

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة عمار ثليجي - الأغواط

ميدان: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء المواد



كلية العلوم

قسم الفيزياء

رقم:

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

اعداد الطالب: علي عثمان

تحت عنوان

دراسة نظرية للخصائص البنيوية، الإلكترونية، المغناطيسية، المرونية والديناميكية الحرارية

لمركب هوسلر الرباعي NbFeCrAl

المناقشة بتاريخ: 2022/ 07 /07

امام لجنة المناقشة المكونة من:

الأستاذ: معبد سعيد.....جامعة الأغواط.....رئيساً

الأستاذ: الحمرة فاطمة..... جامعة الأغواط مناقشا

الأستاذ: قدوح أحمد..... جامعة الأغواط..... مؤطرا

الأستاذ: بلخير محمد الأمين..... جامعة الأغواط..... مؤطرا مساعدا

السنة الجامعية: 2021 - 2022

شكر وعرفان

الحمد لله الذي أنار لنا درب العلم والمعرفة وأعاننا على أداء هذا الواجب ووفقنا إلى انجاز هذا العمل

تتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد على انجاز هذا العمل وفي تدليل ما واجهنا من صعوبات، ونخص بالذكر الأستاذ المشرف الدكتور قدوح أحمد الذي لم يبخل علينا بتوجيهاته ونصائحه القيمة التي كانت عوناً لنا في اتمام هذا البحث.

كما نشكر الأستاذ بلخير محمد الأمين الذي مدّ لنا يد العون. واللجنة المناقشة الأستاذ معبد سعيد رئيساً والأستاذة الحمرة فاطمة مناقشا. على رحابة الصدر وما سيددون من نصائح وملاحظات قيمة على المذكرة.

والأستاذ لفقير ابن خلدون رئيس مخبر فيزياء المواد لما أتاحه لنا من إجراء الحساب بالمخبر.

الإهداء

إلى كل أفراد عائلتي الكريمة

إلى من مد لي يد العون في بحثي هذا

وإلى كل طالب علم سعى واجتهد لتحصيل المعرفة.

الفهرس

أ.....شكر وعرفان

ب.....الإهداء

2.....مقدمة عامة:

3.....المراجع:

الفصل الاول: نظرية دالية الكثافة DFT

5.....1.I مقدمة:

6.....2.I معادلة شرودينغر Schrödinger 1926:

8.....3.I تقريب بورن -أوبنهايمر (Born - Oppenheimer) 1927:

9.....4.I تقريب هارترى (Hartree) 1928:

10.....5.I تقريب هارترى - فوك 1930

11.....6.I نظرية دالية الكثافة (DFT):

12.....1.6.I نظرية توماس -فيرمي 1927:

13.....2.6.I نظرية هوهانبرغ - كوهن Hohenberg-Kohn 1964:

14.....3.6.I معادلة كوهن - شام 1965:

15.....4.6.I حلول معادلة كوهن - شام (Kohen - sham):

17.....1.7.I تقريب كثافة الموضوع LDA: Local Density Approximation

18.....2.7.I تقريب التدرج المعمم GGA (Generalized Gradient Approximation):

19.....المراجع:

الفصل الثاني : عموميات حول سبائك هوسلر Heusler

23.....1.II مقدمة:

23.....2.II مقدمة عن سبائك هوسلر Heusler:

24.....	3.II. الخصائص البلورية :
24.....	1.3.II. عائلة كامل هوسلر Full-Heusler :
25.....	2.3.II. عائلة نصف هوسلر Half-Heusler :
26.....	3.3.II. عائلة هوسلر الرباعية Quaternary-Heusler :
28.....	4.II. الخصائص المغناطيسية:
28.....	1.4.II. سبائك حديدية المغنطة: (Ferromagnetism)
29.....	2.4.II. سبائك حديدية مضادة: (Antiferromagnetism)
29.....	3.4.II. سبائك فيري مغناطيسية: (Ferrimagnetism)
30.....	5.II. تطبيقات سبائك هوسلر:
30.....	1.5.II. تطبيق سبائك هوسلر في الالكترونات (Spintronics) :
31.....	2.5.II. تطبيقات أخرى:
32.....	المراجع

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

30.....	1.III. مقدمة :
30.....	2.III. الخصائص الهيكلية:
32.....	3.III. دراسة استقرار المركب NbFeCrAl في حالة غزل أوبدون غزل (NF / FM)
34.....	4.III. الخصائص الإلكترونية:
35.....	1.4.III. أحزمة الطاقة للمركب NbFeCrAl:
37.....	2.4.III. كثافة الحالة DOS:
39.....	5.III. الخصائص المغناطيسية:
39.....	1.5.III. مقدمة:
40.....	2.5.III. العزم المغناطيسي للمركب NbFeCrAl :
42.....	6.III. الخصائص المرئية:

45.....: (Anisotropy) المرونية الانيزوتروبية III.7

47..... الديناميكية الحرارية III.8

48..... المراجع

54..... خلاصة عامة:

56..... قائمة الجداول :

57..... قائمة الاشكال:

..... ملخص

مقدمة عامة

إن التطور التكنولوجي في البحث العلمي الذي شهدته وتشهده علوم المواد في مجالات مختلفة من بينها المواد المغناطيسية التي تستخدم في بناء أجهزة حفظ الذاكرة ، المولدات الكهربائية ، وفي الكثير من التطبيقات الكهربائية. ومن بين هذه المواد ذات الأهمية التكنولوجية والتقنية مركبات هوسلر (Heusler) ذات الصيغة الكيميائية $XX'YZ$ ، حيث العناصر X, X' و Y ينتمون للمعادن الإنتقالية والعنصر Z هو عنصر لا مغناطيسي [1].

سبائك هوسلر المستخدمة في تطبيقات مجال الغزل الالكتروني (Spintronic) ، والتي تعود لمكتشفها: Friedrich Heusler في عام 1903 [2]، جذبت اهتمام الباحثين بسبب خصائصها الفريدة و المتعددة الوظائف و ملاءمتها في تطبيقات الذاكرة ذات الشكل المغناطيسي ، الكهروضوئي ، الكهروحراري [3]. إن سبائك هوسلر التي تحمل خاصية نصف المعدن بمعنى أن المادة معدنية في كثافة الغزل العلوي (Spin up) وشبه الناقلة في كثافة الغزل السفلي (Spin dn) ، و استقطاب غزل كامل (P = 100%) لإلكترونات التوصيل في موضع مستوى فيرمي، بالإضافة الى أن يكون عزمها المغناطيسي عددا صحيحا ، والذي يخضع لقواعد سلاتر بولينج [4, 5] ، تُعد من أهم الخصائص المرغوب فيها في مجال الغزل الالكتروني (Spintronic) ، من خلال نماذج الحساب المسماة ab initio ، و استناداً إلى نظرية دالية الكثافة (DFT) ، المدرجة في برنامج [6] CASTEP. تم استخدام صيغة Perdew-Burke-Ernzerhof لتقريب التدرج المعمم (PBE-GGA) [6] لحساب طاقات الارتباط والتبادل في جميع الحسابات، حيث تمت دراسة العديد من الخصائص مثل: الهيكلية ، والإلكترونية ، والمغناطيسية ، والميكانيكية ، والديناميكا الحرارية ، لسبيكة هوسلر NbFeCrAl ، لاستكشاف فيما اذا كانت تستوفي الخصائص المرغوب فيها إتبعنا في إنجاز بحثنا الخطوات التالية:

- الفصل الأول: نظرية دالية الكثافة (DFT)
- الفصل الثاني: عموميات حول سبائك هوسلر Heusler
- الفصل الثالث: تحليل النتائج المحصل عليها

وفي الأخير قمنا بتقديم خلاصة عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها.

- [1] P.J. Webster and K.R.A. Ziebeck 1988Magnetic Alloy and Compounds of d-Elements witg Mai Group Element (Landolt-Bornstein New Series Group III, vol 19c) ed H P J Wijn (Berlin: Spring) p 75 (1988)
- [2] Heusler, F.: Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5, 219 (1903)
- [3] D. Kieven, R. Klenk, Phys. Rev. B 81 (2010) 075208
- [4] Slater, J.C.: Phys. Rev. 49, 931–937 (1936)
- [5] Pauling, L.: Phys. Rev 54, 899–904 (1938)
- [6] M. Segall, P.J. Lindan, M.a. Probert, C. Pickard, P. Hasnip, S. Clark and M. Payne, Journal of Physics: Condensed Matter, 14 (2002) 2717

الفصل الأول:

نظرية دالية الكثافة DFT

1.I مقدمة:

يعتمد التطور التكنولوجي والصناعي كثيراً على البحث عن مواد جديدة من الجدول الدوري للعناصر استناداً إلى القانون الطبيعي الذي يؤكد أن الجمع بين مادتين مختلفتين لا يمثل مزيجاً من خصائصهما بل يؤدي إلى ظهور خصائص جديدة الخاصة بالمادة الجديدة [1]

تلعب فيزياء المواد وعلوم المواد دوراً متزايد الأهمية في تحسين التطبيقات التكنولوجية. قبل استخدام المواد (الصلبة) في الصناعة ، من الضروري التأكد من جودة خصائصها الإنشائية والإلكترونية.

يتطلب فهم الخصائص الفيزيائية للمادة معرفة أساسية ببيكلها واستقرار طورها وخصائصها الهيكلية والإلكترونية والبصرية المختلفة. إن تقنيات حساب البنية الإلكترونية التي تم تطويرها على مدى العقود الماضية عديدة والتي أصبحت اليوم أداة أساسية لحساب الخصائص الإلكترونية والهيكلية للأنظمة الأكثر تعقيداً. تمكنت تقنيات المحاكاة في تطوير البحث وذلك لصعوبة ما تخفيه الأعمال التجريبية لكونها، والتي باهظة الثمن أو خطيرة. [1]

المشكلة التي تنشأ في أي دراسة هي حل معادلة شرودنجر التي تحدد نظام كل مادة ما يسمى بنظام الجسم المتعدد أو نظام N الجسم (N corps) والذي يستحيل حل معادلة شرودنجر تحليلياً .

تم تطوير نظرية جديدة على مرحلتين ، في عام 1964 وعام 1965 ، من قبل هوهنبرج ، كون وشام وهي نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT). يتكون مبدأ DFT من إعادة صياغة مشكلة الكم مع وجود العديد من الأجسام في مشكلة الجسم الواحد (أو بالمعنى الدقيق للكلمة مشكلة الجسمين إذا أخذنا في الاعتبار مشاكل الدوران) مع كثافة الإلكترون كمعامل الفكرة المركزية لـ DFT هي أن كثافة الإلكترون الوحيدة للحالة الأساسية للنظام تحدد بشكل كامل القيم المتوسطة للملاحظة مثل الطاقة.

اليوم تشكل نظرية دالية الكثافة DFT واحدة من أكثر الطرق المستخدمة على نطاق واسع للحسابات الكمية للبنية الإلكترونية للمادة الصلبة، لأن ما ينجز عنها يجعل من الممكن الوصول إلى حساب الحالة الأساسية للنظام الذي يشمل على عديد كبير من الإلكترونات.

2.I معادلة شرودينجر 1926 Schrödinger:

تعتبر معادلة شرودينجر هي المعادلة الاساسية في الفيزياء الكمية، تم اقتراحها بشكل استقرائي من قبل شرودنجر في عام 1926 ، بعد وقت قصير من ميكانيكا المصفوفة لهايزنبرغ (1925) وتم تطويرها أولاً بهدف وصف الأجسام الصغيرة (الذرات) المكونة من جسيم واحد موجود في مجال معين من القوة (الإلكترون داخل ذرة الهيدروجين ، على سبيل المثال). الهدف الاساسي لنظرية شرودنجر ، والذي يسمى أيضاً ميكانيكا الموجة ، هو دالة $\psi(\vec{r}, t)$ بقيم معقدة تسمى دالة الموجة. [3]

كل الأجسام البلورية نستطيع اعتبارها كنظام واحد يتكون من جسيمات خفيفة (الإلكترونات) و الثقيلة (الأنوية) توصف بمعادلة شرودينجر المتعلقة بالزمن: [4]

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t) \quad (1-I)$$

بحيث:

$\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$ هي دالة الموجة تتعلق بكل احداثيات.

\hat{H} : مؤثر هاميلتون النظام.

ايضا يمكن دراسة جميع المواد الصلبة وهذه الخصائص نظرياً عن طريق حل معادلة شرودنجر المستقلة عن الزمن في الحالة غير النسبية:

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

بحيث:

E : القيم الذاتية للطاقة الكلية.

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (3-I)$$

من أجل مادة بها M نواة و N إلكترون ، ψ هي دالة لـ $3N$ احداثيات الموضع و N احداثيات السبين من أجل N الكترون، $3M$ احداثيات الموضع و M احداثيات السبين من أجل M نواة

تصبح ψ تتعلق بـ $3(N+M)$ متغير مستمر و $(N+M)$ احداثيات غير مستمرة [5]

يكتب مؤثر هاميلتون من الشكل:

$$H = T_N + T_e + V_{N-N} + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (4 - I)$$

مع:

$$T_N = -\sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \text{ الطاقة الحركية للنوية.}$$

$$T_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \text{ الطاقة الحركية للإلكترونات.}$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \text{ الطاقة الكامنة للتفاعل بين الانوية.}$$

$$V_{N-e} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} \text{ الطاقة الكامنة للتفاعل نواة - الكترون.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \text{ الطاقة الكامنة للتفاعل بين الالكترونات.}$$

بحيث: i و j معاملات خاصة بالالكترونات.

I و J معاملات خاصة بالانوية.

m_e : كتلة الالكترون

M_I : كتلة النواة.

e : شحنة الالكترون.

