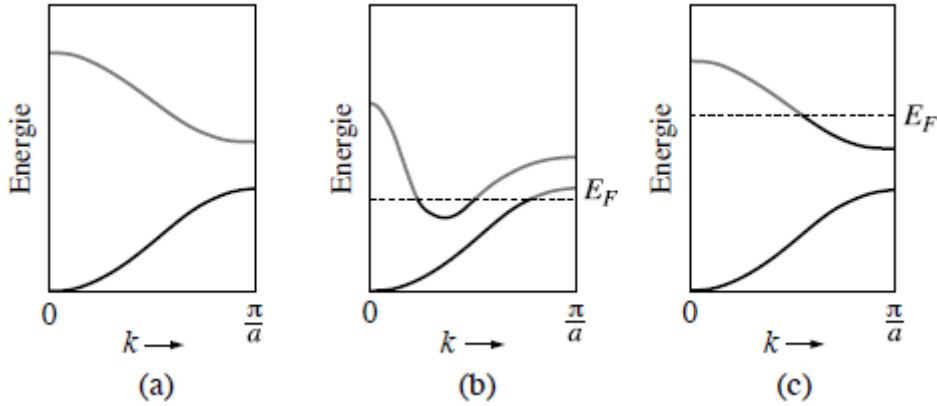
- إذا كانت الذرات أحادية التكافؤ، فإن عدد الإلكترونات بنفس عدد الذرات N ومنه تكون العصابة ممتلئة جزئياً.

- إذا كانت الذرات ثنائية التكافؤ، فهناك احتمال للامتلاء التام للعصابة أو إذا كانت أحادية التكافؤ ولكن الخلية الأساسية تحتوي على ذرتين.

- إذا امتلأت العصابة السفلى تماماً بالإلكترونات مع بقاء باقي العصابات فارغة ووجود نطاق ممنوع، فالمادة عازلة (الحالة a من الشكل أدناه).

- تجدر الإشارة أن التداخل يحدث بين العصابات باتجاهات مختلفة، فالمادة في هذه الحالة تعتبر ناقلة مثل المعادن ثنائية التكافؤ، لكنها ناقلة بسبب التداخل بين العصابات (الحالة b من الشكل أدناه).

- إذا كان عدد إلكترونات التكافؤ فردياً (1، 3) فهذه المادة ناقلة لأنه من المؤكد وجود عصابة ممتلئة جزئياً (الحالة c من الشكل أدناه) [10].



الشكل رقم (5.I): أنواع المادة الصلبة حسب امتلاء وتداخل العصابات [10].

2.2.I. الموصلية الحرارية Thermal Conductivity

إن انتقال الحرارة بالتوصيل يعني انتقال الطاقة الحرارية من جزيئات المادة ذات الطاقة العالية إلى الجزيئات الأقل طاقة كنتيجة طبيعية لحركة هذه الجزيئات فيما بينها، ويحدث التوصيل في المواد السائلة والغازية نتيجة تصادم الجزيئات. أما في المواد الصلبة فيحدث التوصيل نتيجة لاهتزازات الجزيئات، وتنتقل الطاقة الحرارية عبر ناقلات كهربائية (إلكترونات حرة أو ثقوب)، أو موجات الشبكية (فونونات) أو موجات كهرومغناطيسية، أو موجات سينية، أو أي إثارة أخرى.

1.2.2.I. الموصلية الحرارية للمادة

تعرف أنها معدل انتقال الحرارة عبر المادة بالنسبة للفرق في درجة الحرارة، وتسمى أيضا معامل انتقال الحرارة بالتوصيل ويرمز لها بالرمز K . تقيس الموصلية الحرارية كيف يمكن للحرارة (الطاقة الحرارية المتحركة) أن تمر عبر مادة تحت اختلاف درجة الحرارة. كلما كان معامل التوصيل مرتفع كانت المواد جيدة التوصيل وكلما كان منخفض كانت المواد رديئة التوصيل (عازلة). ويعطى بالعلاقة:

$$K = -\frac{\vec{Q}}{\vec{\nabla}T}$$

- Q: هو متجه معدل تدفق الحرارة (أو تدفق الحرارة) عبر مقطع عرضي للوحدة عموديا على Q.
- T: درجة الحرارة المطلقة [8][12][13][14].

من المعروف أن المساهمة الرئيسية للتوصيل الحراري تأتي من تفاعلات الفونون، كما يمكن أن يكون للإلكترونات أيضا مساهمة كبيرة، أو حتى سائدة (في المعادن، في أشباه الموصلات...) في نقل الحرارة. عندما يحدث هذا يكون هناك انقسام واضح للتوصيل الحراري الكلي حيث $K = k_e + k_L$ [1].

k_e : الموصلية الحرارية الالكترونية، عند انتقال الالكترونات فإنها تحمل معها طاقة حرارية على شكل $K_B T$ ، بحيث K_B : ثابت بولتزمان، T: درجة الحرارة.

k_L : الموصلية الحرارية الشبكية، نتيجة موجات اهتزازات الأنوية داخل الشبكة (الفونونات).

2.2.2.I. الموصلية الحرارية في المعادن

يتم النقل الحراري في المعادن أساسا بواسطة الكترونات النقل بالإضافة إلى الدور الثانوي للفونونات، وتكون الموصلية الحرارية عبارة عن مجموع كل من معامل النقل بالفونونات ومعامل النقل بالالكترونات كما ذكرنا سابقا [8].

3.2.2.I. التوصيل الحراري الإلكتروني

تعتبر نظرية الإلكترون الحر للتوصيل الإلكتروني في المواد الصلبة في المقام الأول أن كل إلكترون يتحرك في جهد دوري ناتج عن الأيونات والالكترونات الأخرى دون اضطراب، ثم تنتظر بعد ذلك إلى الانحراف عن الدورة بسبب الاهتزازات الشبكية كاضطراب. تعتمد القيم المحتملة لمتجه الموجة الإلكترونية \vec{K} على دورية وحجم البلورة. دالة التوزيع التي تقيس عدد الإلكترونات في الحالة \vec{K} وفي الموضع \vec{r} هي $f_{\vec{K}}$ ، وفي حالة التوازن تكون دالة التوزيع $f_{\vec{K}}^0$ معطاة من الشكل:

$$f_{\vec{k}}^0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{\vec{k}} - E_F}{K_B T}\right) + 1}$$

حيث $E_{\vec{k}}$: طاقة الإلكترون وهي دالة مستمرة لـ \vec{k} في كل منطقة، وغير مستمرة عند حدود المنطقة.

E_F : طاقة فيرمي. K_B : ثابت بولتزمان.

توفر علاقة Wiedemann-Franz تعبيراً تجريبياً عن المساهمة الإلكترونية في الموصلية الحرارية K_e من

$$K_e = LT\sigma$$

حيث L : هو رقم لورانتز Lorentz، وهو يساوي بالتقريب $L = 2.44 \times 10^{-8} W\Omega/K^{-2}$ ، T : درجة الحرارة.

تنص هذه العلاقة أساساً أنه مع زيادة درجة الحرارة تزيد الموصلية الحرارية للمعادن، بينما تقل الموصلية الكهربائية، وذلك لأن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة متوسط سرعة الإلكترونات الحرة مما يؤدي إلى زيادة نقل الطاقة الحرارية. ومن ناحية أخرى فإن الزيادة في سرعة الإلكترونات تزيد من عدد تصادمات الإلكترونات الحرة مع أيونات الشبكة، وبالتالي تساهم في زيادة المقاومة الكهربائية وانخفاض التوصيل الكهربائي. فنحن نعلم أن خواص المعادن تعتمد على الإلكترونات الحرة.

ولهذه العلاقة حدود معينة، إذ أنها لا تنطبق على جميع درجات الحرارة. فهي صالحة في مجال درجات الحرارة المرتفعة وأيضاً درجات الحرارة المنخفضة جداً [1][12][13][14].

4.2.2.I. الموصلية الحرارية في العوازل

يخضع النقل الحراري في النظام لحركة الجسيمات الحرة التي تحاول استعادة التوازن الديناميكي الحراري في النظام الخاضع لتدرج درجة الحرارة. بالنسبة للمواد العازلة، يمكننا بشكل عام تجاهل مساهمات الإلكترونات المنقلة في عمليات التوصيل التي تهمين على التوصيل الحراري للمعادن، لأن في العوازل لا

توجد إلكترونات حرة. ومن ثم يتم نقل الحرارة من طرف إلى آخر عن طريق اهتزازات الذرات الموجودة في البنية الشبكية (الفونونات الصوتية).

بشكل عام، نبدأ بمفهوم المادة الصلبة التوافقية المثالية (أي التي يتم فيها تمثيل جميع التفاعلات بشكل جيد بواسطة المذبذبات التوافقية) كونها ناقلاً مثاليًا للحرارة. نظراً لأن هذا ليس هو الحال بالنسبة لأي مادة عازلة تحت أي ظرف من الظروف، فإننا نسعى لفهم التوصيل الحراري من حيث آليات المقاومة الحرارية [15][16].

يعتمد النهج الشائع لفهم التوصيل الحراري للمواد الصلبة الغازية البسيطة البلورية على معادلة ديبياي لنقل الحرارة في الغازات، ومعالجة الاهتزازات الشبكية على أنها غاز من الفونونات:

$$K = \frac{1}{3} CV\lambda$$

حيث C : هي السعة الحرارية لكل وحدة حجم. V : متوسط سرعة مجموعة الفونون. λ : متوسط المسار الحر للفونونات بين الاصطدامات [17][18].

5.2.2.I. الموصلية الحرارية في أشباه النواقل

شهدت العقود الأخيرة العديد من الإجراءات التجريبية لخلق عدم تجانس حاد للغاية في درجة الحرارة المكانية في المواد المختلفة، وبالتالي يمكن إنشاء تدرجات درجة الحرارة تصل إلى $10^{10} K/cm$ عن طريق إشعاع الليزر على أشباه الموصلات. ومن هنا تأتي أهمية التحقق من خصائص أشباه الموصلات تحت درجات حرارة كبيرة. يؤدي الاتجاه نحو تصغير محولات الطاقة الكهروحرارية أيضاً إلى إنشاء تدرجات حرارة كبيرة في مواد أشباه الموصلات، ومنه تنشأ أهمية دراسة ظواهر النقل في أشباه الموصلات تحت ظروف درجات الحرارة القصوى، ونتحصل على ذلك باستخدام البنى ذات الأحجام الدقيقة والنانوية [3].

نطاق التوصيل الحراري في أشباه الموصلات كبير للغاية أعلى من أي معدن، وهو مجموع التوصيل

الحراري الإلكتروني K_e والتوصيل الحراري الشبكي K_L [19].

تؤثر درجة الحرارة على النقل الحراري لأشباه الموصلات، فهي تتصرف كعوازل في مجال درجات

الحرارة المنخفضة جداً، حيث يكون المسؤول الوحيد عن النقل الحراري هو الاهتزازات الشبكية (الفونونات). أما

في مجال درجات الحرارة العالية جداً فتتصرف كمعادن، حيث نهمل مساهمة الاهتزازات في النقل الحراري

أمام مساهمة الإلكترونات، ومنه المسؤول عن النقل الحراري هو الإلكترونات الحرة.

3.1. التأثيرات الكهروحرارية Thermal Effects

يحمل لفظ الكهرباء الحرارية دلالة مزدوجة، فهو يعبر من جهة عن الكيفية التي يستغل بها الفرق

الحراري لإنتاج الطاقة الكهربائية. بينما في المقابل يتم توليد الطاقة الحرارية انطلاقاً من تطبيق تيار كهربائي

بين قطبي مادة معينة بقية التسخين أو التبريد دون اللجوء إلى أي نوع من المحروقات أو غيرها من الوسائل

التقليدية في إنتاج الحرارة [5].

يعتبر كل من التوصيل الحراري والتوصيل الكهربائي من التأثيرات المباشرة، ننتقل الآن إلى مناقشة

الآثار غير المباشرة.

1.3.1. تأثير سيبيك Seebeck Effect

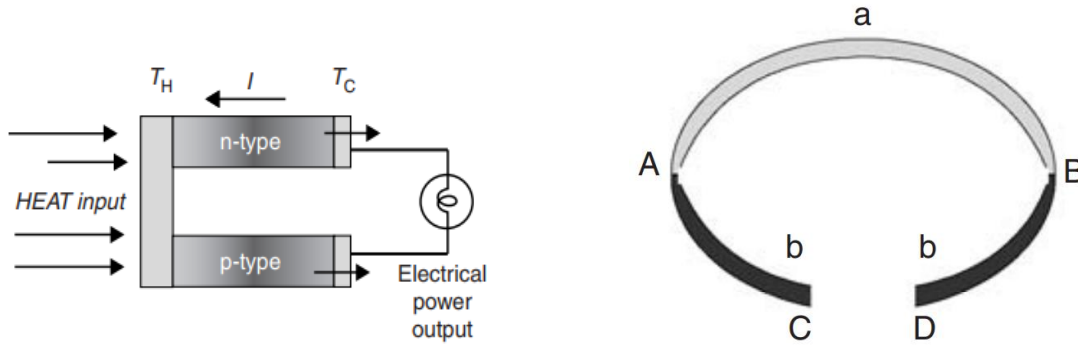
في عام 1821 اكتشف سيبيك إمكانية توليد قوة دافعة كهربائية (electromotive force) emf

في دورة الازدواج الحراري المتكونة من موصلين مختلفين a و b (سلكين من معدنين مختلفين)، فعندما تكون

للوصلتان A و B درجة حرارة مختلفة T_1 و T_2 مثلاً ($T_1 > T_2$) يتولد تيار كهربائي مستمر في الدائرة

المفتوحة وفرق جهد بين C و D يعطى بـ $V = \alpha(T_1 - T_2)$ أو $\alpha = V/\Delta T$ (V/K) والتي تحدد

معامل سيبك α ، كما نجد الرمز S أيضا في بعض الأحيان، عند عكس الوصلتين A و B ينعكس اتجاه التيار المستحث. يعتمد مقدار واتجاه القوة الدافعة الكهربائية المستحثة الحرارية المتولدة على نوع مادة الوصلتين ودرجة الحرارة (درجة حرارة الوصلة الساخنة ودرجة حرارة الوصلة الباردة) [3][20].



الشكل رقم (6.1): مخطط لمزدوجة حرارية [3]. الشكل رقم (7.1): يوضح أثر سيبك (التوليد الكهروحراري) [3].

بتوازي الجهود المبذولة لتحديد وتركيب المواد وتصنيع الهياكل مع زيادة أرقام الاستحقاق الكهروحرارية، كان هناك جهد مستمر لتحسين أداء التحويل للمزدوجات الحرارية في تطبيقات التوليد من خلال تحسن أدائها على مدى درجة حرارة التشغيل.

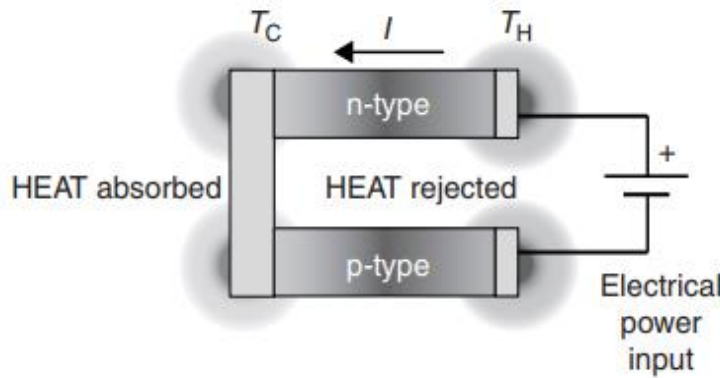
تعمل المادة الكهروحرارية بأقصى قدر من الكفاءة عند درجة حرارة معينة. وبالتالي عند العمل على نطاق واسع من درجات الحرارة، فإن غالبية مادة العناصر الحرارية تعمل بأقل من أدائها الأقصى المحتمل.

يمكن تحضير المواد التي يتم فيها تصميم تركيز الناقل على طول العنصر الحراري لمطابقة القيمة المطلوبة لتحسين رقم الاستحقاق في كل موضع على طول تدرج درجة حرارة التشغيل. يمكن تحضير هذه

المادة الكهروحرارية المتدرجة وظيفيًا (Functionally Graded Thermoelectric Material) FGTM باستخدام تقنية Bridgman [3].

2.3.I تأثير بلتير Peltier Effect

تم اكتشاف تأثير بلتير في عام 1834 وهو التأثير العكسي غير المباشر لتأثير سيبيك، إذا تم اعتبار الوضع العكسي في الشكل السابق مع مصدر emf خارجي مطبق عبر C و D، ويتدفق تيار I في اتجاه عقارب الساعة في الدائرة، فإن معدل التسخين q يحدث عند تقاطع واحد بين a و b ومعدل التبريد -q يحدث عند الآخر (تكون أحد الوصلتين باردة ويمكنها امتصاص الحرارة من الوسط، وتكون الوصلة الأخرى ساخنة ويمكنها طرد حرارة للوسط)، وعليه يعطى معامل بلتير بـ $\Pi = I/q$ ، ويكون موجب إذا تم تسخين A وتبريد B ويتم قياسه بالواط لكل أمبير أو بالفولت [3][20].



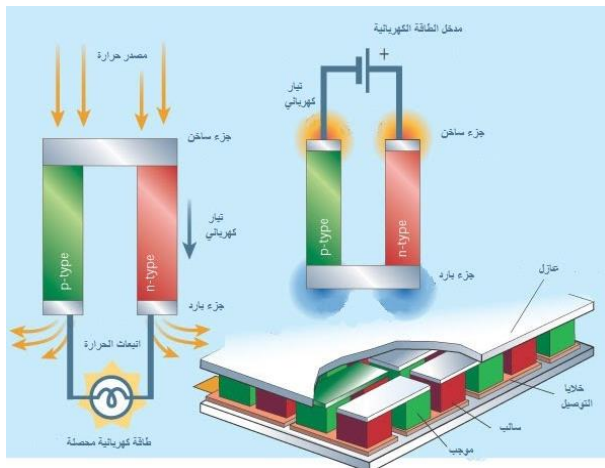
الشكل رقم (8.1): يوضح أثر بلتير (التبريد الكهروحراري) [3].

