

كلية: العلوم

قسم: الفيزياء

الرقم التسلسلي:

رقم التسجيل: D.PHM/3C/03/15

أطروحة

مقدمة لنيل شهادة

دكتوراه الطور الثالث (LMD)

في: الفيزياء

تخصص: فيزياء المواد

العنوان

تحليل المبدأ الأول للخصائص الفيزيائية للمواد الفائقة التوصيل

من إعداد:

ديلمي سعاد

تاريخ المناقشة: 2020 /01/09

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

الاسم واللقب	الرتبة العلمية	المؤسسة	الصفة
بوصندل عبد المجيد	أستاذ محاضر أ	جامعة محمد بوضياف (المسيلة)	رئيسا
سايب سليمة	أستاذ التعليم العالي	جامعة محمد بوضياف (المسيلة)	مشرفا و مقرا
مراجي حسين	أستاذ التعليم العالي	جامعة باجي مختار (عنابة)	ممتحنا
بعجي نجيب	أستاذ محاضر أ	جامعة محمد بوضياف (المسيلة)	ممتحنا
إبرير ميلود	أستاذ التعليم العالي	جامعة محمد بوضياف (المسيلة)	ممتحنا
بوعريسة النذير	أستاذ التعليم العالي	جامعة محمد بوضياف (المسيلة)	مدعوا

السنة الجامعية: 2020/2019.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تشكرات

أولاً أشكر الله على توفيقه لي بإنجاز هذا العمل المتواضع، وإشراف أستاذتي العزيزة سايب سليمة التي أشكرها على كل ماقدمته لي من معلومات قيمة ونصائح حول هذا البحث.

كما أتقدم بشكري إلى لجنة المناقشة المكونة من :

بوصندل عبد المجيد: رئيساً- أستاذ محاضر أ - جامعة محمد بوضياف (المسيلة)

مراجي حسين: ممتحناً- أستاذ التعليم العالي - جامعة باجي مختار (عنابة)

بعجي نجيب: ممتحناً- أستاذ محاضر أ - جامعة محمد بوضياف (المسيلة)

إبرير ميلود: ممتحناً- أستاذ التعليم العالي - جامعة محمد بوضياف (المسيلة)

بوعريسة النذير: مدعوا- أستاذ التعليم العالي - جامعة محمد بوضياف (المسيلة)

على قبولهم تقييم هذا العمل وكأعضاء في لجنة المناقشة.

وأخصص شكري مرة أخرى إلى الأستاذ بوعريسة النذير لتقديمه معلومات مهمة

ونصائح قيمة في هذا المشوار

وكما أشكر أساتذة قسم الفيزياء وخصوصاً الذين درسوني في طور الليسانس

والماستر

وفي الأخير أشكر كل من ساهم بمساعدتي من قريب أو بعيد في إتمام هذا العمل.

الطالبة: ديلمي سعاد

إهداء

إلى الوالدين الكريمن فلولاهما لما وجدت في هذه الحياة، ومنهما تعلمت الصمود
مهما كانت الصعوبات.

إلى معيني في هذه الحياة زوجي حفظه الله ورعاه.
إلى أولادي أحبتي الصغار: أحمد عمر ومريم فرح.
إلى إخوتي وأخواتي.

إلى معلمي قليل البحري، و اساتذتي في المتوسط، خاصة حفصي محمد و حويشي
عبد الله اللذان أصبحا مفتشي تعليم حاليا، و المراقب قره يوسف فقد سخرهم الله
لي ليكونوا سببا في عودتي للدراسة.

إلى الأستاذة الكريمة سايب سليمة فلها الفضل الكبير علي من الماستر إلى
الدكتوراة.

إلى كل الأصدقاء الذين وقفو معي معنويا.

أهدي لكم هذا العمل داعية المولى سبحانه وتعالى أن يكلل بالنجاح والقبول من
طرف أعضاء لجنة المناقشة.

الطالبة : ديلمي سعاد

الفهرس

01..... مقدمة عامة

03..... المراجع

الفصل الأول

مقدمة حول المواد الفائقة التوصيل

04..... 1.I مقدمة

04..... 2.I نبذة تاريخية حول المواد الفائقة التوصيل

05..... 3.I الطبيعة الفيزيائية للموصل

06..... 4.I نظرية BCS: الوصف المجهرى للموصلية الفائقة

07..... 5.I الخواص الفيزيائية للمواد فائقة التوصيل

07..... 1.5.I المقاومة صفر

07..... 2.5.I تأثير ميسنر (diamagnétisme parfait)

08..... 6.I تصنيف المواد فائقة التوصيل حسب درجة الحرارة

08..... 1.6.I الموصلات الفائقة SBT_c (الموصلات الفائقة التقليدية)

09..... 2.6.I الموصلات الفائقة SHT_c (الموصلات الفائقة غير التقليدية)

10..... 7.I أنواع المواد الفائقة التوصيل

10..... 1.7.I الموصلات الفائقة من النوع I

11..... 2.7.I الموصلات الفائقة من النوع II

12..... 8.I المقادير الحرجة

12..... 1.8.I درجة الحرارة الحرجة T_c

12..... 2.8.I المجال المغناطيسي الحرج

12..... 3.8.I كثافة التيار الحرجة J_c

12..... 4.8.I طاقة الفجوة (Energy gap) E_g

13..... 9.I أمثلة حول تطبيقات الموصلية الفائقة

13..... 1.9.I القطارات الطائرة (أو الطافية)

13.....	9.I 2 خطوط النقل
14.....	9.I 3 التطبيقات العسكرية
14.....	9.I 4 التطبيقات الطبية
14.....	10.I الخاتمة
15.....	المراجع

الفصل الثاني

طرق الحسابات النظرية

17.....	1.II مقدمة
17.....	2.II معادلة شرودينغر للبلورة (1926)
18.....	3.II تقريب بورن-أوبنهايمر (Born-Oppenheimer)
19.....	4.II تقريب هارترى-فوك (Hartee-Fock)
20.....	5.II نظرية الكثافة التابعية (Density Functional Theory) DFT
21.....	1.5.II الكثافة الإلكترونية
21.....	2.5.II نموذج توماس-فارمي (Modèle de Thomas-Fermi)
22.....	3.5.II نظرية هونبرغ وكوهن (Théorème de Hohenberg-Kohn)
23.....	4.5.II معادلة كوهن شام (Kohn-Sham)
24.....	5.5.II حلول معادلة كوهن شام
24.....	5.II 6 تابع تبادل- إرتباط (Fonctionnelle d'échange-corrélation)
24.....	1.6.5.II تقريب كثافة الموضع (LDA)
25.....	2.6.5.II تقريب التدرج المعمم (GGA)
25.....	6.II شبه الكمون والموجة المستوية (PP-PW)
25.....	1.6.II النظام الدوري وطريقة الموجة المستوية
26.....	2.6.II تقريب القلب المتجمد (the approximation of the frozen heart)

27.....	6.II 3 تقريب شبه الكمون (The pseudo-potential approximation)
28.....	6. II 4 إنشاء شبه الكمون.....
28.....	6. II 5 أمثلة على شبه الكمون.....
28.....	6. II 1. 5 الكمون ذو الطويلة المحفوظة (norm-conserving pseudopotentials)
28.....	6.II 1. 5 الكمون فائق الليونة لفاندربيالت (Ultra-Soft)
28.....	6.II 6 التعبير عن الطاقة الكلية في تقريب شبه الكمون
29.....	6.II 7 منطقة بريليون الأولى
29.....	7.II نظرية الكثافة التابعة المضطربة (DFPT)
30.....	7. II 1 إقتران إلكترون-فونون (Electron-Phonon coupling)
30.....	7. II 2 الموصلية الفائقة (Supraconductivité)
31.....	8.II 8 برنامج كوانتوم اسبريسو (Quantum ESPRESSO)
31.....	8. II 1 مفهوم المحاكاة
31.....	8. II 2 مفهوم برنامج كوانتوم اسبريسو
32.....	9.II 9 خصائص النقل الكهروحرارية (thermoelectric)
33.....	9. II 1 نظرية النقل شبه الكلاسيكية (semi-classical)
33.....	9. II 2 معاملات النقل
35.....	9. II 3 تطبيقات المواد الكهروحرارية
36.....	المراجع

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

39.....	1.III مقدمة
39.....	2.III طريقة الحساب
40.....	3.III الخصائص البنيوية لـ YC_2 و LaC_2 و LuC_2
44.....	4.III الخصائص الالكترونية لـ YC_2 و LaC_2 و LuC_2

44.....	II . 4. 1 بنبة عصابة الطاقة الإلكترونية.....
46.....	III . 4. 2 كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية (DOS و PDOS).....
50.....	III . 4. 3 سطح فيرمي
51.....	III . 4. 4 كثافة الشحنة.....
54.....	III . 5. 5 الفونونات، وتفاعل إلكترون- فونون، و الموصلية الفائقة لـ YC_2 و LaC_2 و LuC_2
54.....	III . 5. 1 الفونونات
60.....	III . 5. 2 تفاعل إلكترون- فونون و الموصلية الفائقة
64.....	III . 5. 3 تأثير اقتران سبين-مدار (spin-orbit coupling) على خصائص الموصلية الفائقة.....
65.....	III . 6. 6 خصائص النقل
65.....	III . 6. 1 معامل Seebeck
66.....	III . 6. 2 الموصلية الكهربائية
68.....	III . 6. 3 الموصلية الحرارية
69.....	III . 6. 4 الحرارة النوعية (C)
70.....	III . 6. 5 معامل هول
72.....	المراجع
74.....	خلاصة عامة

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

المنشور الدولي

ملخص

مقدمة عامة

مقدمة عامة

الموصلية (الناقلية) الفائقة هي حالة جديدة من المادة تتميز بانعدام المقاومة الكهربائية عند مرور التيار الكهربائي الذي يكون تدفقه دون ضياع في الطاقة. وقد تم اكتشاف هذه الظاهرة مصادفة في عام 1911 من قبل الفيزيائي الهولندي Heike Kammerling Onnes ومساعدته Gilles Holst، حيث لاحظا أن المقاومة الكهربائية للزئبق تنخفض بشكل مفاجئ إلى الصفر تحت درجة حرارة 4.25K، هذا الاكتشاف أحدث ثورة كبيرة في عالم الموصلات.

إن أكثر الخصائص إثارة للاهتمام لهذه الظاهرة عند انعدام المقاومة الكهربائية هي التي اكتشفها Meissner و Oschenfeld، والتي تحمل اسم "تأثير ميسنر"، هذه الخاصية هي المغناطيسية المعاكسة المثالية (diamagnétisme) أو طرد المجالات المغناطيسية الضعيفة المطبقة. (parfait)

في عام 1957 وضع كل من Cooper و Bardeen و Schrieffer نظرية BCS التي تصف الموصلية الفائقة مجهرياً، إذ تفسر أنه يمكن جذب الإلكترونات لبعضها البعض من خلال التفاعلات مع الشبكة البلورية، أي يتم تجميع الإلكترونات على شكل أزواج (تسمى أزواج كوبر)، وهذه الظاهرة لا يمكن أن تحدث إلا عند درجة حرارة منخفضة عندما لا تهتز ذرات المادة كثيراً، (وإلا فإن أزواج الإلكترونات تنفصل وتعود المقاومة الكهربائية للمادة؟).

إن لظاهرة الموصلية الفائقة العديد من التطبيقات في مجالات الصحة، الطاقة، النقل و أشهرها أجهزة التصوير بالرنين المغناطيسي IRM، حيث يتم استخدام وشائع ذات ناقلية فائقة لتوليد حقل مغناطيسي عالي الشدة، ويستخدم في عملية تصوير أجزاء الجسم المختلفة.

سنركز دراستنا في هذا العمل على الموصلية الفائقة لكربيدات المعادن الانتقالية، حيث كانت لكربيدات المعادن الانتقالية أهمية لعدة عقود بسبب خصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة، فليها صلابة فائقة ونقاط انصهار عالية وموصلية معدنية، يمكن أن ترتبط هذه المواد بثلاثة أنواع من الروابط: الأيونية و التساهمية و المعدنية [1-3]. من ناحية أخرى، فإن كربيدات المعادن الإنتقالية لها موصلية حرارية مماثلة لتلك الموجودة في المعادن، وتنقل الحرارة بشكل جيد جداً مثل (YC, TiC, ZrC..)، وبالمثل، فإن موصليتها الكهربائية مماثلة لتلك الخاصة بالمعادن النقية. بعض الكربيدات لها سلوك مغناطيسي بسبب تنظيمها الداخلي والبعض الآخر موصلات فائقة بسبب درجة حرارتها الحرجة وهي من بين أعلى مستوياتها في مجال التوصيل الفائق مثل (ZrC, NbC,...). بالإضافة إلى ذلك فإن بعض الكربيدات الأحادية [4-6] تظهر موصليتها الفائقة عند درجات حرارة انتقالية تصل إلى 25 كلفن مثل (NbC, TaC)، أما بالنسبة للكربيدات الثنائية مثل YC₂ و LaC₂ و LuC₂ فهي أيضاً موصلات فائقة، لكن الأعمال التجريبية والنظرية المقدمة في السنوات الأخيرة حول خصائصها البنيوية، والإلكترونية، والاهتزازية، و الموصلية الفائقة محدودة مقارنة بالعمل التجريبي والنظري على نفس هذه الخصائص لـ NbC و TaC و CrC فهي كثيرة [6].

في عملنا الحالي قمنا بدراسة الموصلات الفائقة YC₂ (LaC₂ و LuC₂) في درجات حرارة منخفضة (SBTC) من خلال نظرية B.C.S، تهدف هذه الدراسة إلى فهم الخصائص البنيوية والإلكترونية لهذه المركبات، من خلال العمليات الحسابية التي تم إجراؤها بواسطة حسابات المبدأ الأول "ab-initio" في إطار نظرية الكثافة التابعية (DFT) و بواسطة برنامج Quantum ESPRESSO، ثم استخدمنا نظرية الكثافة التابعية المضطربة (DFPT) لدراسة الفونون و تفاعل

إلكترون-فونون والتوصيل الفائق لـ YC_2 (LaC_2 و LuC_2)، ولحساب خصائص النقل استعملنا نظرية النقل شبه الكلاسيكية التي تعتمد على الحل المباشر أو التقريبي لمعادلة النقل لبولتزمان التي تحسب في برنامج BoltzTraP. وتتقسم هذه الأطروحة إلى ثلاثة فصول:

في الفصل الأول نبدأ بنبذة تاريخية حول الموصلات الفائقة، والنظرية المجهرية B.C.S، ثم خصائص الموصلات الفائقة وأنواعها ومقاديرها الحرجة، وفي نهاية هذا الفصل نلخص بعض تطبيقات الموصلات الفائقة...

أما الفصل الثاني فتناولنا فيه الأسس النظرية لنظرية الكثافة التابعية (DFT)، والتي تعد واحدة من طرق حسابات المبدأ الأول ab-initio للتنبؤ بخصائص المواد. وسوف نناقش نظرية DFPT وهي تطبيق لنظرية DFT في حالة الأنظمة المضطربة، كما قمنا بتعريف برنامج Quantum ESPRESSO، ثم تطرقنا لنظرية النقل لبولتزمان Boltzmann من أجل حساب معاملات النقل.

وفي الفصل الأخير نعرض مختلف النتائج المتحصل عليها وهي: الخواص البنيوية، والإلكترونية، والفونونات، وتفاعل إلكترون-فونون، والموصلية الفائقة، وخصائص النقل من خلال حساب معاملات النقل، ثم قمنا بتفسيرها ومقارنتها ببعض الأعمال النظرية والتجريبية المتوفرة وسوف ننهي هذه الأطروحة بخلاصة عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها.

- [1] M. Gupta and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 14 (1976) 5205.
- [2] P. Blaha and K. Schwarz, Int. J. Quantum Chem. 23 (1983) 1535.
- [3] A. F. Guillermet, J. Haglund, and G. Grimvall, Phys. Rev. B 45 (1992) 11557.
- [4] H. R. Zeller, Phys. Rev. B 5 (1972) 1813.
- [5] W. Weber, Phys. Rev. B 8 (1973) 5082.
- [6] H. M. Tütüncü, S. Bagci, G. P. Srivastava, and A. Akbulut, J. Phys.:Condens. Matter, 24 (2012) 455704.

الفصل I

مقدمة حول المواد الفائقة

التوصيل

1.I مقدمة

تنقسم المواد من حيث قدرتها على توصيل الكهرباء إلى عوازل مثل الخشب، وأنصاف الموصلات مثل السيليكون، والموصلات مثل النحاس، وهناك نوع آخر يعرف باسم المواد الفائقة التوصيل، فتعتبر الموصلية الفائقة حلماً، خاصةً منذ اكتشاف وجودها في درجات حرارة يمكن الوصول إليها نسبياً ولا تبديد الطاقة، وهي مثيرة من جميع جوانبها سواء ما يتعلق بدراساتها أو ما يتعلق بتطبيقاتها.

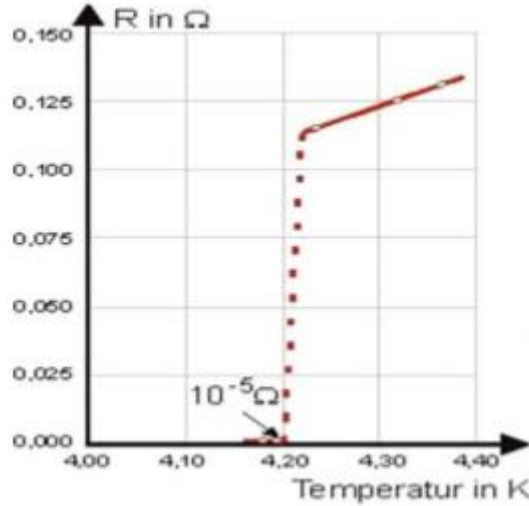
إن سلوكها الكهربائي (انعدام المقاومة للتيار الكهربائي) والمغناطيسي (طرد المجال المغناطيسي) هما السمتان البارزتان لها، حيث جعلتا منها مواد ذات تطبيقات غير محصورة، منها ما يتعلق بالجانب المدني، والصحي، والموصلات، ومنها ما يتعلق بالجانب العسكري.....

2.I نبذة تاريخية حول المواد الفائقة التوصيل:

طور علماء الفيزياء في بداية القرن العشرين تقنيات مخبرية حديثة لتبريد المواد حتى تصل إلى درجات الحرارة القريبة من الصفر المطلق، وبدأت البحوث في كيفية تغيير القدرة على نقل الكهرباء في ظل هذه الظروف. لاحظ علماء الفيزياء شيئاً رائعاً لدى بعض العناصر البسيطة، مثل الزئبق والرصاص، وهي قدرتها على نقل الكهرباء بمقاومة معدومة عند درجة حرارة أقل من قيمة معينة. بعد مرور عقود على هذا الاكتشاف، اكتشف العلماء سلوكاً مطابقاً في آلاف المركبات، انطلاقاً من السيراميك إلى الأنابيب الكربونية النانوية.

لا نصنف المادة بهذه الحالة الآن على أنها معدن أو عازل، بل نضعها في فئة ثالثة غريبة تسمى بالمواد فائقة التوصيل، التي تنقل الكهرباء بشكل مثالي، مما يعني أن التيار الكهربائي المتدفق في سلكٍ فائق التوصيل سيستمر في تدفقه بعد مليارات السنين في الدوائر الكهربائية دون أن يحدث أي تشتتٍ أو ضعف.

كانت البداية في عام 1911، حيث اكتشف أول موصل فائق، وهو الزئبق من طرف العالم الفيزيائي الهولندي **Heike Kamerlingh Onnes** [1] وبمساعدة **G. Holtz**، لاحظ أن المقاومة الكهربائية للزئبق أصبحت فجأة غير قابلة للقياس عند درجة حرارة الهليوم السائل 4.2K (الشكل 1.I). بعدها أكملها بحثهما وقاما بقياس المقاومة الكهربائية لمختلف الموصلات الكهربائية في درجات حرارة منخفضة جداً. أطلق **Onnes** على درجة الحرارة التي تتحول عندها المادة من الحالة العادية إلى الحالة الفائقة بدرجة الحرارة الحرجة ويرمز لها بالرمز T_c [2]، وقام بتسمية هذه المواد بالمواد فائقة التوصيل، وفي عام 1913 حصل **Onnes** على جائزة نوبل للفيزياء لهذا الإنجاز العظيم.



الشكل (1.I): مقاومة عينة من الزئبق بدلالة درجة الحرارة [3].

في عام 1933 وجد **Ochsenfeld** و **Meissner** أن الموصلات الفائقة تطرد المجال المغناطيسي [4]، وذلك عند تبريدها حتى درجة الحرارة الحرجة وفي وجود المجال المغناطيسي، حيث تم تفسير هذه الظاهرة على أنها إزالة المغناطيسية، وغالبًا ما يشار إليها اليوم باسم "تأثير ميسنر" [5]، ويختلف هذا السلوك تمامًا مع ما يحدث في الموصلات حيث تنشأ تيارات تحريضية عند وضعها في المجال المغناطيسي، ولكن سرعان ما تزول هذه التيارات بسبب المقاومة الكهربائية للمادة، ويستطيع المجال اختراق المادة. لكن في المواد فائقة التوصيل فإن هذه التيارات التحريضية تكون دائمة، ولا تنعدم نظرًا لانعدام المقاومة الكهربائية لتلك المواد، مما يساعد في إنتاج مجال مغناطيسي يعاكس المجال المغناطيسي الخارجي فتمنعه من اختراقها.

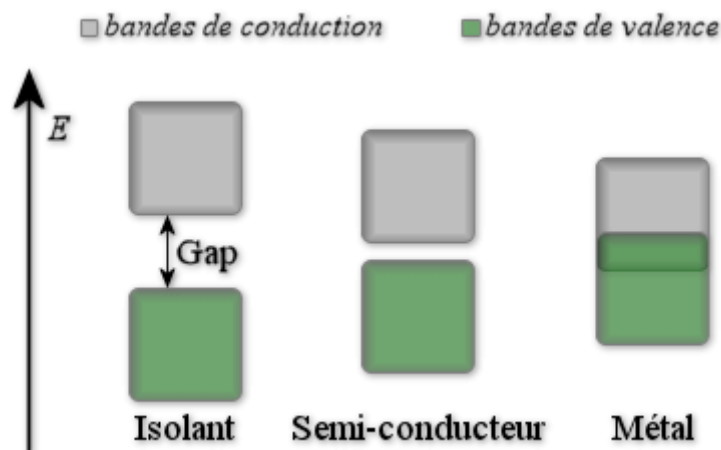
في عام 1957 حدث تقدم ملحوظ في علم الموصلية الفائقة بواسطة العلماء الفيزيائيين الأمريكيين **John Bardeen**، **Leon Cooper**، و **John Schrieffer**. هؤلاء العلماء الثلاثة أسسوا النظرية المجهرية BCS [6] للموصلية الفائقة للمواد عند درجات الحرارة القريبة من الصفر المطلق. وجدت هذه النظرية حلاً يفسر ميكانيكية التوصيل الكهربائي في المواد الفائقة والتي بنيت على فكرة أزواج كوبر نسبة إلى العالم كوبر أحد مؤسسي النظرية، وفي سنة 1972 حصل الثلاثي على جائزة نوبل لقاء عملهم هذا. لوحظ أنه في درجات الحرارة المرتفعة ومع أنظمة التوصيل الفائقة المختلفة، تصبح هذه النظرية غير كافية للتفسير الكامل لظاهرة التوصيل الفائقة، وهو ما اكتشف في ثمانينيات القرن الماضي، وحتى الآن يحاول العلماء الوصول بدرجات الحرارة الحرجة لدرجة حرارة الغرفة.

3.I الطبيعة الفيزيائية للموصل (الناقل):

في حالة الموصل المسؤول عن التوصيل الجيد هي الإلكترونات الحرة [7]، التي تتحرك تقريبًا في كل البلورة، تسمى هذه الإلكترونات بإلكترونات التوصيل. يعتبر ميكانيكا الكم الإلكترونات على أنها فرميونات ($\text{spin} \pm \frac{1}{2}$)، يتم توزيعها حول النواة وفقًا لمستويات الطاقة، ويخضعون لمبدأ الاستبعاد لباولي المستمد من إحصاء فيرمي-ديراك الذي يعين

سبين نصف عدد صحيح للفرميونات. مبدأ الإستهبعاد لباولي يمنع إثنتين من الفرميونات من نفس النظام أن يكونا في نفس الحالة الكمية (أي لا يمكن أن يشغل إلكترونان لهما نفس السبين الحالة نفسها).

يسمى نطاق الطاقة بين المستوى الأساسي والمستوى الأخير المشغول باسم عصابة التكافؤ (valance)، وهناك عصابة طاقة أخرى تسمى عصابة التوصيل (conduction) التي نجد فيها مستويات الطاقة للإلكترونات الحرة، الشكل التالي يوضح ذلك:



الشكل (2.I): عصابات الطاقة للمعادن و أنصاف الموصلات والعوازل [8].

في المعدن تتداخل عصابة التكافؤ مع عصابة التوصيل، وهذا يؤدي إلى حركة الإلكترونات الحرة، فتصبح المادة موصلة، لكن في الوقت نفسه، تواجه هذه الإلكترونات عقبات فتحدث تصادمات، تنتج هذه التصادمات اختلافات صغيرة في الطاقة أي "تبطئها" [9]، وهذا ما نسميه بالمقاومة التي تميز جميع الموصلات.

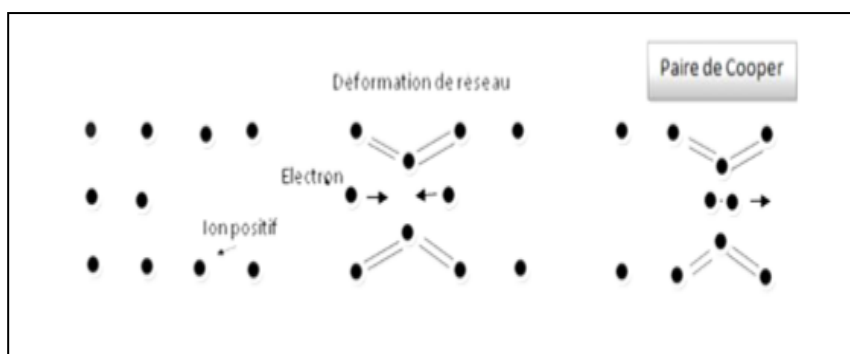
بالنسبة للموصل الفائق، فإن الوضع مختلف، حيث تسمح بنيتها الإلكترونية بنقل التيار دون تبديد للطاقة، وبالتالي دون مقاومة، ولفهم هذه الظاهرة جيداً، دعونا نلقي نظرة حول نظرية BCS بالتفصيل.

4.I نظرية BCS: الوصف المجهري للموصلية الفائقة

بعد مرور أكثر من 40 عامًا على اكتشاف الموصلية الفائقة، تمكن أخيراً ثلاثة علماء في الفيزياء **John Bardeen** و **Leon Cooper** و **John Schrieffer** من العثور على التفسير الصحيح للتوصيل الفائق في المعادن عام 1957، وهي نظرية (BCS) التي أشارت إلى أن هناك قوى ترابط تنشأ بين الإلكترونات في المواد فائقة التوصيل بخلاف ما تمليه النظرية الكلاسيكية في وجود قوى التنافر لكولوم بين الإلكترونات سالبة الشحنة، تستند نظرية BCS على اقتران إلكترونات المعدن مشكلة أزواج تسمى (أزواج كوبر).

تتفاعل الإلكترونات في الموصلية الفائقة مع الشبكة البلورية المكونة من أيونات موجبة، التي تجذب الجسيمات المشحونة الحرة، وتتحرك قليلاً فتتسبب اهتزازات بلورية نسميها الفونونات (كم اهتزاز الشبكة) [10]. يسمح هذا التفاعل بين

الإلكترونات والفونونات يجعل أحد الإلكترونات كما لو كان محاط بحاجز من الشحنات الموجبة بحيث تكون أكبر بكثير من الشحنات السالبة التي يمتلكها الإلكترون الثاني، وبذلك تغطي قوى التجاذب على قوى التنافر، مما يؤدي إلي تقارب الإلكترونين من بعضهما مكونين أزواج كوبر، نسميها بوزون ذو سبين صحيح، وهذا البوزون لا يخضع لمبدأ الاستبعاد لباولي حيث يطبق فقط على الفرميونات [11]، وبالتالي لم يعد ملزمين بتقسيم أنفسهم على مستويات الطاقة المختلفة، ولكنهم على العكس من ذلك يترابطون في نفس مستوى الطاقة. علاوة على ذلك، إذا كانت طاقة المادة منخفضة بدرجة كافية، فستكون جميع أزواج كوبر في المستوى الأساسي الذي يطلق عليه (تكاثف بوز-أينشتاين) [7]، نتيجة لذلك يتحرك البوزون المكون من زوج كوبر بحرية دون مواجهة أي مقاومة، ومنه تقوم نظرية BCS بشرح ظاهرة المقاومة الصفرية للمعادن عند درجة الحرارة المنخفضة.



الشكل (3.I): أزواج كوبر [12].

تعمل هذه النظرية بشكل جيد في حالة الموصلات الفائقة التقليدية فقط، ويبدو أنها تفشل في الموصلات الفائقة الأخرى. ومع ذلك، فإن آراء العلماء النظريين تختلف في هذا الموضوع، حيث يُعتقد أنه في حالة بعض الموصلات الفائقة غير التقليدية فالتفاعلات المغناطيسية هي المسؤولة عن تكوين أزواج كوبر.

5.I الخواص الفيزيائية للمواد فائقة التوصيل:

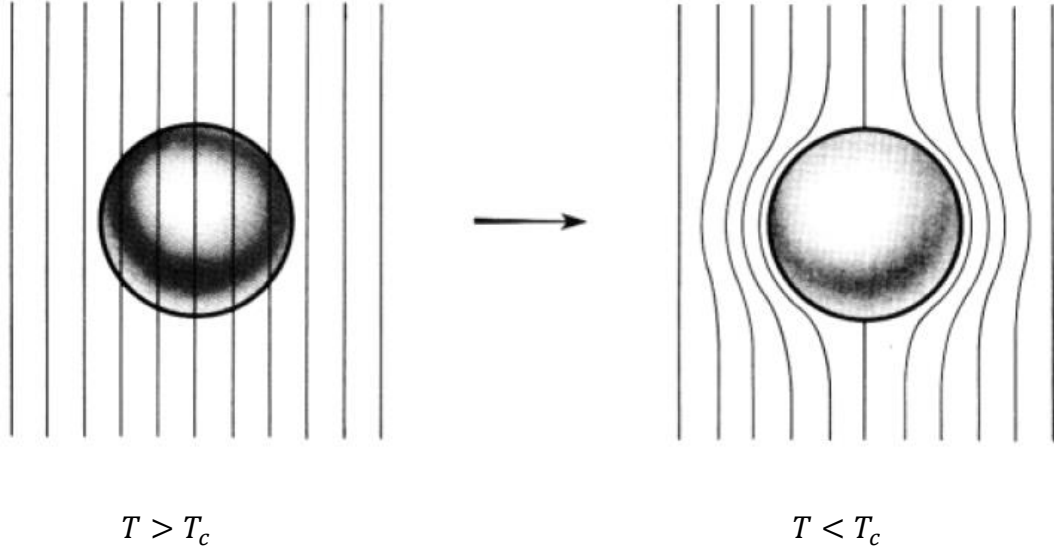
5.I.1 المقاومة الصفرية:

تتصرف المادة فائقة التوصيل التي يمر بها تيار مستمر (CC)، مثل المعدن اعتماداً على درجة الحرارة، فنقول أن المادة تكون في الحالة العادية إذا كانت المقاومة الكهربائية موجودة، لكن الاختفاء التام لهذه المقاومة تحت درجة حرارة معينة تسمى درجة الحرارة الحرجة T_c ، تصبح هذه المادة فائقة التوصيل.

5.I.2 ظاهرة ميسنر (perfect diamagnetism):

عندما يتم تبريد الموصلات الفائقة تحت درجة الحرارة الحرجة، فإنها تطرد أو تدفع المجال المغناطيسي ولا تسمح له باختراقها، تسمى هذه الظاهرة في الموصلات الفائقة بتأثير ميسنر. اكتشفت هذه الظاهرة مصادفة، من قبل الألمانين الفيزيائيين "Walther Meissner" و "Robert Ochsenfeld" في عام 1933، عندما كانا يقومان بقياس التيار الكهربائي في عينة مبردة من الرصاص و معرضة لحقل مغناطيسي.

في معظم المواد فائقة التوصيل فوق T_c تكون غير ممغنطة، أما أقل من T_c فإنها ممغنطة في الاتجاه المعاكس للمجال الخارجي وذلك لإلغاء المجال المغناطيسي بالكامل، وهذا ما هو موضح في الشكل (4.I). نظرا لحدوث هذه الظاهرة صنف **Meissner** و **Ochsenfeld** المواد فائقة التوصيل على أنها من عائلة المغناطيسية المعاكسة المثالية (**perfect diamagnetism**) أي (شدة التحريض المغناطيسي داخل الموصل الفائق معدومة)، لأن القابلية المغناطيسية للمادة الفائقة تساوي 1- مما يؤكد أن المادة الفائقة تولد مجال مغناطيسي مضاد ومساو للمجال الخارجي وبالتالي هذا الأخير لا يستطيع اختراقها.



الشكل (4.I): تأثير ميسنر في كرة فائقة التوصيل [13].

يفقد الموصل الفائق حالة ميسنر في إحدى الشروط التالية:

- ✓ درجة حرارة المادة تتجاوز درجة الحرارة الحرجة T_c .
- ✓ تجاوز المجال المغناطيسي الخارجي المطبق قيمة حرجة تسمى المجال الحرج H_c .
- ✓ تصبح كثافة التيار في المادة أكبر من كثافة التيار الحرجة J_c .

I. 6 تصنيف المواد فائقة التوصيل حسب درجة الحرارة :

تصنف الموصلات الفائقة حسب درجات الحرارة الحرجة T_c ، إلى موصلات فائقة ذات درجات الحرارة المنخفضة (SBT_c)، و موصلات فائقة ذات درجات الحرارة العالية (SHT_c).

I. 6.1 الموصلات الفائقة SBT_c (الموصلات الفائقة التقليدية):

هي الموصلات الفائقة التي تطبق فيها نظرية BCS، حيث T_c تكون أقل بالتقريب من 30 K والشبكة تبقى مستقرة حتى اختفاء حالة التوصيل الفائق. الجدول (1.I) يوضح بعض الأمثلة على المواد فائقة التوصيل في درجة الحرارة المنخفضة الحرجة. بالنسبة لهذا النوع من الموصلات الفائقة، يتم استخدام الهليوم السائل الذي يتميز بدرجة حرارة 4 K

كوسيلة مبردة، لكن من سلبياته أن تكلفته مرتفعة، يستخدم هذا النوع من المواد لصناعة لفات (وشائع) فائقة التوصيل، ويستخدم أيضا على نطاق واسع لصناعة الآلات أو المحولات الفائقة التوصيل [14].

Supraconducteur	$T_c(K)$
Nb-Ti	9
Nb ₃ Sn	18
Nb ₃ Al	19
Nb ₃ Ga	20
Nb ₃ Ge	22

الجدول (1.I): الموصلات الفائقة ذات درجة الحرارة المنخفضة الحرجة [14].

I. 6. 2 الموصلات الفائقة SHT_c (الموصلات الفائقة غير التقليدية):

هي الموصلات الفائقة التي لا تخضع لنظرية BCS، تسمى النحاسيات (cuprates)، تكون T_c عالية للغاية، حيث لا يسلك المجال المغناطيسي السلوك الكلاسيكي للموصلات الفائقة التقليدية، وتكون ذات هيكل رقائقى [15]. في هذا النوع من المواد، يتم استخدام النيتروجين السائل (درجة حرارة 77 K) لتبريد هذا النوع من المواد، ويتميز بتكلفة منخفضة للغاية مقارنة بتكلفة الهليوم السائل. يعطي الجدول (2.I) بعض الأمثلة عن هذه المواد مع درجة الحرارة الحرجة [14].