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

$$|\vec{R}_I - \vec{R}_J| \text{ المسافة نواة - نواة.}$$

$$|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \text{ المسافة الكترون - الكترون.}$$

$$|\vec{r}_i - \vec{R}_J| \text{ المسافة الكترون - نواة.}$$

$$\nabla_i^2: \text{ مؤثر لابلاس من اجل } i \text{ الكترون.}$$

$$\nabla_I^2: \text{ مؤثر لابلاس من اجل } I \text{ نواة.}$$

يتيح لنا حل معادلة شرودينجر الحصول على جميع المعلومات حول النظام المتضمن في دالة الموجة الخاصة به [6]

الحل الدقيق لمعادلة شرودينجر ممكنة فقط لذرة الهيدروجينة نظرا للعدد الكبير من المتغيرات, تعرف هذه المشكلة في الفيزياء النظرية باسم مشكلة الاجسام المتعددة (N corps), ومن المستحيل حل هذه المعادلة وبالتالي يتعين علينا المرور بالتقريبات لتبسيط هاته المعادلة.

3.I تقريب بورن -أوبنهايمر (Born - Oppenheimer) 1927:

من أجل تبسيط حل المعادلة نستعمل تقريب بورن -أوبنهايمر (اقترحه العالمان بورن و اوبنهايمر سنة 1927)

هذا التقريب ينص على إمكانية إهمال حركة النواة مقارنة مع حركة الإلكترونات وذلك راجع لكثافة النواة العالية

($\frac{m_p}{m_e} = 1836$) وسرعتها البطيئة مقارنة بكثافة وسرعة الإلكترونات [7].

لذا يمكن اعتبار الإلكترونات متحركة في مجال من الأنوية الثابتة وبذلك تصبح الطاقة الحركية للأنوية معدومة (

$$T_N = 0) \text{ وطاقة تفاعل (نواة -نواة) ثابتة } V_{N-N} = cte \text{ [8].}$$

وبالتالي تصبح معادلة شرودينجر الالكترونية تكتب على الشكل:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (5 - I)$$

H_e : هاميلتون الالكترونات ويعطى بالعلاقة:

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (6 - I)$$

$$H_e \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = [T_e + V_{N-e} + V_{e-e}] \psi_e \quad (7 - I) \text{ أي:}$$

يوصف تقريب بورن -أوبنهايمر بالتقريب (الأدياباتيكلي) [9].

يقلل هذا التقريب من مشكلة الجسم (N + M) إلى مشكلة N الكترون (N-electron) ومع ذلك ، لا يزال حجمها أكبر من أن يتم حلها لان الإلكترونات لا تتحرك بشكل مستقل عن بعضها البعض بسبب وجود تفاعلات (إلكترون -إلكترون) هذه المعادلة لا يمكن حلها بالطريقة الرياضية المعروفة نستخدم تقريب آخر الذي يعتمد على دالة الموجة يسمى تقريب هارترى - فوك.

4.I تقريب هارترى (Hartree) 1928:

يمثل تقريب هارترى في عام 1928 في اعتبار أن الإلكترونات مستقلة ، يتحرك كل منها في مجال متوسط تم إنشاؤه بواسطة الإلكترونات الأخرى والنواة [10] . يقلل هذا التقريب من مشكلة العدد الكبير للإلكترونات إلى مشكلة إلكترون وحيد وهذا يجعل من الممكن وصف دالة الموجة للنظام الإلكتروني بجداء دوال الموجة الأحادية الإلكترونية أي تعبر الجملة المتحصل عليها عن الكترون واحد بدلا من العديد من الالكترونات حسب الصيغة التالية:

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N) \quad (8 - I)$$

مع N العدد الاجمالي للإلكترونات

يكتب هاميلتون النظام على شكل مجموع هاميلتونات:

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i \quad (9 - I)$$

H_i : هاميلتون الموافق للإلكترون i

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \quad (10 - I)$$

بحيث:

$V_{ext}(\vec{r}_i)$ الطاقة الكامنة للإلكترون في حقل الانوية :

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = -\sum_K \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - R_K^0|} \quad (11 - I)$$

R_K^0 : يمثل موضع الانوية

$V_H(\vec{r}_i)$: الكمون الفعال (كمون هارترى):

$$V_H(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_J \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (12 - I)$$

والطاقة الكلية لنظام تساوي مجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية حيث تكتب بالشكل التالي:

$$E_e = \sum_{i=1}^N E_i \quad (13 - I)$$

ومنه تصبح معادلة شرودينغر للالكترونات كالتالي:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}_i) = E \psi_i(\vec{r}_i) \quad (14 - I)$$

يستند هذا التقريب على فرضية الالكترونات الحرة التي تعني أن حركة الالكترونات غير مرتبطة ، ومع ذلك لايزال هذا التقريب غير كاف، وبالتالي هذه الصعوبة في وصف تفاعل الالكترونات تقتضي المرور بتقريبات أخرى [11]

5.I تقريب هارترى - فوك 1930 :

أضاف فوك تحسين على تقريب هارترى وذلك بإضافة مبدأ السبين لنظام إلكتروني (الذي يمنع إلكترونيين من نفس السبين من احتلال نفس الحالة الكمية) بحيث يوجد N! احتمال لوضع N إلكترون على N موضع وبالتالي يتم استبدال دالة الموجة الكلية بمحدد سلايتير. [12]

أي يجب أن تكون الدالة الموجية لمجموعة الفرميونات ضد-تناظرية:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_N) \quad (15 - I)$$

يتم التعبير عنها بمحدد سلايتير:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) \psi_N(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (16 - I)$$

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

يعتمد هذا التقريب على نموذج الالكترونات الحرة، ويعطي نتائج عددية جيدة إلا أنه أقل دقة في حساب الخصائص الفيزيائية للجسم الصلب.

يستعمل هذا التقريب بكثرة في كيمياء الكم لدراسة الذرات والجزيئات ، بينما في الجسم الصلب نستعمل طرق أخرى من بينها نظرية دالية الكثافة [13]

6.I نظرية دالية الكثافة (DFT):

تعتبر بديل لحل مشكلة الاجسام المتعددة (N corps) يعود اصلها الى الاعمال الاساسية لتوماس (Thomas) [14] و فيرمي (Fermi) 1927 [15]

يمكن مفهومها الأساسي في أن طاقة النظام الالكتروني يمكن التعبير عنها كدالة للكثافة الاحتمالية الالكترونية $\rho(r)$ بدلا من الدوال الموجية وذلك لتحديد خصائص الحالة الأساسية للمواد الصلبة، حيث يمكن قياس $\rho(r)$ عمليا، وذلك بقصد اختزال و التقليل من عدد المتغيرات الداخلة في الحساب من N جسم إلى جسم واحد فقط مع مراعاة جميع التفاعلات الموجودة. هذا المفهوم مستمد أساسا من أعمال توماس و فيرمي التي تعبر عن كل مساهمات الطاقة الكلية (الكهروستاتيكية والحركية) كدالية الكثافة الالكترونية، هذه الأخيرة هي دالة إيجابية تعتمد فقط على الاحداثيات الثلاثية (x, y, z) من الفضاء. [11 - 16 - 17]

الكثافة الالكترونية:

احتمال وجود الكترون من بين N الكترون للنظام في حجم $d\vec{r}$ و موضع \vec{r} بالشكل التالي:

$$\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

بحيث $\rho(\vec{r})$ كثافة احتمال وجود الكترون في الموضع \vec{r} وتعرف بـ:

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (17 - I)$$

كثافة احتمال وجود الكترون تخضع لخاصيتين مهمتين:

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (18 - I)$$

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N \quad (19 - I)$$

تصبح الطاقة الكلية E للنظام تكتب من الشكل:

$$E = E(\rho) \quad (20 - I)$$

ان معرفة الكثافة الالكترونية هي كل ما نحتاج اليه لتحديد خصائص الجسم لان كثافة الالكترون غنية بالمعلومات

1.6.I نظرية توماس - فيرمي 1927:

يمكن أصل نظرية دالة الكثافة في نموذج توماس فيرمي سنة 1927، الذي عبر عن الطاقة الكلية لغاز الالكترونات المتجانسة بدالة كثافة الالكترونات المتجانسة عن طريق تجزأت منطقة بريليون لعدة تقسيمات عنصرية، آخرها يعتبر الكثافة الالكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريليون [18 - 19 - 20]

$$E = \int \varepsilon_i [\rho(r)] dr \quad (21 - I) \quad \text{تكتب الطاقة الكلية للنظام E على الشكل:}$$

و كثافة غاز متجانس تكون:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (22 - I)$$

الطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$T = \frac{3}{2} \rho E_f \quad (23 - I)$$

من المعادتين السابقتين نجد أن:

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

اذن تصبح الطاقة الحركية لتوماس - فيرمي:

$$T_{TF} = \int T. dr \Rightarrow T_{TF} = \int \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} dr = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr \quad (24 - I)$$

الطاقة الكلية لنظام الالكترونات في تقريبات توماس-فارمي الذي يعتبر كتقريب موضعي لكثافة الالكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الالكترونات، اذن الطاقة الكلية تكتب بالشكل التالي:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr + \int v(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (25 - I)$$

قام كل من ديراك وفيغنز باجراء واقتراح بعض التحسينات لهذه النظرية

$$T_{FD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{4/3} dr \quad (26 - I) \quad \text{حيث قدم ديراك تعديلا على فعل التبادل كالاتي:}$$

$$E[\rho] = - \frac{0.056 \rho^{4/3}}{0.079 + \rho^{1/3}} \quad (27 - I) \quad \text{اقترح فيغنز فعل الارتباط كالتالي:}$$

2.6.I. نظرية هوهانبرغ- كوهن Hohenberg-Kohn 1964:

بدأ تطوير نظرية الدالية للكثافة DFT في عامي 1964 و 1965 مع منشورات هوهانبرغ Hohenber حيث قام كل من هوهانبرغ و كوهن بإعادة صياغة نظرية دالية الكثافة المقترحة من قبل توماس فيرمي، وذلك بوضع القاعدة الأساسية للنظرية سنة 1964 [21]، وتقوم الفكرة على نظريتين أساسيتين:

النظرية الاولى: أخذ الطاقة الكلية E لنظام الإلكترونات المتفاعلة في الحالة الأساسية بوجود كيون خارجي $V_{ext}(\vec{r})$ اللأنيوية بأنها دالية وحيدة للكثافة الإلكترونية $\rho(\vec{r})$ ، حيث يمكن معرفة جميع خصائص النظام إذا عرفت كثافته الإلكترونية.

$$E = E(\rho) \quad (28 - I) \quad \text{أي:}$$

$$E(\rho) = \langle \psi | H + U | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (29 - I) \quad \text{حيث ان دالية الطاقة:}$$

حيث U كيون تفاعل و T الطاقة الحركية للإلكترونات.

في إطار تقريب هارترى تكتب دالة الكثافة الالكترونية على النحو التالي:

$$E(\rho) = \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G(\rho) \quad (30 - I)$$

$G(\rho)$: تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات بالإضافة للفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل هارترى، كما برهن هوهانبرغ- كوهن أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى.

النظرية الثانية: حيث قاما ببرهان ان الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الاساسية للجسيمات بالضبط

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (31 - I) \quad \text{وكل خصائص الحالة الاساسية هي دالية لكثافة الالكترونات كالتالي:}$$

ρ_0 : كثافة الحالة الاساسية.

حيث ان الكثافة الحقيقية للحالة الاساسية تعطي اقل طاقة وكل الخصائص الاخرى تكون بدلالة كثافة الطاقة للحالة الاساسية في نظام الكروني، الكمون الخارجي يتم تحديده باستخدام مبدأ التغير.

بالرغم من أهمية هذه النظرية التي تؤكد وجود دالية الكثافة بدلالة طاقة النظام لكنها لا تتوفر على إجراءات حساب الطاقة E_0 انطلاقاً من ρ_0 ولا كيفية تحديدها، لذا قام العالمان كوهن - شام بوضع طريقة تقريبية مساعدة

3.6.I. معادلة كوهن - شام 1965:

ان كثافة الالكترونات تمثل في مجموع كثافة الجسيمات، هذا ما قاما كوهن - شام بالتأكد منه وبرهنته باستخدام مبدأ التغير وذلك للحصول على طاقة الحالة الأساسية. [22 - 23] مقدمان مخططاً عملياً لحساب كثافة الحالة الأساسية لجسيم واحد وطاقة الحالة الأساسية... الخ، وذلك باستخدام نظام وهمي غير تفاعلي تتحرك فيه الإلكترونات ضمن كمن كون - شام الناشئ عن جميع الأنوية والإلكترونات الأخرى $V_{eff}(r)$ والذي له نفس الكثافة الإلكترونية لنظام الحقيقي $\rho(r)$.

عبارة طاقة كوهن - شام:

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (32 - I)$$

بحيث:

$T_0[\rho(r)]$: الطاقة الحركية للجسيمات الوهمية دون تفاعل.

$V_H[\rho(r)]$: كمونات هاتري وتعطى بالعلاقة: $V_H = e^2 \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} d^3r'$

$V_{ext}[\rho(r)]$: كمن الانوية.