إن طريقة التبريد الكهروحراري (باستخدام تأثير بلتير) مفيدة، لأنها يمكن أن تبرد أي جسم دون أي أجزاء متحركة أو آلات معقدة أخرى تعزل المبرد عن الوسط المحيط به. تعرف الأدوات التي أنشئت للاستفادة من هذه الظاهرة بعناصر بلتير (صفائح بلتير) أو بـ (المبردات الكهروحرارية) [21].

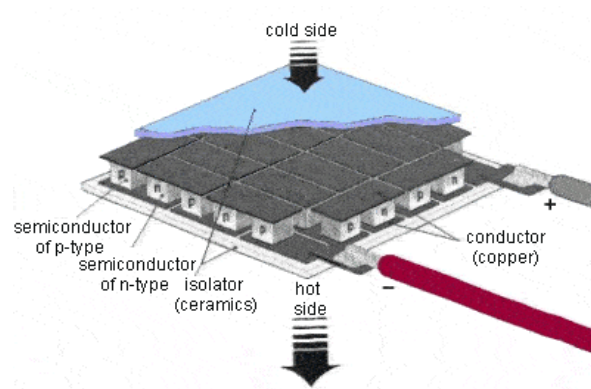
وحديثاً تم إحلال أشباه الموصلات محل الوصلات مزدوجة المعدن سالفة الذكر، وتصنع أشباه الموصلات من عناصر مثل السليكون أو الجيرمانيوم أو من توليفة من العناصر. تعرف مكعبات أشباه الموصلات التي تحتوي على إلكترونات حرة زائدة (تحمل الشحنة السالبة بشكل رئيسي) باسم أنصاف نواقل

من النوع N، بينما تلك التي تحتوي على عدد قليل من الإلكترونات الحرة (بالتالي تحمل بشكل رئيسي شحنة موجبة) أنصاف نواقل من النوع P، وذلك لأن المكعبات ساكنة لذلك تضاف الشوائب لزيادة أو إنقاص عدد الإلكترونات الحرة في كل مكعب [21][22].

إذا أمرنا تيار كهربائي مستمر من شبه الموصل من نوع N إلى شبه الموصل من نوع P فإن الوصلة بينهما تبرد وتمتص الحرارة من الجو المحيط بينما الوصلة على الناحية الأخرى تسخن وتلفظ حرارة إلى الجو المحيط، وهذا هو تأثير بلتير السابق الإشارة إليه. ولأن وصلة واحدة تعطى تأثيراً تبريدياً صغيراً، فإننا عادة نستخدم عدداً من الوصلات الموصلة على التوالي على الناحية الباردة ضمن سلسلة لإنشاء وحدات بلتير الأكثر تعقيداً المعروفة أيضاً بـ (Thermo-electric coolers) TECs، والتي تتمتع بقدرات تبريد أكبر، علماً أن أعلى فرق درجة حرارة بين المشتت الحراري والمنطقة الباردة لجهاز بلتير في حدود 50 درجة مئوية، وذلك لإحداث تأثير تبريدي فعال كما هو موضح في الشكل أدناه [21][22].



الشكل رقم (10.1): يوضح ملخص لتأثير سيبك وبلتير.



الشكل رقم (9.1): مقطع داخلي لصحيفة بلتير [21].

3.3.I تأثير طومسون Thomson Effect

آخر التأثيرات الكهروحرارية سنة 1851، يتعلق تأثير طومسون بمعدل توليد الحرارة العكسية q التي تنتج عن مرور تيار كهربائي على طول جزء من موصل واحد بيه تدرج في درجة الحرارة (وجود اختلاف درجة الحرارة على طوله ΔT)، فعندما يمر التيار الكهربائي عبر الموصل يحدث تبادل للحرارة بين الموصل والوسط الخارجي، وعليه $q = \beta I \Delta T$ حيث β هو معامل طومسون ووحدته نفس وحدة معامل سيبك V/K . على الرغم من أن تأثير طومسون ليس له أهمية أساسية في الأجهزة الكهروحرارية، فلا ينبغي إهماله في الحسابات التفصيلية [3][20].

4.I أساسيات النقل الحراري في البنى النانوية

تم تعزيز التطورات الحديثة في الإلكترونيات أحادية الجزيء من خلال تحسينات كبيرة في تقنيات الاتصال التجريبية [23][24][25]، والتي سمحت بتحديد مجموعة من الخصائص الأساسية بما في ذلك التبديل [26][27]، التصحيح [28][29]، الذاكرة [30]، والاستشعار [31]. توفر الأجهزة أحادية الجزيء طريقاً محتملاً للإلكترونيات الفرعية ذات بعد 10nm ، ولغرض تصميم واسع النطاق لمثل هذه الأجهزة، هناك حاجة إلى معرفة الخصائص المادية والكهروحرارية، بالإضافة إلى ذلك فإن معرفة الخصائص الكهروحرارية للجزيئات المفردة [32]، قد تدعم الأجهزة الحرارية الجديدة مثل مبردات بلتير ذات النطاق الجزيئي، وتوفر رؤية جديدة لآليات النقل على النطاق الجزيئي، فمن الممكن استنتاج آلية التوصيل أو الوضع النسبي لطاقة فيرمي [33]. كما يمكن أن تظهر الطاقة الحرارية أيضاً سلوكيات مثيرة للاهتمام، مثل الزيادة الخطية مع الطول الجزيئي [34].

أظهرت دراسات نظرية أخرى إمكانية تغيير كل من إشارة وحجم الطاقة الحرارية عن طريق بوابات كهربائية لسلك جزيئي [35][36]، والذي يحرك طاقة فيرمي عبر معامل الإرسال وبالتالي يغير إشارتها [37]. وبفضل تقدم التكنولوجيا حاليا يمكن إنشاء أجهزة ذات أبعاد صغيرة جدا، إذ يمكن الوصول إلى حد الجزيء الأحادي، وذلك باستعمال سلكين معدنيين لا نهائيين من اليمين واليسار بينهما الجزيء الأحادي في الوسط، في هذه المذكرة نتناول بالدراسة هذه البنى على مستوى النانو والنقل الحراري من خلالها، وذلك باستعمال إما معدن أو عازل أو شبه ناقل أو جزيء كوحدة مركزية، وهذا ما سيكون موضوع دراستنا النظرية، التي تعتمد على نظرية دالية الكثافة (Density Functional Theory) DFT، ودالة Green خارج التوازن (Non-Equilibrium Green's Function) NEGF، وهو ما سنتناوله بشكل مفصل في الفصل الثاني، وعرض النتائج ومناقشتها في الفصل الثالث.

الفصل الثاني

نظريات النقل الحراري

تمهيد

طوال القرن العشرين حاول الفيزيائيون إنشاء نماذج بسيطة لإعطاء شرح كافي وكمي للخصائص المميزة لكل أنواع المادة الصلبة، وقد تمكنت هذه النماذج من تفسير سلوك الإلكترونات في الجسم الصلب، وبالتالي تسهيل دراسة كل من التوصيل الكهربائي والتوصيل الحراري في المواد. يعتبر تفسير منشأ هذه الخصائص من الأهمية البالغة لكل من يهتم باستخدام هذه المواد في التطبيقات العملية.

سنتناول في هذا الفصل النظرية الكلاسيكية لتفسير النقل الكهروحراري (نموذج درود ونموذج لورانتز)، والنظرية الكمية (مقاربة لاندور-بوتيكير) بالاقتران مع نظرية دالية الكثافة DFT ودالة Green خارج التوازن NEGF وهذا بهدف معرفة معامل الانتقال بين الطرفين في الجهاز النانوي المدروس.

1.II. النظرية الكلاسيكية لتفسير النقل الكهروحراري

لحساب معاملات النقل العيانية، مثل الموصلية الكهربائية أو الموصلية الحرارية يحتاج ذلك إلى تحليل العمليات المجهرية التي تحدث عندما تشتت الإلكترونات بواسطة الفونونات. الفكرة هي التعامل مع الإثارات الإلكترونية كجزيئات وتتبع حركتهم بمرور الزمن [38].

1.1.II. نموذج درود لتفسير الناقلية الكهربائية والناقلية الحرارية**1.1.1.II. الناقلية الكهربائية**

أول محاولة لتفسير توصيلية المعادن اقترحها درود عام 1900، حيث افترض أن كل ذرة تساهم في النقل بالإلكترونات التكافؤ الخاصة بها، فتتجمع هذه الإلكترونات المشاعة مشكلة غازا مثاليا من الإلكترونات الحرة، والإلكترونات في النموذج لا تتفاعل كهربائيا مع بعضها أو مع الأيونات الموجبة

المشكلة لبلورة المعدن (يهمل درود قوى التناثر بين الإلكترونات أو قوى التجاذب من طرف الأيونات الموجبة). وبهذا تسلك سلوك الغازات المثالية، فتتصادم مع الأيونات بصورة مرنة مولدة المقاومة الكهربائية.

بإهمال الطاقة الكامنة، يكتسب كل إلكترون طاقة حركية من درجة حرارة الوسط $E_c = \frac{3}{2} K_B T$ ، وطاقة n من الإلكترونات لوحدة الحجم تساوي $E_c = n \frac{3}{2} K_B T$ ، لذلك فإن الحرارة النوعية لغاز الإلكترونات تكون ثابتة وتساوي إلى $C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = n \frac{3}{2} K_B$.

لتعريف عملية التصادم مع الأيونات الساكنة نستعمل وسيطين اثنين هما: المسار الحر الوسطي λ والذي يمثل معدل المسافة الفاصلة بين تصادمين متتاليين، والزمن الحر الوسطي τ أو زمن التصادم (يسمى أيضا بزمن الاسترخاء). النسبة بينهما $v = \frac{\lambda}{\tau}$ هي السرعة الحرارية التي يتحرك بها الإلكترون خلال الزمن τ في غياب قوى خارجية، ومعدل السرعة الحرارية لجميع الإلكترونات كمية معدومة [8][17].

لمناقشة حركة إلكترونات التوصيل في المجال الكهربائي سنعتبر فيما يلي حركة إلكترون واحد، عندما يتحرك الإلكترون في مجال كهربائي شدته E فإنه يتأثر بقوة مقدارها $-eE$ حيث $-e$ شحنة الإلكترون. ونظرا لتصادمات الإلكترون مع مكونات الوسط، فإنه توجد قوة احتكاك مقدارها $-m \frac{v}{\tau}$ ، حيث v سرعة الإلكترون و τ زمن التصادم و m هي الكتلة الفعالة للإلكترون. باستخدام قانون نيوتن نحصل على:

$$m \frac{dv}{dt} = -eE - m \frac{v}{\tau}$$

نلاحظ أن تأثير التصادم في صورة الاحتكاك أو قوة اللزوجة يميل إلى تخفيض السرعة إلى قيمة الصفر، ومنه سنهتم فقط بحل المعادلة السابقة في حالة الاستقرار (حالة الثبات)، أي أن $\frac{dv}{dt} = 0$ في هذه

$$[39] \quad v = \frac{-e\tau}{m} E$$

لحساب الناقلية الكهربائية يجب أولاً حساب كثافة التيار \vec{J} :

$$\vec{J} = -ne\vec{v} = n \frac{e^2}{m} \tau \vec{E} = \sigma \vec{E}$$

إذن الناقلية الكهربائية هي:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} = \frac{ne^2\lambda}{mv}$$

على ضوء هذه المعادلة يمكن تفسير التباين الكبير في قيم الناقلية الكهربائية للمعادن والمواد شبه الموصلة، حيث يرجع ذلك إلى اختلاف كل من تركيز الإلكترونات n ومتوسط طول المسار الحر λ والسرعة العشوائية للإلكترونات v [17][39].

$$\lambda = v\tau = \frac{vm}{ne^2\rho} \text{ و } \tau = \frac{m}{ne^2\rho} \text{ يساوي}$$

يمكن استنتاج علاقة الناقلية بدرجة الحرارة حسب نموذج درود من خلال زمن الاسترخاء:

$$\tau = \frac{\lambda}{v}; v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}} = \sqrt{\frac{2\frac{3}{2}K_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3K_B T}{m}} \Rightarrow \sigma = \frac{ne^2\lambda}{m\sqrt{\frac{3K_B T}{m}}} = \frac{ne^2\lambda}{\sqrt{3mK_B T}}$$

عند درجة الحرارة $T = 77K$ تكون السرعة الحرارية من رتبة $v \sim 10^7 cm/s$ و $\tau \sim 10^{-14} s$ وبالتالي بالنسبة للمسار الحر الوسطي $\lambda \sim a \sim A^0$ أي أن المسار الحر الوسطي من نفس رتبة الفاصلة الذرية للمعدن، وكانت هذه النتيجة معقولة جداً حسب درود بما أن التصادمات تتم مع الأيونات الساكنة المنفصلة عن بعضها البعض بالفاصلة الذرية a [17].

تم إدخال زمن الاسترخاء في المعالجة الحالية نتيجة وجود قوى الاحتكاك التي تعيق حركة الإلكترون. تعزى قوى الاحتكاك هذه إلى وجود تصادمات للإلكترونات مع أيونات المعدن أثناء حركته داخل الشبكة البلورية تؤدي إلى تخفيض كمية حركة الإلكترونات. يظهر هذا النموذج عدم اتفاق مع العديد من النقاط التجريبية [39].

المقارنة مع النتائج العملية والانتقادات

- ❖ ناقلية المعادن σ تتناسب مع مقلوب درجة الحرارة T^{-1} في مجال واسع من درجة الحرارة. أما من أجل درجات الحرارة المنخفضة فإن $\sigma \propto T^{-5}$ لتصل إلى قيمة ثابتة من أجل درجات الحرارة المنخفضة جدا وهو ما يختلف عن النتيجة التي توصل إليها درود.
- ❖ في الدرجات الحرارية المنخفضة جدا ومن خلال القيم التجريبية للناقلية وجد أن المسار الحر الوسطي λ يصبح من رتبة السنتمتر 10^8 a. لا يمكن كذلك تفسير زيادة المسار الحر الوسطي في الدرجات الحرارية المنخفضة جدا حسب نموذج درود الذي يعتبر سبب المقاومة هو التصادم مع الأيونات الساكنة المنفصلة عن بعضها البعض ببضع أنغشترومات.
- ❖ لم يبين نموذج درود سبب عدم تفاعل الإلكترونات مع بعضها لتتصرف بشكل مستقل [8][17].

2.1.1.II. الناقلية الحرارية

يتم نقل الحرارة في المعادن أساسا بواسطة الإلكترونات، فالمعادن جيدة التوصيل الكهربائي تكون أيضا جيدة التوصيل الحراري، وهذا لايعني انعدام مساهمة الفونونات (موجات اهتزازات الشبكة) في النقل الحراري للمعادن لكنه قليل جدا (على عكس العوازل) [8].

تعطى الناقلية الحرارية لغاز مثالي بالعلاقة:

$$K = \frac{1}{3} C_v \langle v^2 \rangle \tau$$

طبقا لنموذج درود وبمماثلة غاز الإلكترونات مع غاز الجزيئات المثالي يمكن تطبيق علاقة الناقلية الحرارية المخصصة للغازات الجزيئية على غاز الإلكترونات، باعتبار السعة الحرارية $C_v = n \frac{3}{2} K_B$ والسرعة

$$\text{الحرارية } K_e = \frac{3nK_B^2 T}{2m} \langle v^2 \rangle = \frac{3K_B T}{m} \text{ نجد: [17]}$$

ومما سبق نلاحظ أن نتائج درود $\frac{K_e}{\sigma} = LT$ متوافقة مع علاقة Wiedemann-Franz التي تم ذكرها في

$$K_e = LT\sigma$$

2.1.II. نموذج لورانتز

قام لورانتز عام 1905 بتطوير نموذج درود بغية تحسين نتائجه وتدارك نقائصه، فقد افترض درود

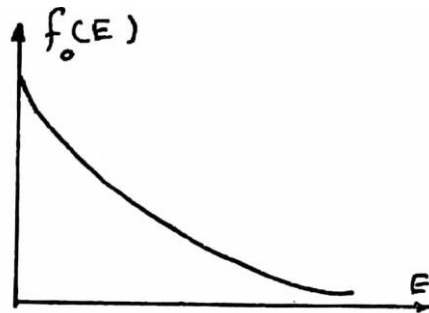
نفس السرعة الحرارية لجميع الإلكترونات $v = \left(\frac{3K_B T}{m}\right)^{1/2}$ ، أما لورانتز اعتمد التوزيع الإحصائي

الكلاسيكي لماكسويل-بولتزمان لسرع الإلكترونات. تعطى توزيعية ماكسويل-بولتزمان بدلالة الطاقة كما

يلي:

$$f_0(E) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi K_B T}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-E}{K_B T}\right)$$

حيث $f_0(E)$ هي احتمالية امتلاك الإلكترون للطاقة E في درجة حرارة T ، و $\frac{N}{V}$: تركيز الإلكترونات [8].



الشكل رقم (1.II): يوضح تغيرات توزيعية ماكسويل-بولتزمان بدلالة الطاقة [8].