Supraconducteur	$T_c(K)$
La _{1.85} Ba _{0.15} CuO ₄	35
La _{1.85} Sr _{0.5} CuO ₄	40
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	95
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	85
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	110
Tl ₂ Ba ₂ CaCu ₂ O ₈	108
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₂ O ₁₀	125
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{6+δ}	133.5

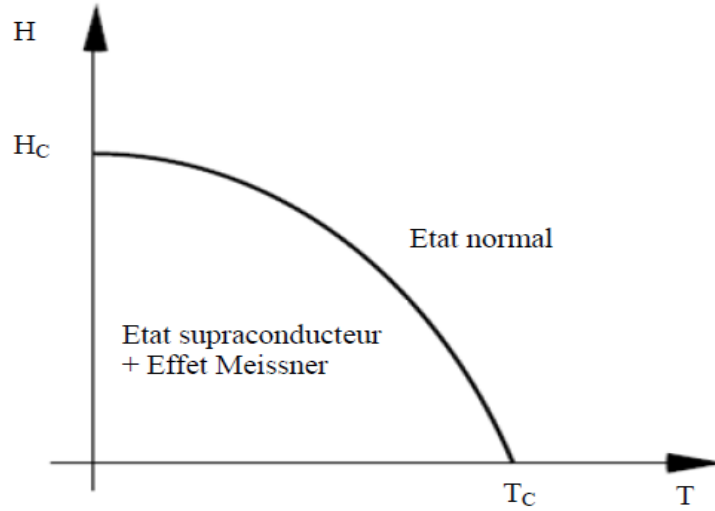
الجدول (2.I): الموصلات الفائقة ذات درجة الحرارة العالية الحرجة [14].

7.I أنواع المواد الفائقة التوصيل:

تقسم المواد الفائقة التوصيل حسب مجالها الحرج إلى:

1. 7.I الموصلات الفائقة من النوع I :

تتميز الموصلات الفائقة من النوع الأول بمجال مغناطيسي واحد حرج H_c وتكون المغناطيسية معاكسة ومثالية (diamagnétisme parfait) عندما يطبق عليها مجال مغناطيسي خارجي $H < H_c$ ، فإن التحريض المغناطيسي B داخل المادة يكون صفراً تقريباً والمغطة $\vec{M} = -\vec{H}$. إذا كانت $T > T_c$ أو $H > H_c$ ، فستعود المادة إلى الحالة العادية.



الشكل (5.I): مخطط الطور لفائق التوصيل من النوع I [13].

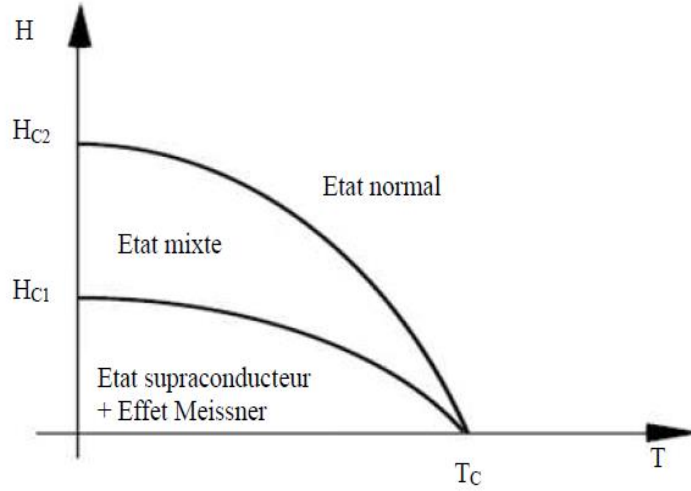
اكتشفت الموصلات الفائقة من النوع I أولاً حيث تتطلب درجة حرارة منخفضة جداً للحصول على الموصلية الفائقة، وتتميز هذه الأنواع من المواد بانتقال مفاجئ إلى حالة التوصيل الفائق و المغناطيسية المعاكسة المثالية (diamagnétisme parfait).

Matériau	Tc(K)	Hc (A/m)	Bc(Tesla)
Titanium (Ti)	0.4	$0.42 \cdot 10^4$	0.0056
Aluminium (Al)	1.2	$0.79 \cdot 10^4$	0.0105
Tin (Sn)	3.7	$2.40 \cdot 10^4$	0.0305
Mercure (Hg)	4.2	$3.30 \cdot 10^4$	0.0411
Plombe (Pb)	7.2	$6.40 \cdot 10^4$	0.0803

الجدول (3.I): T_c , H_c و B_c في بعض الموصلات الفائقة من النوع I [16].

2.7.I الموصلات الفائقة من النوع II :

تحتوي هذه الموصلات الفائقة على مجالين مغناطيسيين حرجين H_{c1} و H_{c2} فيظهر الحقل الثاني أعلى بكثير من الحقل الأول. يعد مخطط الطور لموصل فائق من النوع الثاني أكثر تعقيداً من النوع الأول، وحتى لو كانت حالة ميسنر موجودة أيضاً، يتم فصلها عن الحالة العادية بواسطة منطقة إضافية، تسمى غالباً الحالة المختلطة، وبالتالي نجد أنفسنا في وجود حقلين حرجين مختلفين ، يرمز لهما H_{c1} و H_{c2} .



الشكل (6.I): مخطط الطور لفائق التوصيل من النوع II [17].

في الحالة المختلطة، يخترق المجال المغناطيسي العينة موضعياً، في شكل "خطوط تدفق"، هذه الخطوط محاطة بتيارات دائرية موضعية، ومن هنا جاءت تسميتها بالدوامة، فداخل هذه الدوامات (**vortex**) تكون العينة في الحالة العادية (وجود مقاومة كهربائية ضعيفة) وفي نفس الوقت وجود حالة التوصيل الفائق، هذه الميزة أساسية في سلوك الموصلات الفائقة من النوع II. عندما ترتفع شدة الحقل لتبلغ قيمة الحقل الحرج الأعلى H_{c2} تفقد المادة عنده حالة التوصيل الفائق لتعود إلى الحالة العادية.

Composé	Tc(K)	Hc ₂ (A/m)	Bc ₂ (Tesla)
Nb-Ti	10.2	0.9×10^7	12
Nb ₃ Sn	18.3	1.6×10^7	22
Nb ₃ Ge	23.0	2.2×10^7	30
Nb ₃ Al	18.9	2.3×10^7	32
PbMo ₆ S ₈	14.0	3.3×10^7	45

الجدول (4.I): T_c ، H_{c2} و B_{c2} في بعض الموصلات الفائقة من النوع II [16].

8.I المقادير الحرجة:

I. 8.1 درجة الحرارة الحرجة T_c :

هي القيمة التي تظهر عندها الموصلية الفائقة في المادة، حيث تختلف درجة الحرارة الحرجة لكل مادة وتعتمد على كثافة التيار والحقل المغناطيسي المطبق. ونعرض في الجدول التالي درجة الحرارة الحرجة لبعض المعادن والمركبات [18].

Matériau	Hg	Pb	Nb	NbTi	NB3Sn	YBa2Cu3O7	BiSrCaCuO	HgBaCaCuO
T_c (Kelvin)	4.15	7.19	9.5	11	20	93	110	160

الجدول (6.I): بعض المواد فائقة التوصيل ودرجة الحرارة الحرجة.

I. 8.2 المجال المغناطيسي الحرج:

يكون سلوك الموصل الفائق في وجود مجال مغناطيسي خارجي، فبمجرد أن يتجاوز هذا المجال قيمة حرجة، تختفي الموصلية الفائقة، والمجال المغناطيسي الحرج يختلف باختلاف نوع الموصلات الفائقة.

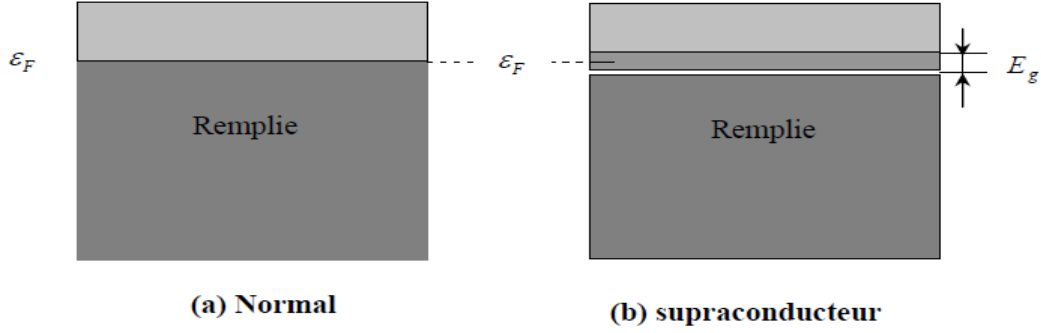
I. 8.3 كثافة التيار الحرجة J_c :

كثافة التيار الحرجة هي القيمة القصوى المقابلة التي تظهر بعدها المقاومة، فوق هذا التيار الحرج، لا توجد حالة التوصيل الفائق ويحدث انتقال إلى الحالة العادية حتى لو كانوا تحت درجة الحرارة الحرجة.

بالنسبة إلى كثافة التيار الحرجة في الموصل الفائق من النوع II، يكون الأمر أكثر تعقيداً بسبب الاختراق الجزئي للمجال في المادة والتعايش بين مرحلتين عادية و فائقة التوصيل.

I. 8.4 طاقة الفجوة E_g (Energy gap):

في الموصلات تنعدم تقريبا طاقة الفجوة وتكون عصابة التكافؤ ملاصقة لعصابة التوصيل. ولقد كان المعتقد عدم وجود طاقة فجوة في المواد فائقة التوصيل كما هو الحال في الموصلات، ولكن تبين العكس ووجد أن هناك طاقة فجوة تنشأ من خلال التفاعل بين الإلكترونات لتكوين ما يسمى بأزواج كوبر [19-20]، مما يتسبب في وضع الإلكترون في مستوى فارغ بالنسبة لموضعه في مستوى فيرمي كما يوضحه الشكل (7.I).



الشكل (7.I): عصابة التوصيل للحالة العادية وطاقة الفجوة للحالة فائقة التوصيل.

طاقة الفجوة E_g هي ميزة خاصة بالموصلات الفائقة، حيث تتشكل فجوة في الطاقة بين الحالات المملوءة بالإلكترونات وبين الحالات الفارغة، وهي تمثل الطاقة اللازمة لكسر الرابطة بين زوج من الإلكترونات.

9.I أمثلة حول تطبيقات الموصلية الفائقة:

تشهد ظاهرة التوصيل الفائق هذه الأيام ضجة إعلامية وتنافساً دولياً عجبياً، وذلك لتطبيقاتها التي فتحت أفاقاً في الكثير من المجالات وأهمها:

- ✓ صنع قطارات تسير بسرعة هائلة على وسادة من المغناطيس.
- ✓ صناعة الأجهزة الإلكترونية المختلفة وخاصة صناعة أجهزة حاسوب صغيرة الحجم وسريعة الأداء.
- ✓ صناعة أسلاك ضخمة فائقة التوصيل لنقل الكهرباء لإنارة المدن مثلاً.
- ✓ عمل وشائع عملاقة لكي تخزن الطاقة الكهربائية.
- ✓ صناعة الأجهزة ذات التوصيل الفائق والتي تستخدم في مجال البحوث بدلاً من المغناطيس التقليدية.
- ✓ صناعة أجهزة خاصة لتوليد الطاقة الكهربائية.

هناك العديد من التطبيقات المختلفة للمواد الفائقة التوصيل نذكر منها :

1.9.I القطارات الطائرة (أو الطافية):

بنيت فكرة تصميم هذه القطارات على ظاهرة الطرد المغناطيسي بحيث تطفو أو تعوم عجلات القطارات المصنوعة من المواد الفائقة التوصيل على مغناطيس فائق، هنا ينعقد الاحتكاك بين عجلات القطارات والقضبان مما يساعد في زيادة سرعة القطارات ولذا سميت بالقطارات العائمة أو الفائقة، وهذه القطارات تسير مرتفعة عن الأرض.

2.9.I خطوط النقل:

تنتج خطوط (كابلات) النقل فائقة التوصيل خسائر أقل بكثير من الخطوط العادية، فهي مهمة جداً لنقل الطاقة، حيث لاقت اهتماماً متزايداً من قبل الباحثين والمصنعين، وذلك لقدرتها على حمل تيارات كهربائية تصل إلى خمسة أضعاف ما يتحملة كابل من النحاس بنفس الأبعاد، وبالتالي تنقل الطاقة من مكان لآخر دون فقدان يذكر.

I. 9. 3 التطبيقات العسكرية:

استعملت الموصلات الفائقة في الرادارات العسكرية، لقدرتها على طرد المجالات المغناطيسية، وتجعل الصورة الرادارية غاية في الوضوح، وذلك باستعمال الدروع المغناطيسية والتي هي عبارة عن اسطوانات ذات مقاسات مختلفة مصنوعة من مواد فائقة التوصيل، يوضع بداخلها مصدر للإلكترونات، فيحميها من المجالات الخارجية.

تستخدم أيضا في كاشف السكويد (يتكون من حلقة وهي عبارة عن وصلتين من مواد فائقة التوصيل)، ودوره رصد التغير في الحقل المغناطيسي، والكشف عن أدق الأعطال المتمثلة في الشقوق و الشروخ في أجسام الطائرات العسكرية والمدنية.

I. 9. 4 التطبيقات الطبية:

يمكن الاستفادة من نفس الدروع المغناطيسية التي سبق الإشارة إليها في تطبيقات طبية كثيرة، وذلك لدراسة الإشارات الكهربائية والمغناطيسية الصغيرة جداً المتولدة من المخ أو القلب أو الجهاز العصبي. وتستخدم المواد الفائقة التوصيل في أجهزة الرنين المغناطيسي لتوليد مجال مغناطيسي كبير، يسمح لها بالحصول على صور داخل جسم المريض.

I. 10 الخاتمة:

تتميز المواد فائقة التوصيل بمقادير مغناطيسية وحرارية حرجة، ولكل منها خصائص رائعة تجعل استخدامها ممكناً في مختلف مجالات التطبيقات الصناعية، وخاصة في الهندسة الكهربائية، ومن المتوقع أن يكون لاستخدام المواد فائقة التوصيل مستقبلاً كبيراً إذا توفرت الوسائل الضرورية التي تمكن الباحثين من تصنيع هذه المواد وتشكيلها بالكيفية المطلوبة فقد تكون تلك المواد في صورة أسلاك أو كابلات وقد تدخل في تركيب الشرائح الإلكترونية وقد تكون جزءاً رئيسياً من أجزاء محرك الطائرة وغير ذلك.

المراجع

- [1] H. K. Onnes, "Further experiments with liquid helium", Communication from the Physical Laboratory of the University of Leiden, (1911).
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper and J.R. Shriver, Theory of superconductivity, Phys. Rev, 108 (1957)1175.
- [3] H. K. Onnes (1853–1926). Comptes rendus de l'Académie des sciences, « L'hélium liquide », (1908) 421.
- [4] W. Meissner and R. Ochsenfeld, "Kurse original mitteilungen", Naturwiss, 21(1933) 787.
- [5] P. Schmüser, "Basic Principles of RF Superconductivity and Superconducting Cavities", (2004).
- [6] J. Bardeen, I. N. Cooper and J. R. Schrieffer, "Theory of superconductivity", Phys. Rev. 108 (1957) 329.
- [7] H. B. G. Casimir, On Bose-Einstein condensation, Fundamental Problems in Statistical mechanics III, edE.G.D.Cohen, (1968) 188.
- [8] H. Imen, "Calculs ab-initio des structures atomique et électroniques des supraconducteurs nouveau type (contenant le Fer", mémoire de magister, Université Kasdi Merbah-Ouargla, (2012).
- [9] H. K. Onnes, " The Superconductivity of Mercury " Comm. Phys. 15 (1984)1.
- [10] J. Bardeen, L. N. Cooper and J.R. Schrier, "Theory of Superconductivity", WA Benjamin, (1964).
- [11] J. G. Bednorz and K. A. Muller, Possible High Tc Supraconductivity in the Ba-La-La6O System, Z.Phys. B6 Condensed Matter. 64 (1986)189.
- [12]<https://sites.google.com/site/lasupraconductivite/le-phenomene-microscopique-les-paires-de-cooper/la-theorie-des-phonons>

- [13] C. Kittel, " physique de l'état solide", Ed. Dunod, Paris, (1983) 357.
- [14] M. H. Korichi et L. Guedjati, «Etude, modélisation et réalisation d'un système de lévitation à base de supraconducteur », Thèse d'Ingénieur, Université de Biskra, (2010).
- [15] D. Feinberg, J. phys. III France 4, (1994) 169.
- [16] O. Talha , "Méthode simplifiée pour l'étude des systèmes de lévitation à base de supraconducteur HTc, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra (2012).
- [17] M. Brousseau, " Physique du solide", Ed. Masson, Paris, (1992) 320.
- [18]T. Junquera (IPN Orsay), "Supraconductivité et cryogenie", Ecole Vide et Cryogénie Aussois, (2003).
- [19] A. Bourdillon and N.X. Tan Bourdillon, "High Temperature Superconductors", New York,(1994).
- [20] C. Kittel, Introduction to Solid state Physics, John Wiley & Sons, Inc. (1986).

الفصل II

طرق الحسابات النظرية

1.II مقدمة:

سنشرح في هذا الفصل النظريات والأساليب المستخدمة خلال هذه الأطروحة لحساب الخصائص البنيوية والإلكترونية، والفونونات، وتفاعل إلكترون-فونون، وخصائص المواد فائقة التوصيل، بالإضافة إلى خصائص النقل للمواد الكهروحرارية.

من أجل إيجاد الخصائص الفيزيائية، و الكيمائية للأنظمة البلورية، و معرفة البنية الإلكترونية يتم الاعتماد على حل معادلة شرودينغر المتعددة الإلكترونات إلا أن حل هذه المعادلة يكون في أغلب الحالات مهمة جد معقدة، لذلك نقوم بتبسيطها إلى نظام معادلات أحادية الإلكترونات ليسهل حلها عددياً. نستعمل لهذا التقريب نظرية الكثافة التابعية، حيث تعتبر من أهم نظريات الحساب المعتمدة لمختلف التقريبات، وأهم طرق الحساب المطبقة في برامج المحاكاة.

تستند نظرية الكثافة التابعية إلى طريقة الموجة المستوية، وشبه الكمون لحساب طاقة الحالات الأساسية للأنظمة الذرية، ولحساب الخواص الاهتزازية استخدمنا نظرية الكثافة التابعية المضطربة، وقد أجرينا كل حساباتنا باستخدام برنامج Quantum ESPRESSO، بالإضافة إلى برنامج BoltzTraP لحساب خصائص النقل.

2.II معادلة شرودينغر للبلورة (1926):

النظام البلوري هو مجموعة من الجسيمات الخفيفة (الإلكترونات)، و الثقيلة (الأنوية)، حيث توصف الحالة المستقرة لهذه الجسيمات بواسطة معادلة شرودينغر [1] :

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{II-1})$$

حيث E : هي الطاقة الكلية للنظام.

ψ : هي دالة الموجة البلورية.

H : هي الهاملتونيان الذي ينتج من وجود قوى التفاعل الكهروستاتيكي (التنافر أو التجاذب) اعتماداً على شحنة الجسيمات (الأيونات والإلكترونات)، ويكتب بهذا الشكل:

$$H = T + V \quad (\text{II-2})$$

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} \quad (\text{II-3})$$

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_k \frac{-\hbar^2}{2M} \Delta_k + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,k} \frac{z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} + \sum_{k \neq l} \frac{z_k z_l e^2}{8\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{II-4})$$

حيث: T_e هي الطاقة الحركية للإلكترونات.

T_N : الطاقة الحركية للأنوية.

V_{e-e} : طاقة تفاعل إلكترون-إلكترون.

V_{e-N} : طاقة تفاعل إلكترون-نواة.

V_{N-N} : طاقة تفاعل نواة-نواة.

e : شحنة الإلكترون.

m : كتلة الإلكترون.

M : كتلة النواة.

r_i, r_j : موضع الإلكترون i و الإلكترون j .

R_k, R_l : موضع النواة k و النواة l .

Z_k, Z_l : العدد الذري للنواة k و l .

الحل العام لمعادلة شرودينغر مستحيل لأنها تحتوي على $3(Z+1)N$ متغير حيث N عدد ذرات البلورة، مثلاً عندما $Z = 14$ وفي 1cm^3 نجد عدد المتغيرات يصل إلى $2 \cdot 10^{24}$. من أجل تبسيط حل هذه المعادلة، اقترح ماكس بورن وروبرت أوبنهايمر تقريباً لتبسيط معادلة شرودينغر.

3.II تقريب بورن-أوبنهايمر (Born-Oppenheimer):

يأخذ هذا التقريب بعين الاعتبار الفرق في الكتلة بين الإلكترونات والنواة، أي $M_N \gg m_e$ ، وبالتالي تكون سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة، ومنه يهمل اهتزازات النواة ويعتبرها بلا حراك ($T_N = 0, V_{N-N} = cte$)، هذا التقريب يسمى أدياباتيك أو بورن-أوبنهايمر [2].

لهذا يمكننا تحديد هاميلتونيان جديد، إنه هاميلتونيان الإلكترونات الذي يعطى بهذا الشكل:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (\text{II-5})$$

$$H_e = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,k} \frac{z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{II-6})$$

تكتب معادلة شرودينغر في تقريب بورن-أوبنهايمر بالشكل التالي [3]:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-7})$$

هذا التقريب لا يكفي في حد ذاته لحل معادلة شرودينغر، بسبب تعقيد تفاعل إلكترون-إلكترون، وبالتالي أصبح تطوير تقريبات أخرى أمر ضروري لحل هذه المشكلة كتقريب هارتر-فوك.

II.4 تقريب هارترى-فوك (Hartee-Fock):

في عام 1928 كان هارترى أول من اقترح تقريباً [4]، يعتمد فيه على نموذج الإلكترون المستقل، أي أن كل إلكترون يتحرك منفرداً في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية و باقي الإلكترونات الأخرى، وبالتالي يقلل هذا التقريب من مشكلة العدد الكبير للإلكترونات إلى مشكلة إلكترون وحيد.

يمكن كتابة هاميلتونيان كمجموع من هاميلتونيات:

$$H_e = \sum_{i=1}^n H_i \quad (II-8)$$

حيث يكون هاميلتونيان المطابق للإلكترون (i) هو:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + u_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (II-9)$$

كما أن الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل كل الأنوية k هي:

$$u_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i + \vec{R}_k^0|} \quad (II-10)$$

R_k^0 : يمثل موضع الأنوية.

والكمون الفعال لهارترى هو:

$$V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i + \vec{r}_j|} \quad (II-11)$$

دالة الموجة للنظام الإلكتروني تكون على شكل جداء دالة موجة لكل الإلكترونات، والطاقة هي مجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية حيث تكتب بالشكل التالي :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_n(\vec{r}_n) \quad (II-12)$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n \quad (II-13)$$

تكتب معادلة شرودينغر للإلكترون الواحد بالشكل التالي:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i + \vec{R}_k^0|} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i + \vec{r}_j|} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (II-14)$$

تقريب هارترى-فوك [4-5] تم تقديمه ليأخذ في الاعتبار سببين الإلكترونات لحل معادلة شرودينغر، وبالتالي يتم استبدال دالة الموجة الكلية بمحدد سلايتر.

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (II-15)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) \dots \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_2(\vec{r}_N) \\ \dots \\ \psi_N(\vec{r}_1) \psi_N(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

حيث يسمى الثابت $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ بثابت التعامد.

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

5.II نظرية الكثافة التابعية DFT (Density Functional Theory) :

DFT : هي طريقة حساب كمية تسمح بدراسة البنية الإلكترونية وتكون دقيقة، حيث كانت في بداية القرن الحادي والعشرين تعد واحدة من أكثر الطرق المستخدمة على نطاق واسع في فيزياء المواد المكثفة وكيمياء الكم.

تعود أصول DFT إلى النموذج الذي طوره Fermi و Thomas في عام 1927، ومع ذلك لم يتم تأسيس النظرية حتى عام 1964 نتيجة للدراسات التي قام بها كل من Hohenbrge، Kohn، و Sham، والتي تعتمد عليها الطريقة الحالية. تصف نظرية الكثافة التابعية النظام من خلال اعتبار الكثافة $\rho(r)$ على أنها المقدار الأساسي، ويمكن تلخيص هذه التطورات التي شهدتها نظرية الكثافة التابعية في مايلي:

1- نموذج توماس-فيرمي (1927):

صاغ كل من توماس و فيرمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس، حيث تم تقسيم منطقة بريليون إلى تقسيمات صغيرة جداً، مع اعتبار الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من المناطق المقسمة، وتعتبر هذه النظرية هي تقريبا موضعيا لكثافة الإلكترونات الذي لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات.

2- نموذج ديراك (بعد عام 1930):

انطلق من نموذج غاز الإلكترون المستقل، حيث أضاف فعل التبادل للتحسين في نظرية توماس-فيرمي، والعائق الرئيسي في هذا النموذج هو عدم قدرته على تكرار البنية الإلكترونية لطبقة من الذرات.

3- نظرية هوهنبرغ وكوهن (1964):

كانت البداية الحقيقية للنظرية، وذلك من خلال نظريتهم الأساسية، والمتمثلة في إيجاد علاقة تابعية بين الطاقة، والحالة الأساسية، وكثافة إلكتروناتها.

4- معادلة كوهن-شام (1965) :

تحل معادلة كوهن-شام بطريقة ذاتية وذلك لإيجاد كثافة الحالة وطاقة الارتباط.

1.5.II الكثافة الإلكترونية:

يتم التعبير عن احتمال العثور على إلكترون من بين إلكترونات N للنظام في عنصر حجم $d\vec{r}$ يتمركز في الموضع \vec{r} على النحو التالي:

$$\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (II-16)$$

حيث $\rho(r)$ هي كثافة الاحتمال الإلكترونية التي تُعرّف بالشكل التالي:

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (II-17)$$

كثافة الاحتمال لها خاصتين مهمتين:

✓ يتم تعريفها في كل نقطة، وتكون موجبة تمامًا:

$$\rho(\vec{r})d\vec{r} = N \quad (II-18)$$

✓ قيمتها معدومة عند ما لا نهاية:

$$\lim[\rho(\vec{r})]_{r \rightarrow \infty} = 0 \quad (II-19)$$

كثافة الإلكترون غنية بالمعلومات، وحسب E. Bright Wilson (1965) فإن معرفة الكثافة الإلكترونية هي كل ما نحتاج إليه لتحديد كامل للخواص الجزيئية.

II. 5. 2 نموذج توماس-فيرمي (Thomas-Fermi model):

تستخدم الطرق التقليدية دالة الموجة ككمية أساسية، لأنها تحتوي على المعلومات الكاملة للنظام، حيث قام توماس-فيرمي و بناءً على غاز الإلكترون المتجانس، باقتراح التابع التالي للطاقة الحركية:

$$T_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr \quad (II-20)$$

يتم الحصول على طاقة الذرة باستخدام التعبير الكلاسيكي لكمون نواة-نواة وكمون إلكترون-إلكترون بهذا الشكل:

$$T_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (II-21)$$

يتم إعطاء الطاقة بالكامل بدلالة الكثافة الإلكترونية.

من أجل تحديد الكثافة ليتم تعويضها في المعادلة (II-21)، استخدمنا مبدأ التغيرات (*principe variationnel*)، بحيث افترضنا أن الحالة الأساسية للنظام مرتبطة بـ $\rho(r)$ ، والتي يتم تقليل الطاقة بها إلى الحد الأدنى بشرط الأخذ في الاعتبار هذه الخاصية $\int \rho(r) dr = N$.

3.5.II نظريتي هونبرغ وكوهن (Hohenberg-Kohn theorems):

بدأ تطوير نظرية الكثافة التابعية في عامي 1964 و 1965 مع ما تم نشره من أبحاث من طرف هونبرغ وكوهن [6]، حيث قدما النظريتين التاليتين:

✓ النظرية الأولى:

« الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي $V_{ext}(\mathbf{r})$ (كمون الأنوية) هي تابع وحيد لكثافة الإلكترونات $\rho(\mathbf{r})$ »

تتكون هذه النظرية من تبرير نظري للعلاقة بين الكمون والكثافة الإلكترونية، ومنه يكفي معرفة الكثافة الإلكترونية فقط لتحديد جميع دوال الموجة، وبالتالي فإن الطاقة الكلية للنظام ستكون تابع للكثافة الإلكترونية $E[\rho]$.

✓ النظرية الثانية:

« تابع الطاقة الكلية لأي نظام متعدد الجسيمات له حد أدنى يتوافق مع الحالة الأساسية (مبدأ التغيرات *principe*

« (*variationnel*) »

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{II-22})$$

تم كتابة تابع الطاقة الكلية للحالة الأساسية على النحو التالي:

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II-23})$$

حيث: V_{ext} يمثل الكمون الخارجي الذي يؤثر على الجسيمات.

$F[\rho(r)]$ تمثل التابع الكلي لهونبرغ-كوهن حيث:

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (\text{II-24})$$

تمثل $T[\rho(r)]$: الطاقة الحركية للنظام الإلكتروني، و $V_{e-e}[\rho(r)]$: طاقة تفاعل إلكترون-إلكترون، لكن لم تعرف هذه النظرية العبارة التحليلية لهذين المقدارين.

إن معرفة التابع الكلي لهونبرغ-كوهن $F[\rho(r)]$ يمكننا من تحديد الطاقة الكلية، وكثافة الشحنة للحالة الأساسية من أجل كمون خارجي معين وباستخدام مبدأ التغيرات *principe variationnel*، لكن للأسف هذا ما عجزت عنه النظرية، لذلك من الضروري استخدام تقريبات أخرى وهي معادلة كوهن-شام، والتي تسمح بالاستغلال الفعال لنظرية هونبرغ-كوهن.

4.5.II معادلة كوهن-شام (Kohn-Sham):

« يمكن حساب الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية لنظام الجسيمات المتفاعلة على أنها الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية لنظام دون تفاعل »

قدم كل من كوهن وشام [7] تطوراً إضافياً، يتكون من استبدال النظام التفاعلي الحقيقي بنظام خيالي غير تفاعلي، والكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ هي نفسها في النظام الحقيقي.

لتطبيق نظرية كوهن-شام تكتب $F[\rho]$ بالصيغة:

$$F[\rho] = T[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (II-25)$$

حيث $T[\rho(r)]$ هي الطاقة الحركية لغاز الإلكترونات دون تفاعلات ولها نفس الكثافة الإلكترونية.

$E_H[\rho(r)]$ هي طاقة تفاعل إلكترون-إلكترون لهارثري:

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (II-26)$$

$E_{xc}[\rho(r)]$ هي تابع طاقة تبادلي-ارتباط:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (II-27)$$

لذلك يمكن كتابة معادلة كوهن-شام بالصيغة:

$$H\psi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (II-28)$$

يواجه كل إلكترون تأثير الكمون الفعال الناتج من الأنوية والإلكترونات الأخرى، يعطى هذا الكمون بالشكل التالي:

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H + V_{xc}(r) \quad (II-29)$$

$$V_H: \text{كمون هارثري} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$$

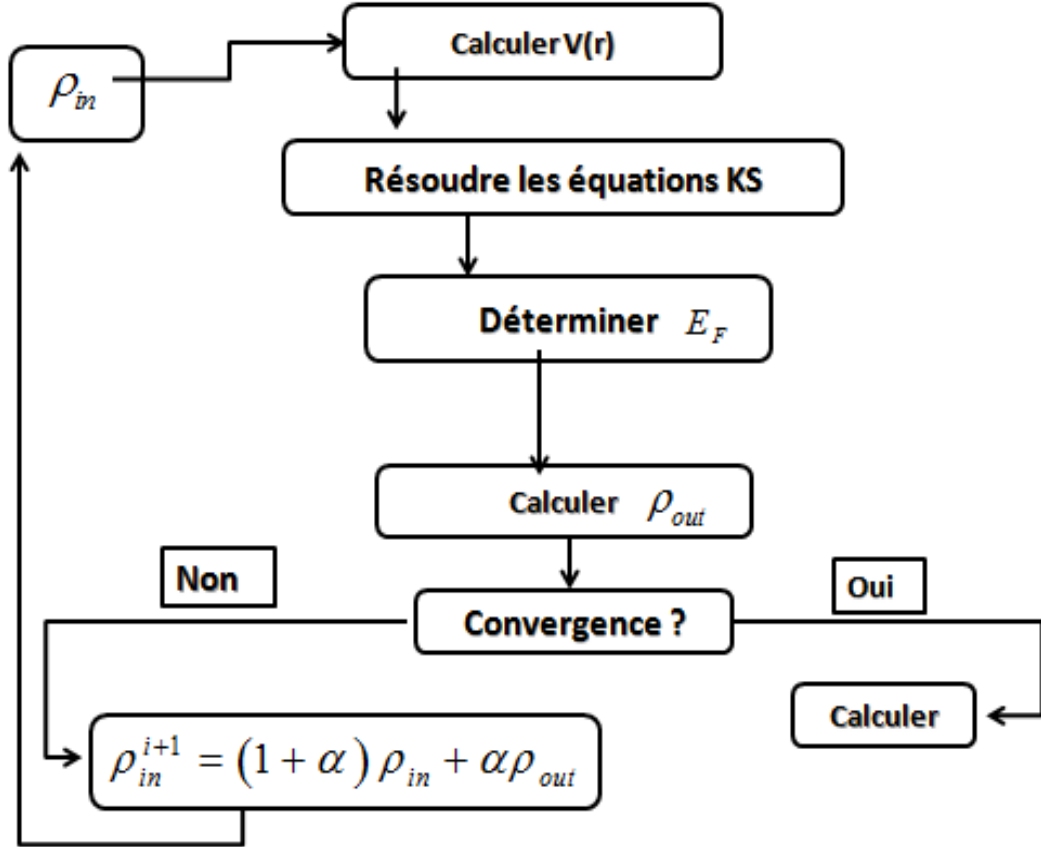
V_{ext} : كمون الأنوية.

$V_{xc}(r)$: كمون تبادلي-ارتباط أي: $V_{xc}(r) = V_x + V_c$ ويعطى بالشكل التالي:

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (II-30)$$

5.5.II حلول معادلة كوهن شام:

يتم حل معادلات Kohn و Sham بشكل متكرر باستخدام حلقة تكرارية (un cycle auto cohérent) موضحة في الشكل (1.II)، وذلك من أجل النقاط العالية التناظر في منطقة بريليون الأولى التي تسمح بتبسيط الحساب. نبدأ بالكثافة الابتدائية ρ_{in} للتكرار الأول، ثم نحل معادلة Kohn-Sham، في هذه المرحلة يتم حساب الكثافة الجديدة ρ_{out} ، إذا تغيرت الكثافة أو الطاقة كثيرًا (معياري التقارب) نعود إلى المرحلة الأولى من خلال مزج كثائتي الشحن ρ_{out} و ρ_{in} .



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

5.5.II 6 تابع تبادلي-ارتباط (Functional exchange-correlation):

إن مشكلة DFT وفقاً لمعادلة كوهن-شام هي إيجاد تقريب جيد لتابع طاقة تبادلي-ارتباط، فهناك العديد من التقريبات لكمون تبادلي-ارتباط، ولكي نكون قادرين على القيام بالحساب، نحتاج الآن إلى تقريبات.

5.5.II 1.6 تقريب كثافة الموضع (Local Density Approximation LDA):

طرح هذا التقريب من طرف كوهن وشام في 1965، وقد اعتبرا نظام الإلكترونات غير المتجانس كنظام متجانس محلياً، ويمكن تعريف تابع طاقة تبادلي-ارتباط بالشكل التالي:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) dr \quad (II-31)$$

حيث $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ هي طاقة تبادل-ارتباط الجسيم في غاز الإلكترونات المتجانسة له كثافة إلكترونية $\rho(r)$ ، يمكن تقسيم المقدار $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ إلى قسمين طاقة تبادل وطاقة ارتباط.

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{II-32})$$

يمكن حساب طاقة التبادل تحليليا:

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II-33})$$

لا توجد عبارة تحليلية لطاقة الارتباط ولكن يمكن الحصول عليها من حسابات **Monte Carlo** الكوموية (Ceperly-) (Alder, 1980)، وأشهرها: Perdew-Wang، و Perdew-Zunger، و Vosko-Wilk-Nusair.

II . 6 . 5 . 2. تقريب التدرج المعمم (Gradient Generalized Approximation GGA):

هذا التقريب من نوع GGA هو تصحيح لتقريب كثافة الموضع ويأخذ في اعتباره تغيرات الكثافة $\rho(r)$ عبر تدرج الكثافة الإلكترونية $\nabla\rho(r)$ ، تكتب عبارة تابع الطاقة بالشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \rho(r) dr \quad (\text{II-34})$$

تسعى GGA للحفاظ على الخصائص الدقيقة التي تم التحقق منها بالفعل من قبل LDA، وذلك بواسطة عامل التحسين f الذي يحقق:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] \rho(r) dr \quad (\text{II-35})$$

بشكل عام تعمل GGA على تحسين LDA بعدد من الخصائص مثل الطاقة الكلية أو طاقة الارتباط، ولكنها لا تؤدي إلى وصف دقيق لجميع خصائص مادة أنصاف الموصلات (semiconducteur)، كمعرفة خصائصها الإلكترونية. من أشهر وأكثر التوابع المستخدمة في هذا التقريب هو الذي اقترحه Perdew، و Burke، و Ernzerhof (PBE) [8].