$V_{xc}[\rho(r)]$: كمن التبادل والترابط ونحصل عليه من مشتق طاقة التبادل والترابط E_{cx} بالنسبة للكثافة:

$$V_{cx} = \frac{\partial E_{cx}}{\partial \rho(r)} \quad (33 - I)$$

تكتب معادلة كوهن - شام بالشكل:

$$H_{ks}\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (34 - I)$$

حيث:

$$H_{ks} = T_0 + V_{eff} \quad (35 - I)$$

$$V_{eff} = V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (36 - I)$$

إذن معادلة شرودينغر الالكترونية حسب مقارنة كوهن- شام تكتب على الشكل:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff} \right] \psi_i(\vec{r}_i) = E \psi_i(\vec{r}_i) \quad (37 - I)$$

حيث :

$\psi_i(\vec{r}_i)$: تعطي حالة الجسم الواحد لكثافة للإلكترون

$\rho(r)$: مجموع المدارات المعطاة بالشكل:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 \quad (38 - I)$$

عند تعويض الكمون الخارجى بالكمون الفعال نحصل على معادلة كوهن - شام ماثلة لمعادلة شرودينغر:

$$(T + V_{eff} + V_H + V_{xc}) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (39 - I)$$

4.6.I. حلول معادلة كوهن - شام (Kohen - sham) :

يتم حل معادلة كوهن - شام بشكل متكرر باستخدام حلقة تكرارية موضحة في الشكل

حيث تعتمد حلول هذه المعادلة على مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئيا على DFT وتترتب حسب استخدامها للكثافة، كمون ومدارات كوهن-شام [24]

إن حلول معادلة كوهن - شام تعتمد على:

أولا: الاختيار على أساس دالة الموجة التي يمكن اعتبارها مزيجا خطيا من المدارات تسمى مدارات كوهن-شام والتي تعطى بالشكل:

$$\psi_i(\vec{r}_i) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (40 - I)$$

حيث:

$C_{i\alpha}$: معاملات النشر لدالة الموجة

\emptyset_α : مدارات كوهن - شام.

استخدام الدورات التكرارية الممثلة بالشكل التي تسمى مجال المتسق الذاتي (SCF) Self Field Consistent وهذا انطلاقاً من كثافة الشحنة ρ_{in} الاولية، وتعطى الحلول بـ:

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (41 - I)$$

بحيث:

H : مصفوفة الهاميلتونيان.

S : مصفوفة التراكب.

ε_i : قيم الطاقة.

C_i : معاملات النشر لدالة موجية

يتم بناء كثافة الشحنة الجديدة ρ_{out} مع الاتجاهات الذاتية لهذه المعادلة وذلك من خلال الجمع على جميع المدارات المشغولة من المعادلة 22 والتي تمثل كثافة الشحنة الكلية.

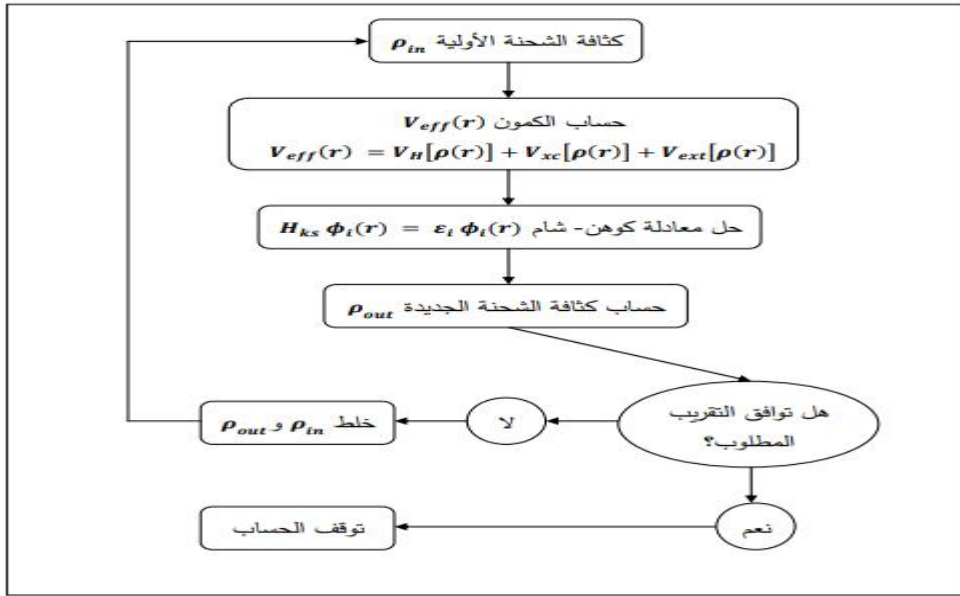
من أجل تحقيق تطابق الحسابات نستعمل نمط الكثافتين ρ_{in} و ρ_{out} باستعمال العلاقة:

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

i : يمثل التكرارات

α : معامل المزج التي يجب أن تكون صغيرة بما يكفي لموصول إلى التقارب حيث $i \geq \alpha \geq 0$ ويحدث ذلك

عند $\rho_{out} = \rho_{in}$



الشكل 1 :خوارزمية حل معادلة كوهن-شام

تتيح معادلات كوهن-شام امكانية تحديد كثافة الإلكترون إذا كان احتمال الارتباط التبادلي معروفا فهي تعتمد على مدى دقة كيون تبادل -ارتباط V_{xc} ، حيث إذا كانت قيمة الطاقة E_{xc} محددة فإن الكثافة والطاقة الكمية تكون بقيمة دقيقة محددة. مما يجعل حل معادلة كوهن-شام بالغ الصعوبة هو انه E_{xc} غير معلومة القيمة ان مشكلة ال DFT وفقا لمعادلة كوهن -شام هي إيجاد تقريبي جيد لتابع طاقة تبادل - ارتباط فهناك العديد من التقريبات لكون تبادل - ارتباط ولكي نكون قادرين على القيام بالحساب نحتاج الان الى تقريبات.

1.7.I. تقريب كثافة الموضع LDA: Local Density Approximation

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الالكترونات اللامتجانسة باعتباره موضعيا متجانس [25] فالفكرة الرئيسية لهذا التقريب باقتراض صيغة E_{xc} هي على النحو التالي :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (43 - I)$$

بحيث:

ϵ_{xc} : طاقة تبادل -ارتباط لجسيمات غاز الإلكترون المتجانس (المنتظم)، وتنقسم إلى طاقة التبادل ϵ_x وطاقة الارتباط ϵ_c

$$\epsilon_{xc}(\rho(r)) = \epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r)) \quad (44 - I)$$

$$\rho = \left(\frac{4\pi r^3}{3} \right)^{-1} \text{ وذلك باستخدام الوحدات الذرية و } \varepsilon_x = \frac{-0.4582}{r_s} \text{ طاقة تبادل هي:}$$

$$\varepsilon_c = \frac{-0.44}{r_s + 7.8} \text{ طاقة الارتباط:}$$

في الأنظمة المغناطيسية يتم تمديد التقريب LDA إلى تقريب كثافة الموضع لمسبين LSDA (Local Spin Density Approximation,) حيث من الضروري التمييز بين إلكترونين يملكان نفس الطاقة التي تعين كثافة الإلكترونات المرتبطة في حالة سبين أعلى (Spin up ↑) وسبين أسفل (Spin Dow ↓) في هذه الحالة تعطي علاقة طاقة تبادل -ارتباط :

$$E_{xc}^{LDA} [\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}] = \int \varepsilon_{xc} (\rho_{\downarrow}(r), \rho_{\uparrow}(r)) \rho(r) dr^3 \quad (45 - I)$$

نعم أنه في الأنظمة الحقيقية الكثافة الإلكترونية لا تكون منتظمة موضعيا وبذا التقريب لا يستعمل إلا في حالة غاز إلكتروني منتظم لهذا السبب يستعمل تقريب آخر يأخذ بعين الاعتبار عدم التجانس في الكثافة الإلكترونية يعرف بتقريب التدرج المعمم GGA.

2.7.I تقريب التدرج المعمم GGA (Generalized Gradient Approximation):

تصححات LDA المستخدمة حاليا أخذت بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر تدرج $\nabla\rho(r)$ [26] [27]

أي أن النتيجة المحصل عليها في تقريب كثافة الموضع للمسبين LSDA نعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم LSDA لتأخذ الطاقة E_{xc} في هذا التقريب الشكل التالي:

$$(46 - I) \quad E_{xc}^{GGA} [\rho_{\downarrow}(r), \rho_{\uparrow}(r)] = \int f (\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}) dr^3$$

بحيث:

$\nabla\rho$: التدرج في الكثافة الإلكترونية.

E_{xc}^{GGA} : طاقة تبادل -ارتباط في نظام غير مستقر .

f : دالة الكثافة المحلية (عامل تحسين يعتمد أساسا على GGA المستعملة) .

- [1] BELKHOUANE, M., Etude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux Heusler de type Fe_2MnZ ($Z= Al, Si$) $Fe_2MnAl_{0.5}Si_{0.5}$, Thèse de Doctorat Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbes 2016.
- [2] NOURI Toufik Étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé Heusler Quaternaire $TiZrRhAl$: FP-LAPW Master Université de Moulay Tahar Saida 6.2019
- [3] Mlle REGUIEG SOUMIA Etude et modélisation du composé $CuInS_2$ pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire MEMOIRE DE MAGISTER ECOLE DOCTORALE ENERGIES RENOUVELABLES 2012
- [4] E. Schrodinger, Quantisierung als Eigenwertproblem (Dritte Mitteilung), Ann. Phys. (Leipzig) 385, 437-490, (1926); E. Schrodinger, Quantisierung als Eigenwertproblem (Vierte Mitteilung), Ann. Phys. (Leipzig) 386, 109-139 (1926)
- [5] Springborg, M., Methods of electronic-structure calculations: from molecules to solids
- [6] Schrödinger, E., An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. Physical review, 1926. **28**(6): p. 1049
- [7] M. Born, J.R. Oppenheimer, On the quantum Theory of Molecules. Ann. Phys. 87 (20) (1927) . 457-484
- [8] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. Proc. Cambridge philos. Vol 24. (1). (1928). 89-110
- [9] Chouiah, M.A., Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2019
- [10] V. Fock, Z. Physik, 61 (1930) 126
- [11] L.H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23,542 (1928).
- [12] E. Z. Fermi, Phys. Rev. 48 (1928) 73.

- [13] Mohammed Mr Houari., Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes, thèse de doctorat, Université de, Abdelhamid ibn badis de Mostaganem 2019,
- [14] Iles Nadia, Etude théorique de reconstructions sur les surfaces (001) des perovskites ternaires ABO₃ (A= Sr ou Ba; B= Ti ou Zr), thèse de doctorat, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, 2010.
- [15] Cherrad, Djellal, Étude Ab initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des perovskites CaXO₃ (X= Sn et Hf) dans la phase cubique et orthorhombique, thèse de doctorat, 2014
- [16] Reguieg Soumia, Etude et modélisation du composé CuInS₂ pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire, thèse de magister, Université Abou-Beker Belkaid - Tlemcen, 2012
- [17] Fermi, Enrico, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. Zeitschrift für Physik, 1928. 48(1-2): p. 73-79
- [18] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, *Physical Review*. 136. (1964). 864
- [19] Sham, Leu Jeu. and Walter Kohn, One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. *Physical Review*, 1966. 145(2): p. 561.
- [20] Benallou Yassine, Etude et optimisation des propriétés structurales et électroniques du matériau pérovskite SrTiO₃: Applications aux capteurs de pression. thèse de doctorat, Université Djillali liabes de Sidi Bel-Abbes, 2014.
- [21] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by step introduction Belgium August 6 (2004).
- [22] J.P. Perdew, W. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (13) (1992) 244; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, *Chem. Phys. Lett.* (1990) 399
- [23] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [24] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235116

[25] E.Engel, S.H.Vosko ,Phys.Rev.B47(1993),P.1316

الفصل الثاني :

عموميات حول السبائك هوسلر

1.II. مقدمة:

تعد السبائك المتذكرة للشكل (Shape Memory Alloys) شكل جديد من أشكال المادة الذكية التي تتمتع بخواص ميكانيكية متميزة غير متوافرة في جميع المواد والسبائك التي جرت العادة على استخدامها في التطبيقات الهندسية وغيرها، حيث تتميز تلك السبائك بقدرتها على استعادة شكلها الأصلي عند تسخينها، تعد سبيكة النيكل - التيتانيوم أو ما يسمى بالننول أهم أنواع السبائك المتذكرة للشكل وأغلاها سعرا ومن بين السبائك المتداولة أيضا في هذا المجال سبيكة النحاس - الألمنيوم - النيكل بالإضافة إلى سبائك هوسلر. سبائك هوسلر توجد بها أكثر من 3000 سبيكة معروفة وبالتأكيد العديد من التركيبات الممكنة التي يمكن تصنيعها لذلك، وتعد من بين أكثر المواد تنوعا التي يمكن استخدامها في أجهزة تخزين الطاقة والذاكرة [1].

في هذا الفصل من دراستنا نكشف عن بعض المفاهيم المتعلقة بسبائك هوسلر من خلال إعطاء خصائصها الرئيسية التي تجعل مرشحة جيدة لمجال Spintronics وبعض التطبيقات المتعلقة بالمركبات المغناطيسية الحديدية في التكنولوجيا مثل GMR و TMR.