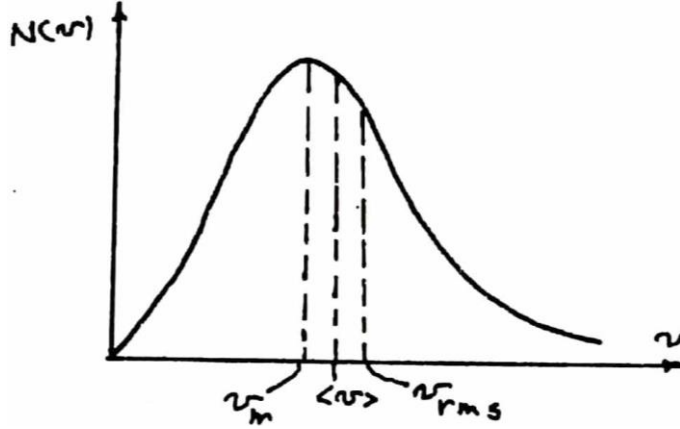
أو بدلالة السرعة كما يلي:

$$f_0(v) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi K_B T}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-mv^2}{2K_B T}\right)$$

حيث $f_0(v)$ هي احتمالية امتلاك الإلكترون للسرعة v في درجة حرارة T .

عدد الإلكترونات ذات السرعة v هو:

$$N(v) = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(\frac{-mv^2}{2K_B T} \right)$$



الشكل رقم (2.II): يوضح تغير كثافة الإلكترونات بدلالة السرعة [8].

نميز للمنحنى $N(v)$ ثلاث سرع: السرعة الأكثر احتمالا $v_m = \left(\frac{2K_B T}{m} \right)^{1/2}$ ، ومعدل سرعة الإلكترونات

$$v_{rms} = \left(\frac{3K_B T}{m} \right)^{1/2} \text{ والقيمة الفعالة للسرعة } \langle v \rangle = \left(\frac{8K_B T}{\pi m} \right)^{1/2}$$

إن حسب لورانتز من أجل سرعة معينة v لدينا مجموعة $N(v)$ فقط من الإلكترونات التي تشترك في نفس السرعة والسرعة متغيرة، خلافاً مع درود الذي يفرض أن كل الإلكترونات لها نفس السرعة وهي

$$\text{السرعة الحرارية } \sqrt{\frac{3K_B T}{m}}$$

إن وجود تدرج في الحرارة أو الكهرباء يحدث اضطراباً في التوزيع، وعليه يصبح $f(E)$ بدلاً من

$$f_0(E) \text{، والعلاقة بين التوزيعين هي: } \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f + \vec{\gamma} \cdot \vec{\nabla}_v f = -\frac{f-f_0}{\tau} \text{، حيث } \vec{v} \text{، السرعة والتسارع.}$$

أما $\vec{\nabla}_v$ و $\vec{\nabla}_r$ التدرج بالنسبة لإحداثيات الموقع وإحداثيات السرعة على التوالي [8].

وتأخذ الناقلية العبارة التالية:

$$\sigma = \frac{4\pi e^2 \lambda}{3(2\pi m K_B T)^{1/2}}$$

وعليه نلاحظ أنها مشابهة لعلاقة درود $\sigma \propto T^{-1/2}$ ، والنسبة بينهما تقترب من 1: $\frac{\sigma_L}{\sigma_D} \approx 1.09$

وبالتالي وبالرغم من أن لورانتر حاول أن يأخذ بعين الاعتبار وجود توزيعية إحصائية لسرعة الإلكترونات، إلا أنه وجد عبارة الناقلية الكهربائية لا تختلف كثيرا عن عبارة درود التي لا تتوافق مع التجربة [8]. إذ يمكن شرح هذا التناقض فقط بواسطة المفاهيم الكمية [39].

ملاحظة:

- بالنسبة لغاز غير منحط، نستعمل لدراسة جسيمات الغاز الإحصاء الكلاسيكي لماكسويل-بولتزمان.
- بالنسبة لغاز منحط، نستعمل الإحصاء الكمي الذي ينقسم إلى نوعين، حسب نوع الجسيمات. إذا كانت الجسيمات المدروسة فرميونات (إلكترونات، بروتونات، ...) فالإحصاء المستعمل هو إحصاء فيرمي-ديراك.
- أما بالنسبة للبوزونات (فوتونات، فونونات، ...) فالإحصاء الكمي هو إحصاء بوز-أنشطاين.

2.II. النظرية الكمية (مقاربة لانداور-بوتيكير Landauer-Buttiker)

في عام 1957 قام رولف لانداور بتقديم تفسير للتوصيل الإلكتروني والحراري في الوصلات النانوية في الحالة المستقرة على أساس مفهوم تشتت الموجة [40][41]، حيث تعتبر طريقة (Landauer- LB Buttiker) جيدة لدراسة النقل. الفكرة في جوهرها بسيطة بحيث ينقسم الجهاز الكلي إلى ثلاث مناطق أو أكثر من الفضاء، واحدة منها المركزية عادة ما تميز الخصائص الفيزيائية للنظام ككل، تعمل المناطق الأخرى كمنبع (مصدر) أو خزانات reservoirs للإلكترونات. الخاصية الوحيدة المطلوبة من هذه المناطق هي أن تتصل بسلاسة بالمنطقة المركزية، وبالتالي تجنب التشتت الخلفي بسبب جهات الاتصال، وتكون عبارة عن بواعث أو ماصات مثالية، بمعنى أن إلكترونًا واحدًا يدخلها لا يمكنه الخروج عبر المنطقة الوسطى مرة أخرى، وهذا يتطلب أيضا أن تكون كثافتها الطيفية مسطحة بشكل أساسي على مدى واسع من الطاقات

حول مستوى فيرمي للنظام المركزي. تصف LB التيارات المتدفقة بين السلكين (النظام يتكون من ثلاث مناطق هي: سلك، وحدة مركزية، سلك) من خلال احتمال أن الإلكترون الذي يدخل من خلال السلك i (الموجود على اليسار مثلا) مبعثر بالمنطقة المركزية، وبالتالي يغادر من خلال السلك J (الموجود على اليمين مثلا)، وعليه LB هي نظرية تشتت تقوم على معامل الانتقال من الطرف الأيسر إلى الطرف الأيمن [42][43][44]. وبالتالي يتم إعطاء عبارة التيار الكهربائي بين السلكين من الشكل:

$$I_{i,j} = \frac{2e}{h} \int dE (f_i(E) - f_j(E)) T_{i,j}(E)$$

حيث $f_i(E)$ و $f_j(E)$ هي دوال فيرمي التي تصف الوظائف الإلكترونية للسلك i والسلك J على التوالي. e : هي شحنة الإلكترون، و h هو ثابت بلانك. ويأخذ المعامل 2 في الاعتبار انحطاط الدوران.

$T_{i,j}(E)$: معامل الانتقال من السلك i إلى السلك J .

عموما تعتمد دوال فيرمي على درجة الحرارة الموضعية T_i للسلك i ، والجهد الكيميائي μ_i ، والانحياز المطبق على السلك V_i . في وجود الانحياز V_i يمكننا افتراض $\mu_i = 0$ [45][46][47]. وعليه عبارة الناقلية الكهربائية تعطى من الشكل:

$$\sigma_{i,j} = \lim_{\delta V_{i,j} \rightarrow 0} \frac{I_{i,j}}{\delta V_{i,j}} = \frac{2e^2}{h} \int dE f'(E) T_{i,j}(E)$$

حيث $f'(E)$ هي المشتقة الأولى لدالة فيرمي المتعلقة بالطاقة، و $\delta V_{i,j} = V_i - V_j$ هو فرق الانحياز بين السلكين i و J . أبسط تنبؤات نظرية LB هي تكميم التوصيل.

في درجات الحرارة المنخفضة لدينا: $\delta(E - E_F) \rightarrow f'$ ، حيث E_F هي طاقة فيرمي [42][43][44]. وعليه تصبح:

$$\sigma_{i,j} = \frac{2e^2}{h} T_{i,j}(E_F)$$

إذا افترضنا $N_{i,j}$ حالة مفتوحة بالكامل لنقل التيار، أي أن احتمال انتقالها يؤول إلى 1، نجد:

$$\sigma_{i,j} = \frac{2e^2}{h} N_{i,j}$$

تم التحقق منه بعناية في الكثير من التجارب على سبيل المثال في تأثير هول الكمي [48][49].

أحد الاستخدامات الجيدة جداً لصيغة لانداور هو أنها توفر حداً أعلى للتوصيل الحراري للأنظمة شبه

الدورية أحادية البعد [50]. ويتحقق ذلك عندما تنتقل جميع أنماط الموجات دون تشتت أو انعكاس [51].

كما فعلنا بالنسبة للتوصيل الكهربائي، يمكننا حساب التوصيل الحراري للفونونات والإلكترونات

(سنقتصر في دراستنا على حساب التوصيل الحراري الإلكتروني فقط) من خلال افتراض وجود تدرج حراري

صغير بين المعدنين، إذا تم افتراض أن كلا من التدرج المحتمل والحراري صغيران، فإن صيغة لانداور تقلل

من نظرية النقل غير المتوازنة للاستجابة الخطية لـ Onsager، مع ميزة توفير طريقة لحساب معاملات

Onsager [45][52]، وذلك بواسطة تكامل لورانتز.

معاملات النقل وهي التوصيل الكهربائي والتوصيل الحراري، ثم يتبع معامل سيبك من التعريفات الفيزيائية،

يتم التعبير عنها فقط بواسطة الدوال L_n (تكامل لورانتز):

$$L_n = \int dE (E - \mu)^n f'(E) T_{i,j}(E)$$

لدينا علاقات Onsager:

$$I = \frac{2e^2}{h} L_0 \Delta V - \frac{2e}{hT} L_1 \Delta T$$

$$J_e = -\frac{2e}{h} L_1 \Delta V + \frac{2}{hT} L_2 \Delta T$$

ومنه لدينا: الموصلية الكهربائية تساوي إلى:

$$\sigma = \frac{I}{\Delta V} \Big|_{\Delta T=0} = \frac{2e^2 L_0}{h}$$

معامل سيبك يساوي إلى:

$$S = - \left. \frac{\Delta V}{\Delta T} \right|_{I=0} = - \frac{L_1}{eTL_0}$$

الموصلية الحرارية تساوي إلى:

$$K = \left. \frac{J}{\Delta T} \right|_{I=0} = \frac{2(L_2 - L_1^2/L_0)}{hT}$$

نلاحظ أن التعريف المادي لمعاملات النقل لا يقتصر بشكل عام على نظام الاستجابة الخطية، لذلك

يمكن تعريف معامل سيبك على أنه $S = -\Delta V/\Delta T$ أيضا بالنسبة إلى ΔV الكبيرة، ولكن التعبير

باستخدام معاملات Onsager وتكاملات لورانتز فقط في الاستجابة الخطية [53].

لدينا مما سبق معامل الكفاءة يساوي إلى [54]:

$$zT = \frac{1}{\frac{L_0 L_2}{L_1^2} - 1} = \frac{L_1^2}{L_0 L_2 - L_1^2}$$

تغيرات zT تتبع (متوافقة مع) تغيرات L_1 ، ولا تتبع تغيرات كل من L_0 و L_2 (سيتم إثبات ذلك في الفصل

الثالث)، لذلك سوف نقصر على مناقشة تغيرات L_1 فقط في دراستنا. لدينا:

$$L_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} dE (E - \mu) f'(E) T_{i,j}(E)$$

لو فرضنا أن معامل الانتقال $T_{i,j}(E)$ عبارة عن دالة زوجية متناظرة بالنسبة لسطح فيرمي فإن

التكامل من $-\infty$ إلى $+\infty$ يساوي إلى الصفر وعليه $L_1 = 0$ ، وهذا يستلزم أن معامل الكفاءة معدوم

$zT = 0$ ، لهذا يجب أن لا يكون $T_{i,j}(E)$ دالة زوجية متناظرة بالنسبة لسطح فيرمي. وإذا فرضنا أنها دالة

فردية (غير متناظرة بالنسبة لسطح فيرمي) يكون التكامل من $-\infty$ إلى $+\infty$ يساوي إلى ضعف التكامل من

0 إلى $+\infty$ وعليه $L_1 \neq 0$ أي $zT \neq 0$. ونعلم أنه كلما كان معامل الكفاءة zT كبير كان ذلك أفضل

(أداء أفضل)، ويتحقق ذلك لما $L_0 L_2 - L_1^2 \sim 0$ أي $L_0 L_2 \sim L_1^2$ أي أن $zT \sim \infty$. فكلما كان عدم التناظر أكبر ارتفع معامل الكفاءة أكثر.

الهدف هو معرفة معامل الانتقال $T_{ij}(E)$ ، لأنه يمكننا من حساب كل من σ ، S ، K_e ، zT . ويتم ذلك عندما تقترن نظرية لانداور بالطريقة القياسية لحساب البنية الإلكترونية، أي نظرية دالية الكثافة الثابتة DFT، ودالة Green غير المتوازنة (خارج التوازن) NEGF.

3.II. معادلة شرودينغر (Schrödinger) للبلورة

تعتبر معادلة شرودينغر هي الأساس في الدراسات الكمية، حيث يمكن وصف الخصائص الفيزيائية للمادة انطلاقاً من سلوك مكوناتها (الإلكترونات والأنوية)، وذلك باعتبار أن كل الأجسام البلورية نظام واحد يتكون من جسيمات خفيفة (إلكترونات) وثقيلة (الأنوية). يعتمد الوصف الدقيق لأي نظام مجهري على حل المعادلة المستقرة لشرودينغر [55][56]، كما يلي:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

حيث H : هاملتوني النظام.

E : الطاقة الكلية للنظام.

ψ : دالة الموجة للنظام، وهي دالة لإحداثيات الأنوية والإلكترونات، وتحتوي على جميع المعلومات عن النظام.

في حالة السكون تكون معادلة شرودينغر في تمثيلية الموضع كالتالي:

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R)$$

في غياب التفاعل مع الوسط الخارجي نكتب:

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n}$$

حيث T_e : الطاقة الحركية للإلكترونات وتساوي إلى:

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_e} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$$

حيث m_e : كتلة الإلكترون، $\nabla^2 = \frac{\delta}{\delta x^2} + \frac{\delta}{\delta y^2} + \frac{\delta}{\delta z^2}$: مؤثر لابلاس.

T_n : الطاقة الحركية للأنوية وتساوي إلى:

$$T_n = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2M_n} = \frac{-\hbar^2}{2M_n} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2$$

حيث M_n : كتلة الأنوية.

V_{e-e} : طاقة تفاعل إلكترون-إلكترون:

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

حيث $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$: المسافة بين الإلكترونين i و j (i و j معاملات خاصة بالإلكترونات).

V_{e-n} : طاقة تفاعل إلكترون-نواة:

$$V_{e-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} - \frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}$$

حيث $|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$: المسافة بين النواة α والإلكترون i ، $Z_\alpha e$: شحنة النواة.

V_{n-n} : طاقة تفاعل نواة-نواة:

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$$

حيث $|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$: المسافة بين النواتين α و β (α و β معاملات خاصة بالأنوية)، Z_α, Z_β : الأعداد الذرية

للأنوية α و β على التوالي.

يمكن إيجاد الطاقة والدوال الموجية للنظام بحل معادلة شرودينجر:

$$(T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n})\psi(R_1, R_2, \dots, r_1, r_2) = E\psi(R_1, R_2, \dots, r_1, r_2)$$

ويمكن إيجاد حلول لهذه المعادلة المستقلة عن الزمن بدقة في حالة أنظمة الهيدروجين فقط. في حالة

وجود نظام متعدد الإلكترونات بسبب التفاعلات الإلكترونية، فإنه لا يوجد حل دقيق لمعادلة شرودينجر، لأن

معادلة شرودينجر لـ N ذرة تحتوي على $3(Z + 1)N$ متغير لمول واحد من الذرات، فنجد في 1cm^3 من

البلورات 10^{22} ذرة، وبهذه الكيفية معادلة شرودينجر مستحيلة الحل، ومن أجل إيجاد حلول تقريبية مقبولة،

فنحن بحاجة إلى إجراء تقريبات [57][58].

4.II. تقريب بورن-أوبنهايمر (Born-Oppenheimer)

في عام 1927 قدم العالمان ماكس بورن وروبرت أوبنهايمر تقريبًا لتبسيط معادلة شرودينجر، يعتمد

هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، لأن كتلة الإلكترونات صغيرة جدًا مقارنة بكتلة النواة

وتسرعها أكبر بكثير، وبذلك الطاقة الحركية للأنوية معدومة $T_n = 0$ (الأنوية ساكنة)، وطاقة $\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1836}$

تفاعل نواة-نواة ثابتة $V_{n-n} = \text{cte}$. وعليه يتم تقسيم الهاملتوني الكلي إلى جزأين، الجزء الإلكتروني والجزء

$$\text{النووي: } H_{\text{elec}} = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \text{ و } H_{\text{noy}} = T_n + V_{n-n} \approx V_{n-n}$$

هذا التقريب الأدياباتيك (ثابت الحرارة) سهل حل المشكلة نوعًا ما. لكن في الحقيقة الإلكترونات لا

تتحرك بشكل مستقل عن بعضها البعض بسبب وجود تفاعلات قوية إلكترون-إلكترون، لذلك هناك حاجة إلى

تقريب آخر [57][59].

5.II. تقريب هارترزي (Hartree)

في عام 1928 تمكن العالم الإنجليزي هارترزي من وضع أول نموذج كمي لوصف الذرة متعددة الإلكترونات، هذا التقريب يعرف أيضا بتقريب الحقل المتوسط، أين يفترض أن كل إلكترون يتحرك بشكل مستقل في حقل متوسط خلقته الإلكترونات والأنوية الأخرى. وبذلك فإن هذا التقريب يحول مشكلة جسيمات متعددة إلى مشكلة إلكترون واحد (مفرد) [59][60].

$$H = \sum_i H_i$$

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

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=0}^N \psi_i(\vec{r}_i)$$

وتكتب الطاقة الكلية للجملة كمجموعة الطاقة الموافقة لكل حالة إلكترونية:

$$E = \sum E_i$$

وعليه يكتب بذلك الهاملتوني الكلي للجملة على النحو التالي كالتالي:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i)$$

حيث:

$$V_i(r_i) = V_H(r_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1, j \neq i}^N \int d^3r' \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r-r'|}$$

$$U_i(r_i) = V_{ext}(r_i) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|}$$

وعليه معادلة شرودينجر ذات الجسيم الواحد والتي تسمى معادلة هارترزي تكتب كالتالي:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(r_i) + V_H(r_i) \right) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r)$$

هذا التقريب لا يأخذ بعين الاعتبار تبادل وارتباط الإلكترونات، لذلك فهو لا يزال غير كاف للحل، ومنه نمر لتقريبات أخرى.