II . 6 . شبة الكمون والموجة المستوية (PP-PW):

يستعمل شبة الكمون لوصف التفاعلات الإلكترونية كيميا، وذلك في إطار نظرية الكثافة التابعية DFT، وتعتمد أساسا على الاقتران الناتج بين الأمواج المستوية وشبه الكمون عبر الطريقة التحويلية لفوريي.

II.6.1 النظام الدوري وطريقة الموجة المستوية:

تعتبر نظرية بلوخ مهمة [9]، حيث تقدم حولا لمعادلة شرودينغر المستقلة عن الزمن من أجل كمون دوري معين. نعتبر نظام بلوري دوري يعتمد على تكرار الخلية الأساسية حجمها Ω ويتميز هذا التكرار بشعاع شبكة برافي R ، تتعلق كل دوال الموجة الإلكترونية $\psi_i(\vec{r})$ بالموجات المستوية الممثلة بالدالة $u_i(\vec{r})$.

$$\psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{II-36})$$

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II-37})$$

\vec{k} هي شعاع الموجة، و \vec{R} شعاع الشبكة المباشرة.

بالنسبة للدالة $u_i(\vec{r})$ نكتبها دائما بالشكل:

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II-38})$$

حيث: \vec{G} هو شعاع الشبكة المعكوسة ويعرف ب $\vec{G} = 2\pi m$ (m عدد صحيح)

باستبدال $u_i(\vec{r})$ بعبارتها، يمكن وضع دالة الموجة في شكل مجموع للموجات المستوية:

$$\psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,(\vec{G}+\vec{k})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad (\text{II-39})$$

من أجل تمثيل دالة الموجة بشكل جيد هناك الحاجة إلى عدد كبير للغاية من الموجات المستوية، ومع ذلك فإن المعاملات $C_{i,(\vec{G}+\vec{k})}$ للموجات المستوية ذات الطاقة الحركية الصغيرة $\frac{\hbar^2}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ مهمة جدا مقارنة بالمعاملات المرتبطة بالموجات المستوية ذات الطاقة الحركية العالية [10]. ومنه تكون الأمواج المستوية محدودة حيث تقتصر على الموجات المستوية التي لها طاقة حركية أقل من القيمة الحرجة " (طاقة القطع) E_{cut} cut-off energy"، لكن الحد من الأمواج المستوية يؤدي إلى أخطاء في حساب الطاقة الكلية، يمكن تقليل مقدار هذا الخطأ عن طريق زيادة قيمة الطاقة الحرجة، حتى تتقارب للطاقة الكلية، وهذا يعني أن اختيار E_{cut} يحدد درجة دقة الحساب.

تمثيل دالة الموجة في طريقة الموجة المستوية يطرح مشكلتين رئيسيتين، حتى مع استخدام الطاقة الحرجة.

أولاً: تصبح الحسابات أكثر تكلفة (من ناحية الزمن) مع زيادة حجم الذرات.

ثانياً: تكون مدارات كوهان-شام متعامدة مع بعضها البعض، مما يؤدي إلى زيادة كبيرة في الطاقة الحركية القصوى، وفي هذه الحالة بعض عناصر الجدول الدوري يمكن محاكاتها بفعالية، في حين أن العناصر الأخرى مثل العناصر الثقيلة أو المعادن الانتقالية سوف تتطلب وسائل حساب مهمة للغاية.

يمكن تجنب المشكلة الأولى باستخدام تقريب القلب المتجمد (the approximation of the frozen heart)، ويمكن أن تقتصر المشكلة الثانية على استخدام طريقة شبه الكمون pseudopotential.

II .6. 2 تقريب القلب المتجمد (the approximation of the frozen heart):

في فيزياء الجسم الصلبة، تعتمد معظم الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد الصلبة على إلكترونات التكافؤ أكثر من اعتمادها على إلكترونات القلب، لأن إلكترونات القلب لا تشارك مباشرة في الروابط الكيميائية، ولا تتأثر كثيراً بتعديلات الوسط الذري، وبالتالي يمكن اعتبارها معزولة داخل الذرة، وهذا يسمح بتجميعها مع الأنوية لتشكيل أيونات صلبة، وهذا ما يسمى تقريب القلب المتجمد [11].

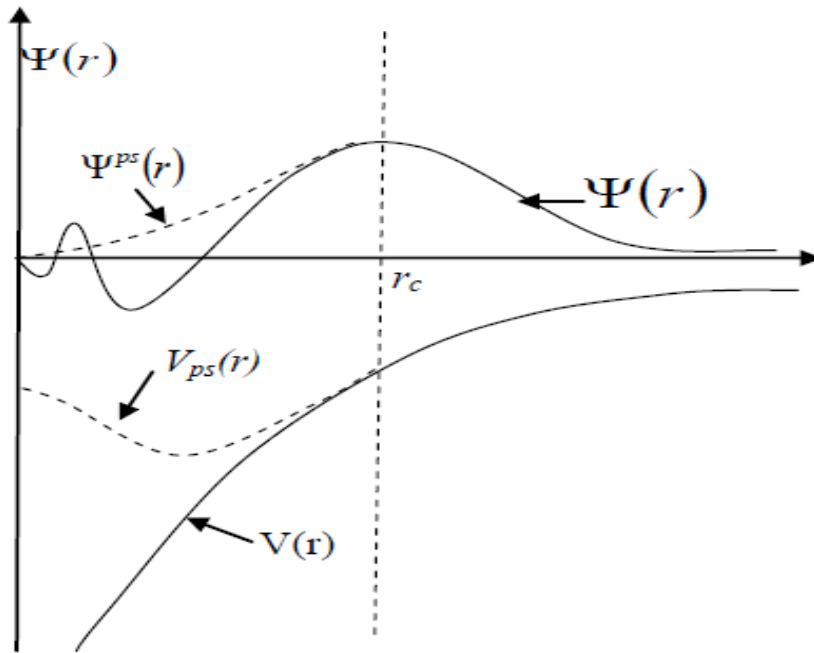
في هذا التقريب يعتبر التعامل مع إلكترونات القلب هو الحل، وتقتصر الدراسة الآن على البحث عن سلوك إلكترونات التكافؤ في الكمون الجزئي الذي تولد بواسطة إلكترونات القلب، وبالتالي يمكن التعامل مع جميع الأنظمة بطريقة مماثلة، بغض النظر عن عدد الإلكترونات في الأنواع الموجودة.

II .6. 3 تقريب شبه الكمون (The pseudo-potential approximation):

يعتمد المفهوم الأساسي لشبه الكمون (PP) على استبدال كومن coulomb للنواة، وتأثير الإلكترونات المرتبطة ارتباطاً وثيقاً بالنواة (إلكترونات القلب) بواسطة كومن أيوني فعال يؤثر على إلكترونات التكافؤ.

في هذا التقريب يتم استبدال دوال الموجة $\psi(r)$ التي تمثل إلكترونات التكافؤ بشبه دوال الموجة $\psi^{ps}(\vec{r})$ انظر الشكل (2.II). يتم فرض المساواة $\psi^{ps}(\vec{r}) = \psi(r)$ خارج منطقة القلب وداخل هذه المنطقة يتم اختيار شكل $\psi^{ps}(\vec{r})$ لإزالة العقدة والذبذبات الناتجة عن تعامد دوال الموجة [12].

تقدم شبه دوال الموجة التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة ميزة التمثيل في فضاء فورييه بعدد صغير جداً من الموجات المستوية، وهذا من شأنه أن يقلل بشكل كبير الحسابات العددية. يتم اختيار شكل شبه الكمون بحيث تكون شبه دوال الموجة ودوال موجة التكافؤ لهما نفس الطاقات [13].



الشكل (2.II): كومن إلكترونات التكافؤ ودالة الموجة الموافقة له [13].

II. 6. 4 إنشاء شبه الكمون:

يجب أن يحقق شبه الكمون الخصائص التالية:

- ✓ يجب أن يكون تجميعي، مما يعني أن الكمون الكلي لعدة ذرات هو مجموع شبه الكمون لذرات فردية.
- ✓ يجب أن يكون تحويلي، مما يعني أنه في الأوساط الكيميائية المختلفة يمكن استعمال نفس شبه الكمون.
- ✓ ينتج من التغيرات المنخفضة للكمون كما في حالة كمون القلب الحقيقي، وذلك عن طريق تقليل عدد الموجات المستوية اللازمة لوصف دوال الموجة.

II. 6. 5 أمثلة على شبه الكمون:

II. 6. 5. 1 الكمون ذو الطويلة المحفوظة (norm-conserving pseudopotentials):

في عام 1979 قام Hamann و Schluter و Chiang (HSC) [14] بثورة في هذا المجال، عندما اقترحوا طريقة لاستخراج أحسن شبه كمون من المبدأ الأول للحساب **ab-initio**، حيث كان لإنشاء "الكمون ذو الطويلة المحفوظة" مكاناً خاصاً في تطوير شبه الكمونات في حسابات المبدأ الأول **ab-initio**، لأنه يبسط تطبيقها، ويجعلها أكثر دقة، ويمكن تحويلها، حيث يجب أن تكون شبه دالة الموجة ودوال الموجة الحقيقية متطابقة خارج منطقة القلب، وأن تتقارب الشحنة الموجودة في منطقة القلب مع الشحنة الحقيقية في تلك المنطقة، لهذا السبب يقال أن هذا النوع من شبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة.

II. 6. 5. 2 الكمون فائق الليونة لفاندريلت (Ultra-Soft):

في عام 1990 قام فاندريلت بإنشاء شبه كمون جديد سمي بالكمون الفائق الليونة **Ultra-Soft** [15]، بحيث تكون شبه دوال الموجة سلسلة في داخل منطقة القلب، الهدف منه تقليص قيمة طاقة القطع E_{cut} ، وذلك عن طريق استعمال قطر قطع أكبر من المستعمل في شبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة.

بالمقارنة مع الكمون ذو الطويلة المحفوظة فإن الكمون فائق الليونة حقق تحسناً واضحاً من حيث الدقة والليونة لدوال الموجة، ولكن هذه الطريقة تزيد من تعقيد المشكلة وكذلك زمن الحساب.

II. 6. 6 التعبير عن الطاقة الكلية في تقريب شبه الكمون:

في الدراسة الفيزيائية للنظام سواء من وجهة نظر كلاسيكية أو كمية فإن الطاقة الكلية هي كمية أساسية. ومنه في الفيزياء الصلبة، يلعب هذا المقدار دوراً مهماً للغاية، لأنه يسمح باستنتاج كل الخصائص البنوية للمادة الصلبة المدروسة، على سبيل المثال: ثابت الشبكة البلورية، ومعامل الصلابة، وانتقالات الطور، لكن حساب هذه الكمية الفيزيائية شديدة التعقيد عندما يتعلق بعدد كبير من الإلكترونات التي تشكل المادة الصلبة. لحل هذه المشكلة استخدمت العديد من الطرق التقريبية، لكننا درسنا طريقة واحدة فقط، وهي تلك التي تجمع نظرية DFT مع طريقة شبه الكمون والموجة المستوية (PP-PW)، التعبير عن الطاقة الكلية يأخذ شكلاً بسيطاً عندما يتم استخدام فضاء الشبكة المعكوسة أو فضاء فورييه.

II.6.7 منطقة بريليون الأولى:

منطقة بريليون الأولى هي خلية أولية محددة بشكل فريد في الفضاء المعكوس، حيث يتم تقسيم مناطق بريليون بنفس طريقة تقسيم شبكة Bravais إلى خلايا Wigner – Seitz في الشبكة الحقيقية. منطقة بريليون لها أهمية في وصف موجات بلوخ للنظام الدوري حيث وجد أن الحلول يمكن وصفها بالكامل بسلوكها في أحد مناطق بريليون فقط. وعند إجراء عملية حسابية، يمكننا استبدال التكامل على منطقة بريليون بمجموع منفصل من نقاط N_k بالشكل التالي:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} dk \rightarrow \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}} \quad \text{(II-40)}$$

مع الأخذ في عين الاعتبار التناظرات في النظام المدروس، الذي يقلل من عدد الحدود الواجب حسابها في المجموع السابق، وبالتالي نكسب زمن في الحساب، وهذا راجع إلى تقليل عدد النقاط k فيقتصر على منطقة بريليون الأولى غير القابلة للاختزال (Brillouin Zone Irreducible (ZBI)).

II.7 نظرية الكثافة التابعية المضطربة (DFPT):

(Theory of perturbations of the functional density)

تعتمد العديد من الخصائص الفيزيائية على استجابة النظام لبعض أشكال الاضطراب، وتعتبر DFPT هي أحسن نظرية لحساب الخواص الاهتزازية للمواد الصلبة البلورية [16-17]، ففي نظرية الكثافة التابعية رأينا دراسة المادة الصلبة في النظام الدوري ولكن في نظرية الكثافة التابعية المضطربة، سوف ندرس نفس النظام ولكن نطبق عليه اضطراب خارجي صغير على الكمون الذي يتميز بالثابت λ .

تكتب معادلة شرودينغر كما يلي:

$$H(\lambda)|\psi_i(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi_i(\lambda)\rangle \quad \text{(II-41)}$$

يعطى الكمون الخارجي بالعلاقة:

$$v_{ext}(\lambda) = v_{ext}^{(0)} + \lambda v_{ext}^{(1)} + \lambda^2 v_{ext}^{(2)} + \dots \quad \text{(II-42)}$$

وينطبق نفس الشيء على الكميات الفيزيائية الأخرى (الطاقة، كثافة الإلكترون، دالة الموجة الإلكترونية،) وتكتب بهذا الشكل :

$$A(\lambda) = A^0 + \lambda A^{(1)} + \lambda^2 A^{(2)} + \lambda^3 A^3 + \dots \quad \text{(II-43)}$$

العديد من الخصائص الفيزيائية هي مشتقات للطاقة الكلية عندما تتعلق بالاضطراب وهي:

الدرجة الأولى: القوة، الجهد، عزم ثنائي القطب،

الدرجة الثانية: المصفوفة الديناميكية للفونون، الثوابت المرنة، القابلية للعزل الكهربائي، الإجهاد الداخلي،.....

الدرجة الثالثة: قابلية العزل الكهربائي اللاخطي، تفاعل فونون-فونون، الثوابت المرنة اللاتوافقية،.....

II 1. 7. اقتران إلكترون-فونون (Electron-Phonon coupling):

الفونون هو عبارة عن حالة اهتزاز مكممة تحدث في الشبكات البلورية الصلبة، وتعتبر الفونونات شبه جسيمات، مع عمر افتراضي في حجم ودرجة حرارة معينة، يكون تفاعل الإلكترونات مع وجود الفونونات (والعديد من مراكز الانتشار الأخرى)، وهذا التفاعل يحد من عمر الإلكترونات ومسارها الحر.

يعتبر اقتران إلكترون-فونون (EPC : The Electron Phonon Coupling) أمرًا أساسيًا في الموصلية الفائقة BCS، حيث استعرض Allen و Mitrovic [18] نظرية EPC في كتاب Grimvall [19]، وقد أجريت أول حسابات DFT في هذا الإطار من قبل Marvin Cohen ومعاونيه في عام 1980 [20]، ويرجع تبسيط DFPT في نظرية اضطراب الفونون إلى Savrasov [21]، ففضله أصبح بالإمكان الوصول إلى عنصر المصفوفة، وهو $g_{k+qi'ki}^{qm}$ الذي يكتب بالشكل التالي:

$$g_{k+qi'ki}^{qm} = \frac{1}{\sqrt{\omega_{qm}}} \sum_{\kappa\alpha} \eta_{qm(\kappa\alpha)} \left\langle \psi_{k+qi'}^{(0)} \left| H_{q\kappa\alpha}^{(1)} \right| \psi_{ki}^{(0)} \right\rangle \quad (\text{II-44})$$

حيث :

m : نمط الفونون

q : شعاع الموجة

$\eta_{qm(\kappa\alpha)}$: شعاع إنتقال الفونون

ω_{qm} : التردد

و في تقريب Migdal، يتم النظر في شروط التفاعل الذاتي لـ EPC مع انتشار فونون واحد فقط [22]، لذلك نحتاج إلى عنصر المصفوفة (élément de matrice). يكون تفاعل الفونونات مع الإلكترونات على مستوى فيرمي ϵ_F فيعطى عرض خط الفونون للنمط m بالشكل التالي:

$$\gamma_{qm}^{ph} = 2\pi\omega_{qm} \sum_{kii'} |g_{k+qi'ki}^{qm}|^2 \delta(\epsilon_{ki} + \epsilon_F) \delta(\epsilon_{k+qi'} - \epsilon_F) \quad (\text{II-45})$$

II 2. 7. الموصلية الفائقة (Superconductivity):

يرجع السبب في نظرية الموصلية الفائقة التي يسيروها الفونون إلى Eliashberg، الذي كتب نظرية كاملة عن الدالة المجهرية BCS. تعطى الطاقة الذاتية دالة طيفية مماثلة لكثافة الحالات انطلاقًا من اقتران إلكترون-فونون EPC، والمعروفة باسم دالة Eliashberg :

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(\epsilon_F)} \sum_{qm} \frac{\gamma_{qm}}{\omega_{qm}} \delta(\omega - \omega_{qm}) \quad (\text{II-46})$$

تمثل قوة اقتران EPC بثابت يسمى ثابت اقتران إلكترون-فونون λ ورمزها λ ، والتي يمكن وضعها في أفضل صيغة للتنبؤ بدرجات الحرارة الحرجة للمواد الفائقة التوصيل لـ [23] McMillan، و [24] Allen Dynes (.....). العيب التاريخي لمثل هذه الصيغ وصياغة Eliashberg النهائية، هو الحاجة إلى ثابت تجريبي يميز تناظر Coulomb بين إلكترونات أزواج كوبر (Cooper-pair) في النظام.

II. 8. برنامج كوانتوم اسبريسو (Quantum ESPRESSO):

II. 8. 1 مفهوم المحاكاة:

تعرف على أنها برامج حاسوبية تتصف بالديناميكية كالتفاعلية مع مستخدميها، ويتم تصميمها لتكون نموذجاً مماثلاً لأصل المعلومات، والتجارب التعليمية، ليدرسها المتعلم من خلال المشاركة، واكتساب الجوانب المعلوماتية [25].

تعرف المحاكاة أيضاً بأنها نموذج لنظام، أو مشكلة موجودة في الواقع، حيث يرمج هذا الواقع داخل الحاسوب الآلي على شكل معادلات، تمثل بدقة العلاقات المتبادلة بين مكوناتها المختلفة، وبالتالي يصبح الحاسوب مختبراً له القدرة الفائقة على التنوع في مجال التعليم المبني على التجريب [26].

أحدثت المحاكاة ثورة كبيرة في نمذجة المواد بدءاً من المقياس النانوي، وهذا راجع للجمع بين الخوارزميات وقوة الحواسيب المتزايدة إبتكارها باستمرار [27]. كانت عمليات محاكاة البنية الإلكترونية القائمة على نظرية الكثافة التابعية (DFT) مفيدة لهذه الثورة [28-30]، حيث انتشر تطبيقها حالياً خارج مجموعة مقيدة من الباحثين في نظرية المواد المكثفة، والكيمياء الكمومية.

إن استمرار هذه الثورة، وتوسيع نطاق تأثيراتها المفيدة، يمثل تحدياً متعدد الأوجه في العديد من مجالات العلوم، والتكنولوجيا.

II. 8. 2 مفهوم برنامج كوانتوم اسبريسو:

QUANTUM ESPRESSO هو عبارة عن مجموعة متكاملة من رموز الحاسوب، الهدف منها هو إجراء عمليات حسابية للبنية الإلكترونية، والمواد القائمة على نظرية الكثافة التابعية DFT، ونظرية الكثافة التابعية المضطربة DFPT، وذلك باستخدام طريقة الموجات المستوية PW وشبه الكمون PP. وهو برنامج مجاني مفتوح المصدر من المركز الوطني للمحاكاة في تريست (إيطاليا) وشركائها، بالتعاون مع مراكز مختلفة في جميع أنحاء العالم مثل معهد ماساتشوستس للتكنولوجيا، جامعة برينستون، جامعة مينيسوتا أو كلية العلوم التطبيقية الفيدرالية في لوزان. يتم توزيعه وفقاً لشروط جنوا العمومية GNU (General Public License (GPL))، وهي رخصة برمجيات حرة مستخدمة على نطاق واسع، والتي تضمن للمستخدمين النهائيين حرية تشغيل البرنامج، ودراسته، ومشاركته، وتعديله.

معنى ESPRESSO :

ESPRESSO= opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization

يستند QUANTUM ESPRESSO إلى رموز البنية الإلكترونية التي تمت إعادة هيكلتها مؤخرًا، والتي تم تطويرها واختبارها من قبل بعض المؤلفين الأصليين لخوارزميات البنية الإلكترونية الجديدة، وتطبيقها على مدار العشرين عامًا الماضية من طرف بعض نماذج المواد الرائدة في العالم.

بعض رموز QUANTUM ESPRESSO :

✓ PWSCF: Self-consistent field with plane waves (يحل معادلات كوهن-شام لحساب الحالات الأساسية، و الخصائص البنيوية، والإلكترونية).

✓ CP: molecular dynamics Car-Parrinello (خاص بديناميكية الجزيئات حيث يسمح بتحليل البيانات والتخطيط).

✓ PHONON: phonon calculations (يطبق نظرية الكثافة التابعية المضطربة (DFPT) لحساب مشتقات الطاقة من الدرجة الثانية والثالثة ، وإيجاد مثلًا: ترددات الفونون، تفاعلات إلكترون-فونون،)

سنتعامل بشكل رئيسي مع PWSCF و PHONON حيث الرموز الأخرى لها بنية إدخال مماثلة ويجب المعرفة الأساسية للفيزياء الذرية والحالة الصلبة.

II.9 خصائص النقل الكهروحرارية (thermoelectric):

تتعامل نظرية النقل مع تدفق الشحنات وتدفق الحرارة التي تمر عبر مادة صلبة تحت تأثير حقل خارجي (حقل كهربائي و/أو تدرج درجة الحرارة). تنتقل الحاملات (الإلكترونات أو الفونونات) بواسطة حقول خارجية، فتحدث تفاعلات ينتج عنها التوصيل الكهربائي والحراري، في هذه الحالة تكون هناك تبادلات في الطاقة والعزم، ولكن في حالات التوازن لا يتم نقل هذه الحاملات.

هناك طريقتان لمثل هذا النقل غير المتوازن، وهما نظرية Green-Kubo [31]، ونظرية النقل شبه الكلاسيكية (semi-classical) Boltzmann [32]، تتعلق الأولى بمعاملات النقل لدالة الارتباط لتدفق التيار أو الحرارة، أما الثانية فتتناول تأثيرات الانتشار المختلفة في آليات خواص النقل، من حيث زمن الاسترخاء.

أثبتت نظرية النقل لبولتزمان صحتها في العديد من الحالات، حيث يمكن مقارنة معاملات النقل المحسوبة بسهولة بالنتائج التجريبية.

في هذا الجزء، نوضح كيفية دمج البنية الإلكترونية من حسابات ab-initio باستخدام نظرية الكثافة التابعية DFT في نظرية النقل Boltzmann، من أجل استخلاص معاملات النقل.

II. 9. 1 نظرية النقل شبه الكلاسيكية (semi-classical):

تعتمد نظرية النقل شبه الكلاسيكية على الحل المباشر أو التقريبي لمعادلة النقل لبولتزمان التي تحددها دالة التوزيع شبه الكلاسيكية $f_n(r, k, t)$ ، والتي تعطي احتمال العثور على جسيم في المنطقة $(r, r+dr)$ و $(k+dk)$ في الزمن t . تعطينا عزوم دالة التوزيع معلومات عن كثافة الجسيمات، وكثافة التيار، وكثافة الطاقة.

تصف نظرية بولتزمان نظام الإلكترون من طريق إدخال دالة التوزيع، التي تقدمها دالة فيرمي، حيث تكون الإلكترونات في حالة توازن، وهي تعتمد بشكل واضح على العصابة n وشعاع الموجة k ، وهما يمثلان الأرقام الكمومية للحالات الإلكترونية. في حالات عدم التوازن، تعتمد دالة التوزيع على الإحداثيات المكانية r والزمن t ، وتتميز بـ $f_n(r, k, t)$.

يمكن أن تتغير دالة التوزيع $f_n(r, k, t)$ في جوار r ، بسبب الآليات التالية:

- ✓ الانتشار: تبقى الإلكترونات ذات السرعة $v(k)$ بالقرب من المناطق المجاورة لـ r ، بينما تغادر الإلكترونات الأخرى، بسبب الانتشار.
- ✓ الحقول الخارجية: يتم تحريك الإلكترونات بواسطة قوى ناتجة عن الحقول الخارجية، وهي في هذه الحالة الحقل الكهربائي وتدرج درجة الحرارة.
- ✓ الاصطدامات: تنتشر الإلكترونات من حالة إلى أخرى عن طريق التفاعلات المختلفة، منها تفاعلات إلكترون-فونون، وإلكترون-إلكترون، وتفاعل إلكترون-شائبة، وإلى غير ذلك.

II. 9. 2 معاملات النقل:

يحدث نقل الشحن عند وجود حقل كهربائي و/أو تدرج حراري، ويمكن وصف هذه الظاهرة على النحو التالي [34]:

$$J = e \sum f v = \sigma E \quad (\text{II-47})$$

حيث:

J : هو تدفق الشحنة.

e : هي الشحنة الإلكترونية.

f : هي دالة التوزيع.

v : هي سرعة الشحن.

σ : هي الموصلية أو الناقلية الكهربائية.

E : هو المجال الكهربائي.

إذا علمنا أن دالة التوزيع تتعلق بالزمن والمكان فإنه يمكن تحديد تدفق الشحنة.

يمكن وصف دالة التوزيع كدالة للزمن على النحو التالي [33]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{dr}{dt} \cdot \nabla_r f + \frac{dp}{dt} \cdot \nabla_p f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c \quad (\text{II-48})$$

حيث r هو موضع الإلكترونات، و p (moment) يمثل العزم، و c (collision) تعني الاصطدام. ومنه فإن المعادلة المذكورة أعلاه تشير إلى التغيير في دالة توزيع الشحنة بعد الاصطدام، ثم يفترض هنا تقريب زمن الاسترخاء τ وهو متوسط الزمن الذي ينقضي بين صدمتين يتعرض لهما الإلكترون في الموصل.

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f-f_0}{\tau} \quad (\text{II-49})$$

$$f - f_0 = C e^{-t/\tau} \quad (\text{II-50})$$

من المعادلة (II-48) و (II-50)، يمكننا الحصول على:

$$f = f_0 + e \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tau v \cdot E \quad (\text{II-51})$$

و عندما نستبدل (II-47) بالمعادلة (II-51)، يمكن وصف الموصلية الكهربائية بالعلاقة:

$$\sigma = e^2 \sum \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) v^2 \tau \quad (\text{II-52})$$

يمكن إعادة كتابة هذه المعادلة كنموذج المُمْتَدَّ (tensor) ضمن حسابات البنية الإلكترونية المعطاة بالشكل التالي:

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{e^2}{N\Omega} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \sum_{n,k} \tau_{n,k} \vec{v}_{n,k} \vec{v}_{n,k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,k}) \quad (\text{II-53})$$

حيث Ω هو حجم الخلية الأولية، e هي الشحنة، و ε هي طاقة العصابة، و N هو عدد النقاط k -points المستخدمة في الحساب، و f_0 هي دالة توزيع Fermi-Dirac، و τ هو زمن الاسترخاء، و v هي سرعة مجموع الشحن، و δ هي دالة دلتا [35-34].

يمكن تقدير السرعة v من بنية عصابة الطاقة بالعلاقة التالية:

$$\vec{v}_{n,k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{n,m}}{\partial k} \quad (\text{II-54})$$

يمثل \hbar ثابت بلانك

عندما يكون هناك اختلاف في درجة الحرارة، يختلف الحقل الكهربائي الكلي عن المعادلة (II-47) بسبب الحقل الذي ينشأ من تأثير Seebeck، ثم يتم تغيير المعادلة (II-47) بالشكل التالي:

$$j = \sigma E - \sigma S \nabla T \quad (\text{II-55})$$

ويمكن وصف تدفق الحرارة (q) الناتج عن الاختلاف في درجة الحرارة على النحو التالي:

$$q = TJ_s = STJ - \kappa \nabla T \quad (\text{II-56})$$

حيث J_s هو تدفق الأنتروبي.

تسمى المعادلتان (II-55) و (II-56) بعلاقة **Onsager** [36]، باستخدام هاتين المعادلتين وحساب بنية عصابة الطاقة يمكننا الحصول على معامل Seebeck والموصلية الحرارية الإلكترونية (κ_e)، والنتائج موضحة بالشكل التالي [35-34]:

$$S = \frac{ek_B}{N\Omega} \sigma^{-1} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right) \sum_{n,k} \tau_{n,k} \vec{v}_{n,k} \vec{v}_{n,k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,k}) \quad (\text{II-57})$$

$$\kappa_e = \frac{k_B^2 T}{N\Omega} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right)^2 \sum_{n,k} \tau_{n,k} \vec{v}_{n,k} \vec{v}_{n,k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,k}) - T \sigma S^2 \quad (\text{II-58})$$

حيث:

μ : الكمون الكيميائي.

k_B : ثابت بولتزمان.

ثابت واحد لا نعرفه بعد وهو قيمة زمن الاسترخاء. إذا افترضنا أن زمن الاسترخاء ثابت، يمكن اشتقاق معامل Seebeck من بنية عصابة الطاقة، ويعتمد زمن الاسترخاء على طاقة العصابة في المواد. تقوم معظم برامج خصائص النقل مثل BoltzTraP و BoltzWann بتقييم الخواص بتقريب زمن الاسترخاء الثابت و طاقة العصابات التي يتم الحصول عليها من شبكة دقيقة للغاية في الشبكات المعكوسة.

II.3.9 تطبيقات المواد الكهروحرارية:

في الوقت الحالي يتم استخدام المواد الكهروحرارية في الأماكن المخصصة لها، مثل الفضاء أو الأماكن البعيدة عن دوائر التوزيع الكهربائية، وتستخدم في المولدات على نطاق واسع في التطبيقات الفضائية، حيث استعملت في الأونة الأخيرة لمهمة السفر إلى المريخ، في هذا المجال أظهرت تكنولوجيا المواد الكهروحرارية فعاليتها، حيث أن المولدات الحرارية تعمل لمدة 30 عامًا، مع فقدان منخفض للطاقة، وأي حرارة ضائعة هي أيضًا مصدر للكهرباء بفضل مولدات الحرارة لـ Seebeck التي يبدو استخدامها جذابًا للغاية كمصدر جديد للطاقة "النظيفة".

شهدت الكهرباء الحرارية انتعاشًا على مدار الخمسة عشر عامًا الماضية، وهناك العديد من المشاريع قيد الدراسة، وبالتالي، فمن الممكن تجهيز المواقع أو سخانات المياه أو المصابيح بالمولدات الحرارية، ثم يتم استخدامها لتشغيل المعدات الكهربائية الصغيرة بشكل مستقل. يمكن أيضًا استخدام جسم الإنسان والتدرجات الحرارية الموجودة على سطحه لتشغيل أجهزة استشعار المراقبة الطبية. مثلًا في أوروبا والولايات المتحدة، توجد العديد من المشاريع في مجال السيارات لإعادة تدوير الحرارة عند مخرج كاتم الصوت.

المراجع:

- [1] P. Kireev, la physique des semi-conducteurs, 2ième édition Mir Moscou (1975).
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann.Phys.* 87 (1927) 457.
- [3] M. Born et, R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln, Annalen der Physik*, 389 (1927) 457.
- [4] D.R. Hartree, *Proc.Camb. Philos. Soc*, 24 (1928) 89.
- [5] V. Fock, *Z. Physik*, 61 (1930) 126.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, (1964) 864.
- [7] Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev. A* 140, (1965) 1133.
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [9] A. Garcia and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 4215
- [10] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.
- [11] U. Von Barth, C.D. Gelatt. *Phys. Rev. B*, 21 (1980) 2222.
- [12] A. Zaoui and F. Elhadj Hassan, *J. Phys, Condens-Matter.* 18 (2006) 3647.
- [13] M. Ferhat, A. Zaoui, M. certier et al, *Physica. B* 252 (1998) 2295.
- [14] D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, (1981) 1494.
- [15] G. Bastard , "wave mechanics applied to semiconductor heterostrucures", les Editions de physique, paris,(1988).
- [16] S. Baroni, P. Pavone, P. Gianozzi, S. de Gironcoli and E. Molinari, in light scattering in Semiconductor Structure and Superlattices, ed . D. J. Lockwood and J. F. Young, Nato Advanced Study Institutes Ser. B, Plenum Press, New York (1990).

- [17] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, *Phy.Rev, B* 43 (1991) 7231.
- [18] H. Ehrenreich, F. Seitz et D. Turnbull, éd., *Théorie de la supraconductivité T_c* , vol. 37 de *Solid State Phys*, Academic Press, New York, (1982).
- [19] G. Grimvall, *L'interaction phonon d'électrons dans les métaux*, Nord-Holland, Amsterdam, (1981).
- [20] M. M. Dacorogna, M. L. Cohen et P. K. Lam, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 837.
- [21] S. Y. Savrasov and D. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16487.
- [22] A. B. Migdal, *JETP*, 7 (1958) 996.
- [23] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* 167 (1968) 331.
- [24] P. B. Allen et R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 905.
- [27] N. Marzari, *MRS Bull.* 31(2006) 68.
- [28] R. G. Parr et W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, (1989).
- [29] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer, Berlin, (1990).
- [30] R. M. Martin. *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Method*, Cambridge University Press, (2004).
- [31] R. Kubo, *Journal of the Physical Society of Japan*; 12 (1957) 570.
- [32] J. M. Ziman, *'Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*, Oxford University Press, USA,(2001).
- [33] G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*, Springer Verlag, Heidelberg, (2001).

[34] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, "BoltzTraP. A Code for Calculating Band Structure Dependent Quantities," *Comput. Phys. Commun.*, 175 [1] (2006) 67-71.

[35] M. W. Oh, D. M. Wee, S. D. Park, B. S. Kim, and H. W. Lee, "Electronic Structure and Thermoelectric Transport Properties of AgTlTe: First-Principles Calculations," *Phys. Rev. B* 77 [16] (2008) 165119.

[36] G. Jeffrey and T. S. Ursell, "Thermoelectric Efficiency and Compatibility," *Phys. Rev. Lett.*, 91 [14] (2003) 148301.

[25] اسماعيل، الموسوعة العربية للمصطلحات التربوية وتكنولوجيا التعليم. الرياض (1997).

[26] زيتون، أساليب تدريس العلوم عمان (2001).

الفصل III

النتائج والمناقشة

1.III مقدمة:

كربيدات المعادن الانتقالية هي مواد مستقرة للغاية في درجات الحرارة العالية، وتستخدم خاصة كطلاء لأدوات القطع، للأسطح لمقاومة للتآكل، في المواد لمقاومة الحرارة وكموصلات في الصناعة الكهربائية. وقد لوحظ أن درجة الحرارة للموصلات الفائقة في المركبات ذات الهيكل رباعي الأضلاع المتمركز لـ YC_2 و LaC_2 ، و LuC_2 منخفضة (أقل من 10 كلفن) [2-1].

على الرغم من بعض النتائج التجريبية التي تبحث في الخصائص البنيوية والموصلية الفائقة لكربيد الليثيوم LuC_2 [3-2]، على حد علمنا لم يتم القيام بأي عمل نظري حتى الآن بشأن خواصه البنيوية، والإلكترونية، والفونونية والإلكترون-فونون، وعلى الخواص فائقة التوصيل، وخصائص النقل.

في الواقع، تلعب الفونونات دورًا رئيسيًا في العديد من الخصائص الأساسية للمواد الصلبة، مثل الحرارة النوعية والتوصيل الكهربائي والتمدد الحراري والأنثروبي [4-6]. علاوة على ذلك، في دراسة النقل والخصائص البصرية في أشباه الموصلات القطبية، يحتاج فهم الظواهر المرتبطة بتفاعل إلكترون-فونون بما في ذلك الاعتماد على درجة حرارة الأطياف الضوئية، ومقاومة المعادن والموصلية الفائقة إلى تحديد دقيق للفونونات ووسائط البولورونات المتعلقة بها [7-8]، لهذا السبب تهدف هذه الدراسة إلى إجراء عمليات حسابية *ab-initio* للخصائص البنيوية والإلكترونية لـ LuC_2 ، YC_2 و LaC_2 المتبلورة في الهيكل رباعي الأضلاع المتمركز باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) المطبق الداخل في تقريب نظرية الكثافة التابعية DFT. و باستخدام الثابت المحسوب لمتوسط اقتران إلكترون-فونون والمتوسط اللوغاريتمي لتردد الفونون، حسبنا درجة الحرارة الانتقالية لهذه المواد الفائقة التوصيل.