2.II. مقدمة عن سبائك هوسلر Heusler :

سبائك Heusler سميت نسبة المكتشفها فريدريك Heusler ففي عام 1903 عندما كان يعمل على سبيكة (MnCu) لاحظ أنها غير مغناطيسية لكن عند اضافة عناصر (sp) مثل (Al, In, Sn, Sb, Bi) تم الحصول على سبيكة حديدية المغنطة (Ferromagnetism) بقي فهم البنية البلورية وتركيب هذه السبائك الغامض الى غاية 1929 باستعمال الاشعة السينية تم معرفة العديد من المعلومات على تركيبها , بنيتها البلورية ... الخ [2]

1		X_2YZ Full-Heusler										8					
2		XYZ Half-Heusler										7					
H															H		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																
		3														3	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

الشكل 2 : الجدول الدوري للعناصر يوضح عناصر X و Y و Z التي تمكن من تشكيل سبائك هوسلر

3.II. الخصائص البلورية :

تصنف سبائك Heusler إلى عائلتين وفقا لتركيبها الكيميائية

1.3.II. عائلة كامل هوسلر Full-Heusler :

لها صيغة كيميائية من الشكل X_2YZ , حيث X من المعادن الانتقالية مثل: Co أو Ni أو Cu أما Y فهي عادة (Fe أو Mn) و Z فهي نصف ناقل Si أو Ge أو Al . هيكلها من النوع L2 (من المجموعة الفضائية $Fm\bar{3}m-225$ النموذج الأولي Cu_2MnAl)
- تبلور سبائك هوسلر الكاملة X_2YZ بشكل عام إلى هيكلين

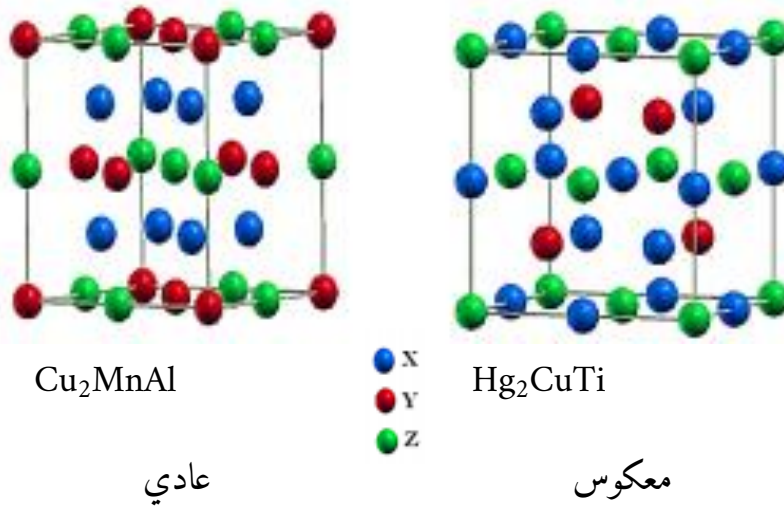
الهيكلي الأول: المكعب العادي لهوسلر من النوع Cu_2MnAl (المجموعة الفضائية $Fm\bar{3}m-225$) [3]
إذا كان العدد الذري للذرة X أكبر من العدد الذري للذرة Y وتشتغل الذرات المواضع التالية:

$$X (0,0,0) \text{ و } (1/2, 1/2, 1/2) \text{ ، } Y (3/4, 3/4, 3/4) \text{ ، و } Z (1/4, 1/4, 1/4)$$

الهيكلي الثاني: المكعب العكسي لهوسلر من النوع Hg_2CuTi (المجموعة الفضائية $F\bar{4}3m-216$)

[4] إذا كان العدد الذري للذرة X أقل من العدد الذري للذرة Y وتوضع الذرات:

$$X (0,0,0) \text{ و } (3/4, 3/4, 3/4) \text{ ، } Y (1/2, 1/2, 1/2) \text{ ، و } Z (1/4, 1/4, 1/4)$$



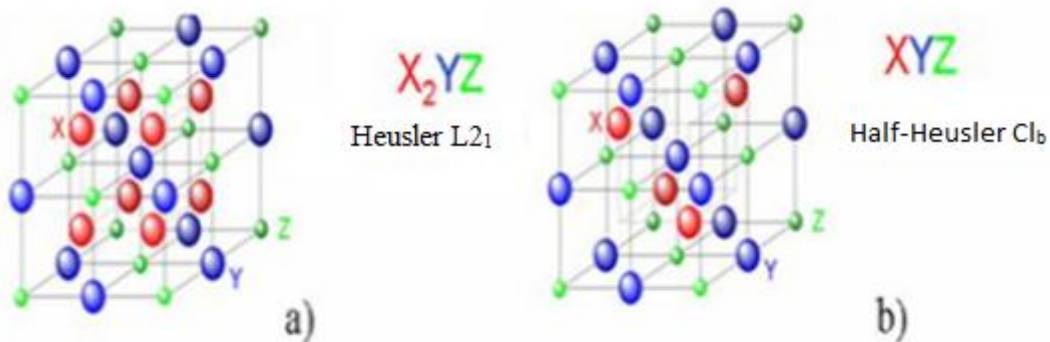
الشكل 3: تمثيل الهياكل المختلفة لسبائك هوسلر كامل

2.3.II عائلة نصف هوسلر Half-Heusler :

يتم تحديد هذا النوع من السبائك كيميائياً بواسطة الصيغة XYZ، تبلور هيكل مكعب للمجموعة الفضائية $F\bar{4}3m, Cl_b - 216$ ، حيث تشغل العناصر X و Y و Z [5] :

$$4a(0,0,0) , 4b(1/2, 1/2, 1/2) , 4c(1/4, 1/4, 1/4)$$

يتوافق هذا الهيكل مع سبيكة هوسلر الكاملة X_2YZ حيث تم إزالة ذرة X واحدة من الإثنين من خلية الوحدة (الشكل 4). وهناك ثلاثة ترتيبات ذرية غير متكافئة في هذا النوع من البنية (الجدول 01).



الشكل 4: الهيكل العام لمركبات هوسلر L21 (a) ونصف هوسلر Clb (b)

جدول 1 الانواع المختلفة لهياكل بنية Cl_b لسبيكة نصف هوسلر

الترتيب	4a	4b	4c
النوع 1	X	Y	Z
النوع 2	Z	X	Y
النوع 3	Y	Z	X

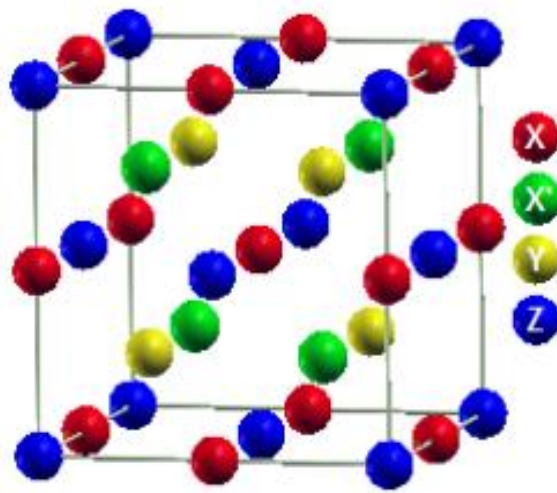
3.3.II. عائلة هوسلر الرباعية Quaternary-Heusler:

عندما يتم استبدال العناصر X جزئياً بـ X' ، فإن سبائك هوسلر الثلاثية بالتركيب X_2YZ تولد سبائك الرباعية لهوسلر الأخرى من الصيغة الكيميائية $XX'YZ$ والتي تتبلور في بنية تكعيبية من النوع LiMgPdSn بتكوين 1:1:1:1 تدل على المجموعة الفضائية $(F\bar{4}3m-216)$ [6] .

والعناصر X, X', Y, Z تحتل المواقع الذرية $(1/4, 1/4, 1/4)$ ، $(3/4, 3/4, 3/4)$ ، $(0, 0, 0)$ ، $(1/2, 1/2, 1/2)$ على التوالي [7] . الجدول 02 يلخص المجموعات غير المتكافئة لسبائك هوسلر الرباعية.

جدول 2: المواضع الذرية للتركيبات غير المتكافئة لسبائك هوسلر الرباعية

العناصر	X	X'	Y	Z
النوع 1	4c	4d	4b	4a
مواضع الذرات	$(1/4, 1/4, 1/4)$	$(3/4, 3/4, 3/4)$	$(1/2, 1/2, 1/2)$	$(0, 0, 0)$
النوع 2				
مواضع الذرات	$(1/2, 1/2, 1/2)$	$(3/4, 3/4, 3/4)$	$(1/4, 1/4, 1/4)$	$(0, 0, 0)$
النوع 3				
مواضع الذرات	$(0, 0, 0)$	$(3/4, 3/4, 3/4)$	$(1/2, 1/2, 1/2)$	$(1/4, 1/4, 1/4)$



الشكل 5: هيكل سبيكة هوسلر الرباعية

يمكن أن نلخص ما سبق وفق الجدول 03:

جدول 3: الرتب المختلفة للمواقع الذرية لسبائك هوسلر مع المجموعات الفضائية

العناصر	المواقع الذرية	الصيغة الكيميائية	أنواع الهياكل	المجموعة الفضائية
هوسلر كامل	X=X, Y, Z	X_2YZ	Cu_2MnAl	$L2_1, (Fm\bar{3}m-N^{\circ}225)$
هوسلر معكوس	X=X, Y, Z	X_2YZ	Hg_2CuTi	$X, (F\bar{4}3m- N^{\circ}216)$
نصف هوسلر	X, Y, Z	XYZ	$LiAlSi$	$Cl_b, (F\bar{4}3m-N^{\circ}216)$
رباعي هوسلر	X, X', Y, Z	$XX'YZ$	$LiMgPdSn$	$Y (F\bar{4}3m- N^{\circ}216)$

4.II. الخصائص المغناطيسية:

تمتلك سبائك Heusler خواص مغناطيسية مثيرة جدا للاهتمام. حيث يمكن للمرء في نوع واحد من سبائك دراسة سلسلة من الظواهر المغناطيسية متنوعة، وتصنف هذه السبائك حسب الخصائص المغناطيسية الى [8] :

1.4.II. سبائك حديدية المغنطة: (Ferromagnetism)

تتمتع مواد المغنطة الحديدية بامتلاكها للمغنطة الذاتية (بدون وجود حقل خارجي ممغنط) تتميز المواد المغناطيسية الحديدية بنفاذية مغناطيسية عالية ($\mu_r \gg 1$)، تنشأ المغنطة الذاتية الفيرومغناطيسية من تفاعل ثنائيات القطب المغناطيسية حيث يمكن لهذه الثنائيات أن تنتظم في اتجاه واحد و في غياب الحقل المغناطيسي الخارجي حيث يكون لها عزم مغناطيسي كلياً غير معدوم الشكل (3 . III)، لقد بينت النظرية الكمية فيما بعد أن المغنطة الذاتية تنشأ عن التفاعل السبيني المتبادل بين ذرات أو جزيئات المادة بسبب مبدأ باولي.

- - تظهر خاصية فيرومغناطيسية على بلورات المعادن الانتقالية مثل الحديد (Fe) والكوبالت (Co) والنيكل (Ni) التي تتحقق فيها الشرط

$$\frac{d}{a} \gg 1.5$$

d: قطر الذرة.

a: قطر الغلاف الالكتروني. [9]

اغلب سبائك هاسلر تكون حديدية المغنطة Ferromagnetism التي تشبع في مجال مغناطيسي ضعيف، و بعد القيام بدراسات معمقة على الخصائص المغناطيسية في السكة X_2YZ اكتشف أن تركيز (sp)العنصر X له دور هام جدا في انشاء الخواص المغناطيسية كما يؤثر في العزم المغناطيسي وتصنيف نوع الخاصية المغناطيسية (فيرو مغناطيسية). [10]



الشكل 6: ترتيب العزوم في حالة فيرومغناطيسية

2.4.II. سبائك حديدية مضادة: (Antiferromagnetism)

تتميز بتعاكس اتجاهات العزوم المغناطيسية (الشكل 7) و بهذا تنعدم المغنطة الذاتية اي عند جمع العزوم يساوي صفر، كما انها تتميز بدرجة حرارة تدعى درجة نيل (Neel) T_N وهي الحد الفاصل بين الطور المغناطيسي و طور الحديدي المضاد.

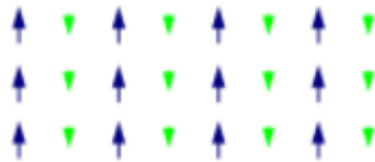
على الرغم من أن معظم سبائك هوسلر فيرو مغناطيسية إلا أن بعضها يكون فيرو مغناطيسي مضاد . Antiferromagnetism لا سيما العناصر التي تكون Y هي Mn، تبلور السبائك المضادة بنية B2 و غالبا يكون (X=Ni, Z=Al, In) [9]



الشكل 7 : ترتيب العزوم في حالة فيرومغناطيسية مضادة

3.4.II. سبائك فيري مغناطيسية: (Ferrimagnetism)

تشابه الفيري مغناطيسية مع المغناطيسية المضادة من حيث أن العزم المغناطيسي لنصف عدد الذرات في المادة يكون اتجاهه عكسيا بالنسبة للنصف عدد الذرات الأخرى ولكن عزومها المغناطيسية ليست متساوية بحيث تظهر للمادة مغناطيسية ذاتية اي جمع عزومها لا يساوي الصفر (الشكل هذه الخاصة نادرة الوجود في سبائك هوسلر حيث تم الكشف عنها الا في السبائك Mn_2VAl ، $CoMnSb$ و Mn_2VG).