6.II. تقرب هارترى-فوك (Hartree-Fock)

للتغلب على أوجه القصور في تقريب هارترى، بين فوك عام 1930 أن الدالة الموجية لهارترى لا تحترم مبدأ الاستبعاد لباولي، لأن الإلكترون عبارة عن فرميون وبالتالي دالة الموجة ضد متناظرة بالنسبة لتبادل أي إلكترونين وهذا ما أهمله هارترى، حيث قام فوك بتطوير نموذج هارترى وتصحيحه بإدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات، عن طريق استبدال دالة الموجة لهارترى بـ محدد سلاتر التي كتبها على النحو التالي:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_n(r_1) & \psi_n(r_2) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix}$$

حيث $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ هو ثابت التوحيد [61][62][63].

معادلة شرودينغر بعد تصحيح فوك تكتب بالعلاقة التالية:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(r_i) + V_H(r_i) \right) \psi_i(r) + V_x(r_i) = \epsilon_i \psi_i(r)$$

الحد الذي أحدث الفرق بين تقريب هارترى وتقريب هارترى فوك هو كمون التبادل الذي يعطى بالعلاقة:

$$V_x = - \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \int d^3r' \frac{\delta_{\sigma_i \sigma_j}}{|r - r'|} \psi_j^*(r') \psi_i(r') \psi_j(r)$$

يمكن حل معادلة هارترى-فوك لكن بصعوبة ويعطي نتائج تقريبية، لأن هذا التقريب يهمل كمون الارتباط أيضاً. ومن بين الصعوبات التي تصادف حساب بنية عصابات الطاقة هو تحديد الكمون داخل البلورة، هناك

بديل فعال وواعد للغاية للتغلب على هذه الصعوبات وهي طريقة عملية تعرف بنظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT [64].

7.II. نظرية دالية الكثافة (Density Functional Theory) DFT

يتم استخدام هذه النظرية كأداة رياضية لحل مشكلات الكم، وفي وصف وتحليل الأنظمة المعقدة والتي تحتوي عدد كبير من الإلكترونات، حيث تستخدم الكثافة الإلكترونية كوظيفة أساسية بدلا من الدالة الموجية [65][66]، ظهرت الفكرة الأساسية لهذه النظرية عام 1927 على يد العالمان (توماس وفيرمي)، حيث تعتمد طريقة توماس فيرمي على نموذج إحصائي لتقريب التوزيع الإلكتروني حول الذرات، هذا النموذج أعطى صورة عن إمكانية الاعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية، لكن هذا النموذج أعطى نتائج ضعيفة لأنهما أهملتا الارتباط بين الإلكترونات [67].

في عام 1964 قام كل من العالمان هوهنبارغ (Hohenberg) وكوهن (Kohn) بإعادة صياغة نظرية دالية الكثافة (DFT) من خلال نظريتهما التي أثبتت إمكانية استغلال الكثافة في حساب خصائص النظام، لكنها بقيت مجسدة إلى أن أكمل العالم كوهن ما بدأ به ووجد تطبيقا لها [68].

1.7.II. نظريتي هوهنبارغ-كوهن (Hohenberg-Kohn)

النظرية الأولى: الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي (كمون الأنوية) هو دالة وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ من الشكل: $E = E(\rho)$ ، بحيث يعبر عن دالية الطاقة بـ:

$$\begin{aligned} E = E(\rho) &= \langle \psi(\rho) | \hat{H} | \psi(\rho) \rangle = \langle \psi(\rho) | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} | \psi(\rho) \rangle \\ &= \langle \psi(\rho) | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \psi(\rho) \rangle + \langle \psi(\rho) | \hat{V}_{ext} | \psi(\rho) \rangle \end{aligned}$$

ومنه تكتب العبارة:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \widehat{V}_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr$$

أين

$$F(\rho) = T_e(\rho) + V_{e-e}(\rho)$$

النظرية الثانية: الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات، وكل الخصائص المرتبطة بهذه الحالة هي دالة لكثافة الإلكترونات وعبارتها كالتالي:

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)]$$

حيث ρ_0 : كثافة الحالة الأساسية.

نظرية هوهنبورغ-كوهن تؤكد وجود دالية الكثافة بدلالة طاقة النظام لكن لا تعطي أي معلومات على حل هذا المشكل [68][69].

2.7.II. معادلة كوهن-شام (kohn-Sham)

في عام 1965 اقترح كوهن وشام نهجا يسمح بحل مشكلة حركة الإلكترونات التي وصفها بشكل دقيق من خلال كثافتها الإلكترونية، كما أن مبدأ باولي يجعل الأمور أكثر تعقيدا بسبب الدوال المختلفة التي يجب أخذها بعين الاعتبار، وذلك باستخدام نظام فعلي لجسيمات مستقلة (غير متفاعلة) تخضع لكمونات خارجية فعالة $V_{\text{eff}}(r)$ بحيث يكون لديها نفس الكثافة الإلكترونية للنظام الحقيقي، مع الأخذ بعين الاعتبار مبدأ باولي [64][70].

$$E_{\text{KS}} = F(\rho) + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr = T_S(\rho) + E_H(\rho) + E_{\text{XC}}(\rho) + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr$$

حيث T_S : الطاقة الحركية للإلكترونات المستقلة، يمكن كتابتها على أساس الحالات الإلكترونية لجسيم واحد (ψ_i) .

$$T_S = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 | \psi_i \rangle$$

E_H : طاقة هارترزي أو طاقة التفاعل الكولومي المرتبطة بالتفاعل الذاتي لكثافة الإلكترون.

$$E_H = \frac{e^2}{2} \int d^3r \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|}$$

تلعب كل من طاقة هارترزي والطاقة الحركية دورا مهما في وصف حالات الإلكترونات الحرة، يتم

أخذ الفرق بين الطاقة الحركية الحقيقية وطاقة الإلكترونات غير المتفاعلة بالإضافة إلى الفرق بين طاقة

التفاعل الحقيقية وطاقة هارترزي في عبارة طاقة التبادل والارتباط E_{XC} والمعرفة بـ:

$$E_{XC}(\rho) = [T(\rho) - T_S(\rho)] + [V_{e-e}(\rho) - E_H(\rho)]$$

وبتطبيق مبدأ التغيرات:

$$\frac{\delta E_{XC}}{\delta \psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \psi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \psi_i^*(r)}$$

وبتطبيق شرط المحافظة على التسوية $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sigma_{ij}$ نحصل على ما يسمى بمعادلات كوهن-شام:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1} |\psi_i(r)|^2$$

$$V_{eff} = V_H + V_{XC} + V_{ext}$$

$$V_{eff} = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)}$$

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \text{ [64][70].}$$

3.7.II. حلول معادلة كوهن-شام

يمكن تحويل المعادلة التفاضلية لكوهن-شام إلى معادلة أشعة ذاتية وقيم ذاتية وذلك بكتابة دالة

الموجة ψ_i على شكل تركيب خطي لدالة القاعدة φ_j والتي تعطى بالشكل التالي:

$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \phi_j(r)$ ، بحيث C_{ij} : معاملات النشر لدالة الموجة.

إذ يجب حل المعادلة الأساسية $\phi_j(r)$ لحساب المعاملات C_{ij} ، وذلك بطريقة الدورات التكرارية بحيث تكون الطاقة الكلية في القيمة الدنيا. حلول معادلة كون-شام تعطي:

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0$$

H : هاملتوني كوهن-شام [71][72]، S : مصفوفة التداخل.

بالرغم من أن معادلة كوهن-شام أعطت طريقة لحساب الكثافة والطاقة إلا أنها لم تعطي عبارة لطاقة تبادل-ارتباط ولهذا وجب اعتماد عدة تقريبات لهذه الطاقة ومن بين التقريبات الأكثر استعمالاً تقريب LDA وتقريب GGA.

8.II. تقريب الكثافة الموضعية LDA

تقريب الكثافة الموضعية هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانسة باعتباره موضعياً متجانساً [73]،

بحيث تعطي طاقة تبادل-ارتباط في هذا التقريب بـ:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \epsilon_{XC}(\rho(r)) \rho(r) d^3r$$

يمكن تقسيم وظيفة التبادل-ارتباط إلى مساهمة في التبادل ومساهمة في الارتباط:

$$\epsilon_{XC}(\rho, r) = \epsilon_X(\rho, r) + \epsilon_C(\rho, r)$$

تعطي مساهمة التبادل بواسطة معادلة ديراك للغاز المتجانس:

$$\epsilon_C = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}}$$

بالنسبة لمساهمة الارتباط التي يصعب تقييمها، عادة ما يتم تحديدها من خلال محاكاة مونتني-كارلو الكمومية

[74].

9.II. تقريب التدرج المعمم GGA

هذا التقريب هو تصحيح لتقريب الكثافة الموضعية حيث يتجاوزه في الدقة ويضيف في اعتباره تغيرات كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر تدرج الكثافة الإلكترونية $\nabla\rho(r)$ [75]. تكتب عبارة الطاقة على الشكل التالي:

$$E_{XC}^{GGA}(\rho(r)) = \int \rho(r)\epsilon_{XC}(\rho(r), |\nabla\rho(r)|)d^3r$$

توجد عدة عبارات لـ ϵ_{XC} وقد استعملنا في عملنا هذا عبارة PBE [76].

10.II. تقريب الكثافة الموضعية للسبين LSDA

استخدم العالمان كوهن وشام التقريب LSDA من أجل الأنظمة المغناطيسية، حيث يعطي السبين الإلكتروني درجة حرية إضافية ومددت LDA إلى LSDA من أجل أخذ بعين الاعتبار طاقة التبادل-ارتباط. ومن الضروري التمييز بين إلكترونين يملكان نفس الطاقة، حيث طاقة التبادل والارتباط هي وظيفة لكثافتي السبين صعودا و نزولا، التي تعين كثافة الإلكترونات المرتبطة في حالة السبين صاعدا وآخر نازل وعبارة طاقة تبادل-ارتباط في هذه الحالة تكون من الشكل:

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) = \int \rho(r)\epsilon_{XC}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r))d^3r$$

مع العلم أن: $\rho = \rho^\uparrow + \rho^\downarrow$ [75].

11.II. دالة Green خارج التوازن (NEGF)

يقدم الـ DFT بالفعل وصفا جيدا للنظام، تقريبا كثافة الطاقة والإلكترون وبنية النطاق الإلكتروني، كلاهما ضروري لتقييم احتمالية الانتقال في إطار مقارنة لانداور-بوتيكور، الذي ينتج عنه نظام لانهائي غير

دوري. يمكن لدالة Green (NEGF) تحويل النظام اللانهائي إلى جملة منتهية، وإيجاد عبارات معاملات الانتقال $T_{ij}(E)$ بدءًا من وصف DFT الذي نتحصل من خلاله على الهاملتوني H ، وبالتالي تحديد دالة Green [77][78]، وذلك من خلال المعادلة التالية:

$$\left[-i \frac{d}{dt} - H \right] G^{R(A)}(t, t') = \sigma(t - t')$$

$$\begin{cases} G^R(t, t') = 0 & \text{if } t < t' \\ G^A(t, t') = 0 & \text{if } t > t' \end{cases} \text{ مع شرط}$$

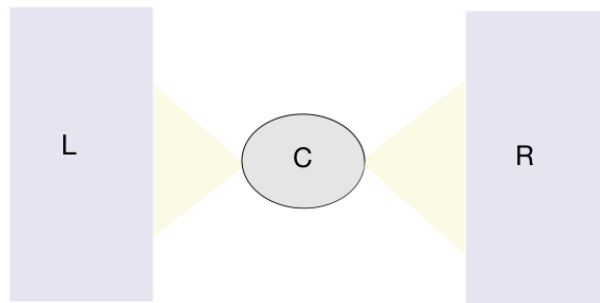
يعتمد تعريف مكافئ لدوال Green على تمثيلها من حيث الطاقة بعد تحويل فورييه:

$$[(E \pm i\eta) - H]G^{R(A)}(E) = 1$$

حيث η هي كمية موجبة متناهية في الصغر، تعمل على إنشاء الخصائص التحليلية لـ $G^{R(A)}$.

عندما نختار أساسًا محددًا لفضاء هيلبرت يمكن تمثيل دالة Green (بالإضافة إلى الهاملتوني) كمصفوفات لا نهائية، ومع ذلك عادةً ما يكون عددًا معينًا فقط من الحالات مناسبًا لديناميكيات (في حالتنا تلك القريبة من طاقة Fermi أو الجهد الكهروكيميائي μ)، وبالتالي ستكون هناك حاجة فقط إلى مصفوفة فرعية من إجمالي دالة Green.

لدراسة نقل الإلكترون من خلال جهاز نانوي، نحتاج إلى وصف النظام (منطقة مركزية) مقترنا بخزانين خارجيين على الأقل.



الشكل رقم (3.II): يوضح تمثيل تصويري للجهاز.

C هي المنطقة المركزية حيث تتصل بخزانين للطاقة الخارجية والجسيمات يمين ويسار (L و R) بواسطة ملامسات معدنية، يتدفق التيار بين الخزانات عند إنشاء تدرج في درجة الحرارة أو فرق الجهد. الخزانات هي شبه لا نهائية، أي اليسار من $-\infty$ إلى C، و اليمين من C إلى $+\infty$.

إذا تم فصل كل عنصر من هذه العناصر، يمكن وصفه بالهاملتوني ودالة Green، نقدم الترميز التالي H_A مع $A = L, R \text{ or } C$ وهو الهاملتوني للخزان الأيسر، أو للخزان الأيمن، أو للمنطقة الوسطى على الترتيب. و V_{AB} مع $AB = RC, LC, CR \text{ or } RL$ يمثل الاقتران المنطقة الوسطى مع الخزانات اليمنى واليسرى على التوالي. نفترض أنه لا يوجد اقتران مباشر بين الخزانات، لذلك يجب أن تنتقل الإلكترونات عبر المنطقة الوسطى.

في تمثيل المصفوفة، يمكننا التفكير في إجمالي الهاملتوني كمصفوفة تكون المصفوفات الفرعية الخاصة بيها هي H_A و V_{AB} .

$$H = \begin{pmatrix} H_L & V_{LC} & 0 \\ V_{CL} & H_C & V_{CR} \\ 0 & V_{RC} & H_R \end{pmatrix}$$

من الواضح أنه يمكن تحديد دالة Green المرتبطة بهذا الهاملتوني الذي يمكن كتابة معادلته الديناميكية على الشكل التالي:

$$\begin{pmatrix} E - H_L + i\eta & -V_{LC} & 0 \\ -V_{CL} & E - H_C + i\eta & -V_{CR} \\ 0 & -V_{RC} & E - H_R + i\eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_L^R & G_{LC}^R & G_{LR}^R \\ G_{CL}^R & G_C^R & G_{CR}^R \\ G_{RL}^R & G_{RC}^R & G_R^R \end{pmatrix} = \hat{1}$$

حيث تم استخدام الترميز السابق لعناصر G^R ، و $\hat{1}$ هي مصفوفة الوحدة. يمكن حل نظام المعادلات بالضبط للتعبير عن G_{LC}^R و G_{RC}^R بدلالة G_C^R ثم حل هذا الأخير. النتيجة الدقيقة هي :

$$G_C^R = [E + i\eta - H_C - \Sigma^R]^{-1} = [E - H_C - \Sigma^R]^{-1}$$

حيث تحدد الطاقة الذاتية:

$$\Sigma^R = V_{LC}^+ (E + i\eta - H_L)^{-1} V_{LC} + V_{RC}^+ (E + i\eta - H_R)^{-1} V_{RC}$$

ودالة Green المعزولة:

$$G_{L(R)}^R = (E + i\eta - H_{L(R)})^{-1}$$

ولحل هذه المجموعة من المعادلات نفترض أنه لا يوجد تفاعل بين الجسيمات في الأسلاك، يمكن تقريب هذا التقريب بملاحظة أنه يعتقد أنها معادن طبيعية، وبالتالي يكون طول الفرز صغيرا نسبيا، وعليه يمكن التعامل مع الجسيمات على أنها ضعيفة التفاعل إن لم تكن مستقلة. ضمن هذا المخطط يتم تحديد $G_{L(R)}$ بشكل فريد، ويمكن استخدامها للحصول على الطاقات الذاتية للسلك لحل G_C^A و G_C^R . ومع ذلك لا يمكننا إهمال تفاعل الجسيمات مع بعضها في هذه الكميات الأخيرة. نظرا لتعقيد المشكلة، يتم استبدال

الهاملتوني H_C بما يسمى هاملتوني كوهن-شام (KS) Kohn-Sham [79][80][81][82].

وفي الأخير نتحصل على معامل الانتقال $T_{i,j}$ بواسطة دالة Green في نهج لانداور للنقل الكمي من خلال تقديم الحالات للأسلاك اليمنى واليسرى وحل مشكلة التشتت مع المنطقة الوسطى (باستخدام دالة Green)، ومع بعض التقريبات نجد:

$$T(E) = \text{Tr}(\Gamma_L G_C^A \Gamma_R G_C^R)$$

مع $\Gamma_{L(R)} = i(\Sigma_{L(R)}^R - \Sigma_{L(R)}^A)$ وهي ما يسمى الدالة الطيفية للأسلاك [83][84].