2.III طريقة الحساب:

تم إجراء الحسابات الحالية باستخدام طريقة الموجة المستوية في إطار نظرية الكثافة التابعية DFT، ونظرية الكثافة التابعية المضطربة DFPT المدمجة في برنامج QUANTUM ESPRESSO [4] باستخدام طاقات قطع 60 Ry و 480 Ry لدالة الموجة وكثافة الشحن على التوالي. تم استخدام GGA لـ Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)، والمعروفة باسم PBE – GGA [9] لحساب تابع تبادل-ارتباط الذي يعالج تفاعلات الإلكترونات مع أنوية الأيونات، يوصف هذا الارتباط باستخدام شبه الكمون pseudopotentials ذو الطويلة المحفوظة norm-conserving [10].

الحالات الإلكترونية لإلكترونات التكافؤ المستخدمة هي: Lu: $6s^2 4f^{14} 5d^1$ و La: $6s^2 5d^1$ و Y: $5s^2 4d^1$ و C: $2s^2 2p^2$ ، تم استخدام طريقة Monkhorst-Pack [11] للتكامل في منطقة بريليون (ZB) باستخدام مجموعة من النقاط $8 \times 8 \times 8$ k-point، أما فيما يتعلق بالحسابات الإلكترونية، أجريت عمليات التكامل مع شبكة $24 \times 24 \times 24$ k-grid، وتم حساب المصفوفة الديناميكية باستعمال شبكة من أشعة الفونون $4 \times 4 \times 4$ و طريقة المسح Methfessel-Paxton (smearing) [12] لتغطية النتائج غير المسوحة للمعادن باستخدام معامل المسح $\sigma = 0.02$ Ry.

باستعمال تقريب دالة Migdal–Eliashberg [14-13]، فإن فائقية التوصيل الناشئة عن اقتران إلكترون-فونون تعطى بمقادير مختلفة [16-15] أهمها هي دالة Eliashberg الطيفية المعطاة بالعلاقة التالية:

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(E_f)} \sum_{qm} \frac{\gamma_{qm}}{\omega_{qm}} \delta(\omega - \omega_{qm}) \quad (\text{III-1})$$

حيث $N(E_f)$ هي تركيز الإلكترونات الواقعة على مستوى سطح Fermi، و γ_{qm} هو عرض خط الفونون للنمط (mode) m و شعاع الموجة q ، ويتم إعطاء ثابت اقتران إلكترون-فونون بالصيغة التالية [16]:

$$\lambda = 2 \int_0^\infty d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \quad (\text{III-2})$$

تعطى درجة الحرارة الانتقالية T_c للتوصيل الفائق باستخدام معادلة Allen–Dynes المعدلة لـ McMillan [16] على النحو التالي:

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1.2} \exp \left[-\frac{1.4(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right] \quad (\text{III-3})$$

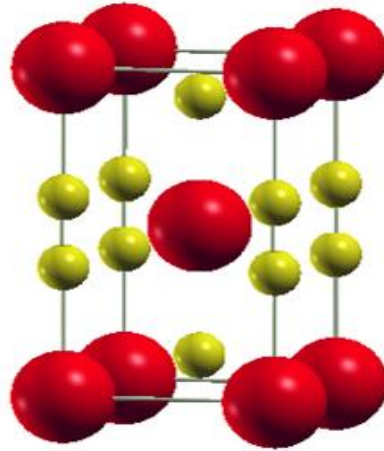
حيث ω_{ln} هو متوسط التردد اللوغاريتمي و μ^* هو تنافر Coulomb الفعال، ω_{ln} تعطى علاقتها بالشكل التالي:

$$\omega_{ln} = \exp \left(\frac{2}{\lambda} \int_0^\infty d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \ln \omega \right) \quad (\text{III-4})$$

تم حساب خصائص النقل باستخدام برنامج BoltzTrap، وتقريب زمن الاسترخاء الثابت (τ)، وبدلالة درجة الحرارة.

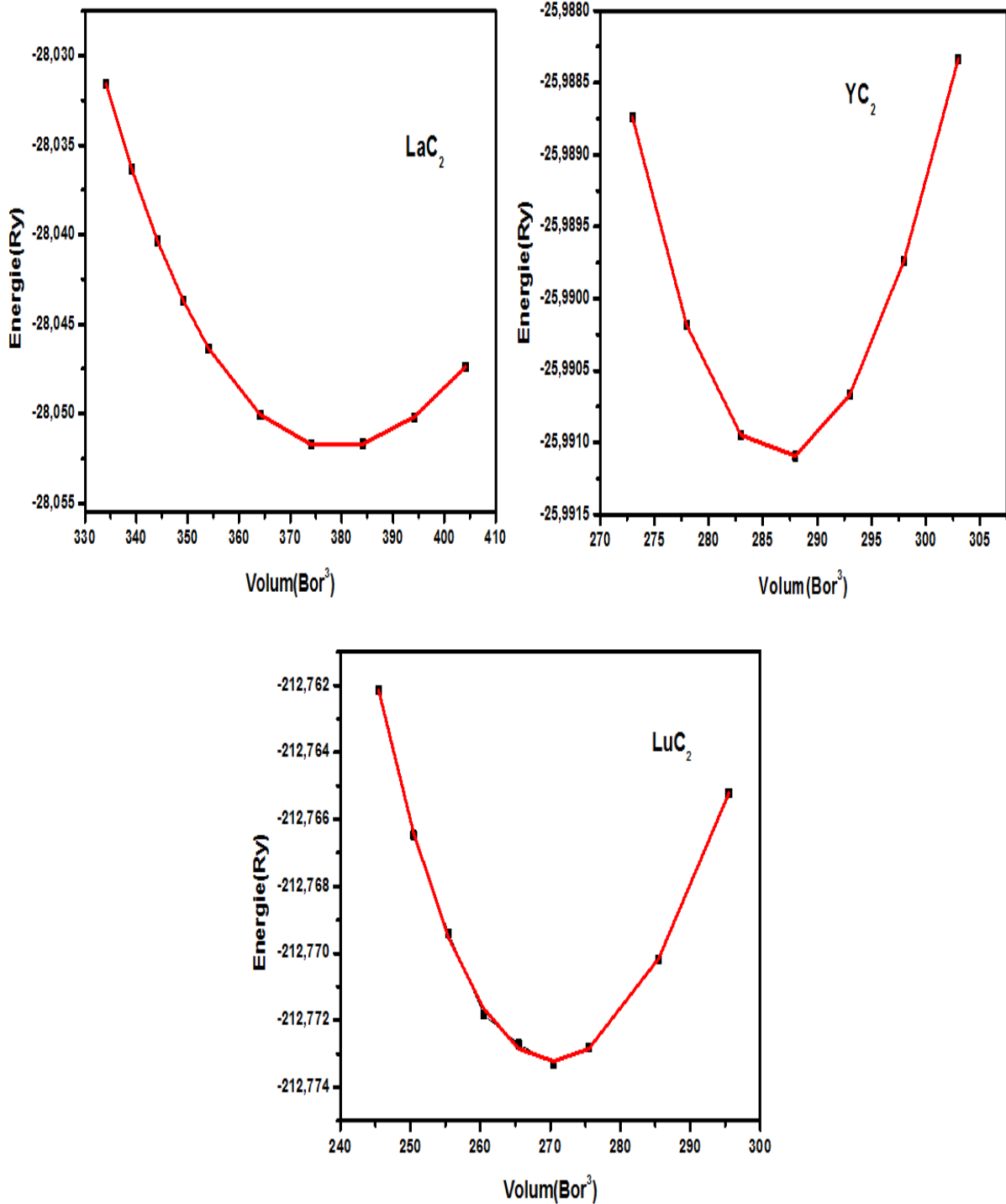
3.III الخصائص البنيوية لـ YCa_2 و $LaCa_2$ و $LuCa_2$:

يتبلور YCa_2 ، $LaCa_2$ ، و $LuCa_2$ في الهيكل رباعي الأضلاع المتمركز لـ $CaCa_2$ في فضاء المجموعة (space group) $I4/mmm$ ، و تقع ذرات Y (Lu، La) في مواقع Wyckoff $2a(0, 0, 0)$ وذرات C في $4e(0, 0, z)$ تتميز هذه البنية بثوابت الشبكة (a ، c) وثابت التموضع (u). الشكل (1.III) يوضح الهيكل رباعي الأضلاع المتمركز لـ $CaCa_2$.



الشكل (1.III): الهيكل الرباعي الأضلاع المتمركز لـ YCa_2 (LuCa₂، LaCa₂).

حساب الخصائص البنيوية مهم جدا لدراسة أي مادة، لأنها تتيح لنا استخدام النتائج المتحصل عليها في تحديد الخصائص الفيزيائية الأخرى. هذا الحساب يهدف إلى تحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى للطاقة E ، وكذلك حساب معامل الانضغاطية و مشتقه الأول وذلك باستخدام معادلة Murnaghan، يمثل الشكل (2.III) تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركبات YC_2 ، LaC_2 ، و LuC_2 .



الشكل (2.III): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركبات YC_2 ، LaC_2 ، و LuC_2 .

القيم المُتَحَصَل عليها لثوابت الشبكة البلورية (a ، c) وثابت التموضع (u)، ومعامل الانضغاطية (B_0)، والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية (B_0') مدونة في الجدول (1.III) و الجدول (2.III). حيث تم مقارنتها مع بعض النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة.

المواد	YC ₂			LaC ₂			LuC ₂		
	$a(A^\circ)$	$c(A^\circ)$	u	$a(A^\circ)$	$c(A^\circ)$	u	$a(A^\circ)$	$c(A^\circ)$	u
ثوابت الشبكة									
عملنا الحالي	3.721	6.136	0.3944	3.962	6.640	0.4020	3.621	6.198	0.3936
[3] قيم تجريبية	3.664 ±0.0015	6.169 ±0.006	0.3968 ±0.001	3.934 ±0.003	6.572 ±0.0015	0.4009 ±0.0012	3.563 ±0.0015	5.964 ±0.009	0.393 ±0.001
[17] قيم نظرية	3.6813	6.1886	0.3947	3.9376	6.5778	0.4014			
[18] قيم نظرية	3.779	6.371		4.066	6.7915				

الجدول (1.III) : ثوابت الشبكة (a و c) وثابت التموضع (u) للمواد YC₂، LaC₂ و LuC₂.

قيم ثابت الشبكة a التي حصلنا عليها من أجل YC₂ ($3.721 A^\circ$)، و LaC₂ ($3.962 A^\circ$)، و LuC₂ ($3.621 A^\circ$) هي جيدة مقارنة بالقيم التجريبية من المرجع [3]، والنظرية من المرجع [17، 18] مع خطأ نسبي قدره (1.6%، 0.7%)، (1.6% على التوالي لـ YC₂، LaC₂ و LuC₂).

تتوافق قيم c المحسوبة لـ YC₂ ($6.136 A^\circ$)، و LaC₂ ($6.640 A^\circ$)، و LuC₂ ($6.198 A^\circ$) بشكل جيد مع النتائج التجريبية المقاسة [3] والنتائج النظرية المحسوبة المتوفرة [17، 18] بخطأ نسبي قدره (0.5%، 1%، 3.9%) على التوالي لـ YC₂، LaC₂ و LuC₂.

ثابت التموضع u لـ YC₂ (0.3944)، و LaC₂ (0.4020)، و LuC₂ (0.3936) هو في اتفاق جيد مع القيم الأخرى المقاسة تجريبياً [3] والنظرية [17]، حيث حصلنا على خطأ قدره (0.6%، 0.3%، 0.2%) على التوالي للمواد YC₂، LaC₂ و LuC₂.

من الجدول (2.III) نلاحظ أن القيمة المحسوبة لمعامل الانضغاطية لـ LuC₂ هي 118 GPa، نظرًا لقلّة النتائج التجريبية والنظرية لهذه المادة، يمكن ملاحظة أنه أكبر من 97 GPa و 87 GPa لـ YC₂ و LaC₂ على التوالي المتحصل عليها في عملنا هذا، ومنه تكون المادة LuC₂ أكبر صلابة من YC₂، وهذه الأخيرة أكبر صلابة من LaC₂.

قيمة معامل الانضغاطية B_0 لـ YC₂ و LaC₂ في توافق جيد جدا مع القيم النظرية التي حصل عليها Tütüncü و Srivastava [17] باستخدام نفس الطريقة، ولكن القيم التي تم الحصول عليها من المرجع [18] أكبر من القيم المحسوبة في عملنا ويمكن أن يرجع هذا إلى اختلاف طريقة الحساب. نلاحظ أيضا انخفاض قيمة معامل الانضغاطية مع زيادة حجم الخلية الأولية من LuC₂ (40.63 \AA^3) إلى YC₂ (42.47 \AA^3) إلى LaC₂ (52.11 \AA^3).

المواد	YC ₂		LaC ₂		LuC ₂	
	B ₀ (GPa)	B' ₀	B ₀ (GPa)	B' ₀	B ₀ (GPa)	B' ₀
عملنا الحالي	97.383	4.474	87.527	4.757	118.420	4.452
[17] قيم نظرية	106	4.41	87	4.48		
[18] قيم نظرية	165.90	4.28	142.48	4.75		

الجدول (2.III): معامل الانضغاطية (B₀) ومشتقتها الأولى (B'₀) للمواد YC₂، LaC₂، و LuC₂.

تقع قيمة المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية (B'₀) في المجال (من 3 إلى 5) كما هو الحال في معظم المواد الصلبة، حيث وجدناه بالنسبة لـ YC₂ (4.47)، و LaC₂ (4.75)، و LuC₂ (4.45)، هذه القيم قريبة جدا من القيم النظرية [17، 18] بالنسبة لـ YC₂ و LaC₂.

يمثل الجدول (3.III) المسافات بين الذرات (C-C، C-Y^a و C-Y^b)، حيث a و b هي المواقع الذرية لـ Y (Lu و La) وهي (0,0,0) و (0.5,0.5,0.5).

المواد	YC ₂			LaC ₂			LuC ₂		
	C-C(A°)	C-Y ^a (A°)	C-Y ^b (A°)	C-C(A°)	C-La ^a (A°)	C-La ^b (A°)	C-C(A°)	C-Lu ^a (A°)	C-Lu ^b (A°)
عملنا الحالي	1.2957	2.4202	2.7098	1.3012	2.6698	2.8763	1.3001	2.4048	2.641
[3] قيم	1.275	2.447	2.668	1.303	2.635	2.857	1.276	2.344	2.599
تجريبية	±0.002	±0.003	±0.001	±0.012	±0.006	±0.007	±0.012	±0.007	±0.002

الجدول (3.III): المسافات بين الذرات (C-C، C-Y^a و C-Y^b)، حيث a و b هي المواقع الذرية لـ Y (Lu، La) وهي (0,0,0) و (0.5,0.5,0.5).

نلاحظ من الجدول (3.III) أن المسافة بين الذرتين C-C، و C-Y^a و C-Y^b هي 1.2957 Å و 2.4202 Å، و 2.7098 Å على التوالي، وهي في توافق ممتاز مع القيم التجريبية من المرجع [3] (1.275 Å و 2.447 Å و 2.668 Å على التوالي)، حيث Y^a و Y^b هما ذرة Y في المواضع المختزلة (0,0,0) و (1/2,1/2,1/2) على التوالي. و كما نلاحظ أيضا أن المسافات بين الذرات لـ LaC₂ و LuC₂ المنحصل عليها تتوافق بشكل ممتاز مع المسافات المقاسة تجريبيا من المرجع [3].

4.III الخصائص الإلكترونية لـ YC_2 ، LaC_2 ، و LuC_2 :

II 1.4. بنية عصابة الطاقة الإلكترونية:

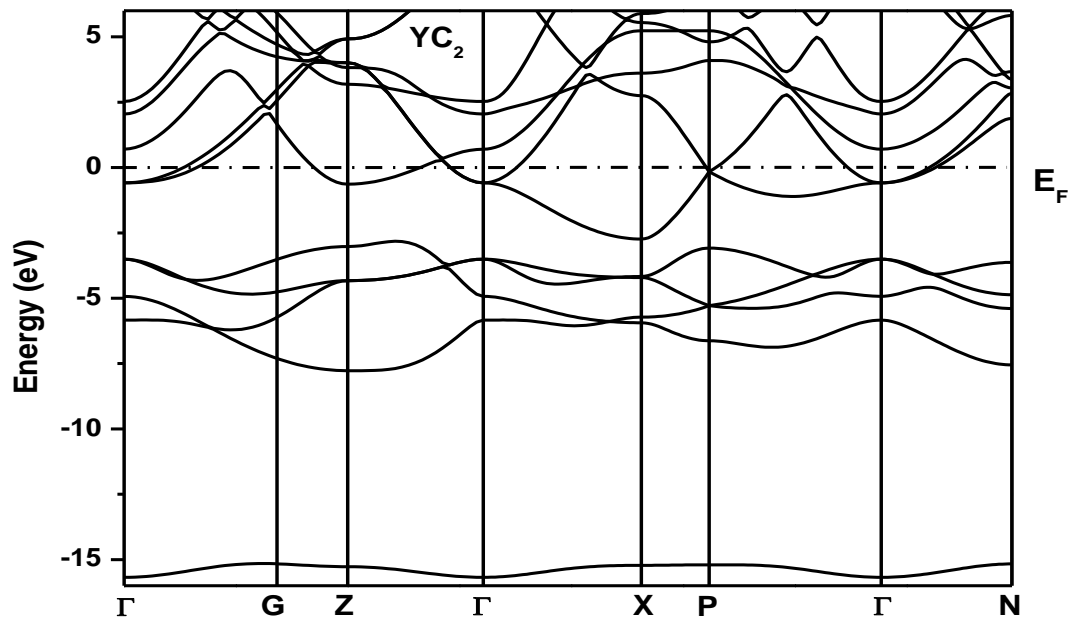
عصابة (Band) الطاقة تمثل كل حالات الطاقة الممكنة للإلكترونات بدلالة شعاع الموجة k في الشبكة المعكوسة، و للتبسيط يتم التعامل فقط مع الاتجاهات ذات التناظر العالية المختارة في منطقة Brillouin الأولى، وهي تحدد الطبيعة الفيزيائية للمواد (ناقل، أو نصف ناقل، أو عازل).

الشكل (a.3.III) و (b.3.III) و (c.3.III) يوضح بنية عصابات الطاقة لكل من YC_2 ، LaC_2 ، و LuC_2 على التوالي، ونلاحظ أن عصابات الطاقة بالنسبة إلى YC_2 و LaC_2 تتوافق بشكل جيد مع بنية العصابات الطاقوية المحصل عليها في المرجع [17]. تعتمد الفيزياء الأساسية المساهمة في مناقشة حالة التوصيل على الحالات الإلكترونية القريبة من طاقة سطح فيرمي E_F ، حيث تمثل E_F أعلى مستوى طاقة يشغلها الإلكترون.

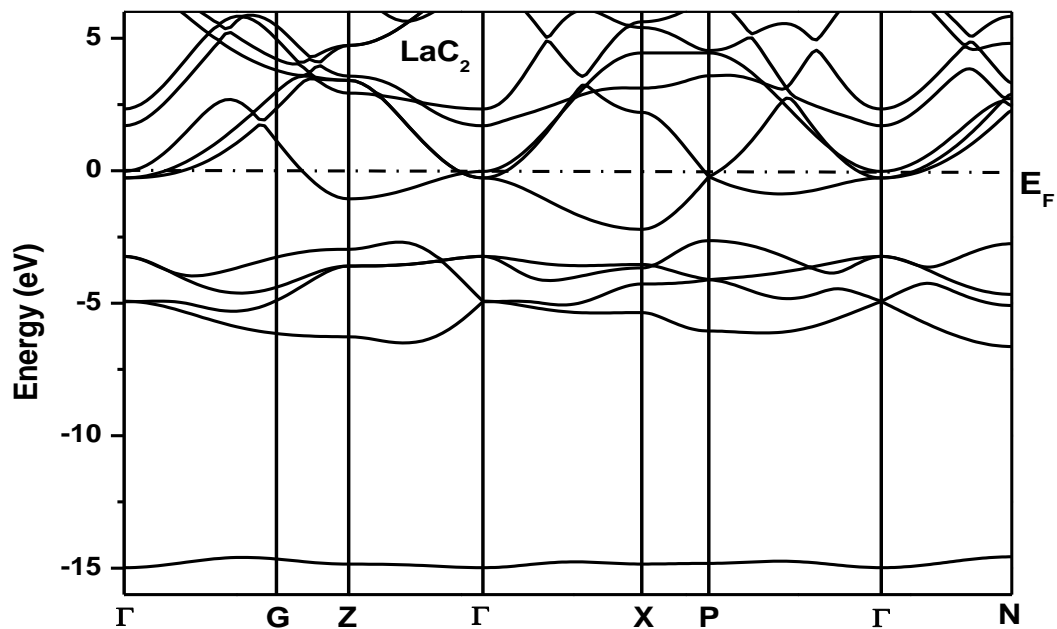
تظهر بنية العصابة الإلكترونية في المجال الطاقوي من 16 eV - إلى 6 eV، وعلى طول اتجاهات التناظر العالية المختارة في منطقة Brillouin الأولى لـ YC_2 و LaC_2 و LuC_2 وهي (N, Γ , P, X, Γ , Z, G, Γ)، ويكون فيها مستوى سطح Fermi عند الصفر، نلاحظ تداخل عصابات التكافؤ مع عصابات التوصيل حيث يتم تجاوز مستوى سطح فيرمي بعصابتين الكرونييتين وبالتالي نقول أن مركباتنا الثلاثة ذات طبيعة معدنية.

مجموع نصف القطر التساهمي لـ Y (2.12 Å) و C (0.67 Å) هو 2.79 Å، وهو أكبر من طول رابطة Y-C والتي وجدنا قيمتها 2.4202 Å الموضحة في الجدول (3.III)، أما مجموع نصف القطر التساهمي لـ La (1.95 Å) و C (0.67 Å) هو 2.62 Å، وهو بالتقريب يساوي طول الرابطة La-C التي وجدناها 2.6698 Å، أما مجموع نصف القطر التساهمي لـ Lu (2.17 Å) و C (0.67 Å) هو 2.84 Å، وهو أكبر من طول الرابطة Lu-C التي وجدنا قيمتها 2.4048 Å.

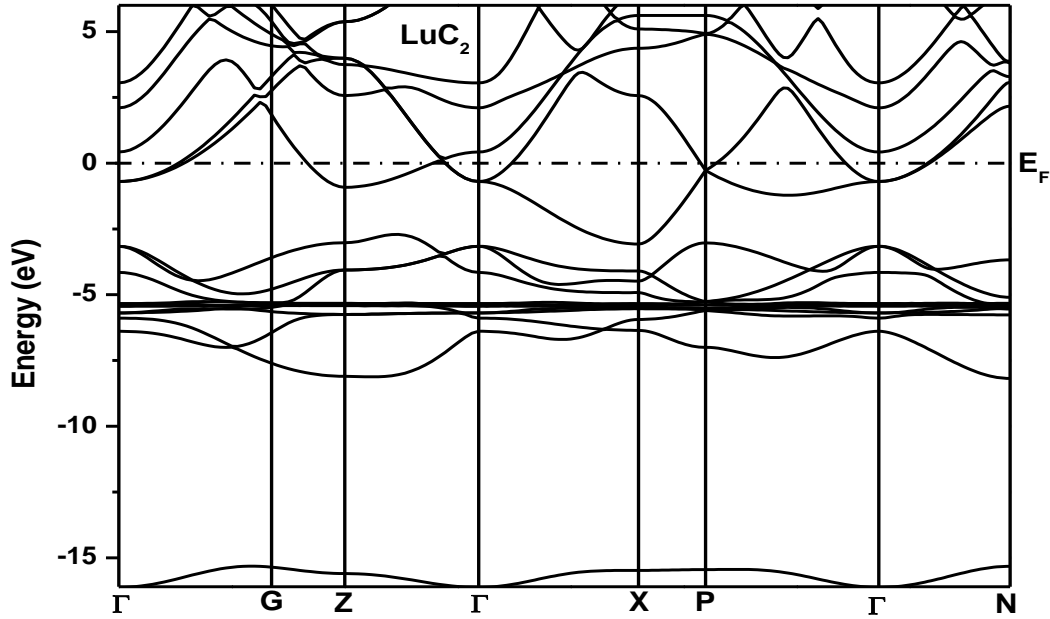
هذه النتيجة تؤكد وجود رابطة تساهمية بين ذرات Y-C، و La-C، و Lu-C. من ناحية أخرى، يشير الفرق في الكهروسلبية بين ذرات Y (La، Lu) و C إلى أنه توجد أيضا رابطة أيونية، وبالتالي يمكن وصف الرابطة الكلية للمواد الثلاث على أنها مزيج من الروابط التساهمية والمعدنية والأيونية.



الشكل (a.3.III): بنية عصابة الطاقة الإلكترونية لـ YC_2 .



الشكل (b.3.III): بنية عصابة الطاقة الإلكترونية لـ LaC_2 .



الشكل (c.3.III): بنية عصابة الطاقة الإلكترونية لـ LuC_2 .

4.III . 2 كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية (DOS و PDOS) :

في فيزياء الحالة الصلبة وفيزياء المواد المكثفة، تُعرف كثافة الحالات DOS على أنها عدد الحالات الإلكترونية التي يمكن شغلها ولديها طاقة E . لتحديد أصل الحالات التي شكلت عصابات التكافؤ وعصابات التوصيل، مع فهم طبيعة التجاذبات التي تحدث بين ذرات المواد المدروسة، نقوم بتحليل كثافة الحالة الكلية والجزئية (PDOS و DOS) الممثلة في الشكل (a.4.III)، و (b.4.III)، و (c.4.III) لكل من YC_2 ، LaC_2 ، و LuC_2 على التوالي.

✓ في حالة YC_2 :

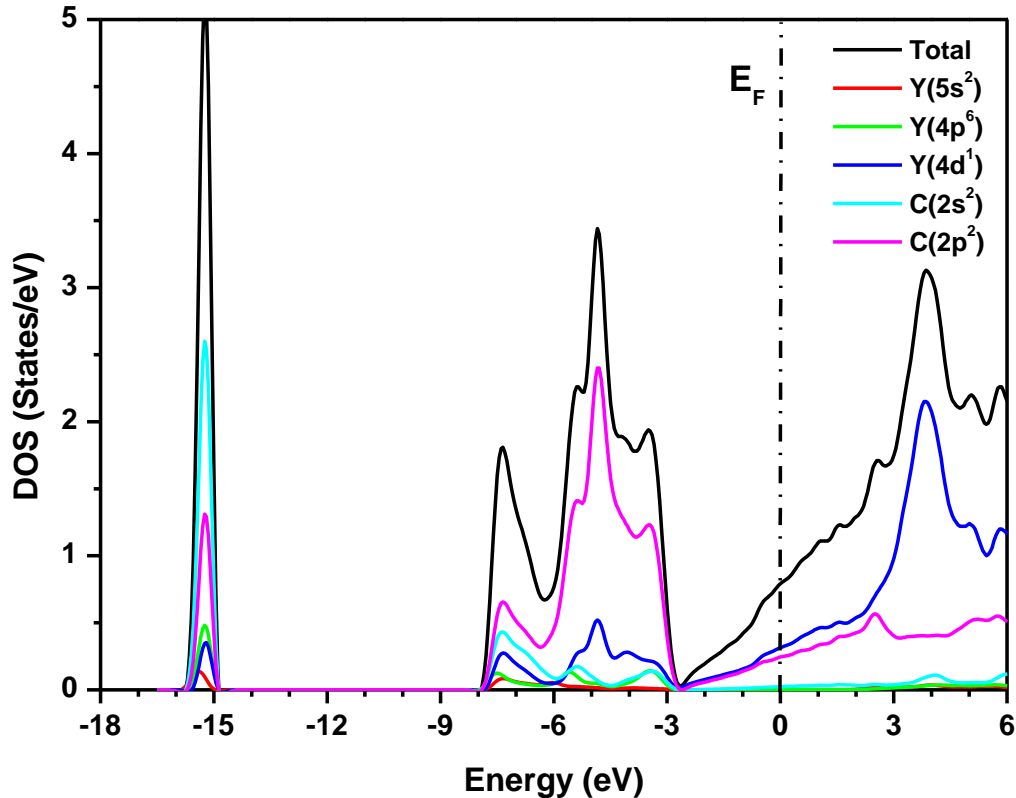
➤ في المجال $[-14.68 ; -15.91]$ eV :

توجد أول وأكبر قمة عند -15.24 eV، تنسب لأدنى عصابة و الحالات المساهمة فيها تأتي من ذرات C (2s و 2p) مع مساهمات قليلة قادمة من الذرات Y (4d و 4p).

➤ في المجال $[-2.70 ; -7.89]$ eV :

- نلاحظ قمة عند -7.4 eV وهي تمثل العصابة الثانية التي تهيمن عليها إلكترونات 2p و 2s لذرات C مع بعض المساهمة القادمة من مدارات Y (4d و 4p).
- تهيمن العصابة الثالثة بشكل رئيسي على إلكترونات 2p لذرات C، مع بعض المساهمة القادمة من مدارات Y (4d) هذه العصابة تكون ذروتها عند حوالي -5.39 eV.

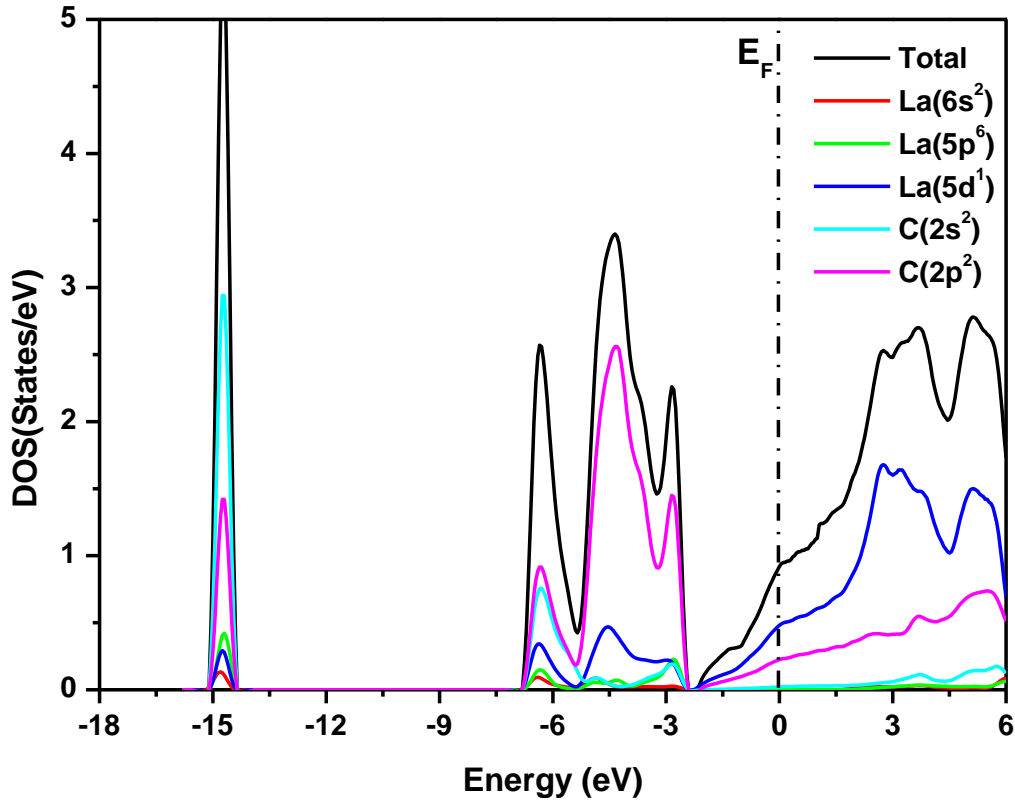
- ترجع العصابة الرابعة إلى حالات C-2p وبمساهمات صغيرة لحالات Y-4d، هذه العصابة لها ذروة عند 4.83eV - في DOS الإلكترونية، أما العصابة الخامسة فتخلق ذروة بالتقريب عند 3.48eV - وهي ناتجة من حالات C (2p) بمساهمات صغيرة لحالات Y-4d و C-2s .
- العصابة القريبة من مستوى سطح فيرمي والتي تمر عليه تنشأ من حالي Y-4d و C-2p، وبالتالي هناك تهجين واضح بين حالات Y-4d و C-2p الموجودة في منطقة الطاقة بين 2.45 eV - ومستوى سطح فيرمي 0.0eV، بما أن الإلكترونات القريبة من مستوى سطح فيرمي تلعب الدور الرئيسي في تكوين حالة التوصيل، فيجب تحليل طبيعتها بوضوح.
- تبلغ كثافة الحالات على مستوى سطح فيرمي E_F : $N(E_F) = 0.77 \text{ States/eV}$ ، وتساوي تقريبًا مساهمة الحالتين Y-4d و C-2p والتي لها نفس القيمة $N(E_F)$ المحسوبة بواسطة Shein و Ivanovskii [19] وهي 0.77 States/eV، وكذلك هي في اتفاق جيد مع القيمة 0.78 States/eV التي تم حسابها بواسطة Srivastava و Tütüncü من المرجع [17].
- فوق مستوى سطح فيرمي، عصابات النقل في مداري Y-4d و C-2p يتم خلطها مع الحالات الإلكترونية الأخرى لذرات Y و C.



الشكل (a.4.III): كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية (DOS) لـ YC₂.

✓ في حالة LaC_2

تشير كثافة الحالات الإلكترونية eDOS إلى أن حالات La-5d و C-2p تساهمان في القيمة الإجمالية لـ DOS الإلكترونية على مستوى سطح فيرمي، بالنسبة لهذه المادة فإن قيمة $N(E_F)$ هي 0.89 States/eV، هذه القيمة التي تم الحصول عليها قريبة من القيمة النظرية التي تساوي 0.86 States/eV، وقد تم حسابها بواسطة Tütüncü و Srivastava [17]. تحتوي القمم الموجودة في eDOS لـ LaC_2 على بنية مشابهة للقمم المقابلة في eDOS لـ YC_2 ، حيث يتم استبدال الحالات Y-4d و Y-5p بحالتي La-5d و La-6p على التوالي.



الشكل (b.4.III): كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية (DOS) لـ LaC_2 .

✓ في حالة LuC_2

➤ في المجال eV [-15.11 ; -16.30]:

تمثل أدنى عصابة التكافؤ الحالات الغالبة لـ C-2s و C-2p و بمساهمة بسيطة من الحالات Lu-5d و Lu-6s، وتقع قممتها عند -15.37eV.

➤ في المجال $[-6.45 ; -8.30]$ eV:

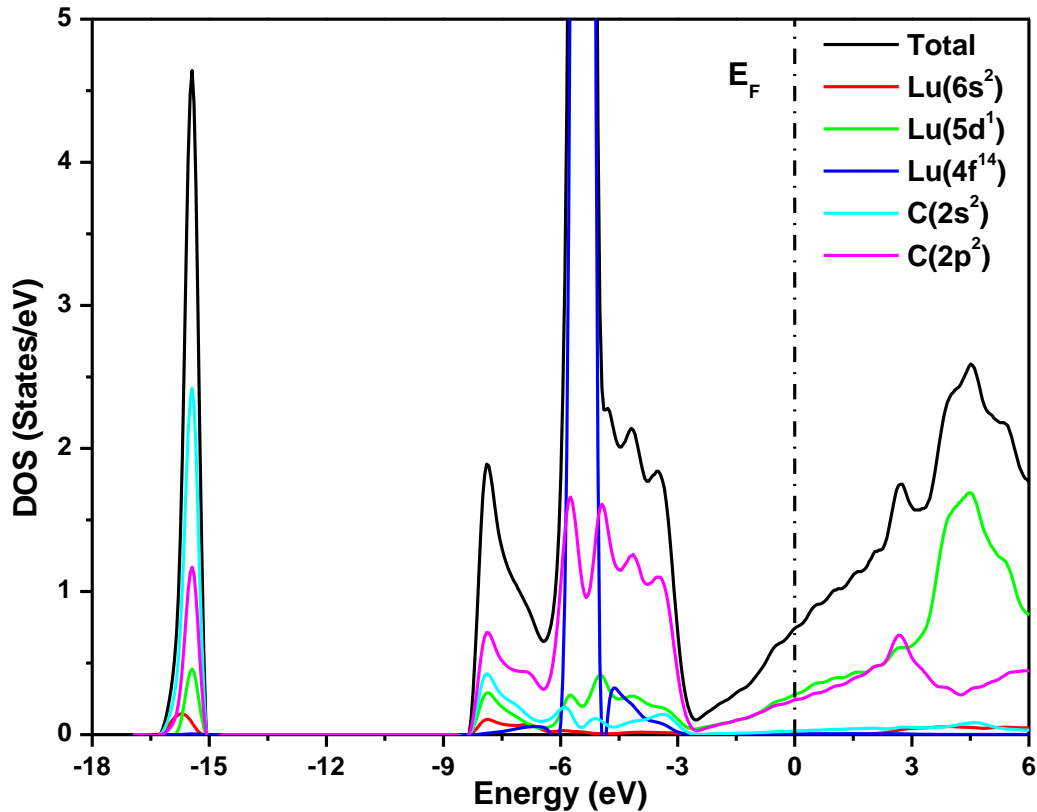
تقع ذروة عند حوالي -7.82 eV، وهي ناتجة من الحالات الغالبة لـ C-2s و C-2p مع مساهمة قليلة من حالات Lu-5d و Lu-6s.