الشكل 8:ترتيب العزوم في حالة فيري مغناطيسية

5.II. تطبيقات سبائك هوسلر:

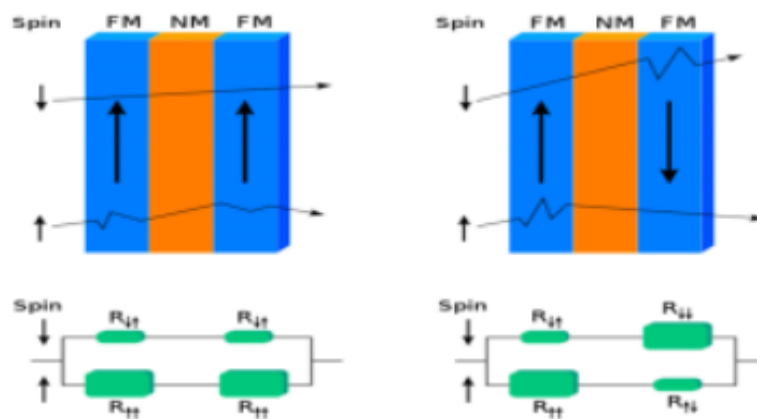
تتصف سبائك هوسلر بخاصية تذكر الشكل فهي تدعى السبائك المتذكّرة للشكل والتي تتمتع بخصائص فريدة لا تتوافر في كثير من السبائك كما لها تطبيقات عديدة منها:

1.5.II. تطبيق سبائك هوسلر في الالكترونيات (Spintronics) :

تم اكتشاف تأثير المغناطيسية العملاقة GMR في متعددة الطبقات المغناطيسية في عام 1986 من قبل غرونبرغ (P. Grinberg) و فير (A. Fert) قد أحدثت ثورة في مجال تكنولوجيا المعلومات.

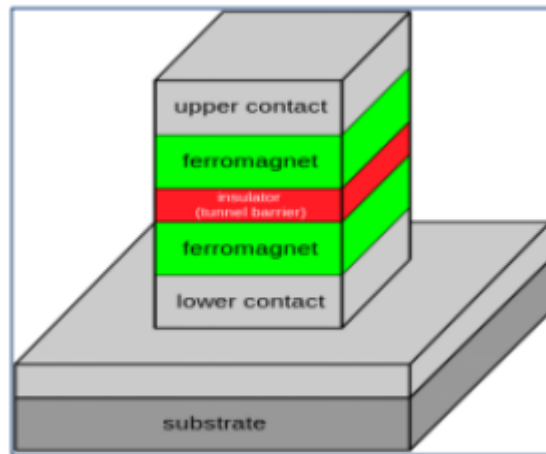
نحن نرى استعمال الالكترونيات الدورانية spintroniques في حياتنا اليومية، من خلال صمامات العزم المغزلي spin على أساسي تأثير GMR ، والتي تستخدم في الحساسات المغناطيسية ورؤوس قراءة الأقراص الصلبة كما تستخدم في ذاكرة وصول عشوائي المغناطيسية MRAM ، يتكون صمام العزم المغزلي من طبقتين فيرومغناطيسيتين يمكن تغيير قطبيتها في وجود مجال مغناطيسي ضعيف و بينهما طبقة رقيقة جدا معدنية غير مغناطيسية.

التأثير GMR يجعل المقاومة الكهربائية للعينة يعتمد على اتجاه المغناطيسية في الطبقات المغناطيسية وتكون المقاومة أعلى في حالة أن يكون اتجاه المغناطيسية في الطبقات معاكسة، بعكس المقاومة عندما تكون مغناطيسية الطبقات في نفس الاتجاه . (الشكل 10)



الشكل 9: صمام العزم المغزلي Vannes de spin

مقاومة مغناطيسية نفقية (Magnetoresistance a effet tunnel) : وتتكون هذه المقاومة من طبقتين مغناطيسيتين حديديتين وبينهما طبقة رقيقة جدا من مادة عازلة. فعندما تصل سمك الطبقة الرقيقة عدة نانومتر فيمكن للإلكترونات الانتقال بين المغناطيسين طبقا لظاهرة نفق ميكانيكا الكم، يكون مبدأ عملها بتطبيق مجال مغناطيسي خارجي على تلك العينة يمكن ضبط اتجاه المغناطيسية في أي من الطبقتين المغناطيسيتين بدون إزلام للطبقة الأخرى، فعندما تكون الطبقتان المغناطيسيتان في اتجاه واحد يكون احتمال مرور إلكترونات بين الطبقتين كبير متخللا الطبقة العازلة، وإذا كان اتجاه المغناطيسية في الطبقتين المغناطيسيتين معكوسا يقل التيار المار بينهما (الشكل 11) تستخدم في رؤوس القراءة التي تقوم بقراءة المعلومات على الأقراص الصلبة الحديثة باستخدام المقاومة المغناطيسية النفقية. كما يوجد نوع جديد من الذاكرة MRAM يعمل بواسطة المقاومة المغناطيسية النفقية، وكذلك تستخدم في الحساسات مثلها في أنظمة الكبح الحديثة في السيارات. [12]



الشكل 10: مقاومة مغناطيسية نفقية

2.5.II. تطبيقات أخرى:

- تستخدم في الجانب الهندسي مثل البنيان المقاومة للزلازل لأنها تتميز بخصائص ميكانيكية.
- الأجنحة الذكية المستعملة في الطائرات .
- في مجال صناعة الفضاء بفضل مقاومتها للإجهادات.

المراجع

- [1] J.H. Wernick, G.W. Hill, T.H. Geballe, J.E. Bernardini, J.V. Waszczak, "Superconductivity in ternary Heusler intermetallic compounds", Materials Letters. 2, no.2(1983)90-92.
- [2] Edward. B. Stphenson, Megnitic Proprties of Heusle. University of Illinois, 2007.
- [3] De Groot, R., RA de Groot, FM Mueller, PG van Engen, and KHJ Buschow, Phys.Rev.Lett. 50, 2024 (1983).Phys.Rev.Lett., 1983.50: p.2024.
- [4] Puselj, M. and Z. Ban, Ternare phasen des typs MIVMIB (11B) Hg₂. Journal of the Less Common Metals, 1975.42(3): p.279-283.
- [5] P. J. Webster."Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganzse". Journal of Physics and chemistry of Solids, 32(6): 1221-1231, September 1971.
- [6] J. Drews, U. Eberz, H-U. Schuster, Journal of the Less Common Metals, 116(1986) 271-278.
- [7] M. Halder, M. Mukadam, K.Suesh, S. Yusuf, Jurnal of magnetism and magnetic materials,377(2015)220-225.
- [8]M. Belkhouane, S. Amari, A. Yakoubi, A. Tadjer, S. Méçabih, G. Murtaza, S. Bin Omran, R. Khenata, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 377, 1 March 2015, Pages 211-214.
- [9] عزيز داخل، " مقدمة في الجسم الصلب"، الجزء الثاني، ديوان المطبوعات الجامعية، بن عكنون، الجزائر 1988
- [10] HANIFE TUZCUOGLU, docteur de l'universite paris 2013

الفصل الثالث:

نتائج ومناقشة

1.III. مقدمة :

لقد احدث اكتشاف سبائك هوسلر ثورة كبيرة في المجتمع العلمي لذلك حازت اهتماما هائلا سواء في الجانب التجريبي او النظري بسبب الخصائص التي تتمتع بها , حيث يوجد عدد من البحوث حول خصائص سبائك هوسلر الرباعية من الشكل $XX'YZ$ والهدف من عملنا هذا دراسة الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة ($a(A^\circ)$, الكثافة...), الخصائص الالكترونية (بنية أحزمة الطاقة، كثافة الحالة الكلية والجزئية) ، الخصائص المغناطيسية والميكانيكية والديناميكية الحرارية لمركب هوسلر الرباعي NbFeCrAl والذي ينتمي الى المجموعة الفضائية ($F\bar{4}3m-N^\circ 216$).

استخدمنا في دراستنا طريقة الأمواج المستوية (PW) والكمونات الزائفة (OTFG-pp) المدججة في برنامج CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Packag). وتم إجراء هذه الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة DFT حيث أنه لحساب كيون التبادل و الارتباط استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA) المحدد بواسطة (PBE)

لتحديد الخصائص السابقة تعطى حالة تكافؤ لكل ذرة من المركب

جدول 4: حالة تكافؤ لكل ذرة من المركب NbFeCrAl

الذرة	Nb	Fe	Cr	Al
حالة تكافؤ	$4d^4 5s^1$	$3d^6 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3s^2 3p^1$

2.III. الخصائص الهيكلية:

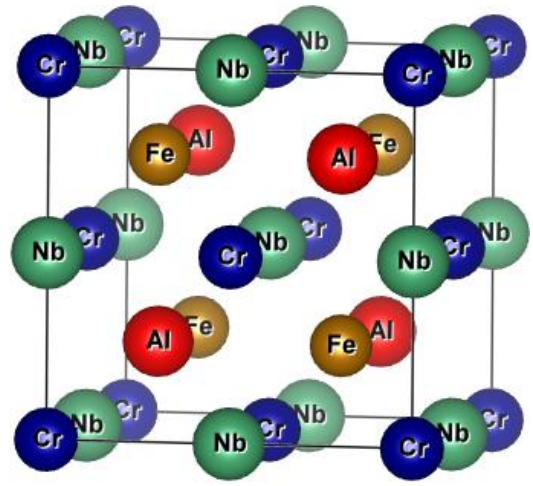
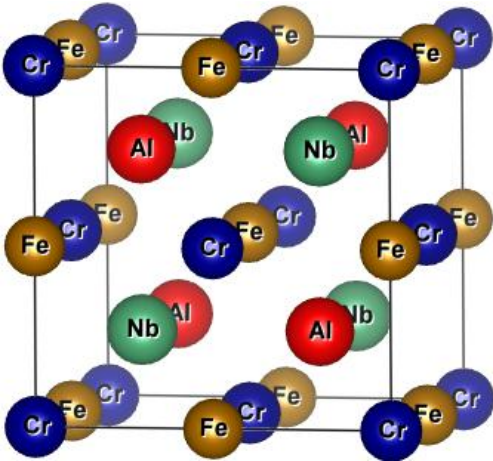
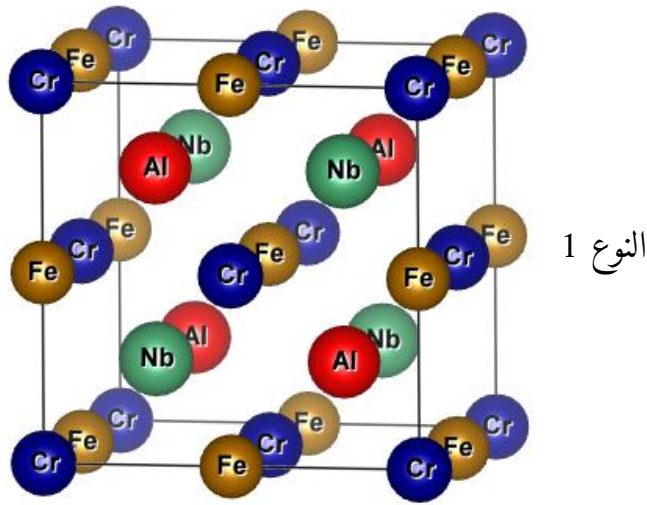
في حساب المبادئ الأساسية لميكانيك الكم (ab-initio)، تتمثل الخطوة الأكثر أهمية في تحديد الخصائص الهيكلية لنظام معين في حالته الأساسية، والتي ستتيح لنا لاحقا معرفة الخصائص الفيزيائية المهمة الأخرى، حيث أن سبائك هوسلر Heusler الرباعية لها بنية كيميائية $XX'YZ$ حيث X و X' و Y هي معادن انتقالية و Z عنصر مجموعة رئيسية.

ويمكن أن تحتوي سبيكة هوسلر الرباعية على ثلاثة أشكال مختلفة من الهياكل كما هو موضح الجدول 5 .

جدول 5: انواع مختلفة من الهياكل للمركب NbFeCrAl

$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	(0,0,0)	
Nb	Fe	Al	Cr	النوع 1
Al	Nb	Fe	Cr	النوع 2
Fe	Al	Nb	Cr	النوع 3

تمثيل البنية البلورية لـ NbFeCrAl:



الشكل 11: البنية البلورية للمركب NbFeCrAl

3.III. دراسة استقرار المركب NbFeCrAl في حالة غزل أو بدون غزل (NF / FM)

قمنا بحساب الطاقة الكلية بدلالة الحجم للأنواع الثلاثة المختلفة من الهياكل الممكنة للمركب بإستعمال تقريب التدرج المعمم GGA في مخطط PBE (Perdew-Burke-Ernzerh) من أجل التحسين الهندسي، لجميع الحالات تم استخدام الطاقة الحركية لقطع الموجة المستوية $E_{cut}=600$ eV الكترون فولط واستخدام شبكة $10 \times 10 \times 10$ في منطقة بريليون Brillouin لمركبنا NbFeCrAl ، ضمنت تقاربا جيدا للطاقة الكلية حيث تم اختيار تحمل التقارب للحسابات:

➤ تحمل الطاقة 1×10^{-6} eV/atom

➤ القوة القصوى 0.002 eV/Å

➤ الإجهاد الأقصى 0.02 GPa

➤ أقصى إزاحة 5×10^{-4} Å

جدول 6: الطاقة الاجمالية للحالة الأساسية:

NM	FM	
- 5030.27182	-5031.27182 eV	الشكل 1
-5030.00841	-5030.01206 eV	الشكل 2
-5030.41426	-5030.42780 eV	الشكل 3

بالحساب مباشر لطاقة التشكيل البلوري الأدنى طاقة بعد إسترخاء تام للبنية البلورية الإبتدائية

فلاحظ من الجدول أن المركب الأكثر استقرار هو الشكل الفيرومغناطيسي الأول والذي يوافق أدنى طاقة والذي يتميز بـ:

جدول 7: قيم ثابت الشبكة والحجم والكثافة والطاقة للحالة الأساسية للمركب NbFeCrAl

المركب	ثابت الشبكة a (Å)	الحجم a ³ (Å ³)	الكثافة (g/cm ³)	الطاقة الكلية بدلالة الحجم (eV)
NbFeCrAl	6.00018	216.01944	7.002263	-5031.2718
	6.01000 ^a	217.081801 ^a	-	-4942.9500 ^a

^a[12]

طاقة التماسك و التكوين (التشكُّل)