12.II. برامج الحساب العددي

هناك عدة طرق معتمدة لحل معادلة كوهن-شام (الكمون الزائف، الأمواج المستوية...)، وكل طريقة تعتمد على برنامج حسابي معين. اعتمدنا في مذكرتنا تقريب GGA لحل معادلة كوهن-شام، وبرنامج SIESTA مع برنامج SMEAGOL (تركيب برنامجين) للحساب العددي. فبرنامج SIESTA يقوم

بحساب الهاملتوني H ومنه نحصل على دالة Green، ومن دالة Green يقوم برنامج SMEAGOL بحساب الكثافة ρ ويرجعها لبرنامج SIESTA ليقوم بحساب الهاملتوني H' الجديد وتكرر نفس العمليات حتى تصبح قيمة الكثافة المتحصل عليها هي نفسها القيمة التي سبقتها أو بالأحرى قريبة منها جدا.

برنامج SIESTA: اختصار لـ Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands Atoms وتعني المبادرة الإسبانية للمحاكاة الإلكترونية بآلاف الذرات، هو برنامج للحساب العددي للبنى الإلكترونية، هذا البرنامج مكتوب بلغة فورتران 90 (Fortran 90) يستخدم في نظرية دالية الكثافة للتنبؤ بالخصائص الفيزيائية لمجموعات من المعادن، ويعتمد أساساً على الكمون الزائف والمدارات العددية المحدودة [85][86].

برنامج SMEAGOL: يعتمد هذا البرنامج على مزيج من النظرية الدالية للكثافة DFT ودالة Green غير المتوازنة NEGF، تم تصميمه لوصف جهازين بمقياس نانوي طرفي، حيث يقوم بحساب الانخفاض المحتمل بدقة [87].

بعد استعراض مختلف الطرق العددية الممكنة للحل، سوف نقوم في دراستنا النظرية لأجهزة نانوية مختلفة بالاعتماد على النظرية الكمية (مقاربة لانداور-بوتيكير) مع نظرية دالية الكثافة DFT وكذا دالة Green خارج التوازن NEGF، وباستعمال برنامجي SIESTA و SMEAGOL. وهذا لحساب الناقلية الكهربائية والحرارية ومعامل سيبك، ومعامل الأداء zT لمختلف الأجهزة النانوية، وهو ما سنتناوله في الفصل الثالث بعرض مختلف النتائج المتحصل عليها ومناقشتها.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

تمهيد

تستطيع حسابات ميكانيك الكم الحصول على نتائج دقيقة للغاية، فبالاعتماد على مقارنة لاندور-بوتيكور لنظام ثلاثي لا نهائي، وبالاقتتران مع النظرية الدالية للكثافة DFT ودالة Green خارج التوازن NEGF تحصلنا على معامل الانتقال $T(E)$ ، ومن ثم تم حساب كل من التكاملات التالية: L_0 ، L_1 و L_2 ، باستعمال لغة البرمجة فورتران Fortran، وبالتالي حساب الناقلية الكهربائية، الناقلية الحرارية ومعامل سيبك، ومعامل الأداء zT .

في هذا الفصل تم عرض نتائج هذه الدراسة النظرية لخمسة أجهزة نانوية مختلفة ومناقشتها، ومقارنة قيم zT لكل منها واقتراح طرق لتحسينها.

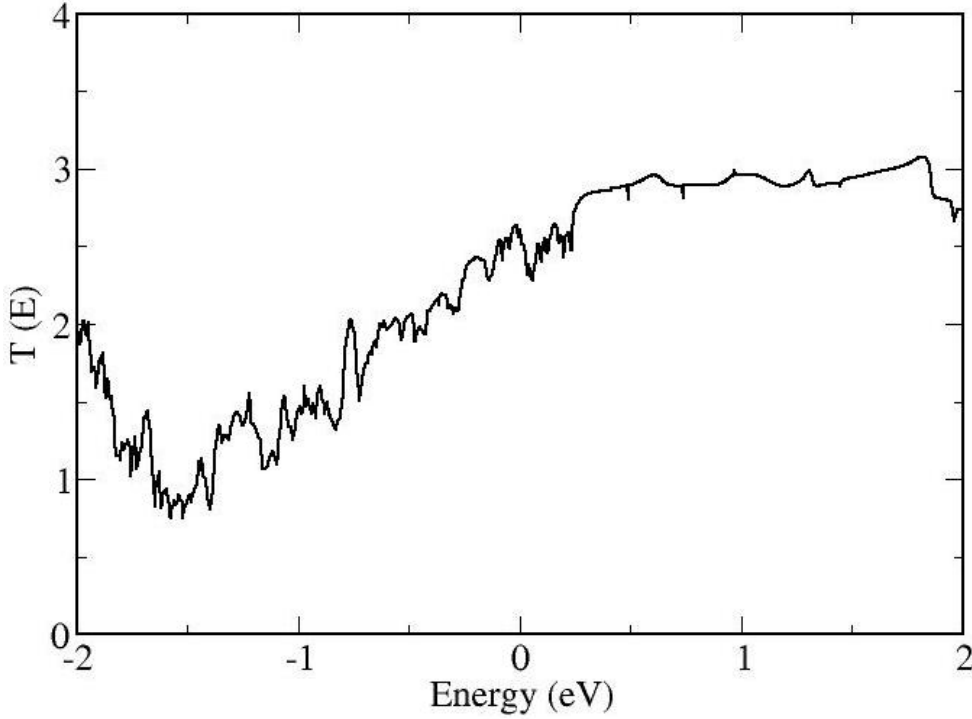
1.III. دراسة الجهاز معدن-معدن-معدن (Cu-Ni-Cu)

قمنا بدراسة هذا النظام المعدني (المناطق الثلاث عبارة عن مواد معدنية) بالاعتماد على مقارنة لاندور-بوتيكور، حيث قمنا باختيار الأسلاك من النحاس، والوحدة المركزية على شكل طبقات من النيكل (5 طبقات طبقة بطبقة)، لأن النيكل من خواصه سهولة الالتصاق مع النحاس، وذلك لأن لهما ثوابت الشبكية متقاربة، كما هو موضح في الشكل أدناه:



الشكل رقم (1.III): تمثيل تخطيطي للجملة المدروسة Cu-Ni-Cu.

يمر التيار الكهربائي بين السلكين النحاسيين، بحيث يدخل من السلك الأول ويخرج من الثاني مروراً بالنيكل في الوسط. وبواسطة النظرية الدالية للكثافة (DFT) ودالة Green خارج التوازن (NEGF) تحصلنا على معامل الانتقال $T(E)$ بين الطرفين (السلكين) بدلالة الطاقة E للجملة المدروسة نحاس-نيكل-نحاس، كما هو موضح في الشكل أدناه:



الشكل رقم (2.III): منحنى تغيرات $T(E)$ بدلالة الطاقة E في الجهاز Cu-Ni-Cu.

بما أننا حصلنا على معامل الانتقال $T(E)$ ، قمنا بحساب التكاملات L_0 ، L_1 و L_2 باستعمال لغة البرمجة فورتران Fortran (أنظر الكود في الملحق)، بحيث:

$$L_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} dE f'(E) T_{i,j}(E)$$

$$L_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} dE (E - \mu) f'(E) T_{i,j}(E)$$

$$L_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dE (E - \mu)^2 f'(E) T_{i,j}(E)$$

بعدها قمنا بحساب zT وتحصلنا على القيمة $zT = \frac{L_1^2}{L_0L_2 - L_1^2} = 0,00028$ الصغيرة نسبيا لما

$KT = \frac{1}{40} \text{ eV}$. ومنه لاحظنا أنه في النظام المعدني تكون قيمة zT صغيرة جدا.

بأخذ مستوى فيرمي ($E = 0$) مرجع للطاقات، نلاحظ من المنحنى أن الدالة $T(E)$ غير متناظرة بالنسبة لمستوى فيرمي، أي أن zT تختلف عن الصفر، كما نلاحظ أن عدم التناظر صغير (الميل صغير) وهذا ما يفسر صغر قيمة zT في النظام المعدني Cu-Ni-Cu، لأنه كلما كان عدم التناظر أكبر والتغير أسرع كان الميل أكبر وبالتالي تزداد قيمة zT والعكس صحيح. ومنه جاءت فكرة استبدال الوحدة المركزية بمادة أخرى غير المعدن، لأنه في النظام المعدني تكون علاقة Wiedemann-Franz محققة، أي أن المقدار $L = \frac{K_e}{T\sigma}$ ثابت، وعليه الدالة $T(E)$ تكون مستمرة وتتغير بشكل بطيء، أي أن قيم zT المتحصل عليها في أي نظام معدني تكون دائما صغيرة. في ما يلي نقوم بتغيير المعدن في الوحدة المركزية إلى عازل ونلاحظ النتائج.

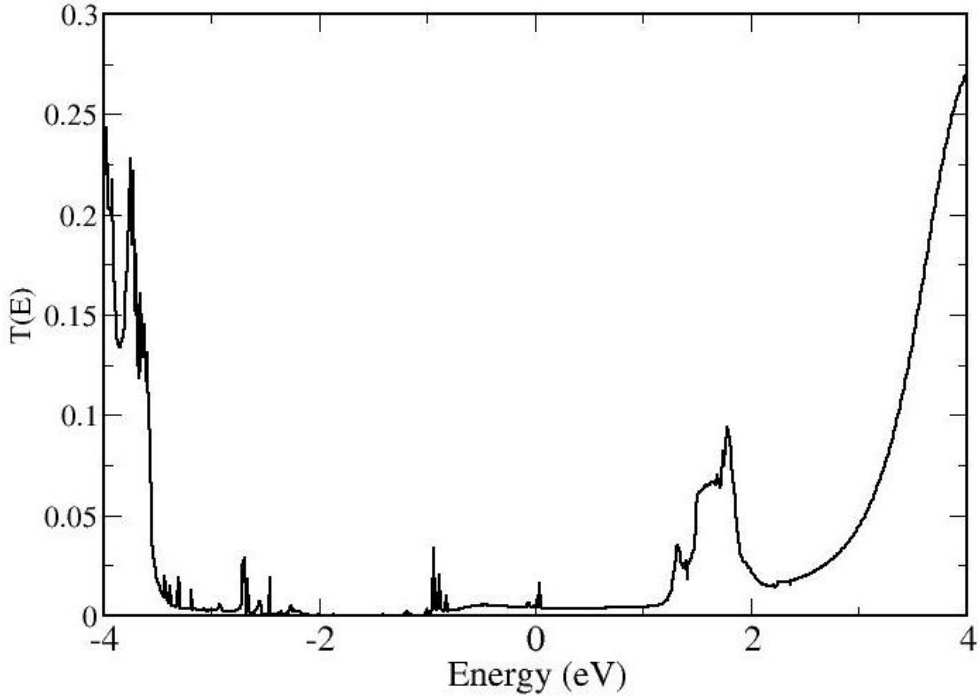
2.III. دراسة الجهاز معدن-عازل-معدن (Fe-MgO-Fe)

في هذه الحالة قمنا بدراسة النظام الذي يتكون من عازل وأسلاك بالاعتماد على مقارنة لاندور-بوتيكور أيضا كما في النظام السابق، حيث قمنا باختيار الأسلاك من الحديد، والوحدة المركزية من MgO (لأن MgO من خواصه سهولة الالتصاق مع الحديد لتقارب ثوابت الشبكية لهما)، ويعتبر الجهاز Fe-MgO-Fe من بين العناصر الأكثر دراسة حاليا، لما له من استعمالات كثيرة مثل رأس القرص الصلب في جهاز الكمبيوتر. وهو موضح كما في الشكل أدناه:



الشكل رقم (3.III): تمثيل تخطيطي للجملة المدروسة Fe-MgO-Fe.

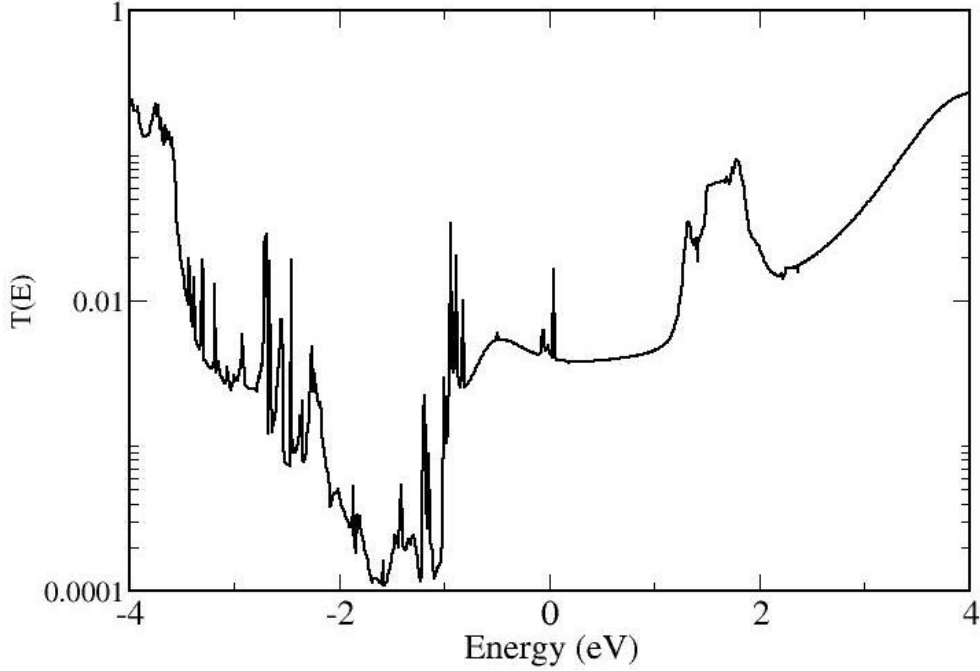
يمر التيار الكهربائي عبر الجهاز النانوي Fe-MgO-Fe بين السلكين الحديديين، بحيث يدخل من السلك الأول ويخرج من الثاني مروراً بالـ MgO في الوسط (هنا تحدث ظاهرة النفق الكمومي). وبواسطة النظرية الدالية للكثافة DFT ودالة Green (NEGF) تحصلنا على معامل الانتقال $T(E)$ بين الطرفين (السلكين) بدلالة الطاقة E للجهاز Fe-MgO-Fe، كما هو موضح في الشكل أدناه:



الشكل (4.III): المنحنى الخطي لتغيرات $T(E)$ بدلالة الطاقة E في الجهاز Fe-MgO-Fe.

نلاحظ من المنحنى أن الدالة $T(E)$ غير متناظرة بالنسبة لمستوى فيرمي، وعدم التناظر صغير. كما نلاحظ أن قيم $T(E)$ تقريباً معدومة بجوار مستوى فيرمي، وهذا في التمثيل الخطي، وفي الحقيقة هي غير معدومة بل تأخذ قيم صغيرة تتحول إلى الصفر، ولا يجوز إهمالها في الحساب لأنها ذات أهمية.

ولكي ينتقل الإلكترون من الجهة الأولى إلى الجهة الثانية (بين السلكين) يكون ذلك عن طريق النفق الكمومي (اختراق حاجز الجهد) لأن الوحدة المركزية عبارة عن مادة عازلة، حيث يتناقص بشكل دالة أسية مع السمك. لذلك قمنا بتمثيل المنحنى اللوغاريتمي للدالة $T(E)$ بدلالة الطاقة للتوضيح أكثر، كما هو موضح في الشكل أدناه:



الشكل (5.III): المنحنى اللوغاريتمي لتغيرات $T(E)$ بدلالة الطاقة E في الجهاز Fe-MgO-Fe.

هنا في المنحنى اللوغاريتمي يظهر عدم التناظر بالنسبة لمستوى فيرمي بشكل أكثر وضوح من السابق في المنحنى الخطي، وأن قيم $T(E)$ غير معدومة. في هذه الحالة وجدنا $zT = 0,00196$ ، وذلك عند $KT = \frac{1}{40} eV$ ، ومنه نلاحظ أن قيمة zT صغيرة نوعاً ما، ومع ذلك فهي أكبر بـ 10 مرات تقريباً من قيمتها في النظام المعدني السابق (Cu-Ni-Cu).

من خلال دراسة النقل الحراري لهذا الجهاز استطعنا تكبير zT بـ 10 مرات عن السابق، لكن لا تزال قيمتها صغيرة جداً عن 1، ومنه نلجأ لدراسة جهاز آخر، للحصول على قيم zT أكبر، بحيث يتم فيه استبدال الوحدة المركزية بمادة شبه ناقلة ودراسة النتائج.

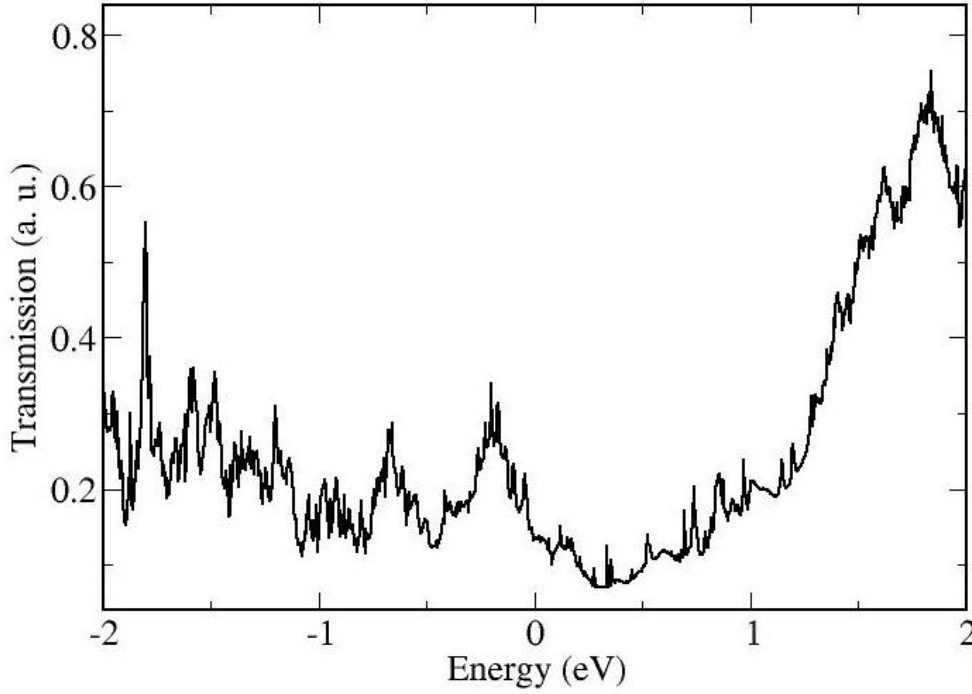
3.III. دراسة الجهاز معدن-شبه ناقل-معدن (Fe-GaAs-Fe)

في هذه الحالة الوحدة المركزية عبارة عن مادة شبه ناقلة، لأنه حاليًا العناصر المستعملة تجريبيًا في تحويل الحرارة إلى كهرباء هم أشباه النواقل، وذلك لأنها تعتبر أفضل المواد الغير عضوية من حيث الأداء الكهروحراري، حيث قمنا باختيار شبه الناقل GaAs محل الدراسة والأسلاك من الحديد (Fe GaAs) سهل الالتصاق مع الحديد لتقارب ثوابت الشبكة البلورية)، كما هو موضح في الشكل أدناه:



الشكل رقم (6.III): تمثيل تخطيطي للجملة المدروسة Fe-GaAs-Fe.