➤ في المجال $[-6.45 ; -4.54]$ eV:

تكون عصابات التكافؤ تحت مستوى سطح فيرمي مسطحة تشير إلى عدم وجود تفاعل مع المادة الصلبة وتتكون بشكل أساسي من Lu-4f ومساهمة صغيرة من C-2s، هذه العصابات لها ذروة حادة حوالي -5.5 eV في DOS الإلكترونية

✓ تتعلق حالات التكافؤ الأخيرة بشكل رئيسي من حالات C-2p، وبمساهمة قليلة تأتي من حالات Lu-5d و Lu-6s، وحالات C-2s.

✓ بالقرب من مستوى سطح فيرمي، هناك تهجين قوي بين Lu-5d و C-2p، وهذه الحالات هي المسؤولة بشكل رئيسي عن الخصائص الإلكترونية، حيث وجدنا قيمة $N(E_F)$ هي 0.84 States/eV، وهي تتوافق تقريباً مع مساهمة الحالات Lu-5d و C-2p.



الشكل (c.4.III): كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية (DOS) لـ LuC_2 .

III.4. 4 سطح فيرمي :

في فيزياء المادة المكثفة، سطح Fermi هو سطح في فضاء الشبكة المعكوسة، يفصل بين الحالات المشغولة بالإلكترونات عن الحالات غير المشغولة. شكل سطح فيرمي ناتج من دورية وتناظر الشبكة البلورية وعصابات الطاقة الإلكترونية المشغولة.

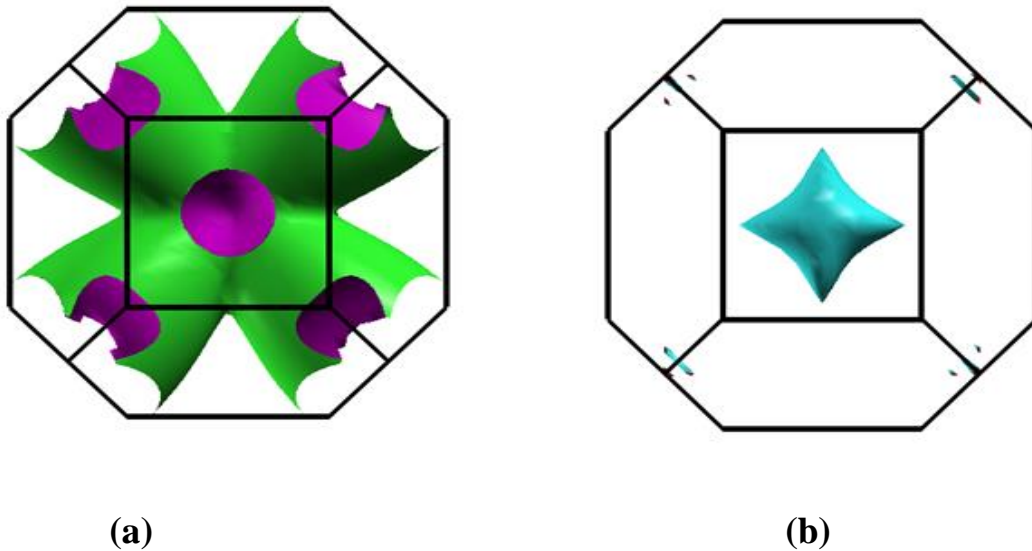
الشكل (a.5.III) و (b.5.III) و (c.5.III) يعرض أسطح فيرمي لـ YC_2 و LaC_2 و LuC_2 التي تمر عليه عسابتين طاقيتين في فضاء الشبكة المعكوسة وعند منطقة بريليون الأولى.

يتكون سطح فيرمي المُمثل في مساحة ثلاثية الأبعاد من نوعين مختلفين: (a) معقد ومتفرّع يملأ المنطقة المحيطة به تقريباً، و (b) يأخذ شكل نجمة موضوعة في وسط المنطقة المحيطة به.

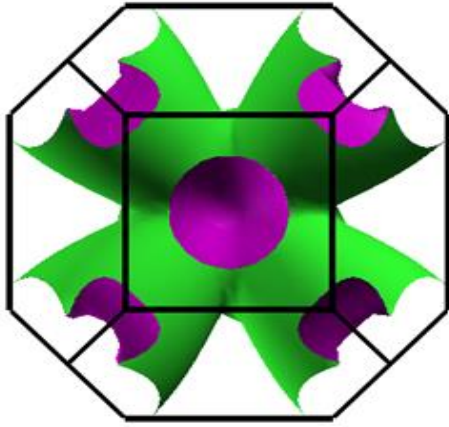
طوبولوجيا عصابات الطاقة الموضحة في عملنا هذا لـ YC_2 و LaC_2 و LuC_2 تتشابه إلى حد بعيد، وهي في اتفاق جيد لتلك الموضحة في المرجع [18] بالنسبة لـ YC_2 و LaC_2 ، التغييرات في بنية عصابة الطاقة تؤدي إلى تعديل سطح فيرمي:

- ✓ الأسطح الشبيهة بالكرة (a) القريبة من النقطة Γ تخضع لتغيرات ضئيلة في YC_2 و LaC_2 و LuC_2 ، وهي جيدة و مماثلة لتلك التي في المرجع [18] لـ YC_2 و LaC_2 .
- ✓ يزداد السطح الإلكتروني شبه الأسطواني (b) على طول حواف منطقة بريليون الأولى ZB من YC_2 إلى LaC_2 .

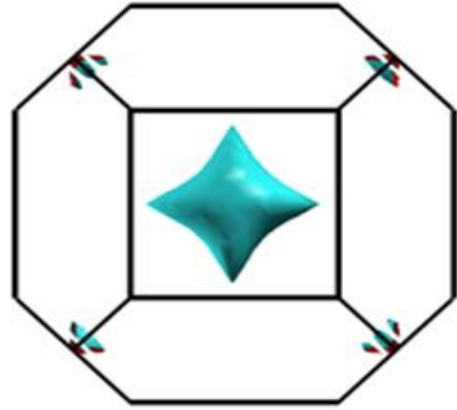
وبالتالي فإن طوبولوجيا سطح فيرمي للمركبات المدروسة تحافظ على المميزات الأساسية للمواد فائقة التوصيل.



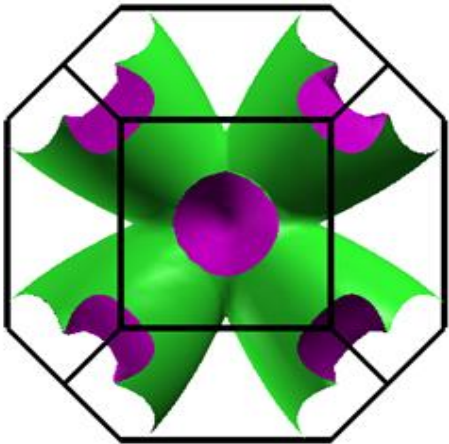
الشكل (a.5.III): سطح فيرمي لـ YC_2 .



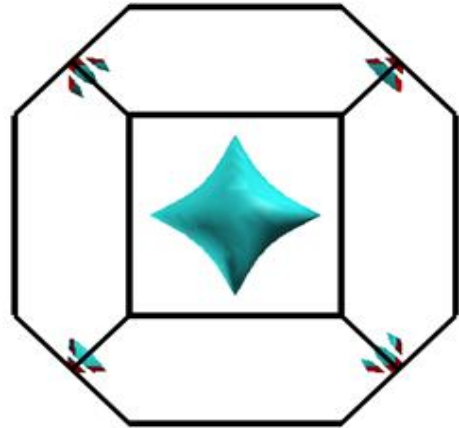
(a)



(b)

الشكل (b.5.III): سطح فيرمي لـ LaC_2 .

(a)



(b)

الشكل (c.5.III): سطح فيرمي لـ LuC_2 .

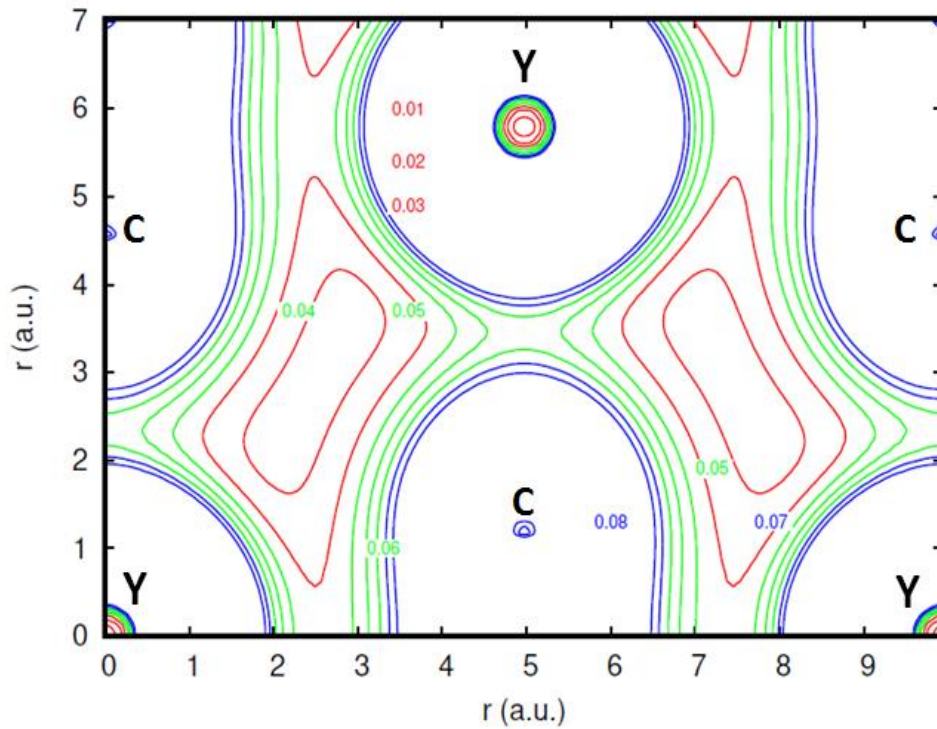
III 4.4 كثافة الشحنة:

تعطي دراسة كثافة الشحنة الإلكترونية في المواد الصلبة معلومات مفيدة عن خواص الترابط الكيميائي والشوائب البينية أو الخلالية interstitial للمواد [20-23].

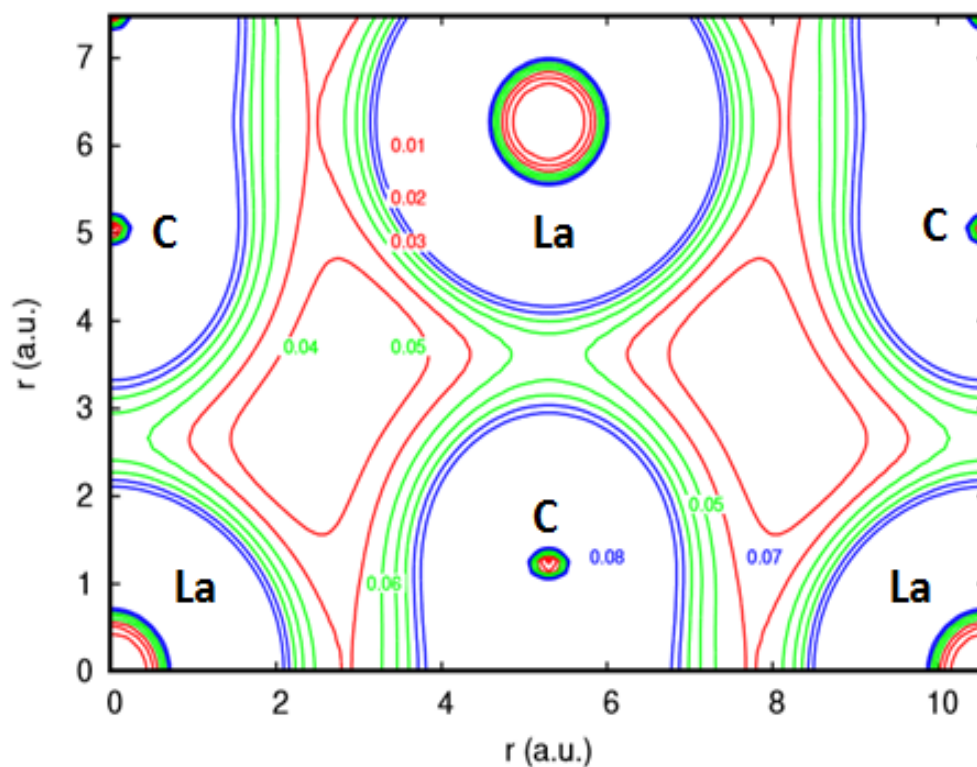
الشكل (a.6.III) و (b.6.III) و (c.6.III) يوضح كثافة الشحنة الإلكترونية للمواد YC_2 ، و LaC_2 ، و LuC_2 على التوالي في المستوى (111) الذي يحتوي على ذرات Y (Lu، La) و C، حيث نلاحظ أن كثافة الشحن هذه لها نفس الخصائص تقريبًا تتميز كل منها بحد أقصى للشحن.

- ✓ نرى أن معظم الشحن تقع في مواقع ذرات Y (Lu، La) و ذرة C حيث تصل إلى الحد الأقصى.
- ✓ انطلاقا من كيفية توزع الشحن لذرة Y (Lu، La) و ذرة C، نلاحظ بشكل واضح وجود رابطة تساهمية قوية بينهما، وهذا راجع إلى التهجين بين ذرة Y (Lu، La) وذرة C.
- ✓ يمكن ملاحظة كمية صغيرة من الشحن في المناطق البينية أو الخلالية interstitial، حيث نجد كمية الشحن هذه في كلا الجانبين الأقرب إلى C و Y (Lu، La)، ومع ذلك يبدو أن كثافة الشحنة الأقرب إلى ذرة C أكثر أهمية من الشحن الأقرب إلى ذرة Y (Lu، La)، لأنه يوجد نقل شحنة كبير من ذرات Y (Lu، La) إلى ذرات C الأكثر كهروسلبية.

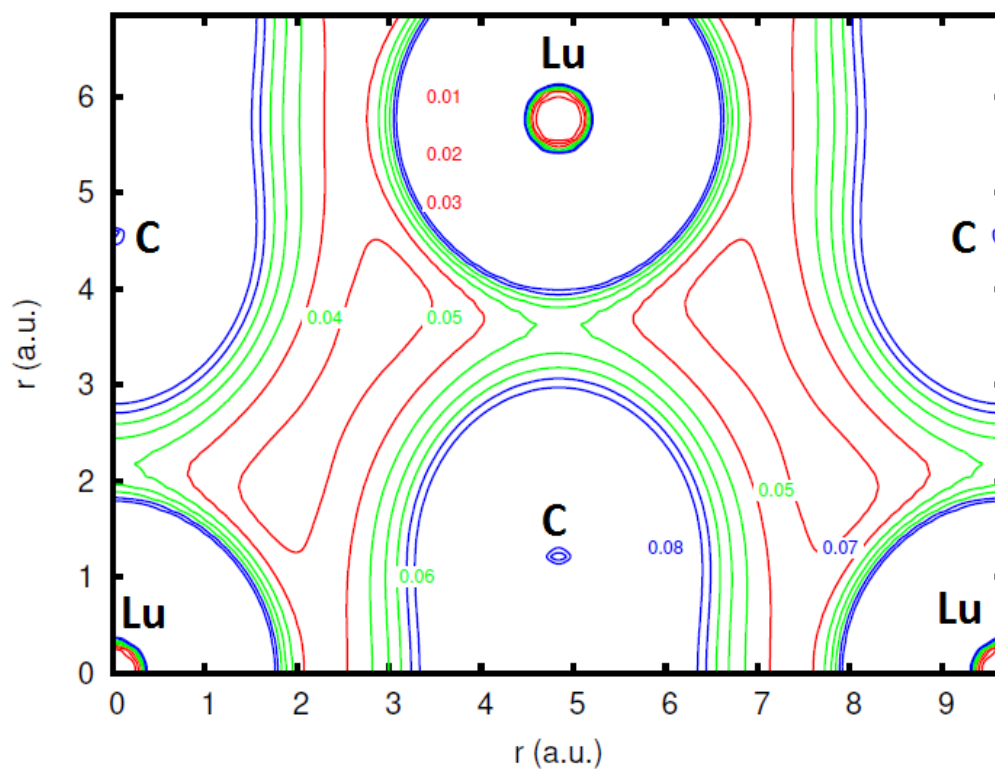
هذه النتائج التي تحصلنا عليها بالنسبة لـ YC_2 و LaC_2 هي في توافق جيد جدا مع كثافة الشحن الموضحة في المرجع [18].



الشكل (a.6.III): كثافة الشحنة لـ YC_2 في المستوى (111).



الشكل (b.6.III): كثافة الشحنة لـ LaC_2 في المستوى (0.111).



الشكل (c.6.III): كثافة الشحنة لـ LuC_2 في المستوى (0.111).

عمومًا، تشمل الرابطة في رباعي الأضلاع المتمركز لكل من YC_2 ، و LaC_2 ، و LuC_2 على مزيج من الروابط المعدنية، والأيونية، والتساهمية، ويمكن أن ترتبط الطبيعة المعدنية لهذه المواد بعصابات الطاقة $\{Y-4d\}$ ، $\{La-5d\}$ ، $\{Lu-5d\}$ المملوءة جزئيًا، وتنتج الرابطة الأيونية إلى انتقال الشحنة من ذرة Y $\{Lu, La\}$ إلى ذرة C الأكثر كهروسلبية عند تكوين الكريبد وهذا ما لوحظ في كثافة الشحن. أخيرًا، تتشكل الرابطة التساهمية في هذه المواد عن طريق تهجين حالات $\{Y(4d)$ ، $\{La(5d)$ ، $\{Lu(5d)\}$ مع حالات C $(2p)$ ، والتي يمكن رؤيتها بوضوح من eDOS الجزئية ومن كثافة الشحن، الرابطة بين ذرات C-C لها أيضا طبيعة تساهمية، وكل هذه النتائج مقارنة جدا لنتائج المرجع [17] بالنسبة لكل من YC_2 ، و LaC_2 .

5.III الفونونات، وتفاعل إلكترون- فونون، والموصلية الفائقة لـ YC_2 و LaC_2 و LuC_2 :

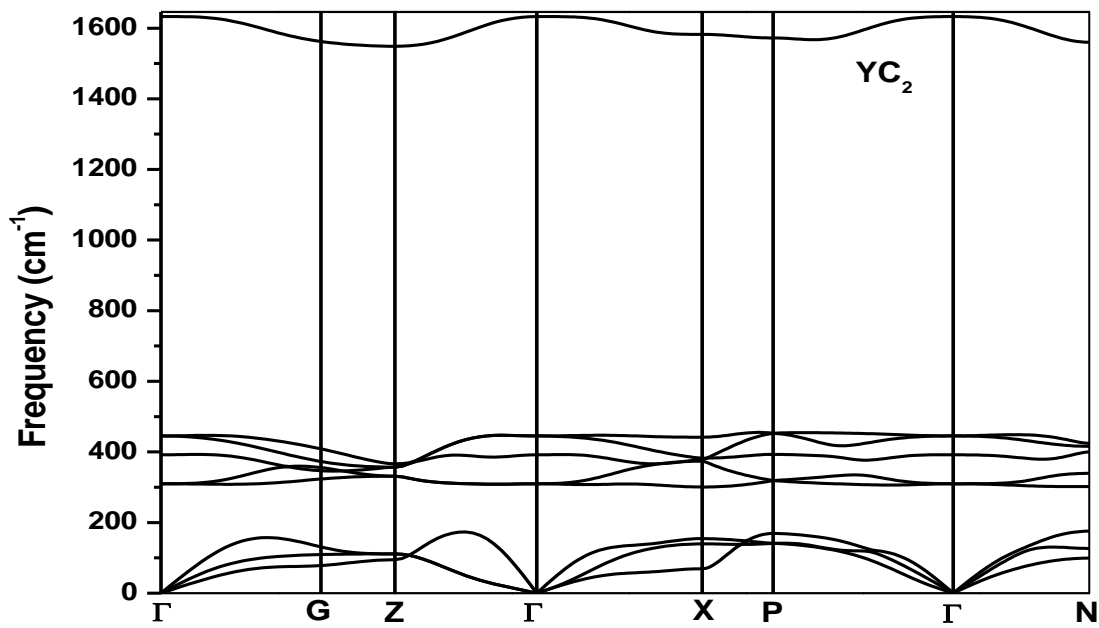
1. 5.III الفونونات:

تشنت الفونونات هي ميزة مثيرة للاهتمام في البلورة، فهي تحدد الخواص الحرارية والضوئية [24-25]. الشكل (a.7.III) و (b.7.III) و (c.7.III) يعرض منحنى تشنت الفونون المحسوب لـ YC_2 و LaC_2 و LuC_2 على التوالي، وعلى طول إتجاهات التناظر العالية المختارة في منطقة Brillouin الأولى.

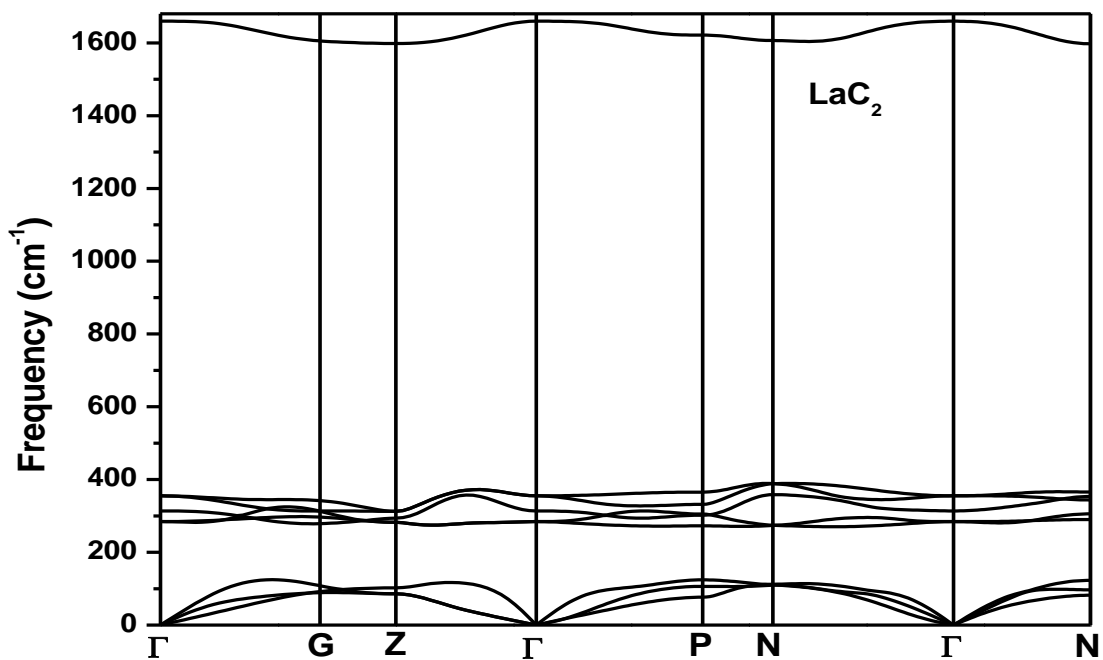
عدم وجود الترددات السالبة في أطيف الفونون الكاملة يشير إلى الاستقرار الديناميكي لـ YC_2 و LaC_2 و LuC_2 ، ونلاحظ أن تشنت الفونون يعطي 9 أنماط للفونون، وهذا يتفق مع حقيقة أن هناك ثلاث ذرات لكل خلية أولية.

يمكن تقسيم منحنيات الفونون إلى ثلاث مناطق متباعدة بوضوح على مقياس التردد:

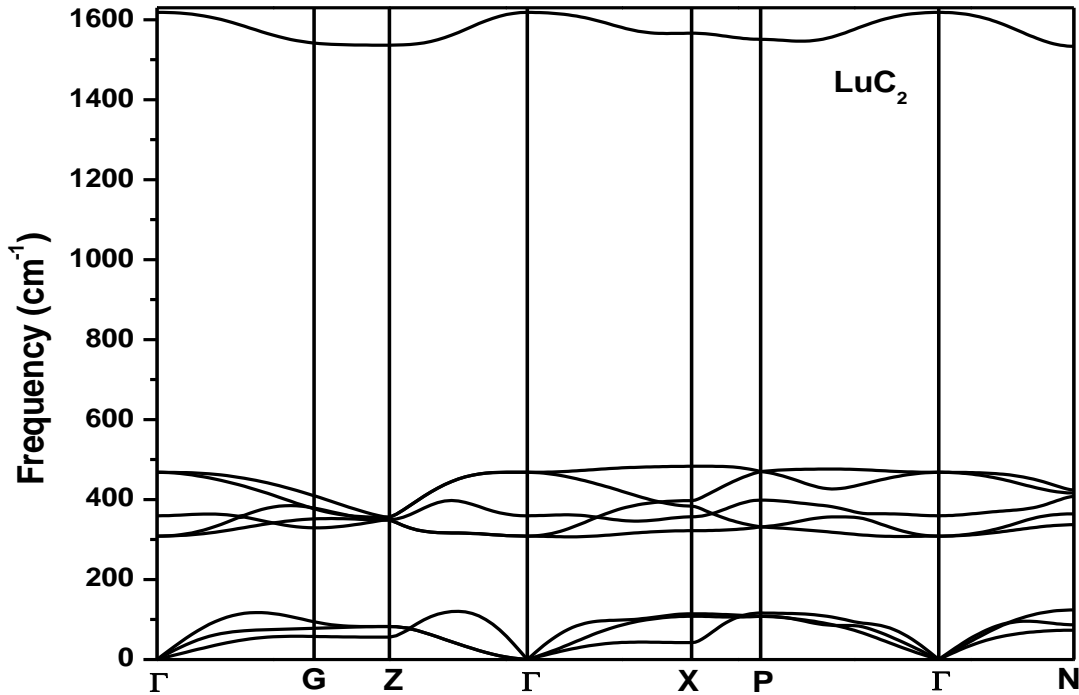
- ✓ منطقة التردد المنخفض تتألف من 3 أنماط للفونونات الصوتية: أقل من 168cm^{-1} و 132cm^{-1} و 120cm^{-1} من أجل YC_2 و LaC_2 و LuC_2 على التوالي .
- ✓ منطقة التردد المتوسط تتألف من 5 أنماط للفونونات الصوتية: بين $(299-459)\text{cm}^{-1}$ و $(275-389)\text{cm}^{-1}$ و $(305-480)\text{cm}^{-1}$ لـ YC_2 و LaC_2 و LuC_2 على التوالي .
- ✓ منطقة التردد العالي تتألف من نمط واحد للفونونات الصوتية: أكبر من 1555cm^{-1} و 1580cm^{-1} و 1530cm^{-1} من أجل YC_2 و LaC_2 و LuC_2 على التوالي.



الشكل (a.7.III): طيف الفونون لـ YC_2 .



الشكل (b.7.III): طيف الفونون لـ LaC_2 .



الشكل (c.7.III): طيف الفونون لـ LuC_2 .

يوضح الشكل (a.8.III) و (b.8.III) و (c.8.III) كثافة حالات الفونون على التوالي لـ YC_2 و LaC_2 و LuC_2 ، نلاحظ أن الشكل العام لمنحنيات كثافة حالات الفونون متشابهة إلى حد كبير بالنسبة لـ YC_2 و LaC_2 و LuC_2 ، كما نرى وجود فجوتي تردد كبيرة تفصل بين مناطق التردد، الأولى بين منطقة التردد المنخفض و منطقة التردد المتوسط، والثانية بين منطقة التردد المتوسط ومنطقة التردد العالي.

✓ في منطقة التردد المنخفض:

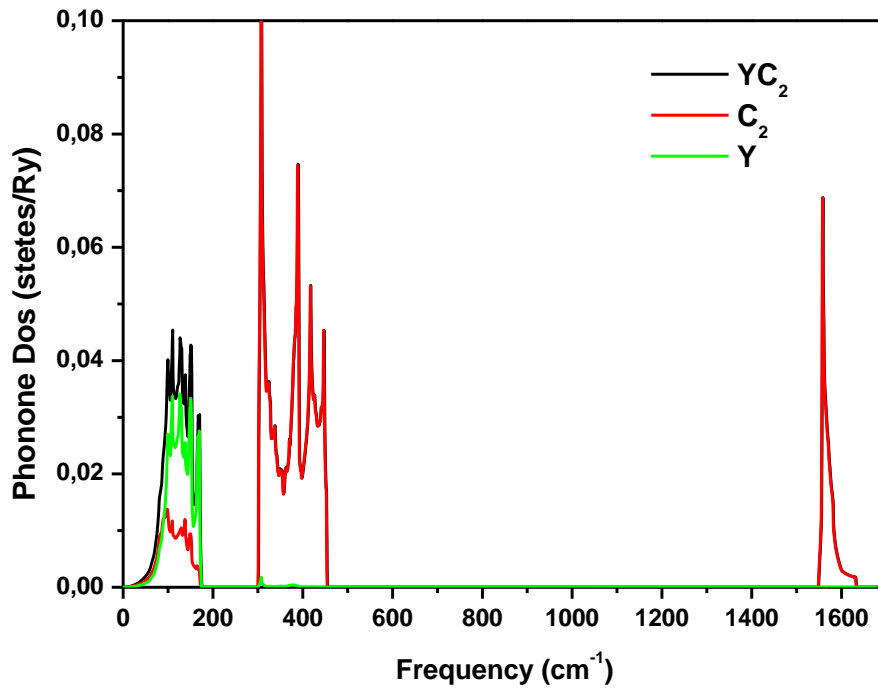
تساهم الاهتزازات المرتبطة بـ Y (La، Lu) بشكل أساسي في أنماط الفونونات الصوتية (من 0 إلى 168cm^{-1}) و (من 0 إلى 132cm^{-1}) و (من 0 إلى 120cm^{-1}) لـ YC_2 و LaC_2 و LuC_2 على التوالي، مع مساهمة معتبرة لذرات الكربون في هذه المنطقة، وبالتالي يوجد تهجين كبير لـ (Y-C) و (La-C) و (Lu-C) في جميع أنحاء هذه المنطقة.

✓ في منطقة التردد المتوسط:

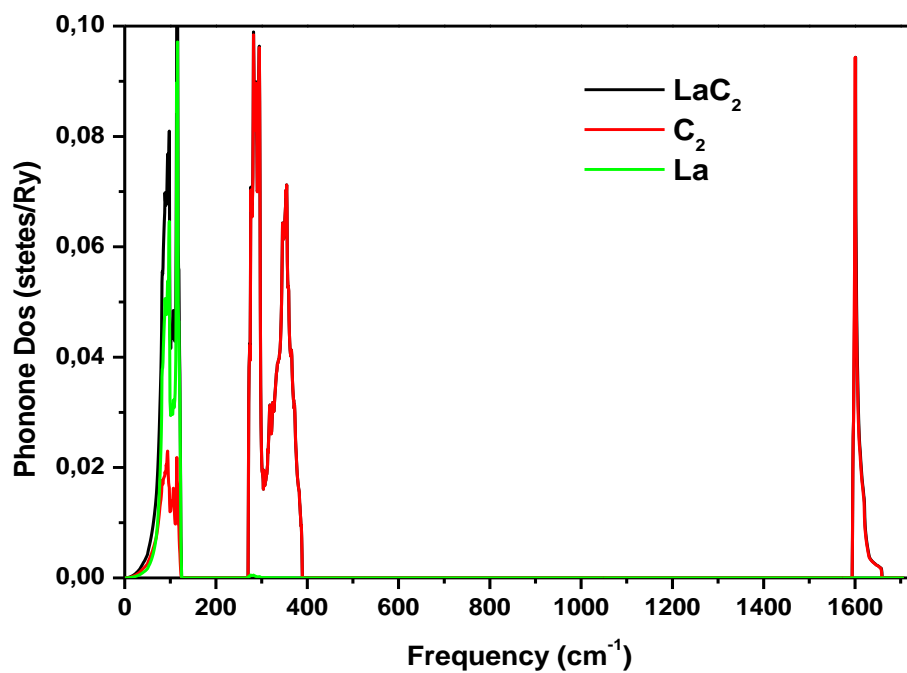
تقدم الاهتزازات المرتبطة بـ (Lu, La) Y مساهمة صغيرة جدا في هذه المنطقة، حيث تتكون كثافة الفونون بشكل رئيسي من اهتزازات ذرات الكربون وذلك بسبب كتلتها الخفيفة مقارنة بكتلة (Lu و La) Y فيكون هناك اقتران قوي بين ذرات الكربون C-C.

✓ في منطقة التردد العالي:

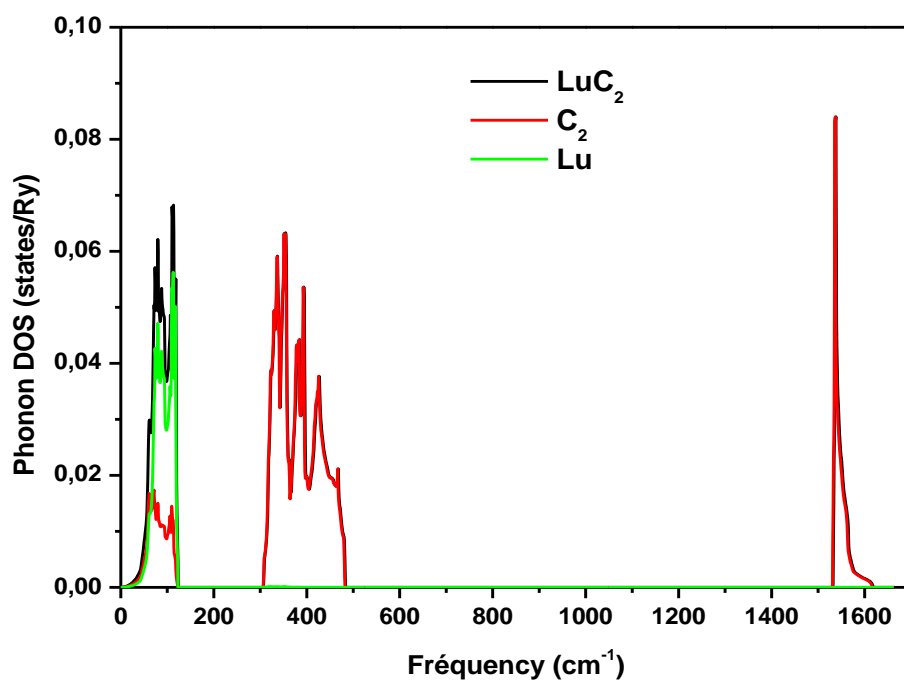
تهيمن عليها اهتزازات ذرات الكربون بشكل كامل، وبالتالي تكون الروابط بين C-C قوية، ونقية تقريبا.



الشكل (a.8.III): كثافة حالات الفونون لـ YC_2 .



الشكل (b.8.III): كثافة حالات الفونون لـ LaC_2 .