يتم فحص استقرار الطاقة للمركب (NbFeCrAl) المدروس من خلال حساب طاقة تماسك E_{coh} و تكوينه E_f (تشكله) والمعبر عنه بالعلاقتين التاليتين:

$$E_{coh}(NbFeCrAl) = \frac{E_{total}(NbVMnAl, Cell) - nE_{iso}(Nb) - nE_{iso}(Cr) - nE_{iso}(Fe) - nE_{iso}(Al)}{n} \quad (1 - III)$$

$$E_f(NbFeCrAl) = E_{coh}(NbVMnAl) - E_{coh}(Nb) - E_{coh}(Cr) - E_{coh}(Fe) - E_{coh}(Al) \quad (2 - III)$$

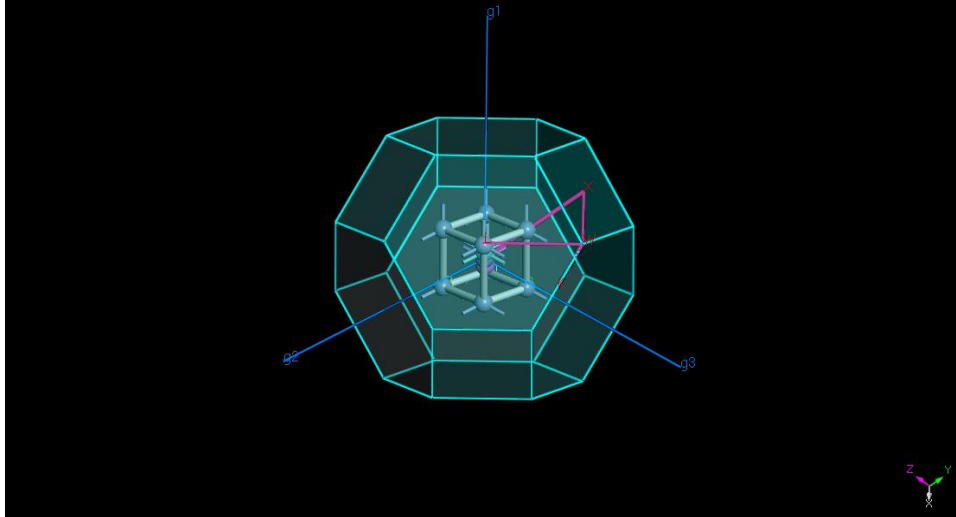
الجدول 08 : طاقة التماسك و الترابط للمركب NbFeCrAl :

المركب/الطاقة	NbFeCrAl	Nb	Fe	Cr	Al
$E_{mzولة}$ (eV)	--	-1647,1040	-855,9138	-2392,4074	-108,02635
$E_{الكلية}$ (eV)	-5031,27182	-1656,4262	-862,69814	-2399,796	-110,8692
$E_{التماسك}$ (eV)	-27,82	-9,322	-6,7843	-7,3886	-2,84
$E_{التشكُّل}$ (eV)	-1,485	--	--	--	--

4.III. الخصائص الإلكترونية:

أهمية الخصائص الإلكترونية في المادة، تسمح لنا بتحليل وفهم طبيعة الروابط التي تتشكل بين العناصر المختلفة للمادة، وتشمل هذه الخصائص (عصابات الطاقة، كثافة الشحنة الكلية والجزيئية)

هذه العصابة تمثل في منطقة بريليون الأولى للبنية CFC ($F\bar{4}3m$) بالشبكة المعكوسة وفق خطوط واصلة بين النقاط عالية التناظر موضحة في الشكل 13



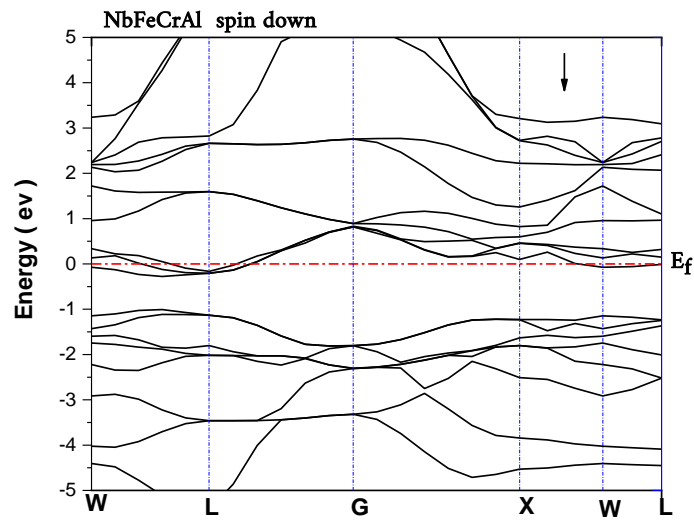
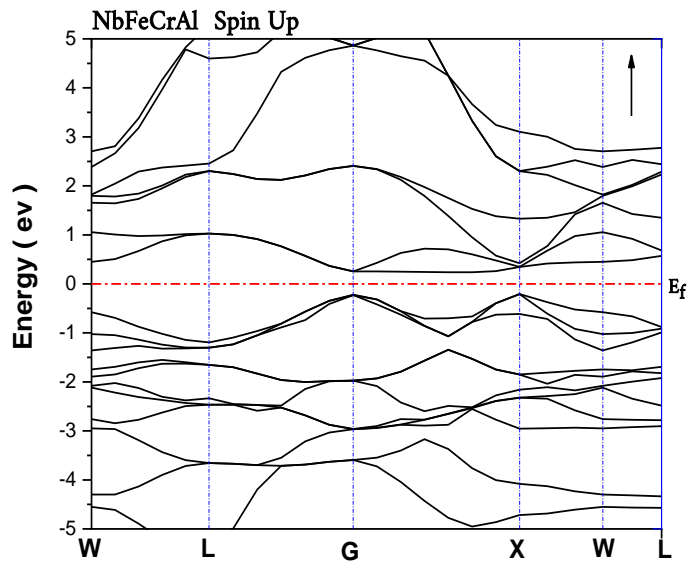
الشكل 12: يمثل منطقة بريليون الأولى (CFC)

III.1.4.1. أحزمة الطاقة للمركب NbFeCrAl:

نقوم بدراسة تغيرات الطاقة للإلكترون بدلالة الشعاع الموجي K في الفضاء المعكوس، ووفق خطوط التناظر العالية وباستعمال التقريب GGA لتحديد طبيعة المركب NbFeCrAl ان كان موصلاً، موصلاً مُغنتاً، عازلاً، نصف ناقل أو...

من خلال القراءة الأولى للشكل 12 يتبين أنّ المركب يحمل ثلاثة صفات وهي:

- وجود فجوة نطاق (gap) في أحزمة الغزل العلوي (spin up) والتي تمثل الفرق بين القيمة الحديدية العظمى لأحزمة التكافؤ والقيمة الحديدية الصغرى لأحزمة التوصيل في نفس النقطة (مباشر) أو نقطتين مختلفتين (غير مباشر).
- تظهر فجوة طاقة غير مباشرة حول مستوى فيرمي قيمتها $E_g=0,34$ eV ومنه مركبنا له طابع نصف ناقل
- تشابك أحزمة النطاق عند مستوى فيرمي بين أحزمة التكافؤ والتوصيل مما يؤكد صفة الناقلية المعدنية في كثافة الغزل السفلي (spin dn) في الاتجاه [W-L] وبهذا يصبح المركب NbFeCrAl نصف معدني وهي خاصية مهمة جداً في سبائك هوسلر.
- عدم تطابق أحزمة التكافؤ لكثافة الغزل السفلي (spin dn) وكثافة الغزل العلوي (spin up) يؤكد أنّ المركب يحمل عزماً مغناطيسياً يمكن استنتاج قيمته من كثافة الحالة وهو يمثل الفرق بين كثافة الغزل العلوي (spin up) وكثافة الغزل السفلي (spin dn)
- عدد أحزمة التكافؤ لكثافة الغزل السفلي (spin dn) تُعطينا حساب عدد الكثرونات التكافؤ Zt

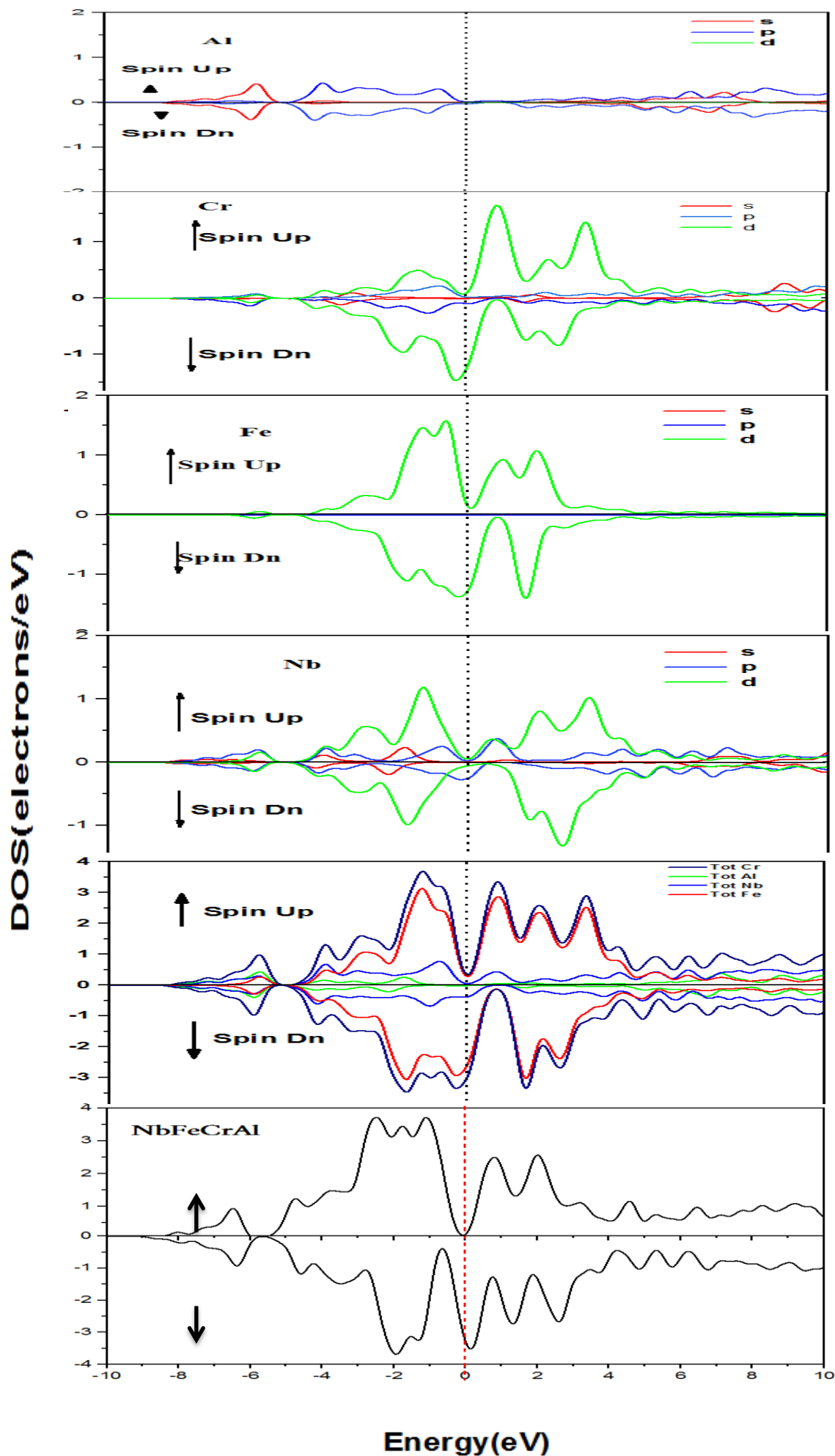


الشكل 13: أحزمة الطاقة للمركب NbFeCrAl وفق خطوط التناظر العالية وباستعمال التقريب GGA

2.4.III. كثافة الحالة DOS:

- من أجل معرفة أصل بنية أحزمة الطاقة الإلكترونية ، قنا بحساب كثافة الحالات الكلية والجزيئية للمركب NbFeCrAl حيث استخدمنا لحسابها تقريب GGA .
- يوضح الشكل 13 الكثافة الكلية لأنماط الحالات (TDOS) للمركب NbFeCrAl ، والكثافة الجزيئية لأنماط الحالات (PDOS) لمدارات d4 من ذرة Nb ، ومدارات d3 لذرات Fe و Cr ومدارات p للمجموعة الرئيسية لذرة Al.
- اهتمنا بالمستوى الطاقوي انطلاقاً من : -10 eV و 0 eV (مستوى فيرمي) ، لأن المستويات الطاقوية الأقل هي أكثر استقراراً ولا تساهم في التفاعلات الإلكترونية.
- يمكن ملاحظة مايلي: المركب يتميز بوجود فجوة (gap) في كثافة الغزل العلوي (spin up) و تشابك لأحزمة النطاق عند مستوى فيرمي لأحزمة التكافؤ و التوصيل مما يؤكد صفة الناقلية المعدنية في كثافة الغزل السفلي (spin dn) و بهذا يصبح المركب NbFeCrAl نصف معدني و هي خاصية مهمة جدا في سبائك هوسلر.
- وفقاً للكثافة الجزيئية للحالات PDOS ، فإن المساهم الرئيسي هو المدارات (d) للعناصر Cr ، Fe و Nb في الكثافة الكلية للحالة و أنّ مغنطة المركب ناتجة عن المساهمة الكبيرة لذرات الكروم (Cr) .
- أما صفة الناقلية المعدنية فهي ناتجة عن المساهمة التشاركية الكبيرة لمدارات d3 لذرات الكروم (Cr) و الحديد (Fe) مع غياب مساهمة مدارات d4 لذرات النيوبيوم (Nb) في هذه الخاصية و كذا خاصية المغنطة ، غير لأنها تساهم بشكل واضح مع ذرات الكروم (Cr) و الحديد (Fe) وبالتحديد مع مدارات p لذرة الألومنيوم (Al) .