يمر التيار الكهربائي عبر هذا الجهاز النانوي بين السلكين الحديديين، بحيث يدخل من السلك الأول ويخرج من الثاني مروراً بالـ GaAs في الوسط. وبواسطة النظرية الدالية للكثافة DFT ودالة Green (NEGF) تحصلنا على تغيرات معامل الانتقال $T(E)$ بين الطرفين (السلكين) بدلالة الطاقة E في الجهاز Fe-GaAs-Fe، كما هو موضح في الشكل أدناه:



الشكل (7.III): منحنى تغيرات $T(E)$ بدلالة الطاقة E في الجهاز Fe-GaAs-Fe.

نلاحظ من المنحنى أن $T(E)$ غير متناظر بالنسبة لمستوى فيرمي، وعند $KT = \frac{1}{40} eV$ وجدنا

$zT = 0,0215$ ، وهي أكبر بحوالي 10 مرات من قيمة zT عند دراسة الجهاز Fe-MgO-Fe، وهذا جيد.

نستنتج مما سبق أن النتائج المتحصل عليها عند استعمال أشباه النواقل هي الأفضل حتى الآن، ومع ذلك قيمة zT لا تزال أصغر من 1.

كما نلاحظ أنه عند دراسة الأجهزة النانوية باستعمال المواد الغير عضوية ذات المستوي 2D كوحدة

مركزية لم نستطع الحصول على قيم كبيرة لـ zT ، فكل القيم المتحصل عليها أقل بكثير من 1. ومنه ندرس

جهاز جديد يتم فيه استعمال المواد العضوية (الجزئيات)، والتي تحتوي على عنصر الكربون بدل المواد الغير

عضوية في الوحدة المركزية، لأنه عند استعمال المواد العضوية (الجزئيات)، تكون الدالة $T(E)$ غير مستمرة

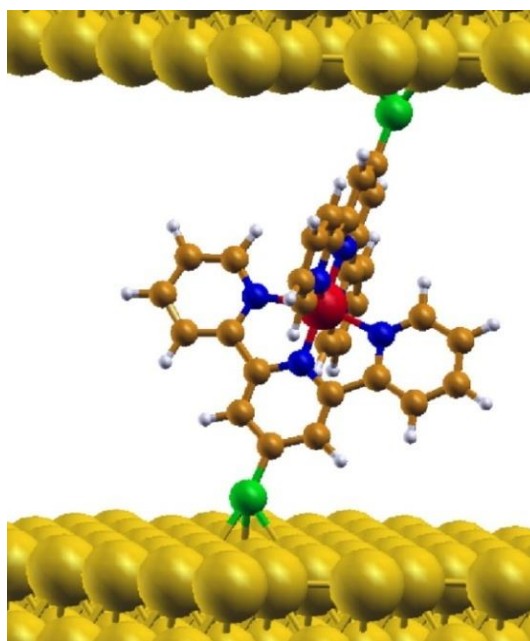
(متقطعة)، أي عدد أكبر من القمم في المنحنى، لأن عدد الإلكترونات فيها محدود، وبالتالي عدم التناظر

يكون كبير والتغير سريع، أي قيم zT تكون كبيرة في هذه الحالة، وهذا ما تمت مناقشته في الفصل الأول.

4.III. دراسة الجهاز معدن-جزيء-معدن $(\text{Au}-[\text{FeL}_2]^{+2}-\text{Au})$

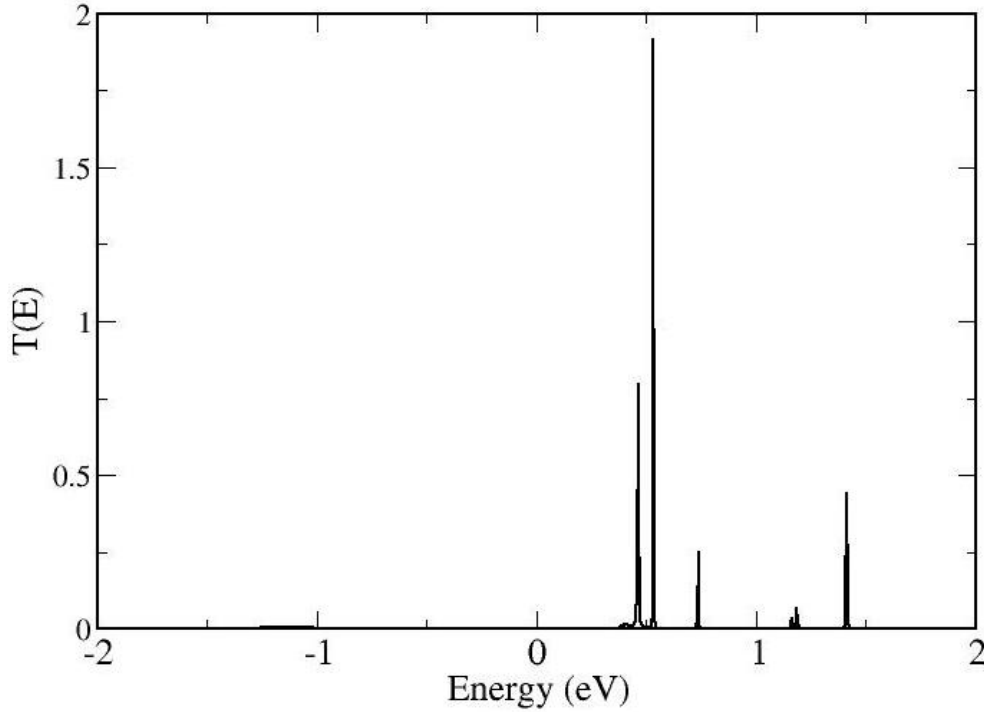
هذا الجهاز يختلف عن الأجهزة السابقة، فالوحدة المركزية عبارة عن مادة عضوية (جزيء أحادي) ذات مستوي ID. تستخدم الجزيئات العضوية كوسيط نقل للإلكترونات المستقطبة باللف المغزلي المحقونة من معادن مغناطيسية [88][89][90]، وتقاطعات ثلاثية الأطراف تتضمن جزيئات مغناطيسية [91]، حيث تعتمد الاستجابة الكهربائية لمغناطيس الجزيء الأحادي بشكل حساس على كل من تكوين دورانها وشحناتها [91][92]. هذه الحساسية جنبًا إلى جنب مع إمكانية معالجة حالة الدوران للجزيء بالوسائل الكهربائية [93][94].

قمنا باختيار الجزيء الأحادي التالي $[\text{FeL}_2]^{+2}$ حيث $L=2, 2':6, 2''$ - terpyridine group والأسلاك من الذهب (الجزيء $[\text{FeL}_2]^{+2}$ شديد الالتصاق بالذهب)، كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل (8.III): يوضح ارتباط الجزيء $[\text{FeL}_2]^{+2}$ بمعدن الذهب في الجهاز $\text{Au}-[\text{FeL}_2]^{+2}-\text{Au}$ [95].

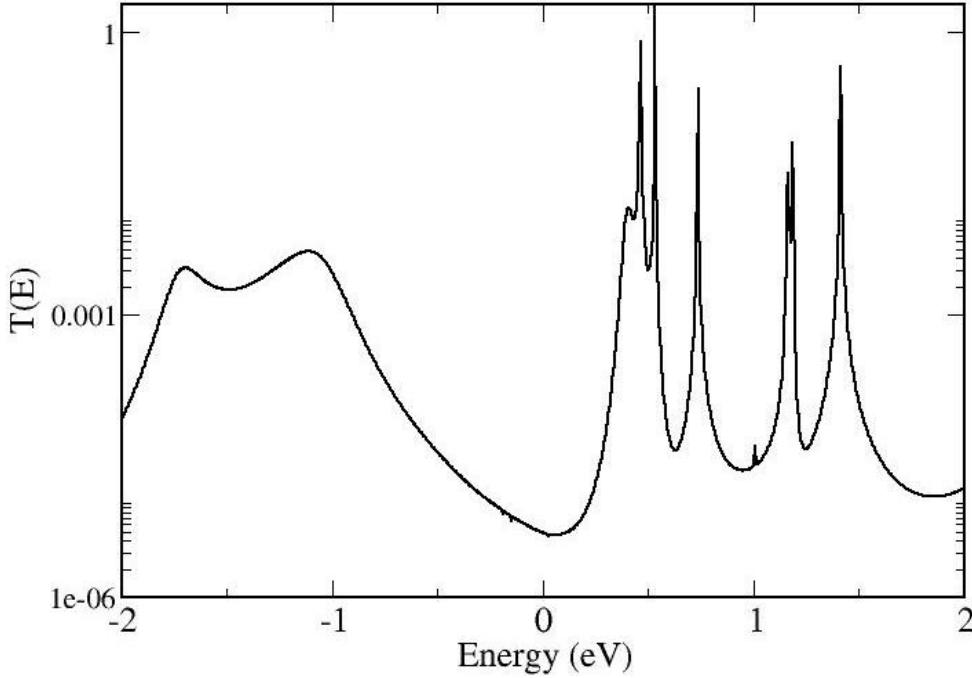
يمر التيار الكهربائي بين السلكين الذهبيين، بحيث يدخل من السلك الأول ويخرج من الثاني مروراً بالجزيء $[FeL_2]^{+2}$ في الوسط. وبواسطة النظرية الدالية للكثافة DFT ودالة Green (NEGF) تحصلنا على معامل الانتقال $T(E)$ بين الطرفين (السلكين) بدلالة الطاقة E للجملية $Au-[FeL_2]^{+2}-Au$ ، كما هو موضح في الشكل أدناه:



الشكل (9.III): المنحنى الخطي لتغيرات $T(E)$ بدلالة الطاقة E في الجهاز $Au-[FeL_2]^{+2}-Au$.

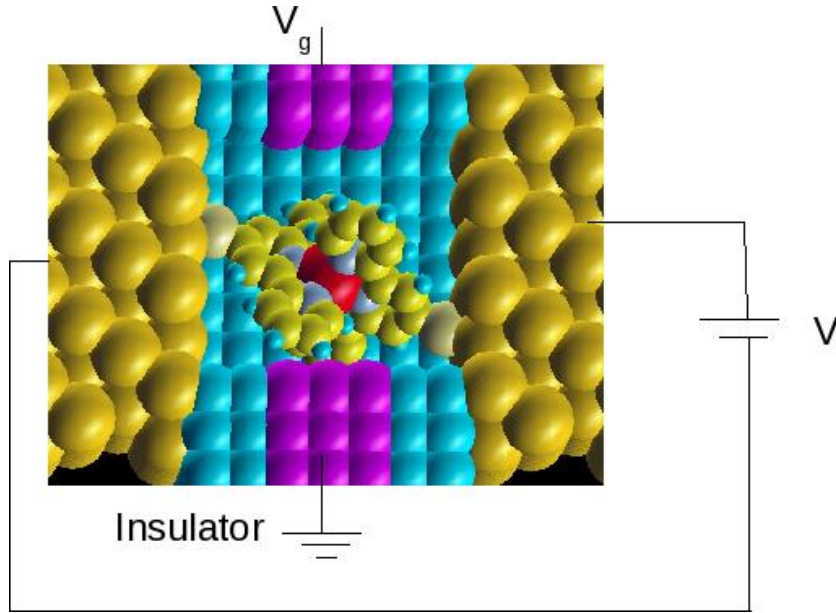
نلاحظ من المنحنى أن معامل الانتقال $T(E)$ معدوم بجوار مستوى فيرمي، أي أنه لا يوجد نقل حراري ولا نقل كهربائي (انعدام كل من الموصلية الحرارية والموصلية الكهربائية)، وهذا في التمثيل الخطي. لكن في الحقيقة هو غير معدوم بل يأخذ قيم صغيرة تؤول إلى الصفر.

ولكي ينتقل الإلكترون من الجهة الأولى إلى الجهة الثانية (بين السلكين) يكون ذلك عن طريق النفق الكمومي (اختراق حاجز الجهد)، لهذا نلجأ إلى التمثيل اللوغارتمي الأكثر وضوحاً في هذه الحالة كما فعلنا عند دراسة الجهاز $(Fe-MgO-Fe)$ ، فنتحصل على التمثيل كما هو موضح في الشكل أدناه:



الشكل (10.III): المنحنى اللوغاريتمي لتغيرات $T(E)$ بدلالة الطاقة E في الجهاز $\text{Au}-[\text{FeL}_2]^{+2}-\text{Au}$.

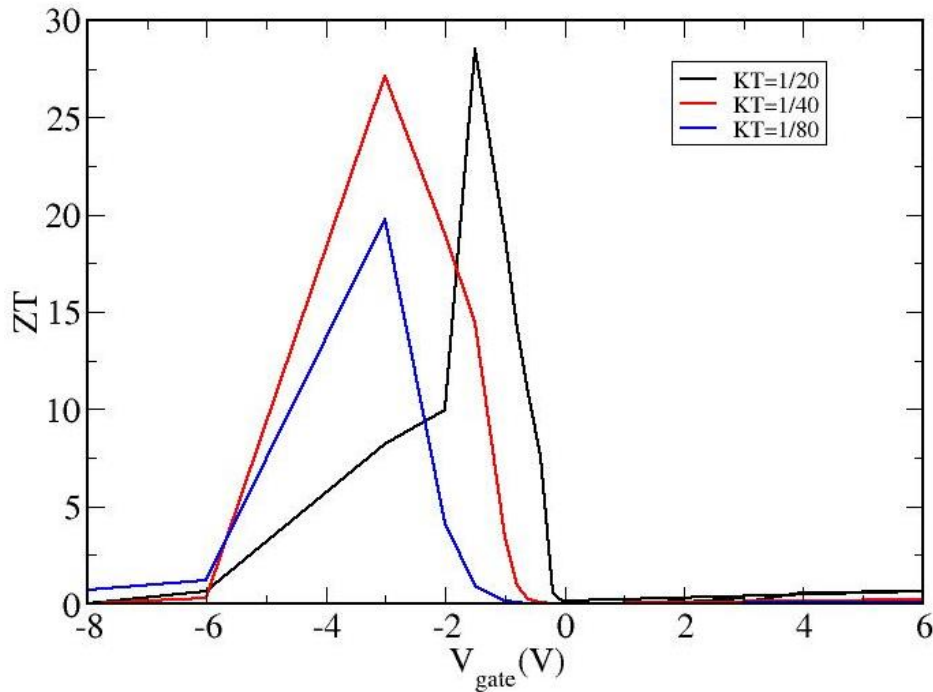
نلاحظ من المنحنى اللوغاريتمي أن $T(E)$ غير معدوم ويأخذ قيم صغيرة، ونلاحظ أيضا عدم التناظر بالنسبة لمستوى فيرمي، وأن التغير سريع، وهذا يدل على أن قيمة zT كبيرة، فعند $KT = \frac{1}{40} eV$ تحصلنا على $zT = 0,198$ ، وهذه القيمة أكبر من القيم المتحصل عليها في الأجهزة المدروسة سابقا، وعند $KT = \frac{1}{20} eV$ تحصلنا على $zT = 3.08$ ، وهذا يعني أن درجة الحرارة من العوامل المؤثرة على قيمة zT . كما يمكننا أيضا التحكم في قيمة zT (الزيادة أو النقصان) عن طريق تطبيق فرق جهد على الجزيء الأحادي، فتصبح الجملة مكونة من ثلاث أطراف كما هو الحال في الترانزيستور، الطرف الأول يتصرف كمصدر (the Source) للتيار الكهربائي، والطرف الثاني كصرف (the drain)، أما الثالث كبوابة (the gate) وهو في حالتنا المطبق عليه فرق الجهد، كما هو موضح في الشكل أدناه:



الشكل (11.III): يوضح كيفية تطبيق فرق الجهد على الجزيء $[FeL_2]^{+2}$ في الجهاز Au- $[FeL_2]^{+2}$ -Au المدروس [95].

قمنا بتطبيق فرق جهد على المركب $[FeL_2]^{+2}$ في الجهاز Au- $[FeL_2]^{+2}$ -Au، وفي درجات حرارة مختلفة

تحصلنا على منحني تغيرات zT بدلالة فرق الجهد V_g ، كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل (12.III): يوضح تغيرات zT بدلالة V_g وعند درجات مختلفة للحرارة.