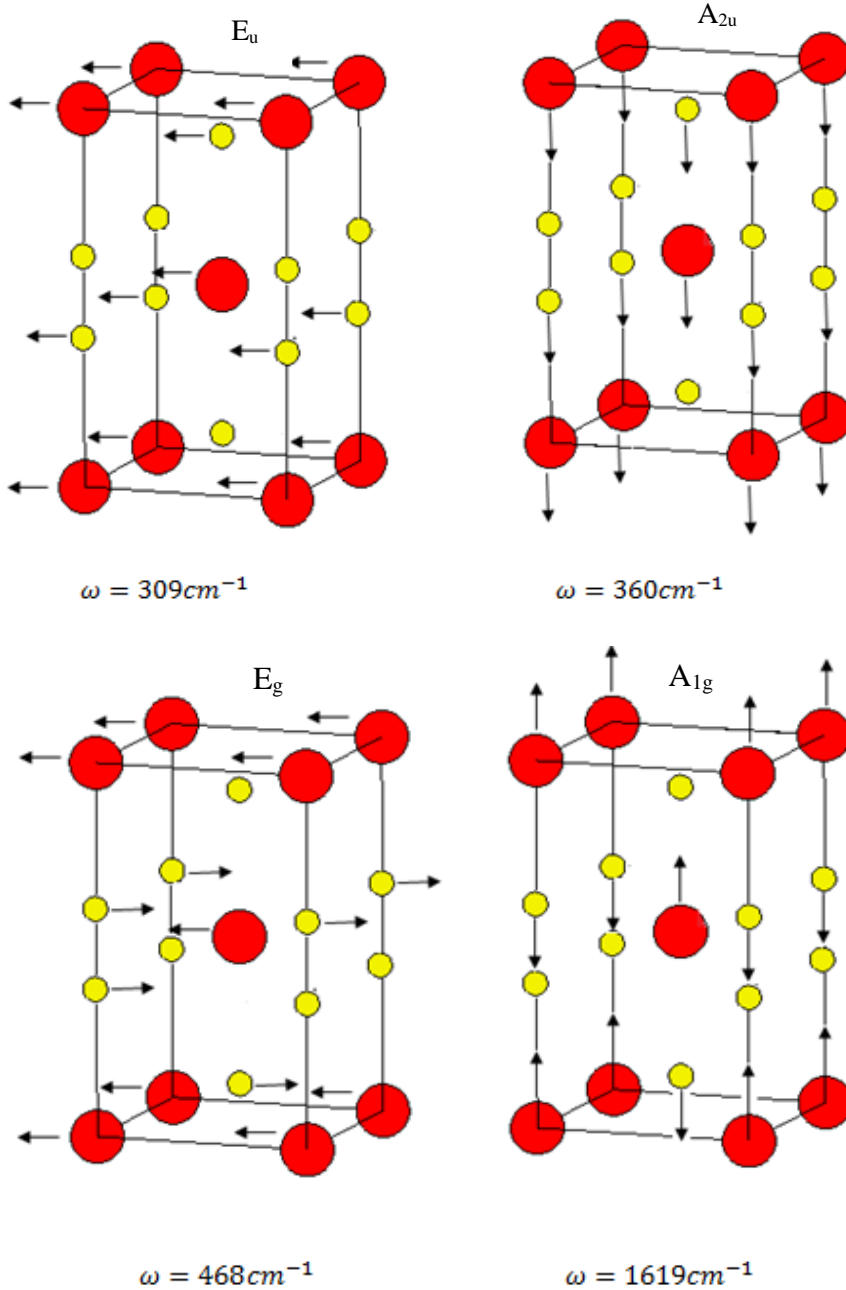


الشكل (c.8.III): كثافة حالات الفونون لـ LuC_2 .

يمكن تصنيف الاهتزازات الذرية الضوئية في مركز منطقة الرباعي الأضلاع المتمركز على النحو التالي:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$$

النمط A يكون بشكل أحادي الانحطاط والنمط E يكون مضاعف الانحطاط، حيث هناك اثنين من أنماط الاهتزازات النشطة لرامان ($A_{1g} + E_g$)، واثنين من أنماط تحت الأشعة الحمراء (IR) ($A_{2u} + E_u$)، يظهر الشكل (9.III) أنماط الإزاحة الذرية للفونونات الضوئية في مركز منطقة الخلية الأولية لـ LuC_2 .



الشكل (9.III): أنماط الإزاحة الذرية للفونونات الضوئية في مركز منطقة الخلية الأولية لـ LuC_2 .

تشير الأشعة الذاتية لهذه الأنماط الفونونية إلى أن الأنماط E تهيم عليها اهتزازات الذرات على طول المحورين x و y، في حين أن أنماط A تهيم عليها اهتزازات الذرات على طول المحور z. أنماط الفونون في مركز منطقة بريليون الأولى بالنسبة لـ YC_2 و LaC_2 لها أنماط إزاحة ذرية شبيهة بالمركب LuC_2 مع تغيير ذرة Lu بذرة Y أو La.

يوضح الجدول (4.III) ترددات الفونون في مركز منطقة بريليون لـ YC_2 ، LaC_2 و LuC_2 . هذه النتائج بالنسبة لـ YC_2 و LaC_2 في اتفاق جيد مع النتائج المتحصل عليها من المرجع [17]، أما بالنسبة لـ LuC_2 فلا تتوفر أي قيم تجريبية أو نظرية لمقارنة نتائجنا الحالية، وبالتالي فإن النتائج التي توصلنا إليها ستأخذ كمرجع.

أنماط الاهتزاز	E_u	A_{2u}	E_g	A_{1g}
YC_2	318.13	384.13	434.68	1635.67
	318.22 ^[17]	383.26 ^[17]	444.31 ^[17]	1628.13 ^[17]
LaC_2	284.65	313.68	355.12	1659.75
	273.86 ^[17]	319.89 ^[17]	351.91 ^[17]	1642.14 ^[17]
LuC_2	308.67	359.56	468.26	1618.51

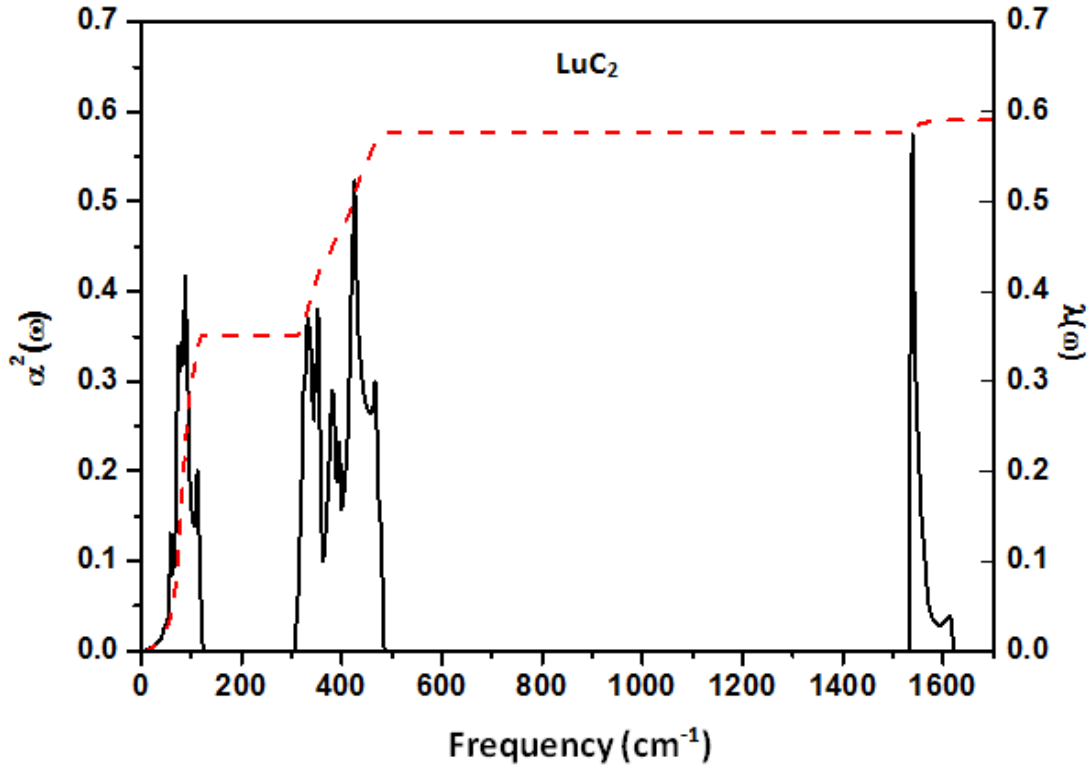
[17]: قيم نظرية

الجدول (4.III): أنماط الاهتزاز وتردداته بالـ (cm^{-1}) في مركز منطقة بريليون لـ YC_2 و LaC_2 و LuC_2 .

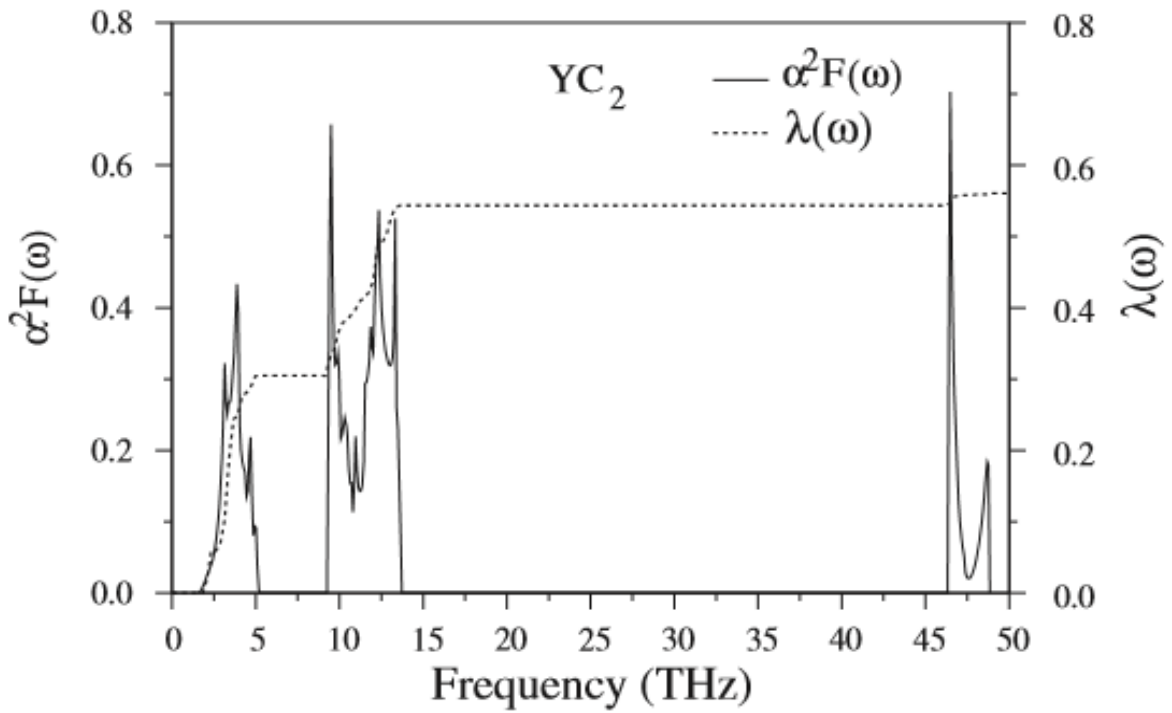
5.III. 2. تفاعل إلكترون- فونون و الموصلية الفائقة:

من أجل دراسة أصل الموصلية الفائقة لهذا المركبات، علينا أن نحلل قوة تفاعل إلكترون-فونون في الموصلات الفائقة YC_2 و LaC_2 و LuC_2 ، وبما أن نتائجنا بالنسبة لـ YC_2 و LaC_2 بالتقريب مطابقة للنتائج المتحصل عليها في المرجع [17] وباستخدام نفس طريقة الحساب، سنقوم بمقارنة دالة الطيف لـ Eliashberg ($\alpha^2F(\omega)$) وثابت متوسط اقتران الإلكترون-فونون الموضحة في الشكل (a.10.III) بالنسبة لـ LuC_2 في عملنا الحالي مع نتائج YC_2 و LaC_2 في الشكل (b.10.III) و (c.10.III) على التوالي من المرجع [17].

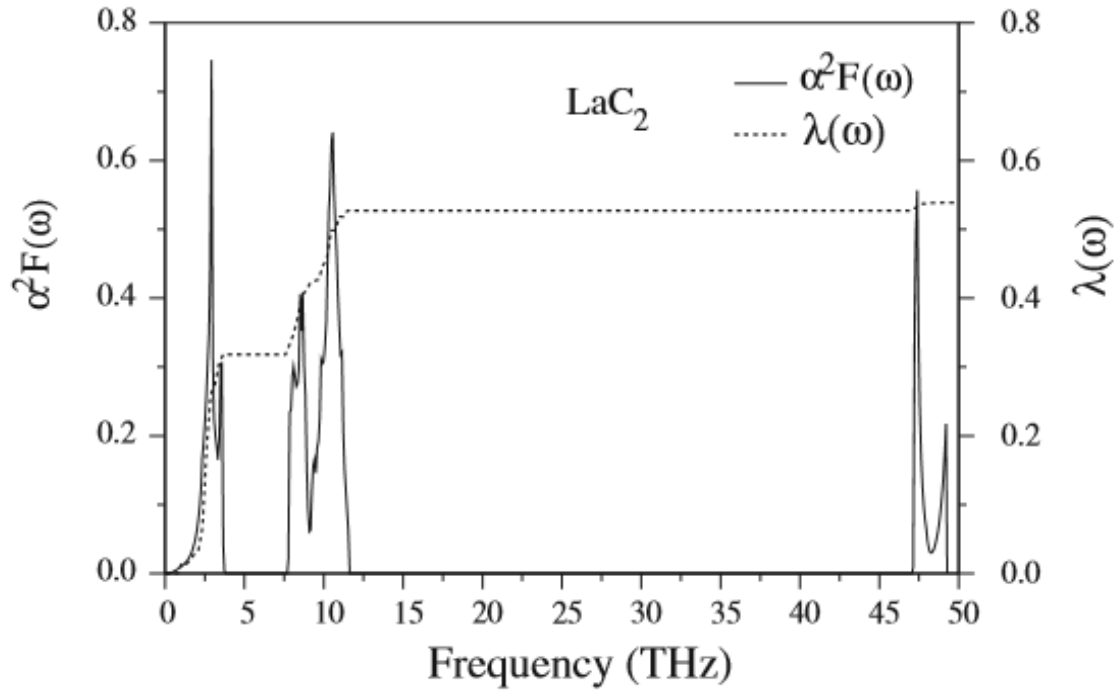
يمكننا أن نلاحظ أن الدالة الطيفية لـ Eliashberg تتبع بنية كثافة حالات الفونون في مجال التردد بأكمله.



الشكل (a.10.III): الدالة الطيف لـ Eliashberg $(\alpha^2 F(\omega))$ ومتوسط اقتران إلكترون-فونون $\lambda(\omega)$ لـ LuC₂.



الشكل (b.10.III): الدالة الطيف لـ Eliashberg $(\alpha^2 F(\omega))$ ومتوسط اقتران إلكترون-فونون $\lambda(\omega)$ لـ YC₂ [17].



الشكل (c.10.III): الدالة الطيف لـ Eliashberg ($\alpha^2 F(\omega)$) ومتوسط اقتران إلكترون-فونون $\lambda(\omega)$ لـ LaC_2 . [17].

القيمة التي تم الحصول عليها لـ λ هي 0.56 لـ YC_2 ، و 0.53 لـ LaC_2 ، و 0.59 لـ LuC_2 ، مما يشير إلى أن اقتران إلكترون-فونون في هذه المواد الثلاث ضعيف، وهذه القيم تتوافق بشكل ممتاز مع القيم المتحصل عليها في المرجع [17] بالنسبة لـ YC_2 (0.56) و LaC_2 (0.54). يمكننا الآن دراسة العلاقة بين أنماط الفونون وثوابت اقتران الإلكترون-فونون الخاصة بهم من خلال تحليل الدالة الطيفية.

تساهم أنماط الفونون في المنطقة الأولى من طيف الفونون بحوالي:

✓ 59% (0.35) لـ LuC_2 في عملنا الحالي.

✓ 55% (0.308) لـ YC_2 و 59% (0.318) لـ LaC_2 من المرجع [17].

أما المساهمة المحسوبة لـ λ في المنطقة الثانية والثالثة حوالي:

✓ 37% (0.22) و 3% (0.02) لـ LuC_2 .

✓ 40% (0.224) و 5% (0.028) لـ YC_2 ، 39% (0.209) و 2% (0.011) لـ LaC_2 من المرجع [17].

وبالتالي نلاحظ أن قيم المرجع [17] لـ YC_2 و LaC_2 في توافق جيد مع قيمنا المحسوبة لـ LuC_2 بالنسبة للمناطق الثلاث.

تشير هذه النتائج إلى أن أكبر مساهمة في λ تأتي من أنماط الفونون الصوتي للمواد الثلاث.

توضح أشكال (7.III) و (8.III) أن أنماط الفونونات الصوتية تهيمن عليها أساساً الحركة المقترنة لذرات Y (La)، مع مساهمة كبيرة تأتي من ذرات Y (La، Lu)، وقد لاحظنا من الشكل (4.III) أن إلكترونات d للذرات (Lu، La)Y تقدم أكبر مساهمة في eDOS على مستوى سطح فيرمي، وبالتالي يمكننا أن نستنتج أنه بالنسبة لهذه المواد،

تأتي أكبر مساهمة لـ λ من ذرات Y (La, Lu)، الناتجة عن اقتران إلكترونات d مع اهتزازاتها الصوتية (في نطاق المناطق ذات التردد المنخفض). كما تساهم أنماط فونونات التردد المتوسط مساهمة كبيرة في λ هذه النتيجة متوقعة أيضاً لأن اهتزازات ذرات الكربون تلعب دوراً مهماً في هذه المنطقة وتساهم مدارات C-p بشكل كبير في كثافة الحالات الإلكترونية $N(E_F)$.

وأخيراً، فإن أصغر مساهمة لـ λ تأتي من أعلى تردد ضوئي للمواد الثلاث، ويمكن ربطها بالكتلة الخفيفة لذرة C لأن الذرة الأخف تقدم مساهمة إيجابية لـ λ وفقاً لعبارة **McMillan-Hopfield** الممثلة بالعلاقة التالية [26]:

$$\lambda = \frac{N(E_F)\langle I^2 \rangle}{M\langle \omega^2 \rangle} \quad \text{(III-5)}$$

حيث تمثل M كتلة الذرات و $\langle \omega^2 \rangle$ تحدد متوسط ترددات الفونون المربعة، $\langle I^2 \rangle$ هو متوسط سطح فيرمي لتفاعل اقتران إلكترون-فونون المربع.

وفقاً لتعبير **McMillan-Hopfield** أعلاه، يزداد ثابت اقتران إلكترون-فونون مع تناقص الكتلة.

الجدول (5.III) يوضح ثوابت الموصلية الفائقة المحسوبة لـ YC_2 ، LaC_2 وهي $\omega_{ln}(K)$ ، λ ، و $T_c(K)$ ، حيث تم مقارنتها بالنتائج المتوفرة التجريبية والنظرية.

المادة	λ	$\omega_{ln}(K)$	$T_c(K)$
YC_2	0.56	262.97	3.650
			3.75 ^[2]
	0.56 ^[17]	300.12 ^[17]	3.81 ^[17]
LaC_2	0.71 ^[18]		5.81 ^[18]
	0.53	191.47	2.182
			1.61 ^[2]
LuC_2	0.54 ^[17]	228.26 ^[17]	2.44 ^[17]
	0.54 ^[18]		4.44 ^[18]
			3.324
	0.59	190K	3.33 ^[2]

[2]: قيم تجريبية [18،17]: قيم نظرية

الجدول (5.III): ثوابت الموصلية الفائقة المحسوبة لـ YC_2 ، LaC_2 و LuC_2 ومقارنتها بنتائج المرجع [2] و [18،17].

قيم متوسط تردد الفونون اللوغاريتمي لـ YC_2 و LaC_2 و LuC_2 هي: 262.97K و 191.47K و 190K على التوالي.

باستخدام القيم المحسوبة لـ λ و ω_{ln} ، و أخذ قيمة لثابت تناافر كولوم الفعال μ^* قدرها 0.12، نحصل على قيمة T_c وهي:

✓ $3.650K$ لـ YC_2 و $2.182K$ لـ LaC_2 ، هذه القيم متفقة جداً مع القيم النظرية $3.81K$ و $2.44K$ على التوالي لـ YC_2 و LaC_2 من المرجع [17] والقيم التجريبية $3.75K$ لـ YC_2 و $1.61K$ لـ LaC_2 من المرجع [2].

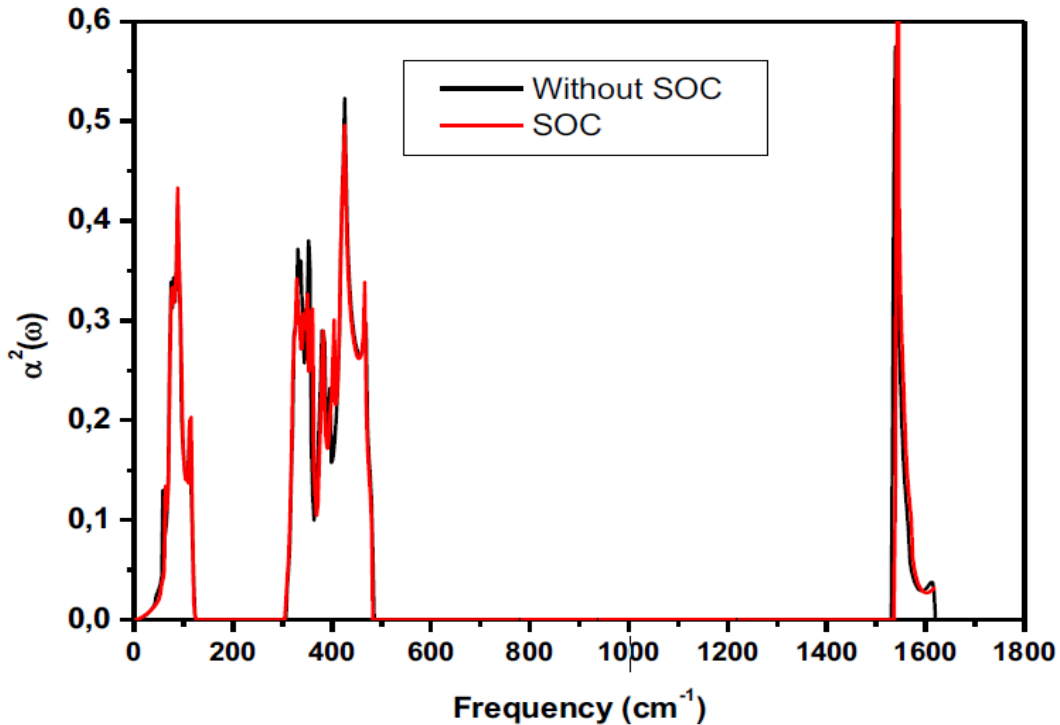
✓ وجدنا قيمة T_c من أجل LuC_2 $3.324K$ وهي في اتفاق ممتاز مع القيمة التجريبية $3.33K$ [2].

3.5.III تأثير اقتران سبين-مدار (spin-orbit coupling) على خصائص الموصلية الفائقة:

من أجل معرفة تأثير اقتران سبين-مدار (SOC) على الخصائص المدروسة، قمنا بدراسة تأثير SOC على خصائص التوصيل الفائق لـ LuC_2 . تم عرض نتائجنا في الشكل (11.III) الذي يوضح الدالة الطيفية لـ Eliashberg مع تأثير SOC وبدونه.

✓ نلاحظ أن الشكل العام لمنحنى الدالة الطيفية لـ Eliashberg متشابه تقريباً مع تأثير SOC وبدونه.
 ✓ أظهرت نتائجنا أنه عندما يتم أخذ تأثير SOC في الحساب، تكون قيمة ثابت اقتران إلكترون-فونون $\lambda=0.58$ وتكون قيمة متوسط التردد اللوغاريتمي $\omega_{ln} = 182K$.

هذه القيم لا تختلف كثيراً عن تلك التي يتم الحصول عليها عندما لا يتم أخذ تأثير SOC في الحساب، مما يوحي بأن تأثير SOC على خصائص الموصلية الفائقة ليس مهماً في المركب LuC_2 .



الشكل (11.III): الدالة الطيفية لـ Eliashberg ($\alpha^2 F(\omega)$) مع تأثير SOC وبدونه للمركب LuC_2 .

6.III خصائص النقل:

المواد الكهروحرارية (TE) هي فئة رائعة من المواد التي تسمح لنا بتحويل الحرارة مباشرة إلى كهرباء والعكس صحيح، وقد لقيت الكثير من الاهتمام بسبب قدرتها على المساعدة في حل أزمة الطاقة العالمية الحالية. إلى حد الآن تم استخدام المواد الحرارية بشكل رئيسي في الأسواق المتخصصة مثل الثلاجات الصغيرة، وأجهزة تبريد الصمام الثنائي بالليزر، ومقاعد تبريد السيارة، إلا أنه تم بذل العديد من الجهود لتوسيع تطبيقات المواد الكهروحرارية عن طريق تحسين خصائصها. يتميز أداء المواد الكهروحرارية بمعامل الجدارة يعرف بالشكل التالي: $ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}$ حيث S هو معامل Seebeck، σ هي الموصلية الكهربائية، κ هي الموصلية الحرارية و T هي درجة الحرارة. يمكن إجراء المحاكاة الحاسوبية لخصائص النقل من خلال حسابات المبدأ الأول ab-initio ومعادلة النقل Boltzmann- المدمجة في برنامج BoltzTrap الذي يستخدم بشكل واسع في محاكاة الخواص الكهروحرارية.

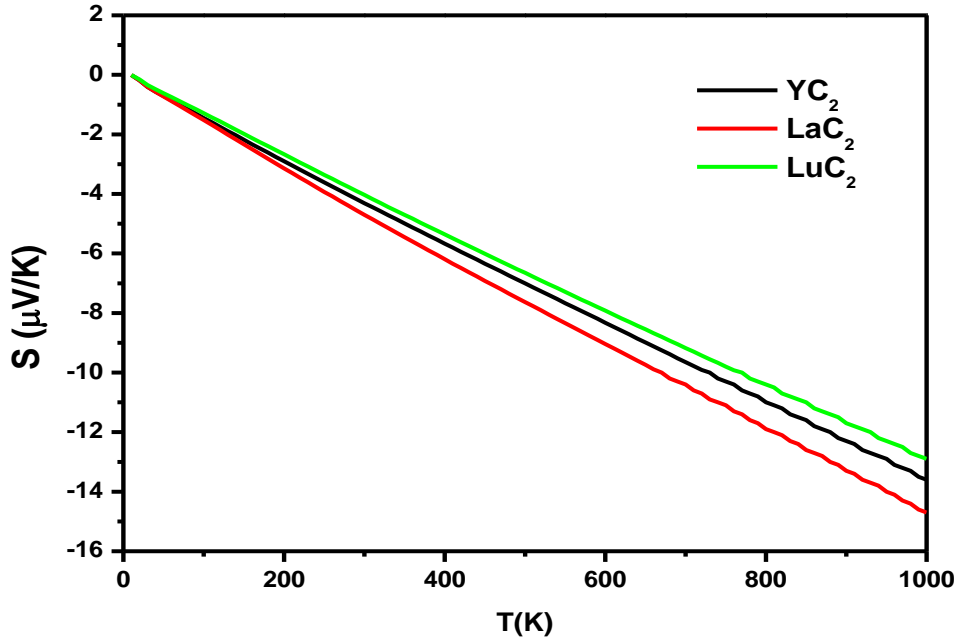
تم حساب خصائص النقل مثل معامل Seebeck والتوصيل الكهربائي والتوصيل الحراري انطلاقاً من حسابات برنامج Quantum Espresso، وباستخدام برنامج BoltzTraP [27] الذي يحل معادلة النقل لـ Boltzmann شبه الكلاسيكية تحت تقريب زمن الاسترخاء الثابت (τ)، حيث تم استخدام شبكة كثيفة من $50 \times 50 \times 50$ k-points في منطقة بريليون الأولى لحساب خصائص النقل.

1.6.III معامل Seebeck:

يعتبر معامل Seebeck أحد خصائص النقل لمادة معينة، فهو مقياس لمقدار فرق الكمون الناتج عن اختلاف درجات الحرارة، حيث يكون انتشار حاملات الشحن (الإلكترونات أو ثقب) سواء بالنسبة للمعادن أو أنصاف النواقل من المناطق الأكثر سخونة إلى المناطق ذات درجة حرارة منخفضة، وقد تم إجراء العديد من الدراسات بنجاح للعثور على معامل Seebeck للمعادن والسبائك الشائعة، يعرف معامل Seebeck بالعلاقة الموضحة في الفصل الثاني: $S = \frac{ek_B}{N\Omega} \sigma^{-1} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right) \sum_{n,k} \tau_{n,k} \vec{v}_{n,k} \vec{v}_{n,k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,k})$ فهي فولت لكل كيلفن (V/K)، على الرغم من أنها غالباً ما تقدم بالميكروفولت لكل كيلفن ($\mu\text{V/K}$).

من منحنى الشكل (12.III) الذي يبين تغيرات معامل Seebeck بدلالة درجة الحرارة:

- ✓ نلاحظ انخفاض معامل Seebeck مع زيادة درجة الحرارة، وهذا نفس السلوك بالنسبة للمواد الثلاث YC_2 و LuC_2 و LaC_2 .
- ✓ في درجات الحرارة المنخفضة يكون معامل Seebeck صفر وهذا راجع إلى أن المواد الثلاث المدروسة تكون موصلات، ونقصد هنا أن حاملات الشحنة (الإلكترونات) تحمل التيار ولا تتفاعل.
- ✓ عند درجة الحرارة العادية حوالي 293K نجد قيمة معامل Seebeck بالنسبة لـ LaC_2 هي $-4.52 (\mu\text{V/K})$ ، أما بالنسبة لـ YC_2 فهي $-4.24 (\mu\text{V/K})$ ، وأخيراً بالنسبة لـ LuC_2 هي $-3.97 (\mu\text{V/K})$. وعند مقارنة هذه النتائج بنتائج المرجع [18] بالنسبة لـ YC_2 هي $0.67 (\mu\text{V/K})$ هذه القيمة بعيدة عن قيمتنا المتحصل عليها، أما بالنسبة لـ LaC_2 هي $-4.30 (\mu\text{V/K})$ هذه القيمة في توافق جيد جداً مع قيمتنا المتحصل عليها في عملنا الحالي.



الشكل (12.III): تغيرات معامل Seebeck بدلالة درجة الحرارة.

2.6.III الموصلية الكهربائية:

الموصلية الكهربائية هي مقياس لمقدار التيار الكهربائي الذي يمكن أن تنقله المادة أو قدرتها على حمل التيار، فالموصلية هي خاصية جوهرية للمادة، ويمكن تعريف الموصلية الكهربائية بالعلاقة الموضحة في الفصل الثاني $\sigma(\varepsilon) = \frac{e^2}{N\Omega} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \sum_{n,k} \tau_{n,k} \vec{v}_{n,k} \vec{v}_{n,k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,k})$ ، وهي ناتجة عن حركة حاملات الشحنة، ونرمز لها بالرمز σ ولديها وحدات SI هي سيمنز لكل متر (S / m)، حيث 1 سيمنز يساوي 1 أمبير لكل فولت ($1S = 1A \cdot V^{-1} = 1/\Omega$).

الموصلية الكهربائية تزداد تدريجياً في موصل معدني عند انخفاض قيمة درجة الحرارة، حيث تحت درجة الحرارة الحرجة، تنخفض المقاومة في الموصلات الفائقة إلى الصفر، بحيث يمكن أن يتدفق التيار الكهربائي في حلقة سلكية فائقة التوصيل بدون استخدام الطاقة، وبالتالي تكون الموصلية عالية جداً، فيرجع هذا إلى التركيز الكبير للإلكترونات الحرة.

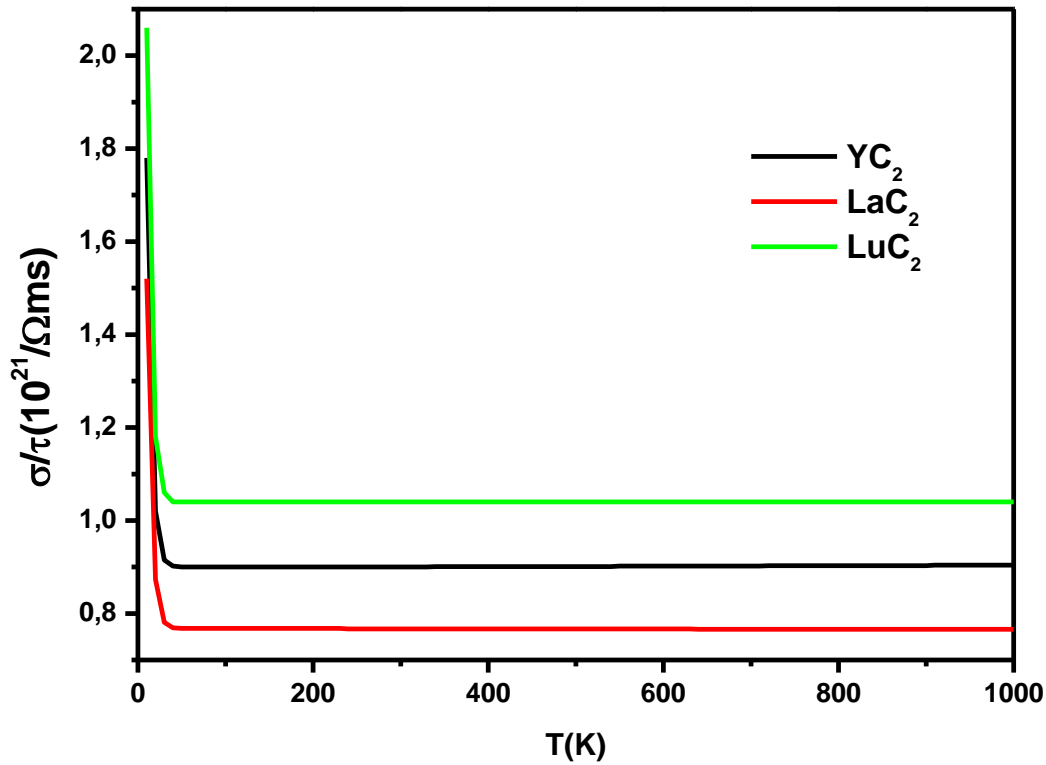
في حالة زيادة درجة الحرارة يظل عدد الحاملات لكل وحدة حجم ثابت إلى حد كبير، لكن يقل تنقلها (mobility) وهذا راجع إلى زيادة اهتزازات الشبكة وانخفاض زمن الاسترخاء، وبالتالي تنخفض الموصلية أيضاً.

الشكل (13.III) يوضح تغير $\frac{\sigma}{T}$ بدلالة درجة الحرارة حيث يبدو أن $\frac{\sigma}{T}$ تعرض نفس السلوك بدلالة تغير درجة الحرارة للمواد الثلاثة YC₂ و LaC₂ و LuC₂). وحسب المرجع [18] فإن الموصلية الكهربائية في درجات الحرارة العادية

للمركبات RC₂ (حيث R تمثل Y أو La أو Lu) تكون حوالي (1/Ωm) 10⁶، وتزداد في درجات الحرارة المنخفضة. بما أن قيمة الموصلية الكهربائية وقيمة زمن الاسترخاء لمعدن النحاس معروفة سنقارن بها نتائجنا الحالية.

عند درجة الحرارة العادية حوالي 293K القيم المتحصل عليها لـ $\frac{\sigma}{\tau}$ بالنسبة لـ LaC₂ هي (0.76 (10²¹1/Ωms)، أما بالنسبة لـ YC₂ فهي (0.89 (10²¹× 1/Ωms)، وبالنسبة لـ LuC₂ فهي (1.03 (10²¹× 1/Ωms). هذه النتائج بالنسبة لـ LaC₂ توافق تقريبا القيمة (0.663 (10²¹× 1/Ωms) المتحصل عليها من المرجع [18]، أما بالنسبة لـ YC₂ تختلف قليلا عن القيمة (0.103 (10²¹× 1/Ωms) المتحصل عليها من المرجع [18]. هذه النتائج توافق بشكل جيد قيمة $\frac{\sigma}{\tau}$ للنحاس وهي (2.13 (10²¹ × 1/Ωms) علما أن موصليته الكهربائية المعروفة في درجة الحرارة العادية هي (6.41 (10⁷× 1/Ωm) و $\tau = 3 \times 10^{-14}s$ ، وبالتالي يمكن أن نقول أن الموصلية الكهربائية لمركباتنا الثلاث جيدة.