الشكل 14: الكثافة الحالة للمدارات للركب TDOS والجزئية PDOS



5.III. الخصائص المغناطيسية:

1.5.III. مقدمة:

المواد المغناطيسية لها أهمية تكنولوجية كبيرة وذلك بفضل سلوكها، من ناحية أخرى المغناطيسية تلعب دورا مهما في وصف الخصائص الأساسية للمادة [1].

تعرف حديدية المغنطة على أنها قدرة المادة على الإنجذاب بقوة تحت تأثير الحقل المغناطيسي خارجي، من أجل فهم كيف أن بعض العناصر الكيميائية أو السبائك قد تمتلك هذه الخاصية يجب علينا أولا وقبل كل شيء أن نهتم بالمغناطيسية في مستوى الذري.

بالنسبة لبعض الذرات العزم المغناطيس الذري غير معدوم تحت تأثير حقل مغناطيسي خارجي ، العزم المغناطيسي يتحرك في نفس الجهة المغناطيسية [2]. ونسمي هذه الظاهرة بالبارا مغناطيسية.

في الصورة الكوكبية للذرة تخضع العناصر لحركتين :

• العزم المغناطيسي الإلكتروني الناتج عن حركته حول النواة "العزم المغناطيسي المداري" \vec{L} .

• عزم المغناطيسي المغزلي المسؤول عن العزم السبيني \vec{S} .

يكون للذرات التي طبقها الإلكترونات ممتلئة جزئيا عزوم مغناطيسية مدارية \vec{L} أو سبينية \vec{S} غير معدومة.

لخاصية المغناطيسية للهيكبات ناتجة عن التفاعلات الممثلة للعزم \vec{L} و \vec{S} المرتبطة بكل ذرة مغناطيسية وفق لمكانيك الكم يتم كتابة العزم المغناطيسي (كمجموع عزوم مغناطيسية مدارية وسبينية) كالتالي :

$$\vec{m} = m_0 \vec{e}_z + m_S \vec{e}_z = \mu_B \vec{L} - 2 \mu_B \vec{S} \quad (3 - III)$$

μ_B : بور ماجنيتون وهو كم العزم المغناطيسي

وتصنيف المواد المغناطيسية الديات مغناطيسية ، البارامغناطيسية، الفيرومغناطيسية،... والتي تطرقنا لها في

الفصل الثاني.

2.5.III. العزم المغناطيسي للمركب NbFeCrAl :

تم حساب العزم المغناطيسي الكلي M_{tot} للمركب والعزم المغناطيسي الجزئي لكل ذرة

(Nb, Fe, Cr, Al) باستخدام تقريب GGA.

جدول 9: قيم العزم المغناطيسي الكلي للمركب NbFeCrAl والجزئي لكل ذرة منه باستخدام تقريب GGA

	M_{tot}	M_{Al}	M_{Cr}	M_{Fe}	M_{Nb}	
المحسوبة	2.00	-0.16	2.17	0.67	-0.17	NbFeCrAl
دراسة سابقة [12]	2.00	-0.16	2.52	0.44	-0.80	NbFeCrAl

من خلال القيم المتحصل عليها العزم المغناطيسي لمركبنا هو $2 \mu_B$ وهو ما يفني بقاعدة سلاتر - بولينج (Slater - Pauling)

$$M_t = Z_t - 24 \quad (4 - III)$$

M_t : العزم المغناطيسي الكلي للمركب

Z_t : مجموع الكتلونات التكافؤ للمركب

$$M_t = 22 - 24$$

$$M_t = 2 \mu_B$$

يدل هذا أن المركب NbFeCrAl عبارة عن مادة نصف معدنية ويخضع لقاعدة سلاتر - بولينج ونلاحظ أن ذرة Cr مساهمة بدور كبير في الظاهرة المغناطيسية مقارنة بباقي الذرات.

من أجل إثبات وجود مانع طاقي نحسب الكثافة الكلية في مستوى فيرمي (E_f) حيث تعرف علاقة إستقطاب الإلكترونات (P) [3]

$$p = \frac{\rho \uparrow (E_f) - \rho \downarrow (E_f)}{\rho \uparrow (E_f) + \rho \downarrow (E_f)} \quad (5 - III)$$

$\rho \uparrow (E_f)$: مقدار كثافة الحالات عند مستوى فيرمي في حالة سبين أعلى.

$\rho \downarrow (E_f)$: مقدار كثافة الحالات عند مستوى فيرمي في حالة سبين أسفل.

حيث يوجد ثلاثة حالات لإستقطاب الإلكترونات:

$P = 0$ المواد البارامغناطيسية

$0 < P < 1$ المواد الفيرومغناطيسية

$P = 1$ نصف معدن

في حالة مركبنا فهو نصف معدن لأن قيمة الاستقطاب $P = 1$ وهذا انطلاقاً من بيان كثافة الحالات الإلكترونية DOS.

6.III. الخصائص المرنة:

من أجل تأكيد استقرار مادتنا قنا بدراسة خصائصها المرنة التي تزودنا بمعلومات عن الصلابة وتباين المناحي والتمدد الحراري، حيث يتم وصف السلوك المرن للمواد عموما بواسطة نماذج تستند الى قانون سلوك مرن خطي يسمى قانون هوك

تعرف معاملات المرونة C_{ij} على أنها الإجهاد المطبق على التشوه الناتج وفي حالة العينات المكعبة تكفي المعاملات C_{11}, C_{44}, C_{12} لتحديد معاملات المرونة والتي حسبت إنطلاقا من حسابات التقريب الأول من أجل المواد أحادي البلورة.

شروط الإستقرار الميكانيكية التقليدية في البنية المكعبة يعبر عنها بدلالة ثوابت المرونة كالتالي [4]:

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, (C_{11} + 2C_{12}) > 0, C_{12} < B < C_{11}$$

من الثوابت المرنة يمكن تحديد خصائص مرنة مهمة للغاية مثل :

معامل الضغط المجمي B:

يقيس مقاومة الجسم الصلب للتغير في الحجم [6.5]:

تقريب فويت Voigt:

$$B_{V(\text{cubique})} = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (6 - III)$$

تقريب روس Reuss:

$$B_{R(\text{cubique})} = \frac{1}{3S_{11} + 6S_{12}} \quad (7 - III)$$

تقريب هيل Hill:

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (8 - III)$$

معامل القص G

هو الذي يحدد قساوة المادة الصلبة أو انزلاقات المستويات الذرية بالنسبة للمستويات الأصلية. ويحسب

انطلاقا من ثوابت المرونة كالتالي [7.5]:

$$G_V(\text{cubique}) = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad (9 - \text{III}) \quad \text{تقريب فويت Voigt}$$

تقريب روس Reuss:

$$G_R(\text{cubique}) = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (10 - \text{III})$$

تقريب هيل Hill:

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (11 - \text{III})$$

معامل بواسون ν من خلاله أيضا نحدد نوع الروابط بين المستويات الذرية المتجاورة. أقل من 0.1 تكون الروابط بين الذرات تساهمية أما في حالة الروابط الأيونية تكون القيمة 0.25 [7-6.5]

$$\nu = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{E}{3B}\right) \quad (12 - \text{III})$$

معامل تماثل المناحي يعطي بالعبارة التالية:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (13 - \text{III})$$

معامل يونغ E يعرف على أنه النسبة بين الإجهاد والتشوه إنطلاقا من تجريبي الإنضغاط و التمدد يستعمل هذا المعامل من أجل قياس صلابة الجسم الصلب ويعطى بالشكل التالي [7-6.5]:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (14 - \text{III})$$

الجدولين التاليين يوضحان القيم التي تم الحصول عليها لثوابت المرونة C_{ij} ، معامل يونغ، معامل القص نسبة بواسون، معامل التباين الخواص لمركب NbFeCrAl

جدول 10: ثوابت المرونة C_{ij} للمركب NbFeCrAl

المركب	C_{11}	C_{12}	C_{44}
NbFeCrAl	285.6918	146.5743	116.4865

جدول 8: معاملات المرونة محسوبة عند 0 Gpa لجميع التقريبات فويت Voigt وروس Reuss وهيل Hill

A	B/G	ν	G(GPa)	E(GPa)	B(GPa)	المركب
	1.975	$\nu_V = 0.283$	$G_V=97.715$	$E_V=250.806$	$B_V=192.947$	
1.675	2.106	$\nu_R = 0.295$	$G_R=91.732$	$E_R=237.592$	$B_R=193.195$	NbFeCrAl
	2.038	$\nu_H = 0.289$	$G_H=94.724$	$E_H=244.231$	$B_H=193.071$	

نلاحظ من خلال الجدولين :

- أن كل ثوابت المرونة موجبة وتخضع لشروط الإستقرار الميكانيكية للبلورات المكعبة، ومنه مركبنا مستقر ميكانيكياً.

- لدينا معامل الانضغاط B أكبر من معامل القص G وبالتالي نستنتج أن المركب مقاوم لضغط الحجم أكثر من القص.

- معامل تماثل المناحي أكبر من الواحد ($A>1$) ومنه مركبنا مادة متباينة الخواص (المادة أكثر صلابة في الإتجاه)

- ومن جانب الليونة والهشاشة لدينا نسبة B/G أعلى من القيمة الحرجة 1,75 التي تفصل بين السلوك المرن والهش حيث (الهش $> 1,75 >$ مطيل) مما يسمح لنا بتصنيف مركبنا أنه مادة مطيلة.

7.III. الخصائص المرنة الانيزوتروبية (Anisotropy):

لتصور أكثر وضوح للخصائص الانيزوتروبية "anisotropy" (الخاصية تعتمد على الاتجاه) للمعاملات الميكانيكية تم تمثيل معامل يونغ E معامل الضغط B في الفضاء ثلاثي الأبعاد وفي المستوي ثنائي البعد الاتجاهات المختلفة للبلورة المكعبة .

بالنسبة للشبكة البلورية المكعبة ، يمكن كتابة معامل يونغ (E) و معامل الضغط (B) بالاعتماد على العلاقاتين:

$$1/B = (S_{11} + S_{12})(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)$$

(15 – III)

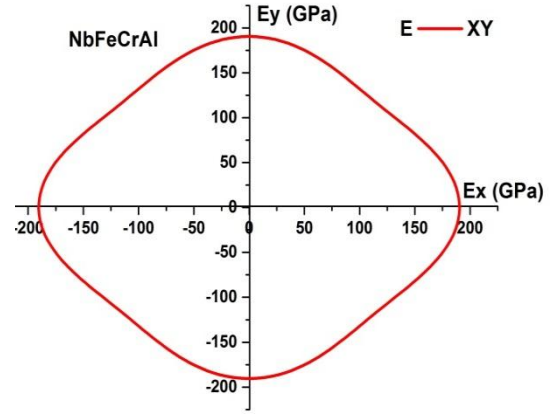
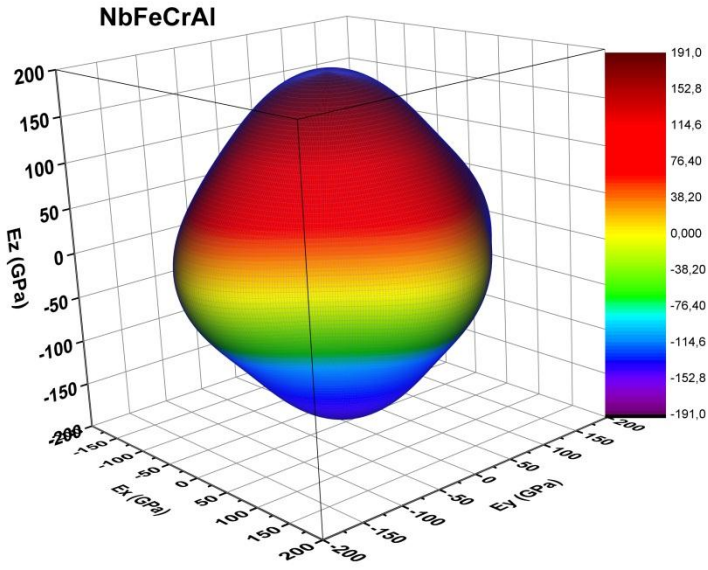
$$1/E = S_{11} + \left(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44} \right) (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2)$$

معاملات التوجيه هي : $l_3 = \cos \varphi$ ، $l_2 = \sin \theta \sin \varphi$ ، $l_1 = \sin \theta \cos \varphi$

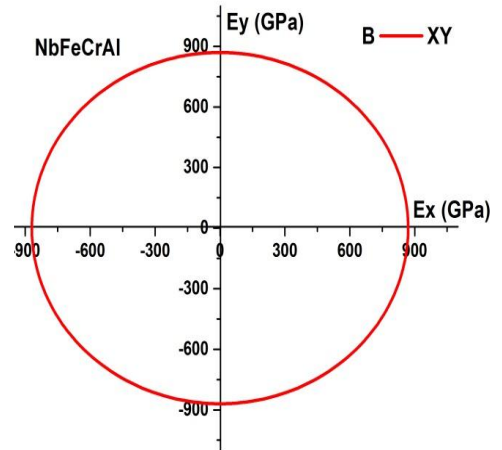
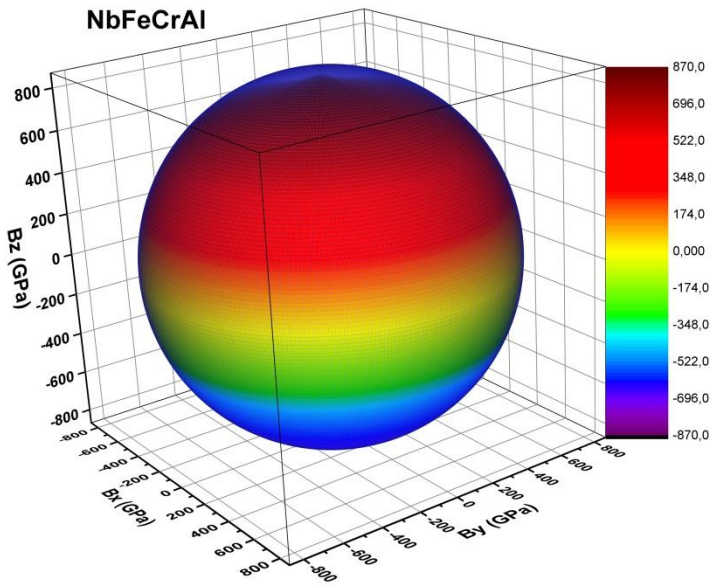
إن رسم الأسطح ثلاثية الأبعاد (3D) والخطوط المستوية (2D) ، لمعاملات يونغ والضغط للمركب NbFeMnAl في المستوي (001) من المستويات البلورية يُمكننا من الكشف عن تباينها المرن

معامل يونغ (E): الأسطح التي تم الحصول عليها (الشكل 16) تظهر انحرافاً عن الشكل الكروي المثالي مما يشير إلى أن هذا المركب يتميز بتباين.