من الشكل نلاحظ أنه:

• عند $KT = \frac{1}{20} eV$ ، وبتطبيق فرق جهد صغير حوالي $V_g = -1V$ يمكن الوصول إلى

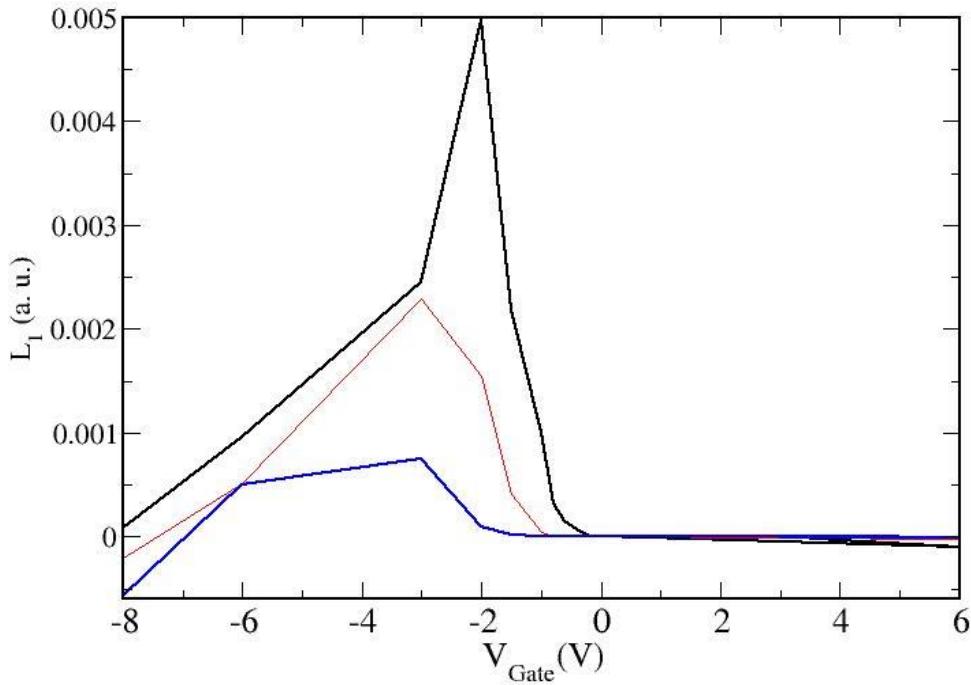
$$zT \approx 30$$

• عند $KT = \frac{1}{40} eV$ ، وبتطبيق فرق جهد $V_g = -2,8V$ يمكن الوصول إلى $zT \approx 28$.

• عند $KT = \frac{1}{80} eV$ ، وبتطبيق فرق جهد $V_g = -3V$ يمكن الوصول إلى $zT \approx 20$.

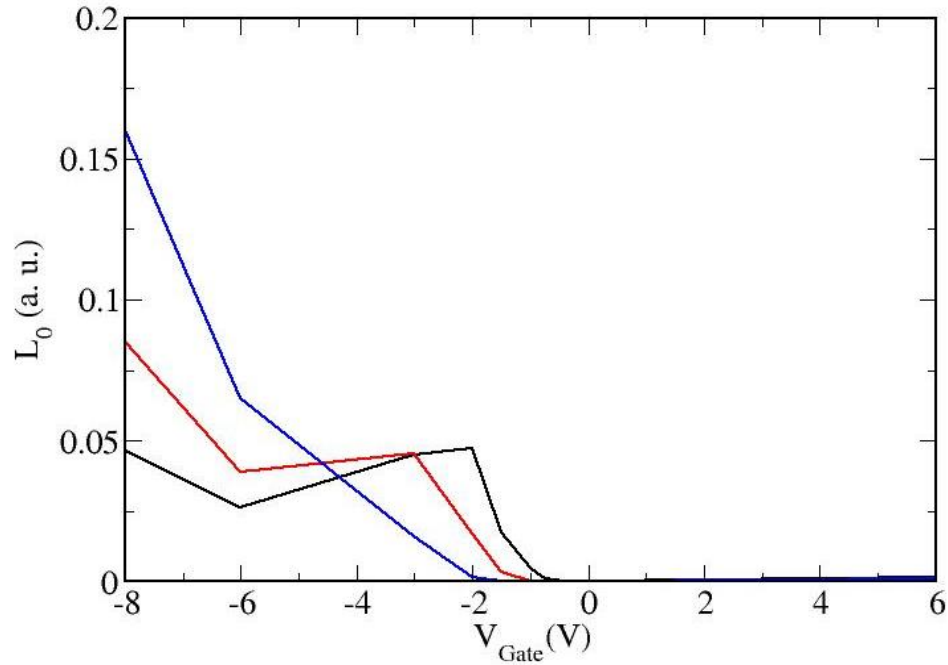
ملاحظة:

تغيرات zT بدلالة V_g متوافقة مع تغيرات L_1 بدلالة V_g كما هو موضح في الشكل أدناه، كلما زادت L_1 زادت zT والعكس صحيح.

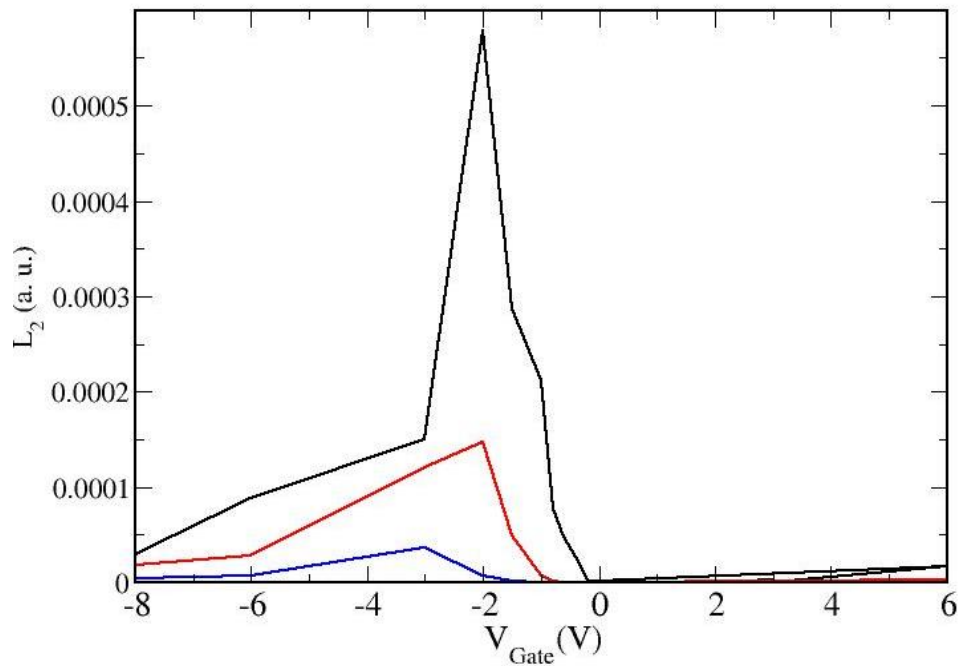


الشكل (13.III): يوضح تغيرات L_1 بدلالة V_g وعند درجات مختلفة للحرارة.

كما نلاحظ أنها غير متوافقة مع تغيرات كل من L_0 و L_2 كما هو موضح في الشكلين أدناه:



الشكل (14.III): يوضح تغيرات L_0 بدلالة V_g وعند درجات مختلفة للحرارة.



الشكل (15.III): يوضح تغيرات L_2 بدلالة V_g وعند درجات مختلفة للحرارة.

والآن ننتقل إلى دراسة المثال الأخير، وذلك باستبدال الجزيء السابق $[FeL_2]^{+2}$ في الجهاز

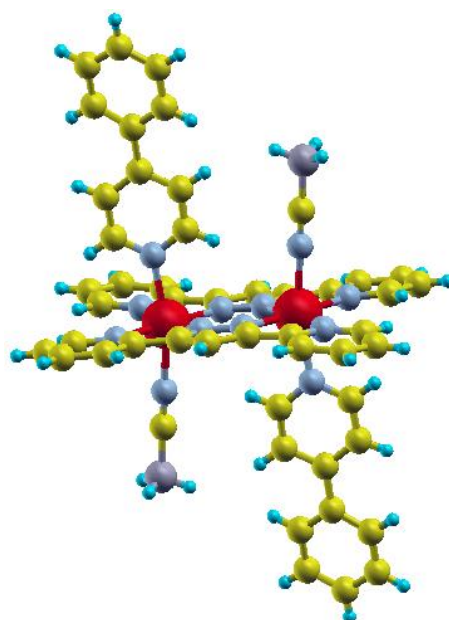
Au- $[FeL_2]^{+2}$ -Au بجزيء آخر بهدف رفع قيمة zT ، وهذا الجزء هو:

dinuclear diiron(ii) complex $[\{Fe(NCBH_3)(4phpy)\}_2(\mu-bpypz)_2]$ with 4phpy=4-phenylpyridine، وللتسهيل نسميه (Complex 1).

5.III. دراسة الجهاز Au-Complex 1-Au

قمنا بنفس العمل السابق مع الجهاز $Au-[FeL_2]^{+2}-Au$ ، فقط استبدلنا الجزيء $[FeL_2]^{+2}$ بالجزيء

Complex 1، بنية الجزيء Complex 1 موضحة في الشكل أدناه:



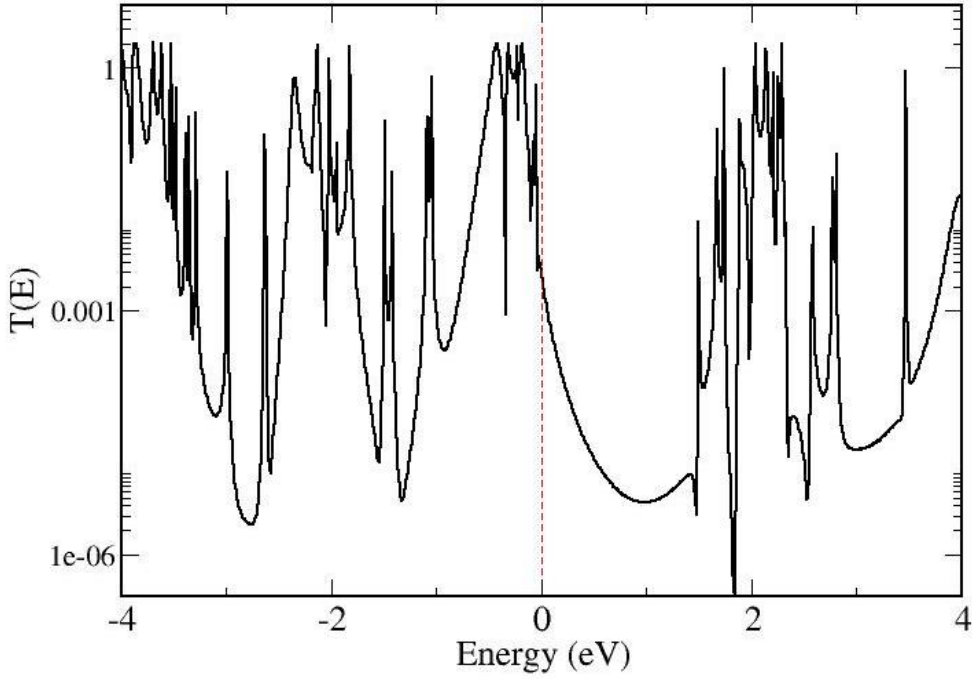
الشكل (16.III): يوضح بنية الجزيء Complex 1 [96].

يمر التيار الكهربائي بين السلكين الذهبيين كما هو الحال في المثال السابق، بحيث يدخل من السلك

الأول ويخرج من الثاني مرورا بالجزيء Complex 1 في الوسط. وبواسطة النظرية الدالية للكثافة DFT

ودالة Green (NEGF) تحصلنا على معامل الانتقال $T(E)$ بين الطرفين (السلكين) بدلالة الطاقة E

للجهاز Au-Complex 1-Au، كما هو موضح في الشكل أدناه:



الشكل (17.III): يوضح تغيرات $T(E)$ بدلالة الطاقة E في الجهاز Au-Complex 1-Au.

من الشكل نلاحظ أن $T(E)$ غير متناظر بالنسبة لمستوى فيرمي، وعدم التناظر كبير جدا (الميل

كبير)، وأيضا التغير سريع، وبالتالي قيم zT تكون كبيرة، فعند $KT = \frac{1}{40} eV$ وجدنا $zT = 2,26$ ، وهذا

بدون تطبيق فرق جهد على الجزيء 1-Complex.

بمقارنة كل النتائج السابقة المتحصل عليها في دراستنا عند $KT = \frac{1}{40} eV$ والمُلخصة في الجدول التالي:

الجدول رقم (1.III): يوضح قيم zT لمختلف الأجهزة المدروسة.

قيمة zT	الجملة المدروسة
0,00028	Cu-Ni-Cu
0,00196	Fe-MgO-Fe
0,0215	Fe-GaAs-Fe
0,198	Au-[FeL ₂] ⁺² -Au
2,26	Au-Complex 1-Au

نجد أن أفضل قيمة لـ zT المتحصل عليها في الدراسة هي 2,26 وتتحقق عند استعمال الجزيء Complex 1 كوحدة مركزية، تليها القيمة 0,198 عند استعمال الجزيء الأحادي $[FeL_2]^{+2}$ ، وبعدها شبه الناقل فوالعازل فالمعدن.

ومنه نخلص أنه عند استعمال الجزيئات العضوية نتحصل على قيم zT أكبر من استعمال المواد الغير عضوية (معدن، عازل، شبه ناقل)، وفي المواد الغير عضوية تكون zT أكبر عند استعمال أشباه النواقل.

من خلال دراستنا نجد أنه هناك طرق فيزيائية وكيميائية لرفع قيمة zT عند استعمال الجزيئات العضوية، من بين الطرق الفيزيائية: تغيير درجة الحرارة (التسخين)، تطبيق فرق جهد على الجزيء ومراقبته للحصول على قيم zT المطلوبة. وكيميائياً عن طريق تغيير الروابط الكيميائية بشكل مناسب للحصول على zT أكبر، كما يمكن استعمال أكثر من جزيء للحصول على نتائج أفضل.

خاتمة عامة

لاقت الدراسة الحديثة في مجال الطاقة والنقل الكهربائي والحراري في الأجهزة النانوية مؤخرًا قدرًا ثابتًا من الاهتمام لمجموعة واسعة من التطبيقات المحتملة في التكنولوجيا والطب الحيوي ومواد الطاقة على سبيل المثال لا الحصر، وبالتالي فإن النظرة الشاملة على هذا المجال تتطلب البحث أكثر. لقد قمنا في عملنا هذا بتقديم الأساليب النظرية الواقعية والواعدة التي تتمثل في النماذج الكلاسيكية وصيغة لاندور-بوتيكير للنقل الكمومي، هذه الأخيرة مكملة إلى حد ما لأنها تنطبق على أنظمة مختلفة، حيث تكون التأثيرات الميكانيكية الكمومية هي المهيمنة. في حين أن هذه الأساليب قد لا تكون الأكثر دقة لأي موقف، فإن معظم التطورات الأخيرة في فهمنا للطاقة وللنقل الحراري والإلكتروني على نطاق النانو يعتمد عليها أو على بعض امتداداتها. في موضوع بحثنا هذا ارتأينا أن نعتمد على مقارنة لاندور-بوتيكير بالاقتران مع نظرية دالية الكثافة DFT ودالة Green خارج التوازن NEGF أثناء دراستنا النظرية للنقل الحراري لأنظمة مختلفة، وهو ما يعتبر لحد ما أحدث التقنيات الحسابية الحديثة. وذلك بهدف الحصول على معامل الانتقال $T(E)$ بين الطرفين في كل مرة، وبالتالي حساب التكاملات L_0 ، L_1 و L_2 ، وذلك باستعمال لغة البرمجة فورتران Fortran، ومنه الوصول إلى المطلوب بحساب معامل الأداء zT للأنظمة المدروسة. من خلال مختلف الحسابات التي تم إجراؤها في هذا العمل، يمكن تسجيل عدة ملاحظات هامة، يمكنها أن تكون منطلقات لبحوث عدة في المستقبل:

- إمكانية إجراء هذا العمل على المستوى التطبيقي، للنظر إلى ما تم التوصل إليه نظرياً، ليتم أخذ فكرة أعمق حول هذا الموضوع.
- إمكانية تعميم فكرة هذا العمل في عدة مجالات، والاستفادة منها في الحياة اليومية كأنظمة التبريد (تبريد الإلكترونيات الدقيقة مثلاً).

➤ على ضوء النتائج المتوصل إليها بفضل نظرية دالية الكثافة DFT ودالة Green خارج التوازن NEGF، وكذا البرامج الحسابية SIESTA و SMEAGOL، استطعنا إجراء دراستنا النظرية لأنظمة مختلفة دون اللجوء إلى اقتناء عتاد عملي، من هذا المنطلق يمكننا استغلال برامج أخرى في مجال المحاكاة كبديل عن المجال التطبيقي لإيجاد حلول ولو جزئية لمواضيع بحث تشغل فكر الباحثين.