عند درجة الحرارة المنخفضة تزداد قيم $\frac{\sigma}{\tau}$ حيث تصل إلى (2.07 (10²¹× 1/Ωms) لـ LuC₂ و (1.79 (10²¹× 1/Ωms) لـ YC₂ و (1.53 (10²¹× 1/Ωms) لـ LaC₂. هذه القيم تتوافق نوعا ما مع قيمة $\frac{\sigma}{\tau}$ لمعدن النحاس وهي (6.41 (10²¹ × 1/Ωms) حيث تكون قيمة زمن الاسترخاء حوالي 10⁻¹⁰s. هذه النتائج تؤكد أن الموصلية الكهربائية لكربيدات المعادن الانتقالية من نفس رتبة الموصلية الكهربائية للمعادن النقية.



الشكل (13.III): تغيرات $\frac{\sigma}{\tau}$ بدلالة درجة الحرارة.

III.6.3 الموصلية الحرارية:

تعرف الموصلية الحرارية κ° بأنها قدرة المادة على نقل الحرارة أو تمثل الحرارة المنقولة بواسطة حاملات الشحن واهتزازات الشبكة (الفونونات) عبر المادة، وتقاس بوحدته الواط لكل متر كلفن.

في المواد العازلة تنتقل الحرارة أساسا بواسطة الفونونات، بينما في المعادن فإنها يمكن أن تنتقل بواسطة كل من الإلكترونات والفونونات. ولهذا يمكن كتابة الموصلية الحرارية على صورة مجموع مشاركة كل من الإلكترونات والفونونات على النحو التالي:

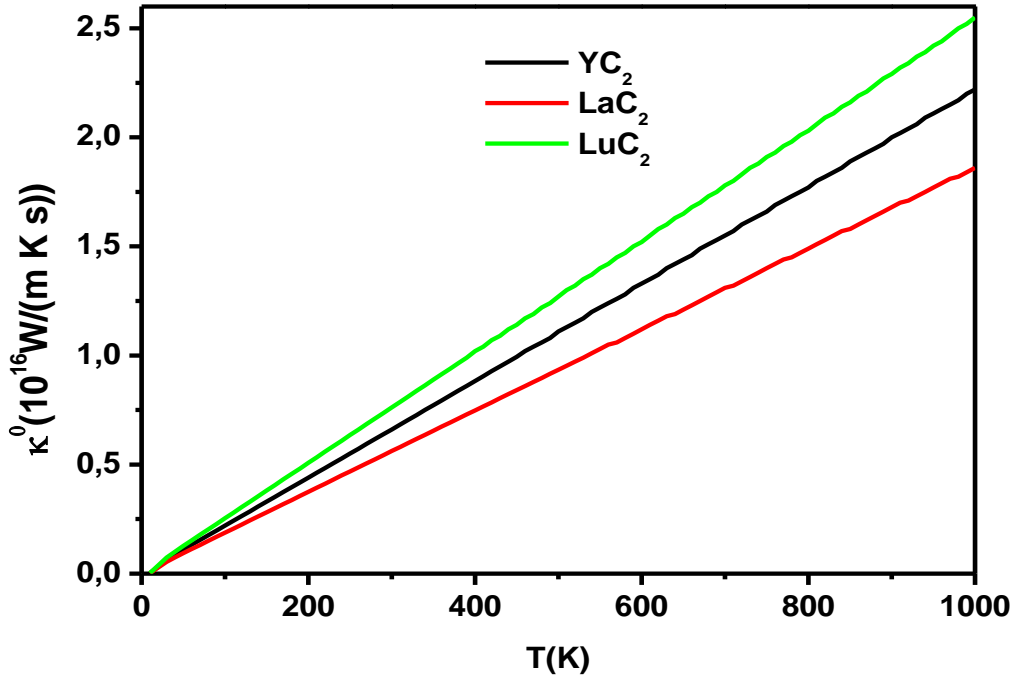
$$\kappa^\circ = \kappa_e^\circ + \kappa_{ph}^\circ \quad \text{(III-6)}$$

في المعادن، تكون الموصلية الحرارية الإلكترونية κ_e° هي الغالبة ومساهمة الفونونات κ_{ph}° له تأثير أقل من ذلك بكثير، لذلك سنهمل تأثير الفونونات في الدراسة الحالية، وقد رأينا في الفصل الثاني معادلة الموصلية الحرارية الإلكترونية وهي:

$$\kappa_e^\circ = \frac{k_B^2 T}{N\Omega} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right)^2 \sum_{n,k} \tau_{n,k} \vec{v}_{n,k} \vec{v}_{n,k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,k}) - T\sigma S^2$$

يبين منحنى الشكل (III.14) تغيرات الموصلية الحرارية بدلالة درجة الحرارة حيث:

- ✓ نلاحظ أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة زادت الموصلية الحرارية، حيث يكون تغير المنحنى خطي تقريبا، ويرجع ذلك إلى زيادة في اصطدامات الإلكترونات مما يؤدي إلى زيادة التوصيل الحراري.
- ✓ في درجات الحرارة المنخفضة أقل من 50K تكون الموصلية الحرارية لها نفس القيم تقريبا بالنسبة للمركبات الثلاث.
- ✓ عند درجة الحرارة العادية حوالي 293K نجد قيمة الموصلية الحرارية بالنسبة لـ LaC_2 هي $0.53(10^{16}\text{W}/(\text{mKs}))$ ، أما بالنسبة لـ YC_2 فهي $0.64(10^{16}\text{W}/(\text{mKs}))$ ، وأخيرا بالنسبة لـ LuC_2 هي $0.74(10^{16}\text{W}/(\text{mKs}))$. وعند مقارنة هذه النتائج بنتائج المرجع [18] بالنسبة لـ YC_2 ($0.671(10^{16}\text{W}/(\text{mKs}))$) و LaC_2 ($0.474(10^{16}\text{W}/(\text{mKs}))$) نجدتها تقريبا في توافق.
- ✓ في درجات الحرارة العالية تظهر الموصلية الحرارية لـ LuC_2 زيادة وهي أكبر من الموصلية الحرارية لـ YC_2 ، وهذه الأخيرة أكبر من الموصلية الحرارية لـ LaC_2 .



الشكل (14.III): تغيرات الموصلية الحرارية بدلالة درجة الحرارة.

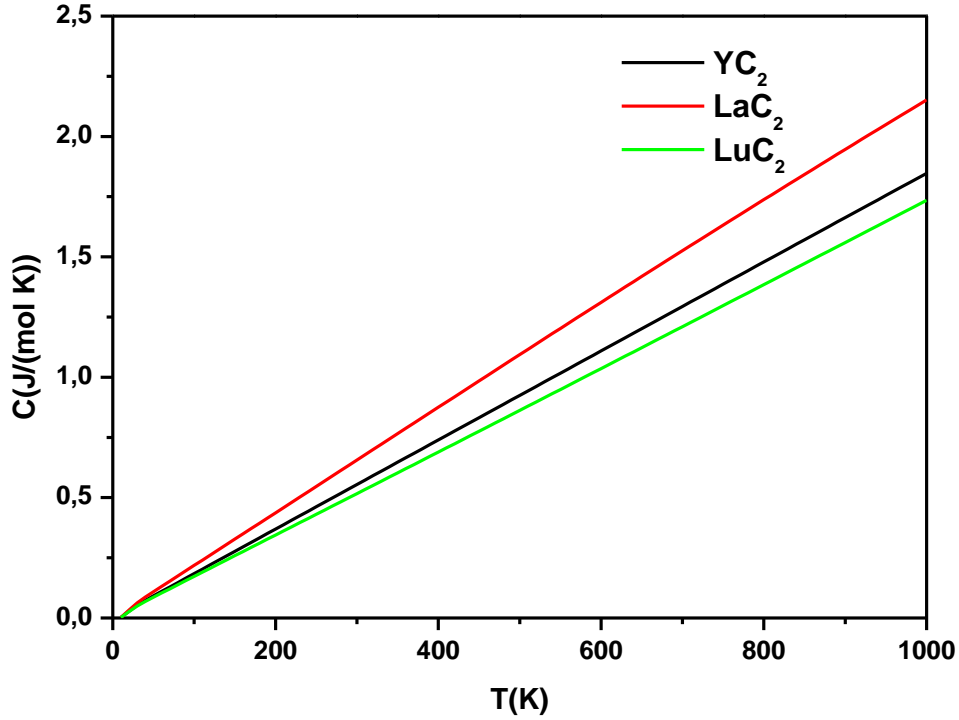
III.6.4 الحرارة النوعية (C):

الحرارة النوعية هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من مادة ما بمقدار درجة واحدة. يتم التعبير عنها بالجول لكل مول كلفن ($J mol^{-1} K^{-1}$)، ونعبر عن الحرارة النوعية بالعلاقة التالية :

$$C(T, \mu) = \int n(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left[\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial T} \right] d\varepsilon \quad (III.7)$$

نلاحظ من الشكل (15.III):

- ✓ أن الحرارة النوعية تزداد خطياً مع زيادة درجة الحرارة حتى تصل إلى 1000K.
- ✓ عند درجات الحرارة المنخفضة أقل من 50K تكون الحرارة النوعية لها نفس القيم تقريباً بالنسبة للمركبات الثلاثة.
- ✓ عند درجة الحرارة العادية حوالي 293K نجد قيمة الحرارة النوعية بالنسبة لـ LuC_2 هي (0.50 J/mol K)، أما بالنسبة لـ YC_2 فهي (0.53 J/mol K)، وأخيراً بالنسبة لـ LaC_2 هي (0.63 J/mol K). وعند مقارنة هذه النتائج بالنسبة لـ YC_2 و LaC_2 بنتائج المرجع [18] نجدتها تقريباً في توافق جيد.
- ✓ في درجات الحرارة العالية تظهر الحرارة النوعية لـ LaC_2 زيادة وهي أكبر من الحرارة النوعية لـ YC_2 ، وهذه الأخيرة أكبر من الحرارة النوعية لـ LuC_2 .



الشكل (15.III): تغيرات الحرارة النوعية C بدلالة درجة الحرارة.

III 6. 5 معامل هول:

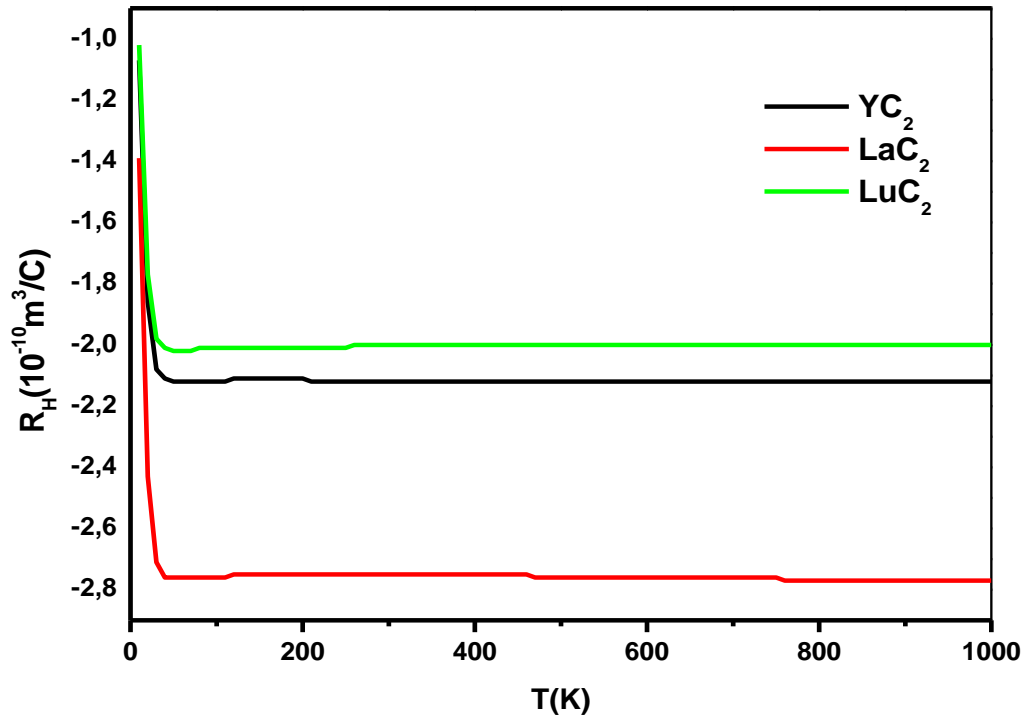
تأثير هول سمي نسبة للفيزيائي الذي قام بهذا الاكتشاف في عام 1880، ذكر أن " التيار الكهربائي الذي يمر عبر مادة مغمورة في مجال مغناطيسي يولد فرق جهد عمودي عليه"، يعطى جهد هول بالعلاقة التالية:

$$U_H = R_H \frac{BI}{d} \quad \text{(III-8)}$$

يمكن ملاحظة أن هذا الجهد يتناسب مع التيار I والحقل المغناطيسي B و d أبعاد الشريط على طول المحور x.

يسمى معامل Hall، حيث n تمثل كثافة الإلكترونات و q الشحنة، نلاحظ أن معامل هول يتناسب عكسيا مع كثافة الإلكترونات، ويعتمد على طبيعة حاملات الشحنة التي تحدد إشارته سالبة (إلكترونات) أو موجبة (الثقوب)، تكون قيم معامل هول في SI بوحدة $[m^3/C]$.

الشكل (16.III) يوضح تغيرات معامل هول بدلالة درجة الحرارة.



الشكل (16.III): تغيرات معامل هول بدلالة درجة الحرارة.

من خلال الشكل (16.III) نلاحظ:

- ✓ أن إشارة معامل هول سالبة وهذا يعني أن حاملات الشحنة هي الإلكترونات.
- ✓ أن معامل هول ينخفض مع زيادة درجة الحرارة.
- ✓ عند درجة الحرارة العادية حوالي 293K نجد قيمة معامل هول $(10^{-10} \text{m}^3/\text{C})$ لـ YC_2 ، LaC_2 و LuC_2 هي -2.10 ، -2.75 و -2.01 على التوالي. هذه النتائج توافق تقريبا النتائج المتحصل عليها من المرجع [18] بالنسبة لـ YC_2 القيمة $(10^{-10} \text{m}^3/\text{C})$ و LaC_2 القيمة $(10^{-10} \text{m}^3/\text{C})$.
- ✓ مع ارتفاع درجة الحرارة، يزداد تركيز الإلكترونات وهذا يقلل من معامل هول.

المراجع

- [1] C.P. Poole Jr., H.A. Farach, J. Supercond. 13 (2000) 47.
- [2] R.W. Green, E.O. Thorland, J. Croat, S. Legvold, J. Appl. Phys. 40 (1969) 3161.
- [3] M. Atoji, J. Chem. Phys. 35 (1961) 1950.
- [4] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. 73 (2001)515 and <http://www.pwscf.org>.
- [5] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, J. Appl. Phys. 103 (2008) 013506S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, J. Appl. Phys.104 (2008) 076107.
- [6] N. Bouarissa, Physica B 406 (2011) 2583.
- [7] N. Bouarissa, S. Saib, J. Appl. Phys. 108 (2010) 113710.
- [8] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, Opt. Mater. 35 (2013) 2303.
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [10] N. Troullier, J.L. Martins, Phys. Rev. B 43 (1993) 1991.
- [11] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [12] M. Methfessel, A.T. Paxton, Phys. Rev. B 40 (1989) 3616.
- [13] A.B. Migdal, Sov. Phys. JETP 34 (1958) 996.
- [14] G.M. Eliashberg, Sov. Phys. JETP 11 (1960) 696.
- [15] P.B. Allen, R.C. Dynes, Phys. Rev. B 12 (1975) 905.
- [16] G. Grimvall, The Electron-Phonon Interaction in Metals vol. 16, North-Holland, Amsterdam, 1981.
- [17] H.M. Tütüncü, G.P. Srivastava, J. Appl. Phys. 117 (2015) 153902.
- [18] R. Sharma, Y. Sharma, Mater Today. 3 (2016) 3144.
- [19] I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, Solid State Commun. 131, (2004) 223.

- [20] S.L. Richardson, M.L. Cohen, S.G. Louie, J.R. Chelikowsky, Phys. Rev. B 33 (1986)1177.
- [21] N. Bouarissa, Infrared Phys. Technol. 39 (1998) 265.
- [22] N. Bouarissa, Mater. Chem. Phys. 65 (2000) 107.
- [23] K. Kassali, N. Bouarissa, Mater. Chem. Phys. 76 (2002) 255.
- [24] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. 73 (2001)515 and references therein.
- [25] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, J. Eur. Phys. B 73 (2010) 185.
- [26] J. P. Maehlen, V. A. Yartys, B. C. Hauback, J. Alloy. Compd. 351 (2003) 151.
- [27] L. G. Gribnyak and T. B. Ivanova. Inorganic Materials, 23 (1987) 478.

خلاصة عامة

خلاصة عامة

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، والإلكترونية، والاهتزازية، والموصلية الفائقة، وخواص النقل للمواد الفائقة التوصيل (YC_2 ، LaC_2 و LuC_2)، حيث تتبلور في بنية رباعي الأضلاع المتمركز معتمدين في ذلك على طريقة شبه الكمون والموجة المستوية في إطار نظرية الكثافة التابعية DFT، ونظرية الكثافة التابعية المضطربة PDFT التي تستخدم من أجل تحديد الخواص الاهتزازية، ثم اعتمدنا على نظرية النقل Boltzmann لتحديد خصائص النقل.

النتائج المتحصل عليها من هذا العمل هي كالتالي:

- ✓ الثوابت البنيوية المحسوبة (مثل ثوابت الشبكة ومعامل الانضغاطية) للمواد التي تمت دراستها تتفق جيداً مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة.
- ✓ أظهرت بنية العصابة الإلكترونية المحسوبة بوضوح الطبيعة المعدنية للمواد (YC_2 ، LaC_2 و LuC_2).
- ✓ كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية عموماً لها نفس الشكل للمواد الثلاث مع اختلاف الحالات المساهمة في القيمة الإجمالية لكثافة الحالات الإلكترونية عند مستوى سطح فيرمي.
- ✓ شكل سطح فيرمي الذي تمر عليه عصابتين طاقتين بالتقريب متشابه للمواد الثلاث مع تغييرات ضئيلة راجعة لتغييرات في بنية عصابة الطاقة.
- ✓ أكدت كثافة الشحن أن الروابط الكيميائية الموجودة هي روابط تساهمية وأيونية، وبالتالي يمكن وصف الرابطة لهذه المركبات بأنها مزيج من الروابط المعدنية، والأيونية، والتساهمية.
- ✓ تم عرض ومناقشة منحنيات تشتت الفونون وكثافة الحالات الكلية المتوقعة للذرات من أجل YC_2 و LaC_2 و LuC_2 ، حيث لا توجد ترددات سالبة في طيف الفونون مما يشير إلى الاستقرار الديناميكي لـ YC_2 ، و LaC_2 و LuC_2 .
- ✓ يشير تحليل الدالة الطيفية لـ Eliashberg باستخدام منحنيات كثافة حالات الفونون إلى أن حركة الذرتين Y (La، Lu) و C تلعب دوراً مهماً في حالة التوصيل الفائق لـ YC_2 ، LaC_2 و LuC_2 ، وأكدت القيمة المنخفضة التي تم الحصول عليها لثابت اقتران إلكترون-فونون أن YC_2 ، LaC_2 و LuC_2 هي موصلات فائقة Bardeen-Copper-Schrieffer (BCS) ذات اقتران ضعيف (coupling weak).
- ✓ درجة الحرارة الحرجة T_c التي تم الحصول عليها في اتفاق ممتاز مع النتائج التجريبية والقيم النظرية المتاحة.
- ✓ أجرينا دراسة لخصائص النقل للمواد الثلاث (YC_2 ، LaC_2 و LuC_2) وذلك بدلالة تغير درجة الحرارة، حيث عند درجات الحرارة العادية تكون الموصلية الكهربائية جيدة وتزداد في درجات الحرارة المنخفضة، ويكون معامل Seebeck صفر في درجات الحرارة المنخفضة جداً، وتظهر الموصلية الحرارية والحرارة النوعية زيادة مع ارتفاع درجة الحرارة وهذا راجع لزيادة تركيز الإلكترونات، ومعامل Hall تكون إشارته سالبة، ويرجع ذلك لنوع حاملات الشحنة وهي الإلكترونات.
- ✓ أول عمل نظري لـ LuC_2 بالنسبة لخواصه البنيوية، والإلكترونية، والفونونية، والإلكترون-فونون، وعلى الخواص فائقة التوصيل، وخصائص النقل، وبالتالي فإن النتائج التي توصلنا إليها ستأخذ كمرجع.

خلاصة عامة

هذه النتائج النظرية المتحصل عليها في هذه الأطروحة للمواد الثلاث (YC_2 ، LaC_2 و LuC_2) باستخدام طريقة المحاكاة، ستساعد وتسهل العمل عليها تجريبيا خصوصا الخواص الإلكترونية، والاهتزازية، والموصلية الفائقة، وخصائص النقل، وإن مساهمتنا في دراسة هذه المجموعة من المواد ليست سوى البداية لدراسة الخصائص الفيزيائية الأخرى، وكنظرة مستقبلية نأمل في دراسة الخصائص المرنة والخصائص المغناطيسية، وكذا دراسة المواد الفائقة التوصيل التي تثير الاهتمام.

قائمة الأشكال

الفصل الأول: مقدمة حول المواد الفائقة التوصيل

- الشكل (1.I): مقاومة عينة من الزئبق بدلالة درجة الحرارة..... 05
- الشكل (2.I): عصابات الطاقة للمعادن و أنصاف الموصلات والعوازل..... 06
- الشكل (3.I): أزواج كوبر..... 07
- الشكل (4.I): تأثير ميسنر في كرة فائقة التوصيل..... 08
- الشكل (5.I): مخطط الطور لفائق التوصيل من النوع I..... 10
- الشكل (6.I): مخطط الطور لفائق التوصيل من النوع II..... 11
- الشكل (7.I): عصابة التوصيل للحالة العادية وطاقة الفجوة لحالة التوصيل الفائق..... 13

الفصل الثاني: طرق الحسابات النظرية

- الشكل (1.II): مخطط حلول معادلة كوهن-شام..... 24
- الشكل (2.II): كمون إلكترونات التكافؤ ودالة الموجة الموافقة له..... 27

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

- الشكل (1.III): الهيكل الرباعي الأضلاع المتمركز لـ $(\text{LuC}_2, \text{LaC}_2)\text{YC}_2$ 40
- الشكل (2.III): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركبات YC_2 ، LaC_2 ، و LuC_2 41
- الشكل (a.3.III): بنية عصابة الطاقة الإلكترونية لـ YC_2 45
- الشكل (b.3.III): بنية عصابة الطاقة الإلكترونية لـ LaC_2 45
- الشكل (c.3.III): بنية عصابة الطاقة الإلكترونية لـ LuC_2 46
- الشكل (a.4.III): كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية (DOS) لـ YC_2 47
- الشكل (b.4.III): كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية (DOS) لـ LaC_2 48
- الشكل (c.4.III): كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية (DOS) لـ LuC_2 49
- الشكل (a.5.III): سطح فيرمي لـ YC_2 50
- الشكل (b.5.III): سطح فيرمي لـ LaC_2 51
- الشكل (c.5.III): سطح فيرمي لـ LuC_2 51
- الشكل (a.6.III): كثافة الشحنة لـ YC_2 في المستوى (111)..... 52

- 53..... الشكل (b.6.III): كثافة الشحنة لـ LaC_2 في المستوى (111).....
- 53..... الشكل (c.6.III): كثافة الشحنة لـ LuC_2 في المستوى (111).....
- 55 الشكل (a.7.III): طيف الفونون لـ YC_2
- 55..... الشكل (b.7.III): طيف الفونون لـ LaC_2
- 56 الشكل (c.7.III): طيف الفونون لـ LuC_2
- 57 الشكل (a.8.III): كثافة حالات الفونون لـ YC_2
- 58..... الشكل (b.8.III): كثافة حالات الفونون لـ LaC_2
- 58..... الشكل (c.8.III): كثافة حالات الفونون لـ LuC_2
- 59..... الشكل (9.III): أنماط الإزاحة الذرية للفونونات الضوئية في مركز منطقة الخلية الأولية لـ LuC_2
- 61..... الشكل (a.10.III): دالة الطيف لـ Eliashberg $((\alpha^2 F(\omega))$ ومتوسط اقتران إلكترون-فونون $\lambda(\omega)$ لـ LuC_2
- 61..... الشكل (b.10.III): دالة الطيف لـ Eliashberg $((\alpha^2 F(\omega))$ ومتوسط اقتران إلكترون-فونون $\lambda(\omega)$ لـ YC_2 [17].....
- 62... الشكل (c.10.III): دالة الطيف لـ Eliashberg $((\alpha^2 F(\omega))$ ومتوسط اقتران إلكترون-فونون $\lambda(\omega)$ لـ LaC_2 [17].....
- 64..... الشكل (11.III): الدالة الطيف لـ Eliashberg $((\alpha^2 F(\omega))$ مع تأثير SOC وبدونه للمركب LuC_2
- 66..... الشكل (12.III): تغيرات معامل Seebeck بدلالة درجة الحرارة.....
- 67..... الشكل (13.III): تغيرات σ / τ بدلالة درجة الحرارة.....
- 69..... الشكل (14.III): تغيرات الموصلية الحرارية بدلالة درجة الحرارة.....
- 70..... الشكل (15.III): تغيرات الحرارة النوعية C بدلالة درجة الحرارة.....
- 71..... الشكل (16.III): تغيرات معامل هول بدلالة درجة الحرارة.....

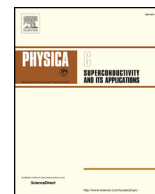
قائمة الجداول

الفصل الأول: مقدمة حول المواد الفائقة التوصيل

- الجدول (1.I): الموصلات الفائقة ذات درجة الحرارة المنخفضة الحرجة.....09
- الجدول (2.I): الموصلات الفائقة ذات درجة الحرارة العالية الحرجة.....09
- الجدول (3.I): T_c و H_c و B_c في بعض الموصلات الفائقة من النوع I.....10
- الجدول (4.I): T_c و H_{c2} و B_{c2} في بعض الموصلات الفائقة من النوع II.....11
- الجدول (5.I): بعض المواد فائقة التوصيل ودرجة الحرارة الحرجة.....12

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

- الجدول (1.III): ثوابت الشبكة (a و c) وثابت التموضع (u) للمواد YC_2 و LaC_2 و LuC_242
- الجدول (2.III): معامل الانضغاطية (B_0) ومشتقها الأول (B_0') للمواد YC_2 و LaC_2 و LuC_243
- الجدول (3.III): المسافات بين الذرات ($C-C$, $C-Y^a$ و $C-Y^b$)، حيث a و b هي المواقع الذرية لـ Y (La , Lu) وهي $(0,0,0)$ و $(0.5,0.5,0.5)$43
- الجدول (4.III): أنماط الاهتزاز وتردداته بالـ (cm^{-1}) في مركز منطقة بريليون لـ YC_2 و LaC_2 و LuC_260
- الجدول (5.III): ثوابت الموصلية الفائقة المحسوبة لـ YC_2 و LaC_2 و LuC_2 ومقارنتها بنتائج المرجع [2] و [17،18].....63



Electron-phonon interaction in the binary superconductor lutetium carbide LuC_2 via first-principles calculations

S. Dilmi, S. Saib, N. Bouarissa*

Laboratory of Materials Physics and its Applications, University of M'sila, M'sila 28000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

LuC_2
Intermetallics
Density functional theory
Electronic structure
Electron-phonon coupling superconductor

ABSTRACT

Structural, electronic, electron-phonon coupling and superconducting properties of the intermetallic compound LuC_2 are investigated by means of ab initio pseudopotential plane wave method within the generalized gradient approximation. The calculated equilibrium lattice parameters yielded a very good accord with experiment. There is no imaginary phonon frequency in the whole Brillouin zone supporting thus the dynamical stability in the material of interest. The average electron-phonon coupling parameter is found to be 0.59 indicating thus a weak-coupling BCS superconductor. Using a reasonable value of $\mu^* = 0.12$ for the effective Coulomb repulsion parameter, the superconducting critical temperature T_c is found to be 3.324 which is in excellent agreement with the experimental value of 3.33 K. The effect of the spin-orbit coupling on the superconducting properties of the material of interest has been examined and found to be weak.

1. Introduction

Transition metal carbides are highly stable at high temperatures and used with particularly high critical temperatures as coating for cutting tools, wear-resistant surfaces, in refractory materials and as conducting barriers in the electric industry. Low temperature superconductivity was observed in the body centered binary compounds YC_2 , LaC_2 and LuC_2 [1,2]. In spite of few experimental results examining the structural and superconducting properties of Lutetium carbide LuC_2 [2,3], no theoretical work has been reported so far on its structural, electronic, phonons and electron-phonon interaction and superconducting properties, to the best of our knowledge. As a matter of fact, phonons play a major role in several of the fundamental properties of solid materials, such as specific heat, electrical conductivity, thermal expansion and entropy [4–6]. Besides, in the study of transport and optical properties in polar semiconductors, the understanding of phenomena related to the electron-phonon interaction including optical spectra temperature dependence, resistivity of metals and superconductivity needs an accurate determination of phonons and their related polaron parameters [7,8]. For this reason, this contribution is aimed at making ab initio calculations of the structural and electronic properties of LuC_2 in the body centered tetragonal structure by using a generalized gradient approximation (GGA) involved in the DFT formalism. Using the calculated average electron-phonon coupling parameter and the logarithmic average of phonon frequency, we have computed the superconducting transition temperature. Furthermore, we have examined the

effect of the spin-orbit coupling (SOC) on the obtained results regarding the superconducting properties.

The paper is organized as follows. After a brief introduction, the computational method used in this work is described in Section 2. The results are presented and discussed in Section 3 where we examine the electronic band structure and partial and total density of states (DOS). We achieve this section by studying the phonon modes, phonon dispersion curves and phonon DOS. We analyze the strength of the phonon-electron interaction by computing the Eliashberg spectral function and calculate the supraconducting properties. Finally, our paper is completed by a conclusion in Section 4.

2. Method of calculation

The present calculations were performed using a plane wave basis within the DFT as implemented in the QUANTUM ESPRESSO code [4] using cutoff energies of 60 Ry and 480 Ry for the wave functions and the charge density, respectively. The GGA of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), known as PBE-GGA [9] was used for the exchange-correlation functional treating the interactions of electrons with ion cores. This interaction is described by using norm-conserving pseudopotentials [10]. The Lu: $4f^{14} 5d^1 6s^2$ and C: $2s^2 3p^2$ electron states are explicitly treated as valence electrons. The Monkhorst-Pack method [11] was employed for the integration over the Brillouin zone (BZ) by using a set of $8 \times 8 \times 8$ special k-point sampling. As regards the electronic calculations, integrations were performed with a $24 \times 24 \times 24$ k-grid. The

* Corresponding author.

E-mail address: n_bouarissa@yahoo.fr (N. Bouarissa).

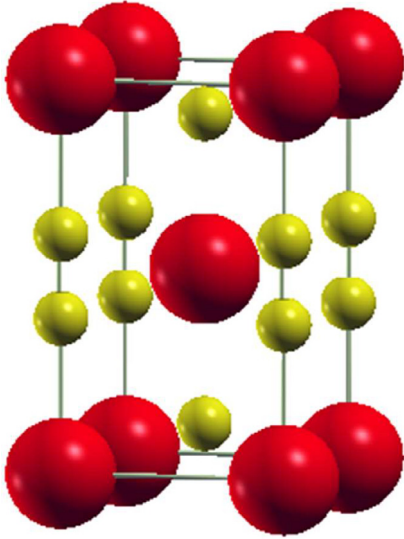


Fig. 1. The body-centered tetragonal structure of LuC₂.

dynamic matrix was computed based on a $4 \times 4 \times 4$ mesh of phonon wave vectors. The Methfessel–Paxton smearing approach [12] is used to recover the non-smear results for metals with the smearing parameter $\sigma = 0.02$ Ry.

Within the framework of Migdal–Eliashberg theory [13,14], the superconductivity arising from electron-phonon coupling is characterized by several quantities [15,16]. The most important ones are Eliashberg spectral:

$$\alpha^2F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(E_f)} \sum_{q\nu} \frac{\gamma_{q\nu}}{\omega_{q\nu}} \delta(\omega - \omega_{q\nu}) \quad (1)$$

where $N(E_f)$ is the electronic DOS at the Fermi level, and $\gamma_{q\nu}$ is the phonon line width for mode q . The electron–phonon coupling constant is given by the following formulae [16],

$$\lambda = 2 \int_0^\infty d\omega \frac{\alpha^2F(\omega)}{\omega}. \quad (2)$$

The superconducting transition temperature T_c is estimated using the Allen–Dynes modified McMillan equation [16] as,

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1.2} \exp \left[-\frac{1.4(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right] \quad (3)$$

where ω_{ln} is the logarithmic average frequency and μ^* is the Coulomb pseudopotential. ω_{ln} is calculated as,

$$\omega_{ln} = \exp \left(\frac{2}{\lambda} \int_0^\infty d\omega \frac{\alpha^2F(\omega)}{\omega} \ln \omega \right). \quad (4)$$

In order to examine the SOC effect on the superconducting properties, the SOC term has been included in the DFT calculation.

3. Results and discussion

3.1. Structural and electronic properties

LuC₂ crystallizes in the CaC₂ body-centered tetragonal structure. It has a space group of I4/mmm in which Lu located at the Wyckoff positions 2a (0, 0, 0) and C atoms at 4e (0, 0, z). The three independent lattice parameters (a and c) and the internal parameter (u) are needed to define the CaC₂ body-centered tetragonal structure (see Fig. 1). The optimized values of (a and c), (u), the bulk modulus (B), and its pressure derivative (B') are presented in Table 1 and compared to the available experimental data. The obtained lattice parameters (a and c) and the internal parameter (u) are in good agreement with the measured ones, where the maximum deviation is of 0.5%. The present computed value of the bulk modulus for LuC₂ is 118 GPa. Due to the lack of both experimental and theoretical results concerning this material, one can observe that the bulk modulus is larger than those of 106 and 97 GPa of YC₂ and LaC₂ respectively calculated by Tütüncü and Srivastava [17] using the same method. This expected feature of the bulk modulus decreases with the increase of the primitive unit cell volume from LaC₂ to YC₂ to LuC₂. The bulk modulus pressure derivative falls in the range 3–5 as in most solids. The present findings ensure the accuracy of our calculations and confirm the reliability of the approach being used here. Therefore, the optimized lattice parameters are useful for future computations of other properties.

The interatomic distances C–C, Lu^a–C and Lu^b–C are 1.3001, 2.4048 and 2.641 Å, which is in excellent accord with the experimental values of 1.2760, 2.344 and 2.559 Å [3] respectively, where Lu^a and Lu^b are the Lu atom in the reduced positions (0,0,0) and (1/2,1/2,1/2) respectively. The electronic band structure in the range from –9 to 6 eV, around the Fermi level, set to zero, along selected high symmetry directions in the Brillouin zone for LuC₂ is shown in Fig. 2.a. The Fermi level is crossed by two electronic bands which confirms the metallic character of the material. The sum of the covalent radii of Lu (2.17 Å) and C (0.67 Å) is 2.84 Å which is larger than Lu–C bond length that is found to be 2.344 Å. This result confirms a covalent bonding between Lu and C atoms. Furthermore, the difference in the electronegativity among Lu and C elements indicates that an ionic character can be predicted. Thus, the overall bonding of the material may be characterized as a mix of covalent, metallic and ionic interactions.

Fig. 2.b displays the calculated total DOS as well as partial DOS. The lowest valence band is shown to be of predominated C 2s and 2p with minor contribution of Lu 5d and 6p states. It has a peak situated around –7.5 eV. The following valence bands –5.7 and –4 eV below the Fermi level, are mostly flat indicating no interaction with the solid and it consists mainly of Lu (4f) and smaller contribution of C-2s states, This bands gives rise to a sharp peak at about –5.5 eV in the DOS of LuC₂. The last valence states involving largely C-2p, with lesser contributions coming from Lu 5d, Lu 6s, and C 2s states. Near the Fermi level, there is a strong hybridization between Lu-5d and C-2p and these states are mainly responsible of the electronic and superconducting properties of this material. The total DOS around the Fermi level E_F , $N(E_F)$, is calculated to be 0.84 eV/states and approximately is equal to the contribution from Lu-5d and C-2p states.