معامل الضغط (B): نلاحظ سطحاً كروياً مثالياً (الشكل 17) وخطوط دائرية في المستويات [100] (yz) و [010] (xz) و [001] (xy) الذي يشير إلى سلوك الخاصة بمعامل الضغط متجانسة.



الشكل 15: معامل يونغ ببعدين 2D وثلاثة ابعاد 3D



الشكل 16: معامل الضغط B ببعدين 2D وثلاثة ابعاد 3D

8.III. الخصائص الديناميكية الحرارية

هناك وسائط ديناميكية حرارية مفيدة ومهمة أخرى لفهم سلوك المواد عند استخدامها في بيئة شديدة الحرارة مثل درجة حرارة الانصهار T_m ، ومعامل التمدد الحراري، والتوصيل الحراري الأدنى كم.

يمكن أن تعطي درجة حرارة الانصهار T_m فكرة عن الترابط الذري ومعامل التمدد الحراري للمواد، وتشير درجة حرارة الانصهار العالية إلى ارتباط ذري قوي وانخفاض معامل التمدد الحراري. تتيح درجة حرارة الانصهار أيضًا تحديد حدود المواد المستخدمة باستمرار في الظروف القاسية وفي البيئات العدوانية (الأكسدة والتحويلات الكيميائية والتشوهات المفرطة) [8].

يمكن حساب درجة حرارة انصهار المواد الصلبة البلورية المكعبة من الثابت المرن C_{11} باستخدام المعادلة: [8-10]

$$T_m = 553 + 5.91 C_{11}$$

هناك حاجة إلى معلومات حول الموصلية الحرارية الدنيا (k_{min}) لمادة ما للتحكم في تطبيقات درجات الحرارة العالية. يتم تعريفه على أنه الموصلية الحرارية لمادة، والتي تصل إلى أدنى قيمة لها عند درجة حرارة عالية بدرجة كافية [11]. عند درجات الحرارة المرتفعة، تُستخدم صيغة كلارك [9] لحساب الحد الأدنى من التوصيل الحراري للمواد

$$k_{min} = k_B \cdot v_m (V_{atomic})^{-2/3}$$

حيث k_B هو ثابت بولتزمان، و v_m هو متوسط سرعة الصوت، و V_{atomic} حجم الذرة المتوسط.

لحساب معامل التمدد الحراري، تم استخدام الصيغة التالية [4]

$$\alpha = 1.6 \times 10^{-3} / G$$

جدول 9 : نتائج حساب المعاملات الديناميكية الحرارية للمركب NbFeCrAl

α	$K_{min}(W/mK)$	$T_m(K)$
$1.689 \cdot 10^{-5}$	$6,701 \cdot 10^{-15}$	2241,439

درجة حرارة الانصهار T_m عالية تشير إلى ارتباط ذري قوي وانخفاض معامل التمدد الحراري

- [1] M. Gerl et J. B. Issi, *Traité des Matériaux* volume 8, physique des Matériaux, presses polytechniques et Universitaires Romandes (1997).
- [2] S.I. Tomonaga, University of Chicago press, 1997. ISBN 0-226-80794-0 (1997).
- [3] R.J. Soulen Jr. et al., *Science* 282 (1998) 85.
- [4] B. Holm, R.Ahuja, Y. Youurdshahyan, B.Johanson, B.I. Lundqvist, *phys. Rev* 59 (1999) 12777.
- [5] A. Ayoub. Thèse de doctorat: Etude ab initio et dynamique moléculaire des propriétés structurales et thermodynamiques de la calcite et la witherite sous hautes pressions. Université des sciences et technologies de LILLE 1, (2011).
- [6] R. HILL, *PROC. Soc. London A*65, 349 (1952).
- [7] O. Beckstei, J.E. Klepeis, G.L.W, Hart, O. Pankra Tov, *Phys. Rev, B* 63,134112 (2001).
- [8] W. Tian and H. Chen, "Theoretical investigation of the mechanical and thermodynamics properties of Nb₃Ga superconductor under pressure," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 648, pp. 229-236, 2015.
- [9] Q. Fan, C. Chai, Q. Wei, and Y. Yang, "Thermodynamic, elastic, elastic anisotropy and minimum thermal conductivity of β -GaN under high temperature," *Chinese Journal of Physics*, vol. 55, pp. 400-411, 2017.
- [10] D. R. Clarke, "Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 163, pp. 67-74, 2003.
- [11] Z. Wang, J. Zhao, Y. Gao, and Y. Zhang, "First-principle studies on the influence of anisotropic pressure on the physical properties of aluminum nitride," *Materials Research Express*, vol. 4, p. 016303, 2017.
- [12] L.Zhang, Z. X.Cheng, X. T. Wang, R.Khenata, H. Rozale, First-Principles Investigation of Equiatomic Quaternary Heusler Alloys NbVMnAl and NbFeCrAl and a Discussion of the Generalized Electron-Filling Rule, *Journal Supercond Nov Mag* (2018) 31:189-196

خلاصة عامة

خلاصة عامة:

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المغناطيسية و خصائص المرونة والديناميكية الحرارية للمركب هوسلر الرباعي NbFeCrAl الذي يتبلور في بنية متماسكة ومستقرة LiMgPdSb. حيث استخدمنا في دراستنا طريقة الموجة المستوية (PW) والكومات الزائفة (pp) التي قدمها فاندريلت المدجة في برنامج CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Packag). وتم إجراء هذه الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة DFT حيث أنه لحساب كيون تبادل - إرتباط استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA). كانت النتائج المتحصل عليها كالتالي:

✓ الخصائص الهيكلية: الخطوة الأكثر أهمية هي تحديد الخصائص الهيكلية لنظام معين في حالته الأساسية يمكن أن تحتوي سبيكة هوسلر الرباعية NbFeCrAl على ثلاثة أنواع مختلفة من الهياكل. وفقاً لحسابات الحالة، يكون مركبنا مستقراً في الطور المغناطيسي من النوع I والذي يسمح بتحديد وسائط التوازن المقابلة مثل ثابت الشبكة a، وحجم V، الكثافة.

✓ الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية: من أحزمة الطاقة والكثافة الحالة الإلكترونية (DOS)، وجدنا فجوة غير مباشرة في دوران الأقلية قيمتها $E_{bg}=0,34$ ev بالنسبة لسبين أعلى وتداخل معدني لسبين أسفل. أما بالنسبة للخصائص المغناطيسية ، قمنا بحساب إجمالي العزم المغناطيسي ل NbFeCrAl وكذلك العزم المغناطيسي لكل ذرة. فلاحظ أن ذرة Cr مساهمة بدور كبير في الظاهرة المغناطيسية مقارنة بباقي الذرات واستقطاب الدوران 100٪. والمركب يخضع لقاعدة سلاتر- بولينج Slater-Pauling

$$M_t = |Z_t - 24| = 2 \mu_B$$

كل هذه الخصائص تسمح للقول أن السبيكة مادة نصف معدنية. ✓ الخصائص المرونية: تشير الثوابت المرنة التي تم الحصول عليها من حساب الخصائص المرنة إلى الاستقرار الميكانيكي لمركبنا، معامل تماثل المناحي أكبر من الواحد ($A > 1$) ومنه مركبنا مادة متباينة الخواص. ومن جانب الليونة والهشاشة لدينا نسبة B/G أكبر من القيمة الحرجة 1.75 التي تفصل بين سلوك المرن والهش (الهش > 1.75 مطيل) ، لذلك يمكننا تصنيف مركبنا على أنه مادة مطيلة.

✓ الخصائص الديناميكية الحرارية: وجدنا درجة حرارة الانصهار T_m عالية تشير إلى ارتباط ذري قوي وانخفاض معامل التمدد الحراري.

- جدول 1 الانواع المختلفة لهياكل بنية Ch_b لسبيكة نصف هوسلر..... 26
- جدول 2: المواضع الذرية للتركيبات غير المتكافئة لسبائك هوسلر الرباعية..... 26
- جدول 3: الرتب المختلفة للمواقع الذرية لسبائك هوسلر مع المجموعات الفضائية..... 27
- جدول 4: حالة تكافؤ لكل ذرة من المركب NbFeCrAl..... 30
- جدول 5: انواع مختلفة من الهياكل للمركب NbFeCrAl..... 31
- جدول 6: الطاقة الاجمالية بدلالة الحجم..... 32
- جدول 7: قيم ثابت الشبكة والحجم والكثافة والطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب NbFeCrAl..... 33
- جدول 8: طاقة التماسك و الترابط للمركب NbFeCrAl..... 33
- جدول 9: قيم العزم المغناطيسي الكلي للمركب NbFeCrAl والجزئي لكل ذرة منه باستخدام تقريب GGA..... 43
- جدول 10: ثوابت المرونة Cij للمركب NbFeCrAl..... 46
- جدول 11: معاملات المرونة محسوبة عند 0 Gpa بجميع التقريبات فويت Voigt وروس Reuss وهيل Hill..... 44
- جدول 12: نتائج حساب المعاملات الديناميكية الحرارية للمركب NbFeCrAl..... 50

- الشكل 1 : خوارزمية حل معادلة كوهن-شام.....17
- الشكل 2 : الجدول الدوري للعناصر يوضح عناصر X و Y و Z التي تمكن من تشكيل سبائك هوسلر.....24
- الشكل 3: تمثيل الهياكل المختلفة لسبائك هوسلر كامل.....25
- الشكل 4: الهيكل العام لمركبات هوسلر L21 (a) ونصف هوسلر C1b (b)25
- الشكل 5: هيكل سبيكة هوسلر الرباعية.....27
- الشكل 6: ترتيب العزوم في حالة فيرومغناطيسية.....28
- الشكل 7 : ترتيب العزوم في حالة فيرومغناطيسية مضادة.....29
- الشكل 8: ترتيب العزوم في حالة فيري مغناطيسية.....29
- الشكل 9: صمام العزم المغزلي Vannes de spin.....30
- الشكل 10: مقاومة مغناطيسية نقية.....31
- الشكل 11: البنية البلورية للمركب NbFeCrAl.....31
- الشكل 12: يمثل منطقة بليون الاولى (CFC).....34
- الشكل 13: أحزمة الطاقة للمركب NbFeCrAl وفق خطوط التناظر العالية وباستعمال التقريب GGA36
- الشكل 14: الكثافة الحالة للمدارات للمركب TDOS والجزئية PDOS.....38
- الشكل 15: معامل يونغ ببعدين 2D وثلاثة ابعاد 3D.....46
- الشكل 16: معامل الضغط B ببعدين 2D وثلاثة ابعاد 3D.....46

بواسطة برنامج (CASTEP) الذي يستخدم طريقة شبه الكمون والتي تركز على نظرية دالية الكثافة (DFT) قمنا بحساب الخصائص البنيوية، الالكترونية، المغناطيسية، المرنة والديناميكية الحرارية للمركب هوسلر الرباعي NbFeCrAl. وقد استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA - PBE) لأجل حساب كمون التبادل والترابط والنتائج المتحصل عليها توافق النتائج النظرية المتوفرة.

الكلمات المفتاحية: سبائك هوسلر، نظرية دالية الكثافة DFT، CASTEP، الغزل الإلكتروني Spintronic

Résumé:

Utilisant le programme (CASTEP), qui utilise la méthode de pseudo-potential, qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques, magnétisme, élasticité et thermodynamique pour le composé de Heusler quaternaire NbFeCrAl et nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA - PBE) afin de calculer le potentiel d'échange et la corrélation, les résultats obtenus concordent avec les résultats théoriques disponibles.

Mots clés : Alliages de Hussler, Théorie de la fonction densité, (DFT), CASTEP. Spintronique

Abstract:

using the program (CASTEP), which uses the pseudo-potential method, which is based on the density functional theory (DFT), we calculated the structural, electronic, magnetism, elasticity and thermodynamic properties for the compound of Heusler quaternary NbFeCrAl. In order to calculate the exchange potential and the electronic we used the generalized gradient approximation (GGA - PBE), The obtained results agree with the available theoretical results.

Key words: Hussler alloys, density function theory (DFT), CASTEP. Spintronic