الملحق

الكود اللازم لحساب L_0 ، L_1 و L_2 باستعمال لغة البرمجة فورتران Fortran

```
PROGRAM ZT
C programme pour calculer zt  $l_0$ ,  $l_1$  et  $l_2$ 
C
IMPLICIT NONE
REAL*8 tr , e , oneoverkt , fd ,  $l_0$  ,  $l_1$  ,  $l_2$  , zt , x , h
INTEGER i,n
fd(e,x)= x / (exp(x*e / 2)+exp(-x*e / 2))**2.0
WRITE(*,*) ' donnez oneoverkt '
READ(*,*)oneoverkt
OPEN(2 , FILE= ' 0.SALEN.TRC ')
READ(2 ,*)
READ(2 ,*)
READ(2 ,*)e, tr
x=e
 $l_0$ =tr*fd(e,oneoverkt) / 2
 $l_1$ =tr*fd(e,oneoverkt) *e / 2
 $l_2$ =tr*fd(e,oneoverkt) *e*e / 2
DO i=1,574
    READ(2 ,*)e,tr
     $l_0$ =  $l_0$  + tr*fd(e,oneoverkt)
     $l_1$ =  $l_1$  + tr*fd(e,oneoverkt) *e
     $l_2$ =  $l_2$  + tr*fd(e,oneoverkt) *e*e
    IF(i==1)h=e-x
ENDDO
READ(2 ,*)e,tr

 $l_0$ =  $l_0$  + tr*fd(e,oneoverkt) / 2
 $l_1$ =  $l_1$  + tr*fd(e,oneoverkt) *e / 2
 $l_2$ =  $l_2$  + tr*fd(e,oneoverkt) *e*e / 2
 $l_0$ =  $l_0$ *h
 $l_1$ =  $l_1$ *h
 $l_2$ =  $l_2$ *h
zt=1 / ( $l_0$ * $l_2$  / ( $l_1$ * $l_1$ )-1)
WRITE(*,*)zt ,  $l_0$  ,  $l_1$  ,  $l_2$ 
END PROGRAM
```

المراجع

- [1]: B.-L. Huang and M. Kaviani, Ab initio and molecular dynamics predictions for electron and phonon transport in bismuth telluride, Phys. Rev. B **77**, 125209 (2008).
- [2]: Vining, C. B. Nature Mater. **8**, 83–85 (2009).
- [3]: D.M. Rowe, Ph.D., D.Sc. Thermoelectrics handbook: macro to nano, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton London New York, (2006).
- [4]: C. De Tomas, A. Cantarero, A. F. Lopeandia, and F. X. Alvarez, From kinetic to collective behavior in thermal transport on semiconductors and semiconductor nanostructures, J. Appl. Phys **115**, (2014).
- [5]: <https://news.mit.edu> , visited (01/04/2021, 21:07).
- [6]: <https://www.lehigh.edu> , visited (01/04/2021, 23:35).
- [7]: <https://ar.kyaaml.org> , visited (30/05/2021, 21:16).
- [8]: عقيل عزيز داخل، مقدمة في فيزياء الجسم الصلب (الجزء الثاني)، الجزائر، ديوان المطبوعات الجامعية.
- [9]: <https://faculty.uobasrah.edu> , visited (15/04/2021, 23:16).
- [10]: Introduction to Solid state physics, Charles Kittel, Eighth Edition, John Wiley and Sons, (2005).
- [11]: B. G. STREETMAN and S. BANERJEE, "Solid state electronic devices", Prentice hall, New Jersey, (2000).
- [12]: J. M. Ziman Electrons and Phonons (Clarendon Press, Oxford, UK, 1960).
- [13]: R. Berman Thermal Conduction in Solids (Clarendon Press, Oxford, UK, 1976).
- [14]: N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics (Saunders, Philadelphia, 1976).
- [15]: R. L. SPROULL The Conduction of Heat in Solids Sci. Am. December 92-102 (1962).

- [16]: Y. S. TOULOUKIAN, R. W. POWELL, C. Y. Ho and P. G. KLEMENS, eds. Thermophysical Properties of Matter Vol. **2**, Thermal Conductivity, Nonmetallic Solids (Plenum, New York, 1970).
- [17]: C. KITTEL Introduction to Solid State Physics, 7th ed. (Wiley, New York, 1996).
- [18]: M. A. WHITE Properties of Materials (Oxford University Press, New York, 1999).
- [19]: A. SOMMERFELD, Z. Phys. **47**, 1, 43 (1928).
- [20]: Noëlle Pottier. Physique statistique hors d'équilibre : équation de Boltzmann, réponse linéaire.. DEA.2006. cel-00092930
- [21]: <http://ffden-2.phys.uaf.edu> , visited (01/04/2021, 10:49).
- [22]: <https://arabmechanic.wordpress.com> , visited (03/04/2021, 22:24).
- [23]: H. B. Weber, J. Reichert, F. Weigend, R. Ochs, D. Beckmann, M. Mayor, R. Ahlrichs and H. v. Löhneysen, Chem. Phys. **281**, 113 (2002).
- [24]: B. Xu and N. J. Tao, Science **301**, 1221 (2003).
- [25]: Wolfgang Haiss, Changsheng Wang, Iain Grace, Andrei S. Batsanov, David J. Schiffrin, Simon J. Higgins, Martin R. Bryce, Colin J. Lambert and Richard J. Nichols, Nature Materials, **5** 995 (2006).
- [26]: B.-Y. Choi, S.-J. Kahng, S. Kim, H. Kim, H. W. Kim, Y. J. Song, J. Ihm and Y. Kuk, Phys. Rev. Lett. **96**, 156106 (2006).
- [27]: E. Lortscher, J. W. Ciszek, J. Tour and H. Reil, Small **2**, 973 (2006).
- [28]: G. J. Ashwell, A. Mohib and J. R. Miller, J. Mater. Chem. **15**, 1160 (2005).
- [29]: G. J. Ashwell, W. D. Tyrrell, B. Urasinska, C. Wang and M. R. Bryce, Chem. Commun. **15**, 1640 (2006).
- [30]: J. He, B. Chen, A. K. Flatt, J. J. Stephenson, C. D. Doyle and J. M. Tour, Nature Materials **5**, 63 (2006).
- [31]: D. P. Long, J. L. Lazorcik, B. A. Mantooth, M. H. Moore, M. A. Ratner, A. Troisi, Y. Yao, J. W. Ciszek, J. M. Tour and R. Shashidhar, Nat. Mat. **5**, 901(2006).

- [32]: J. Koch, F. von Oppen, Y. Oreg, and E. Sela, Phys. Rev. B **70**, 195107(2004).
- [33]: M. Paulsson and S. Datta, Phys. Rev. B **67**, 241403(R) (2003).
- [34]: F. Pauly, J. K. Viljas, and J. C. Cuevas, Phys. Rev. B **78**, 035315 (2008).
- [35]: B. Wang, Y. Xing, L. Wan, Y. Wei and J. Wang, Phys.Rev. B **71**, 233406 (2005).
- [36]: X. Zheng, W. Zheng, Y. Wei, Z. Zeng and J. Wang, J. Chem. Phys. **121**, 8537 (2004).
- [37]: P. Reddy, S. Jang, R. A. Segalman and A. Majumdar, Science **315**, 1568 (2007).
- [38]: Boltzmann, L. Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen. Weitere Stud. über Das Wärmegleichgewicht Unter Gasmolekülen, Wien. Berichte, **66**, 275–370. (In German) (1872).
- [39]: يسري مصطفى، أحمد الغامدي، فيزياء الحالة الصلبة وتطبيقاتها المرجع الشامل، طبعة منقحة وشاملة، مركز النشر العلمي، جامعة الملك عبد العزيز-السعودية، 1434هـ.
- [40]: R. Landauer, IBM J. Res. Dev. **1**, 223 (1957).
- [41]: R. Landauer, Philos. Mag. **21**, 863 (1970).
- [42]: Landauer, R. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. IBM J. Res. Dev. **1**, 223–231, (1957). [[CrossRef](#)]
- [43]: Büttiker, M.; Imry, Y.; Landauer, R.; Pinhas, S. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. Phys. Rev. B **31**, 6207, (1985). [[CrossRef](#)]
- [44]: Büttiker, M. Four-Terminal Phase-Coherent Conductance. Phys. Rev. Lett. **57**, 1761, (1986) [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- [45]: Di Ventra, M. Electrical Transport in Nanoscale Systems; Cambridge University Press: New York, NY, USA, (2008).
- [46]: Datta, S. Electronic Transport in Mesoscopic Systems; Cambridge University Press: New York, NY, USA, (1997).

- [47]: Cuniberti, G.; Fagas, G.; Richter, K. (Eds.) *Introducing Molecular Electronics*; Springer: New York, NY, USA, (2005).
- [48]: Klitzing, K.V.; Dorda, G.; Pepper, M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494, (1980) [[CrossRef](#)]
- [49]: Tsui, D.C.; Stormer, H.L.; Gossard, A.C. Two-dimensional magnetotransport in the extreme quantum limit. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1559, (1982) [[CrossRef](#)]
- [50]: N. Mingo, D.A. Broido, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 096105 (2005).
- [51]: M.J. Frisch, et al., gaussian 03, Revision C.02 (Gaussian Inc., Wallingford, 2004).
- [52]: Onsager, L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. *Phys. Rev.* **37**, 405, (1931) [[CrossRef](#)]
- [53]: Rego, L.G.C.; Kirczenow, G. Quantized Thermal Conductance of Dielectric Quantum Wires. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 232–235, (1998) [[CrossRef](#)]
- [54]: N. R. Claughton and C. J. Lambert, *Phys. Rev. B* **53**, 6605 (1996).
- [55]: E. Schrodinger, Quantisierung als Eigenwertproblem (Dritte Mitteilung), *Ann. Phys. (Leipzig)* 385, 437-490, (1926); E. Schrodinger, Quantisierung als Eigenwertproblem (Vierte Mitteilung), *Ann. Phys. (Leipzig)* 386, 109-139 (1926).
- [56]: P. Kireev, *La physique des semi-conducteurs*, 2e édition, édition Mir.Moscou, (1975).
- [57]: M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Leipzig)* 84, 87 ,457 (1927).
- [58]: H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 5^e éditions, Dunod, Paris, (2004).
- [59]: D.R.Hartree, *Proc.Cambridge philos Soc.* **24**,89 (1928).
- [60]: D.R.Hartree, *the calculation of atomic structures*, John Wiley and Sons, New York. p376, (1957).
- [61]: V. Fock , *Z. physik*, **61**,126 (1930).
- [62]: W. Pauli Jr., *Z. Physik*, **31**, 765 (1925).

[63]: J.C.Slater, phys.Rev.**35**, 210 (1930).

[64]: W.KHON and L.J.Sham, phys.Rev.**140**, A1133 (1965).

[65]: R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, (1990).

[66]: L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., **26**, 376 (1930).

[67]: عميرات مسعودة. دراسة الخصائص المغناطيسية بواسطة المبادئ الاولية. جامعة ورقلة 2015.

[68]: P. Hohenberg, W. Kohn, PhyRev.B 136, 864 (1964).

[69]: W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140, A 1133-A1338 (1965).

[70]: A.Benmakhlof, Simulation des propriétés optiques, électroniques, Magnétiques et structurales des matériaux semi-conducteurs et/ou métallique, thèse de doctorat, Université A.MIRA Bejaia ,(2017).

[71]: بري السعدي، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ X_2GdIn ($X=Au,Cu,Ag$)، رسالة دكتوراه، جامعة سطيف، ص7، (2013).

[72]: S.Cottenier, Density Functional theory and the family of(L)APW-methods:a step-by-step introduction, 6August (2004).

[73]: J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B 45 (13) 244 (1992) ; P. Blaha, K. Schwarz, P.Sorantin,S.B. Tricky, Chem. Phys. Lett. 399 (1990).

[74]: P.A.Dirac, Cambridge philos.Soc.26, 376(1930).

[75]: Pedrew,J.P.,Burke,K.andErnzenhot,M.Phys.Rev.lett.77385.(1996).

[76]: (en) John P.Perdew, Kieron Burke, et Matthias Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., American Physical Society, vol. 77, n°18,P.3865-3868, (1996).

[77]: Ryndyk, D. Theory of Quantum Transport at Nanoscale; Springer Series in Solid-State Sciences;Springer International Publishing: Cham, Switzerland, Volume 184, (2016). [[CrossRef](#)]

[78]: Stefanucci, G.; van Leeuwen, R. Non-Equilibrium Many-Body Theory of Quantum Systems; Cambridge University Press: New York, NY, USA, (2013).

- [79]: Kohn, W.; Sham, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133, (1965) [[CrossRef](#)]
- [80]: Giuliani, G.F.; Vignale, G. *Quantum Theory of the Electron Liquid*; Cambridge University Press: Cambridge,UK, (2005).
- [81]: Ullrich, C. *Time Dependent Density Functional Theory: Concepts and Applications*; Oxford University Press: Oxford,UK, (2012). [[CrossRef](#)]
- [82]: Capelle, K. A bird's-eye view of density-functional theory. *Braz. J. Phys.* **36**, 1318–1343, (2006) [[CrossRef](#)]
- [83]: Meir, Y.; Wingreen, N. Landauer formula for the current through an interacting electron region. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2512–2515, (1992) [[CrossRef](#)]
- [84]: Sanchez, D.; Linke, H. Focus on Thermoelectric Effects in Nanostructures. *New J. Phys.* **16**, 110201, (2014) [[CrossRef](#)]
- [85]: P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, Self-consistent order-N densityfunctional calculations for very large systems. *Phys. Rev.* **B53** (16) pages10441-10443, (1996) .
- [86]: J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera and P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, the siesta method for ab ignition order –N materials simulation. *J. Phys. Condens. Matter.* **14** (11) pages 2745-2779, (2002).
- [87]: <https://www.tcd.ie>, visited (27/05/2021, 16:41).
- [88]: J. R. Petta, S. K. Slater, and D. C. Ralph, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 136601 (2004).
- [89]: S. Schmaus, A. Bagrets, Y. Nahas, T. K. Yamada, A. Bork, M. Bowen, E. Beaurepaire, R. Evers, and W. Wulfhekel, *Nature Nanotech.* **6**, 185 (2011).
- [90]: C. Barraud, P. Seneor, R. Mattana, S. Fusil, K. Bouzehouane, C. Deranlot, P. Graziosi, L. Hueso, I. Bergenti, V. Dediu, F. Petroff, and A. Fert, *Nature Phys.* **6**, 615 (2010).
- [91]: H. B. Heersche, Z. de Groot, J. A. Folk, H. S. J. van der Zant, C. Romeike, M. R. Wegewijs, L. Zoppi, D. Barreca, E. Tondello, and A. Cornia, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 206801 (2006).

- [92]: C. D. Pemmaraju, I. Rungger, and S. Sanvito, *Phys. Rev. B* **80**, 104422 (2009).
- [93]: J. Lehmann, A. Gaita-Arino, E. Coronado and D. Loss, *Nature Nanotech.* **2**, 312 (2007).
- [94]: N. Baadji, M. Piacenza, T. Tugsuz, F. D. Sala, G. Maruccio, and S. Sanvito, *Nature Mater.* **8**, 813 (2009).
- [95]: N. Baadji, S. Sanvito, School of Physics and CRANN, Trinity College, Dublin 2, Ireland, *Phys.Rev.Lett.***108**, 217201 (2012).
- [96]: Keisaku Nakano, Satoshi Kawata, Ko Yoneda, Akira Fuyuhiko, Takashi Yagi, Saburo Nasu, Syotaro Morimoto and Sumio Kaizaki, *Chem.Commun*, 2892–2893, (2004).

الملخص

في هذه الدراسة قمنا بحساب النقل الحراري، وخاصة رقم الجدارة ZT في الجمل ذات الأبعاد النانومترية، هذه الدراسة النظرية تعتمد على مقارنة لانداور-بوتيكير للنقل الإلكتروني من خلال وصف الحالات الإلكترونية باستعمال نظرية دالية الكثافة DFT، وكذا دالة Green خارج التوازن NEGF للنقل الكهربائي، وأكدنا على نقاط قوتها وبيننا حدود الاستعمال، واستعملنا في الحساب العددي البرنامجين SIESTA و SMEAGOL. بينت الدراسة أن كل من العوازل والنواقل لديها أرقام جدارة ZT جد منخفضة بينما أشباه النواقل يمكن الحصول على ZT من درجة الوحدة ($ZT \sim 1$). اقترحنا في هذه الدراسة وبيننا أن الموصلات الجزيئية (molecular junctions) تمتلك قيمة جدارة جد عالية ويمكن التحكم في قيمة ZT بطرق مختلفة.

الكلمات المفتاحية: النقل الإلكتروني، النقل الحراري، مقارنة لانداور-بوتيكير، نظرية دالية الكثافة، دالة Green خارج التوازن، معامل الانتقال، رقم الجدارة ZT ، موصلات جزيئية.

Abstract

In this study, we calculated the electronic thermal transport, and particularly the figure of merit ZT in junctions with a nanometric size. This theoretical study used on the Landauer-Buttiker approach to electronic transport and by describing electronic states using the density functional theory DFT, as well as the non-equilibrium Green's function NEGF for electrical transport. We investigated their strengths as well as their limits of use. The numerical computation are done using the SIESTA and SMEAGOL codes. The study showed that both insulators and conductors have very low figure of merit ZT . While for the junctions based on semiconductors we can obtain ZT of the order of the unity ($ZT \sim 1$). In this study, we suggested and showed that the molecular junctions possess a very high value of ZT and these values can be tuned and manipulated easily in molecular junctions.

Key words: Electronic transport, thermal transport, Landauer-Buttiker approach, density function theory, Non-equilibrium Green's function, transmission coefficient, figure of merit ZT , Molecular junctions.

Résumé

Dans cette étude, nous avons calculé le transport thermique électronique, et en particulier le facteur de mérite ZT dans des jonctions de taille nanométrique. Cette étude théorique est basée sur l'approche Landauer-Buttiker du transport électronique et en décrivant les états électroniques en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, ainsi que la fonction de Green hors équilibre NEGF pour le transport électrique. Nous avons étudié leurs points forts ainsi que leurs limites d'utilisation. Les calculs numériques sont effectués à l'aide des codes SIESTA et SMEAGOL. L'étude a montré que les isolants et les conducteurs ont un très faible facteur de mérite ZT . Alors que pour les jonctions à base de semi-conducteurs on peut obtenir des ZT de l'ordre de l'unité ($ZT \sim 1$). Dans cette étude, nous avons suggéré et montré que les jonctions moléculaires possèdent une valeur très élevée de ZT et que ces valeurs peuvent être ajustées et manipulées facilement dans les jonctions moléculaires.

Mots clés: Transport électronique, transfert thermique, approche Landauer-Buttiker, théorie de la fonctionnelle de densité, fonction de Green hors d'équilibre, coefficient de transmission, figure de mérite ZT , jonctions moléculaires.