The topology of LuC₂ bands is quite similar to that of YC₂ reported in Ref. [18]. The changes in the band structure lead to the modification of the Fermi surface. Sphere-like surfaces near the Γ -point undergo

Table 1

Structural lattice and internal parameters (a,c and u), interatomic distances (C–C, C–Lu^a and C–Lu^b), where a and b are the Lu atomic positions (0,0,0) and (0.5,0.5,0.5), respectively, bulk modulus (B_0) and its first-pressure derivative (B'_0) for bulk LuC₂.

	a(Å)	c(Å)	u	C–C(Å)	C–Lu ^a (Å)	C–Lu ^b (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
This work	3.621	6.198	0.3936	1.3001	2.4048	2.641	118.420	4.4523
Expt. [3]	3.563 ± 0.0015	5.964 ± 0.009	0.393 ± 0.001	1.276 ± 0.012	2.344 ± 0.007	2.599 ± 0.002		

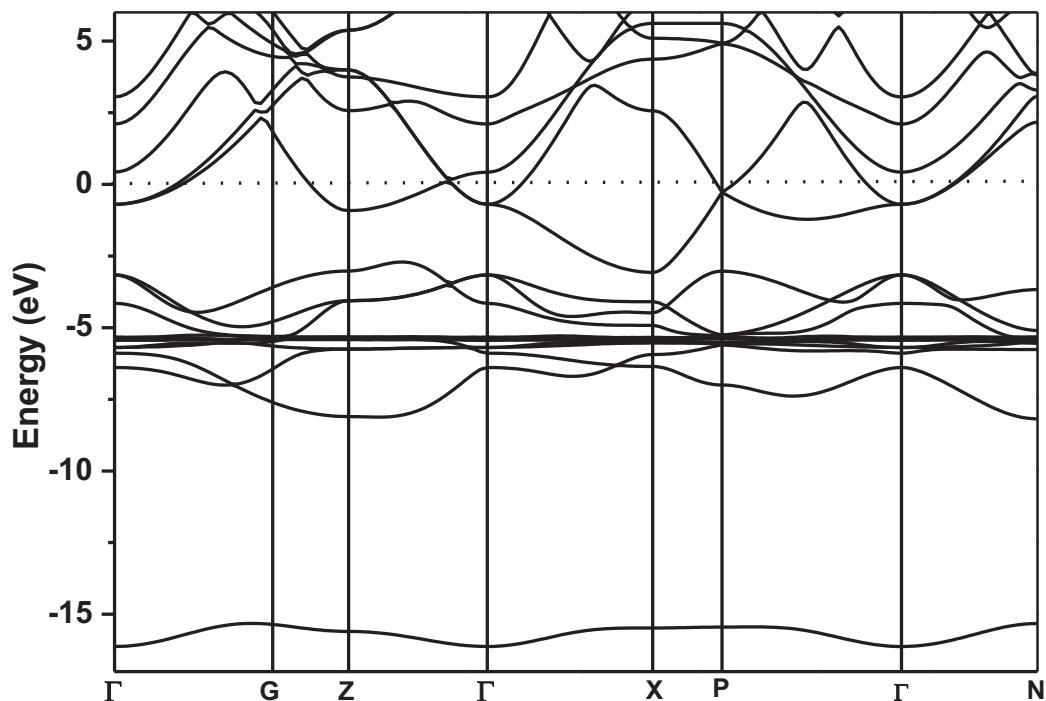


Fig. 2. (a) Calculated Electronic band structure along the high symmetry directions of the body-centered tetragonal structure of LuC₂ (b) Total and partial electronic density of states (DOS). (c) Fermi surfaces of LuC₂ (d) Charge density contour map for LuC₂. Plots are made through the (1 1 1) plane containing Lu and C atoms.

insignificant changes similarly to that of YC₂ [18]. The quasi-cylindrical electronic surface along the BZ edges increases from YC₂ to LuC₂. Thus, the Fermi surface topology for the considered compounds preserves the basic features of the superconducting materials. Fig. 2(c) displays the Fermi surfaces for LuC₂.

The study of electronic charge densities in solid materials provides useful information on the chemical bonding properties and interstitial impurities in the materials of interest [19–22]. Fig. 2(d) illustrates the electron charge density contour map for LuC₂ material in the (111) plane that contains Lu and C atoms. Note that most of the charge is

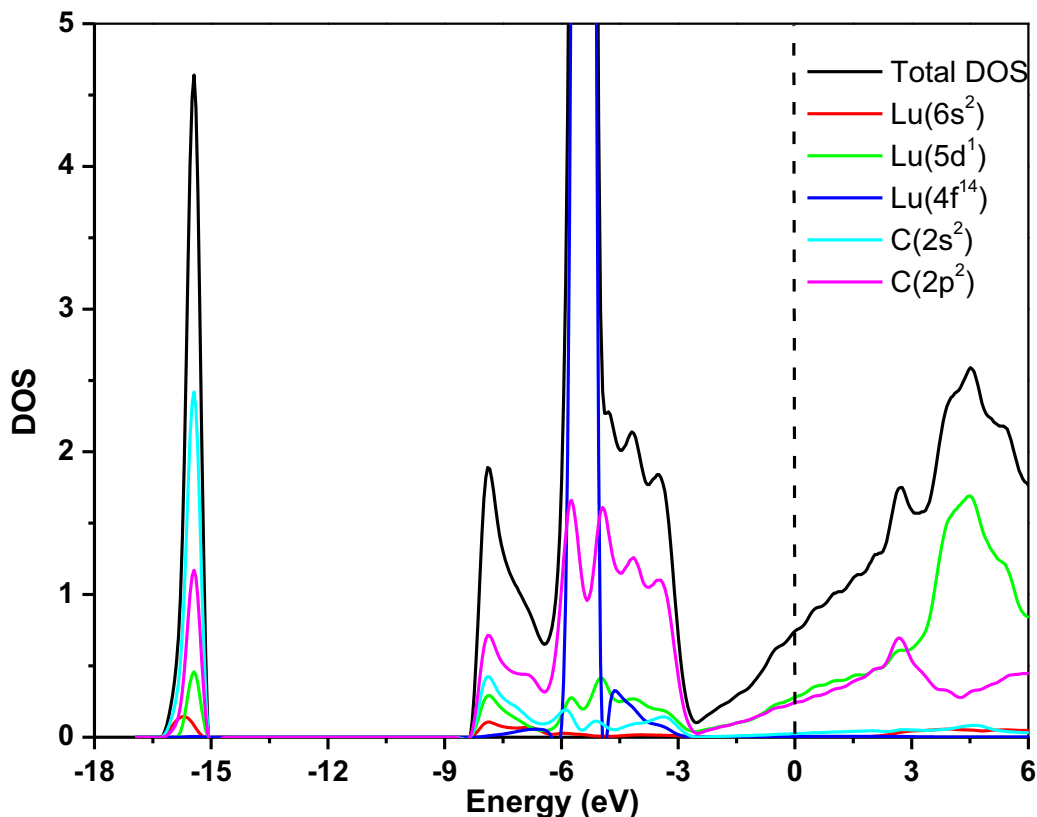


Fig. 2. (continued)

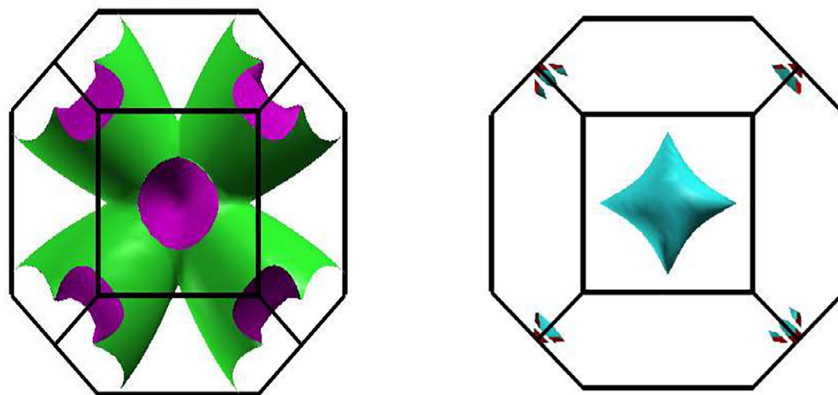


Fig. 2. (continued)

situated at the Lu and C sites where it reaches its maximum. This suggests that the charge distribution is predominantly s-like. A small amount of charge can also be observed in the interstitial regions. This quantity of charge is found to be in both sides nearest to the C and Lu. Nevertheless, it seems that the charge density nearest to the C is more important than that nearest to Lu. The minimum of the charge density is situated in the bonding region and is almost half way along the bond. This suggests an anti-bonding-like state.

3. 2. Phonons, electron-phonon interaction and superconductivity

Fig. 3.a and b display the computed phonon dispersion curve and the corresponding phonon density of states for LuC_2 . The lack of negative frequencies in the full phonon spectra suggests the dynamical stability of LuC_2 . The phonon dispersions show a set of 9 phonon branches. This is consistent with the fact that there are three atoms per primitive cell. The phonon curves can be divided in three regions

clearly spaced on the frequency scale: low frequency region composed from acoustic phonon modes, below 120 cm^{-1} , intermediate frequency region, between 305 to 380 cm^{-1} and high frequency regions, above 1530 cm^{-1} , leaving two gaps which may be noted from the phonon DOS curve. Due to the light atomic mass of carbon compared to Lute-tium atom and strong C–C coupling, the intermediate and high frequency modes are of almost pure carbon character. The low frequency region is mainly derived from Lu atoms with non negligible contribution of C atoms. Thus, in this range of frequencies a considerable Lu–C hybridization can be seen.

The zone-centre optical atomic vibrations in our body-centered tetragonal structure system can be classified as: $\Gamma = A_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$. A and E modes being singly and doubly degenerate, respectively. There are two Raman-active vibrational modes ($A_{1g} + E_g$) and two infrared modes (IR) ($A_{2u} + E_u$). The eigen displacements of these zone-centre phonon modes are shown in Fig. 4. The eigenvectors of these phonon modes indicate that the double E modes are dominated by the

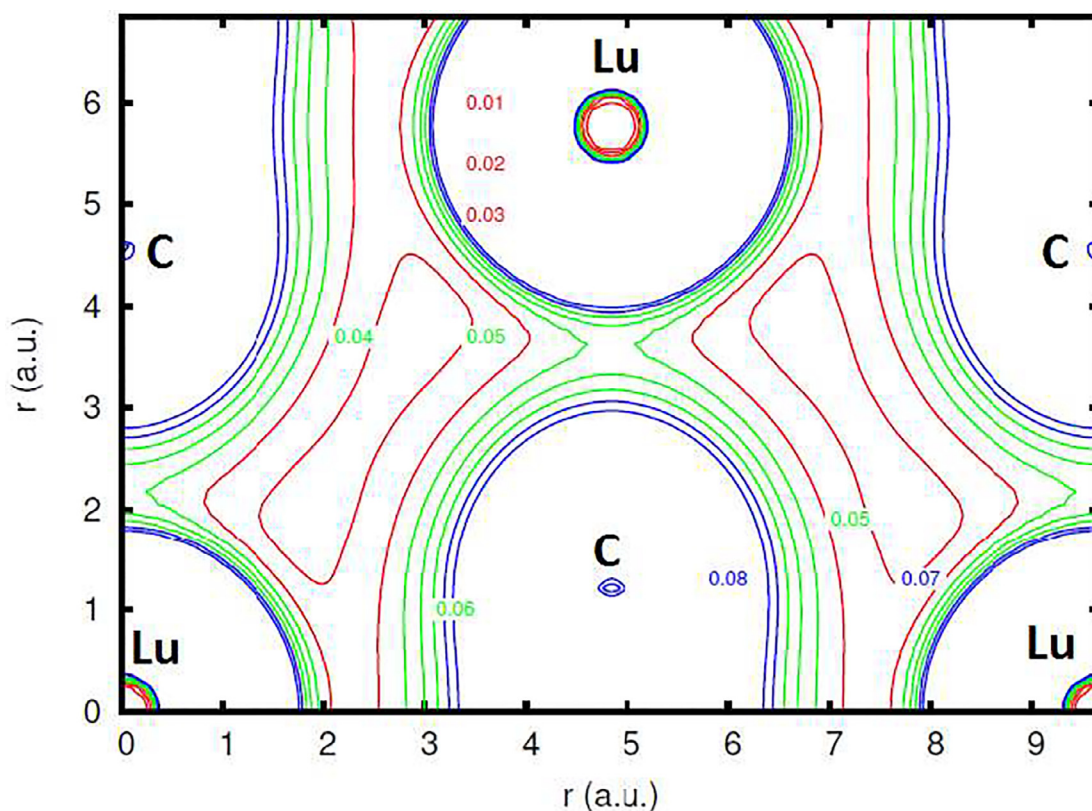


Fig. 2. (continued)

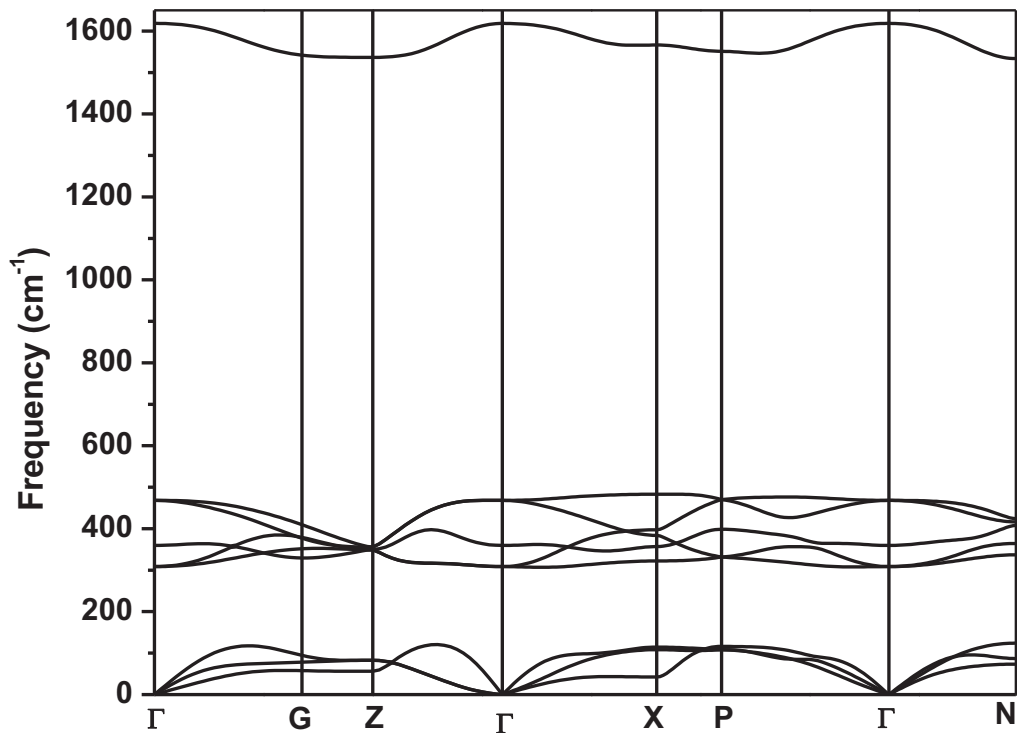


Fig. 3. (a) Phonon spectrum of LuC_2 (b) The total and atom-projected density of states for LuC_2 .

vibrations of atoms along the x-and y-axes, whereas the A modes involve the atoms vibrations along the z-axis. The zone-center phonon frequencies of LuC_2 have been presented in Table 2. As far as we know, no reported experimental or theoretical data are available in the

literature to compare our present findings. Thus, our results are predictions that may serve for a reference.

In order to investigate the origin of superconductivity for this compound, we have to analyze the strength of electron-phonon

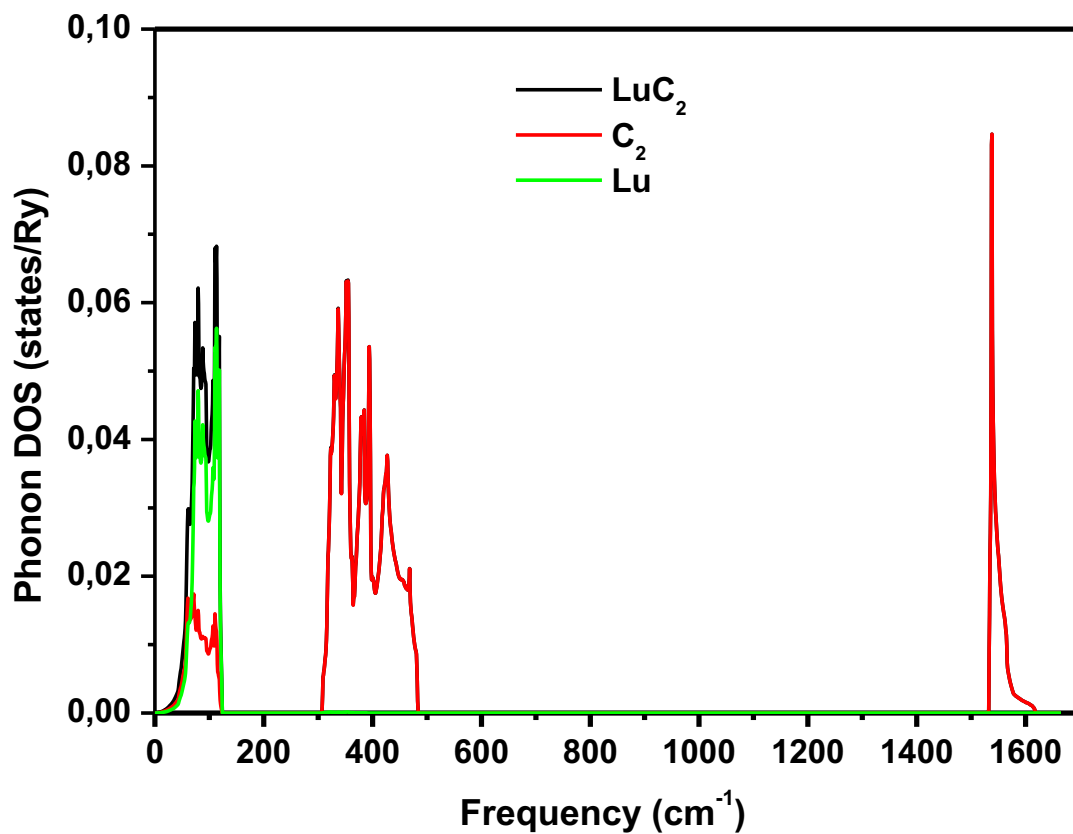


Fig. 3. (continued)

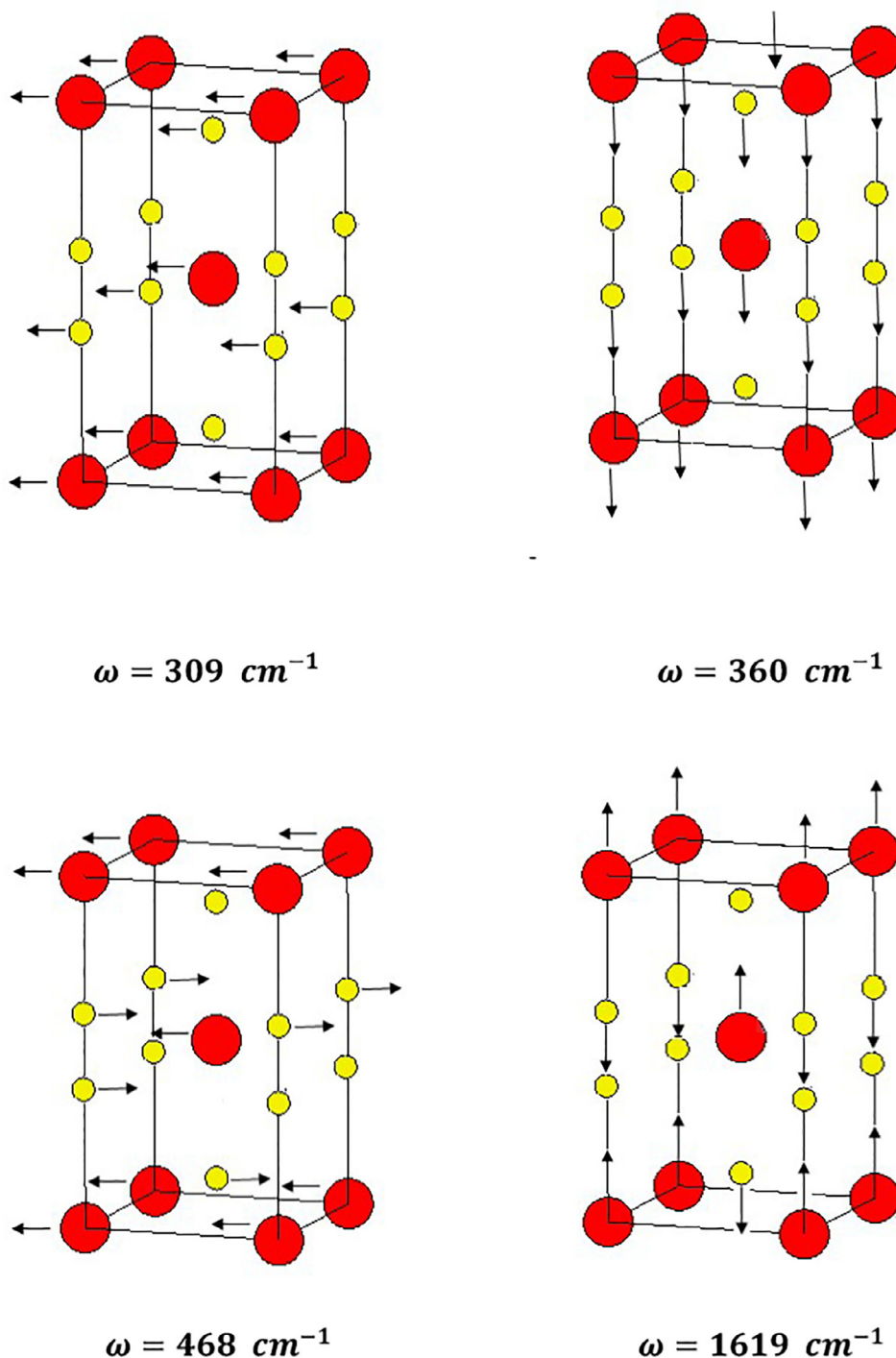


Fig. 4. Eigen atomic displacement patterns for the zone-centre optical phonon modes in the conventional unit cell of LuC₂.

Table 2
Vibrational modes and their frequencies (in cm⁻¹) at the Brillouin zone center for LuC₂.

Vibrational mode	E _u	A _u	E _g	A _{1g}
Frequency (cm ⁻¹)	308.67	359.56	468.26	1618.51

interaction in LuC₂ superconductor. We have displayed the calculated Eliashberg spectral function ($\alpha^2F(\omega)$) and the average electron-phonon coupling parameter together in Fig. 5. One can observe that the Eliashberg spectral function follows the structure of the phonon density of states in the whole frequency scale.

The obtained value of lambda is 0.59 which suggests that electron-phonon interaction in this material is of weak strength. Now we can investigate the connection between phonon modes and their electron-phonon coupling parameters by analyzing our spectral function. The phonon modes in the first region of phonon spectrum contribute nearly %59 (0.35). The calculated contribution for lambda from the second and the third regions is about 37% (0.22) and 3% (0.02) respectively. Hence, the acoustic as well as intermediate optical phonon modes are heavily involved in the process of scattering electrons near the Fermi level. This feature is expected since the largest contribution to the $N(E_F)$ comes from the Lu-5d and C-2p states. Thus, we can conclude that the motion of both atoms plays an important role in forming the

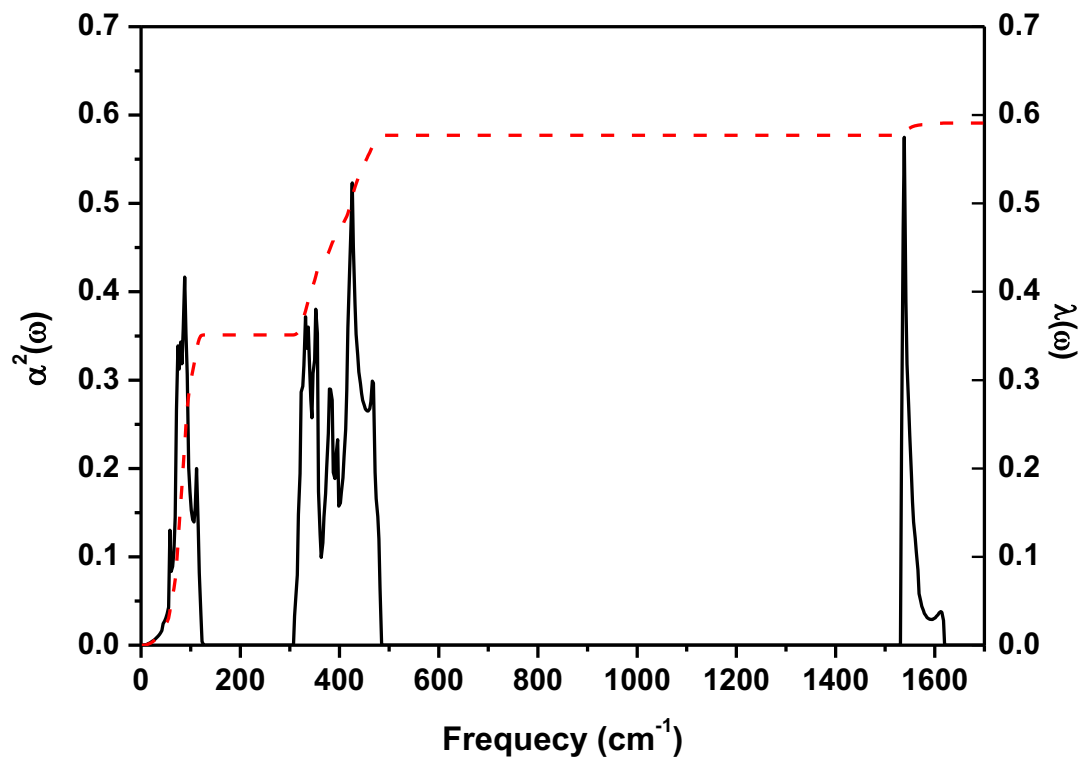


Fig. 5. The Eliashberg spectral $\alpha^2 F(\omega)$ and the integrated electron phonon coupling $\lambda(\omega)$ functions for LuC_2 .

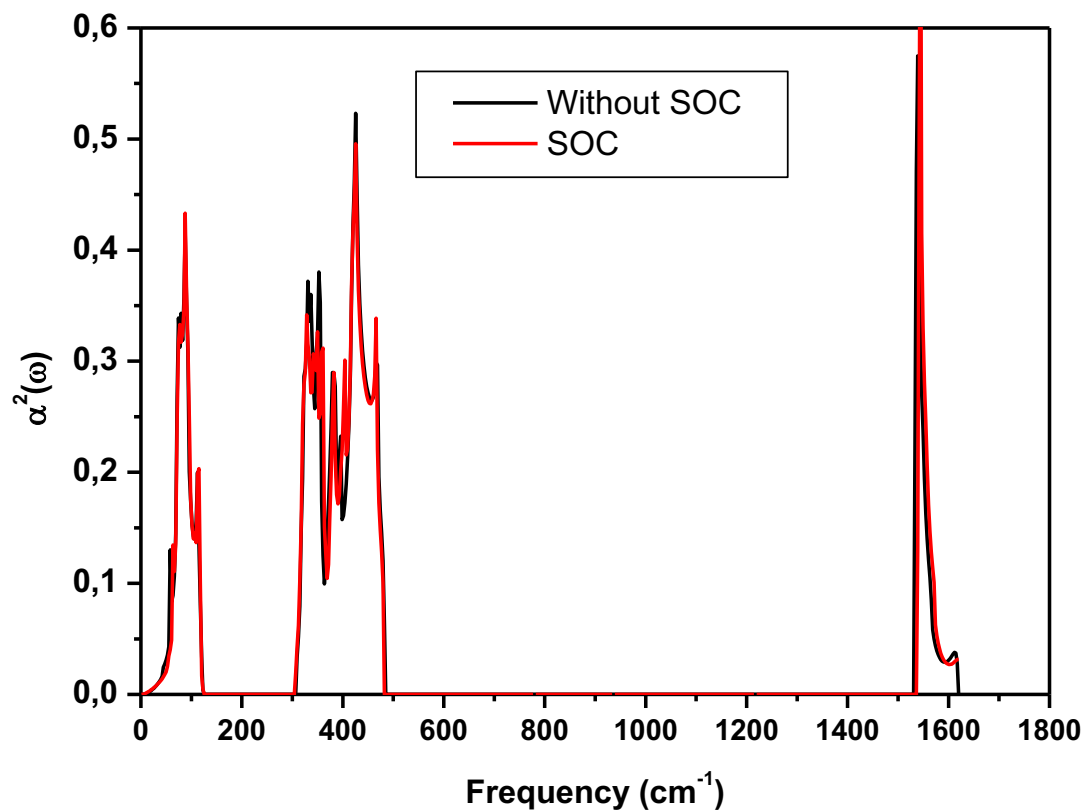


Fig. 6. The Eliashberg spectral $\alpha^2(\omega)$ for LuC_2 calculated with and without including the spin-orbit coupling (SOC) effect.

superconductive state of LuC_2 . Considerable contribution of high-frequency phonon modes can be linked to the light mass of C atom because the lighter atom makes a positive contribution to lambda according to the McMillan-Hopfield expression. This expression is given as [23],

$$\lambda = \frac{N(E_F)\langle I^2 \rangle}{M\langle \omega^2 \rangle} \quad (5)$$

where M represents the mass of atoms and $\langle \omega^2 \rangle$ denotes the average of

squared phonon frequencies. Further $\langle I^2 \rangle$ is the Fermi surface average of squared electron-phonon coupling interaction. According to above McMillan-Hopfield expression, the electron-phonon coupling constant increases with the decrease of the mass. The value of logarithmic average phonon frequency is calculated to be $\omega_{ln} = 190$ K. Using the calculated values of λ and ω_{ln} and taking a typical value of 0.12 for the effective Coulomb repulsion parameter μ^* , the obtained T_c is 3.324 K which is in excellent agreement with the previous calculated value of 3.33 K [2].

3.3. Effect of spin-orbit coupling on superconducting properties

In order to see the effect of the SOC on the studied properties, we have investigated the SOC effect on the superconducting properties of the material of interest. Our results are displayed in Fig. 6 which shows the Eliashberg spectral function with and without including SOC in the calculation. Note that qualitatively the general feature is almost similar. From the quantitative point of view our results showed that when the effect of SOC is included in the calculation the value of the average electron-phonon coupling parameter is 0.58 and that of the logarithmic average phonon frequency is $\omega_{ln} = 182$ K. These values do not deviate significantly from those obtained when the SOC is not included in the calculation suggesting that the SOC effect on the superconducting properties is not significant in the intermetallic compound LuC₂.

4. Conclusion

In this paper, we have investigated the structural, electronic, vibrational, and superconducting properties of LuC₂ crystallized in the body centered tetragonal structure by using the first-principles pseudopotential plane-wave method and the GGA based on the DFT. The calculated structural parameters for the studied compound are in good accord with the existing experimental results. Our calculated electronic band structure showed clearly the metallic nature of the material of interest. The bonding can be described as a mixture of metallic, ionic, and covalent contributions. The phonon dispersion curves and the total and atom-projected density of states for LuC₂ are presented and discussed. No imaginary frequencies were observed in the full phonon

spectra suggests the dynamical stability of LuC₂. The phonon curves can be divided in three regions clearly spaced on the frequency scale. The analysis of Eliashberg Spectral Function together with the phonon DOS curves indicates that the motion of both atoms play an important role in forming the superconductive state of LuC₂. The obtained low value of electron phonon coupling parameter confirmed that LuC₂ is a weak coupling Bardeen-Copper-Schrieffer (BCS) superconductor. The obtained T_c was found to be in excellent agreement with the experimental results. The effect of the SOC on the superconducting properties of the material being studied in this work was examined and found to have a weak influence.

References

- [1] C.P. Poole Jr., H.A. Farach, *J. Supercond.* 13 (2000) 47.
- [2] R.W. Green, E.O. Thorland, J. Groat, S. Legvold, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 3161.
- [3] M. Atoji, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 1950.
- [4] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 515 and <http://www.pwscf.org>.
- [5] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 013506S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 076107.
- [6] N. Bouarissa, *Physica B* 406 (2011) 2583.
- [7] N. Bouarissa, S. Saib, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 113710.
- [8] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, *Opt. Mater.* 35 (2013) 2303.
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [10] N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43 (1993) 1991.
- [11] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [12] M. Methfessel, A.T. Paxton, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 3616.
- [13] A.B. Migdal, *Sov. Phys. JETP* 34 (1958) 996.
- [14] G.M. Eliashberg, *Sov. Phys. JETP* 11 (1960) 696.
- [15] P.B. Allen, R.C. Dynes, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 905.
- [16] G. Grimvall, *The Electron-Phonon Interaction in Metals* vol. 16, North-Holland, Amsterdam, 1981.
- [17] H.M. Tütüncü, G.P. Srivastava, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 153902.
- [18] R. Sharma, Y. Sharma, *Mater Today*. 3 (2016) 3144.
- [19] S.L. Richardson, M.L. Cohen, S.G. Louie, J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 1177.
- [20] N. Bouarissa, *Infrared Phys. Technol.* 39 (1998) 265.
- [21] N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 107.
- [22] K. Kassali, N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002) 255.
- [23] J.P. Maehlen, V.A. Yartys, B.C. Hauback, *J. Alloy. Compd.* 351 (2003) 151.

Abstract

In this work, we have studied the Structural, electronic, superconducting and transport properties of the intermetallics compounds YC_2 (LaC_2 , LuC_2). All calculations were performed by the first-principles calculations using the plane wave pseudo potential (PP-PW) based on the density functional theory DFT and PDFT implemented in the QUANTUM ESPRESSO code, for the exchange-correlation function we used the generalized gradient approximation GGA of Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE). And for calculating the transport coefficients, the Boltzmann transport theory implemented in the BoltzTrap code is used. Our results are in agreement with the available experimental and theoretical data. The obtained low value of electron phonon coupling parameter confirmed that YC_2 (LaC_2 , LuC_2) is a weak coupling Bardeen-Copper-Schrieffer (BCS) superconductor. The results obtained for the LuC_2 properties are the first time they have been calculated and can be used as a reference.

Key words: PP-PW, DFT, DFPT, GGA, QUANTUM ESPRESSO, BoltzTrap, electron-phonon coupling, coupling Bardeen-Copper-Schrieffer (BCS).

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, supraconductrices et propriétés de transport des composés intermétalliques YC_2 (LaC_2 , LuC_2). Tous les calculs ont été effectués selon les calculs premiers principes en utilisant le pseudo potentiel d'onde plane (PP-PW) basé sur la théorie fonctionnelle de la densité DFT et PDFT implémentée dans le code QUANTUM ESPRESSO. Pour la fonction d'échange- corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée GGA Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE). Et pour calculés les coefficients de transport on utilisée la théorie de transport de Boltzmann mis en oeuvre dans le code BoltzTrap. Nos résultats sont en accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles. La faible valeur obtenue du paramètre de couplage électron-phonon a confirmé que YC_2 (LaC_2 , LuC_2) est des supraconducteurs Bardeen-Copper-Schrieffer (BCS) à faible couplage. Les résultats obtenus pour les propriétés LuC_2 est la première fois calculé, où il peut être utilisé comme référence.

Mots clés: PP-PW, DFT, DFPT, GGA, QUANTUM ESPRESSO, BoltzTrap, couplage électron-phonon, couplage Bardeen-Copper-Schrieffer (BCS).

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنوية، والإلكترونية، والموصلية الفائقة، وخواص النقل للمركبات الفلزية YC_2 (LaC_2 ، LuC_2). تم إجراء جميع العمليات الحسابية وفقاً لحسابات المبدأ الأول باستخدام طريقة شبه الكمون والموجة المستوية (PP-PW)، استناداً إلى نظرية الكثافة التابعية DFT ونظرية الكثافة التابعية المضطربة PDFT المدمجتين في برنامج QUANTUM ESPRESSO. بالنسبة لتابع تبادل-ارتباط استخدمنا تقريب التدرج المعمم Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)، ولحساب معاملات النقل تم استخدام نظرية النقل لـ Boltzmann المدمجة في برنامج BoltzTrap. نتائجنا تتفق مع النتائج التجريبية والنظرية المتاحة، أكدت القيمة المنخفضة التي تم الحصول عليها لثابت اقتران إلكترون-فونون أن YC_2 (LaC_2 ، LuC_2) هي موصلات فائقة Bardeen-Copper-Schrieffer (BCS) ذات اقتران ضعيف. إن النتائج المتحصل عليها بالنسبة لخصائص LuC_2 هي أول مرة يتم حسابها في عملنا هذا، حيث يمكن استعمالها كمرجع.

الكلمات المفتاحية: PP-PW، DFT، DFPT، GGA، QUANTUM ESPRESSO، BoltzTrap، اقتران إلكترون-فونون، اقتران Bardeen-Copper-Schrieffer (BCS).

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