

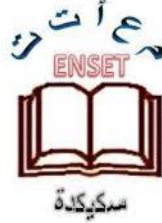
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Ecole normale supérieure d'Enseignement technologique-Skikda-

المدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي - سكيكدة-

Département de physique et Chimie.

قسم الفيزياء والكيمياء.



Mémoire de fin d'étude
مذكرة التخرج

En vue de l'obtention du diplôme: Professeur D'enseignement Secondaire
لنيل شهادة أستاذ تعليم ثانوي

الموضوع
Thème

دراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية لأنصاف النواقل الثلاثية

للخليط $B_xIn_{1-x}Sb$

من إعداد:

براهمية جيهان

المعادي زينب

لجنة المناقشة:

رئيسا

ام ب- م ع أ ت - سكيكدة

الأستاذة: مخناش شافية

مشرفا

ام أ- م ع أ ت - سكيكدة

الأستاذ: أم العز فيصل

عضوا مناقشا

ام أ- م ع أ ت - سكيكدة

الأستاذة: نميري وردة

عضوا مناقشا

ام ب- م ع أ ت - سكيكدة

الأستاذة: بن رضوان رباب

السنة الجامعية 2024/2023

شكر و تقدير

" من لا يشكر الناس لا يشكر الله "

أقدم شكرا خاصا لأستاذي الفاضل " أم العز فيصل " لما قدمه لنا من وقت وجهد طيلة فترة

البحث.

كما أتوجه بالشكر الجزيل إلى أساتذتنا الكرام لجنة المناقشة " مخناش شافية "، " بن رضوان رباب " ، " نميري وردة " ، لقبولهم مناقشة مذكرتنا وإفادتنا بتصحيحهم وإثرائنا بتوجيهاتهم القيمة.

كما أتوجه بجزيل الشكر لكل أساتذة قسم الفيزياء الذين قدموا لنا الكثير باذلين بذلك جهودا كبيرة في بناء أساتذة الغد.
جزاكم الله عنا خير الجزاء جميعا.

إهداء

{سلام عليكم بما صبرتم فنعم عقبى الدار}

إلى أهل غزة الكرام.

إلى كل من تفترت يدها في حفر الأنفاق.

إلى أبطال العبور المقدس يوم 7 أكتوبر 2023.

إلى كتائب عز الدين القسام وكل مجاهد على أرض غزة العزة.

إلى شهدائنا الأبرار.

إلى الأمهات الثكالى و الزوجات الأرامل والشيوخ الركع و الأطفال اليتامى.

إلى من نابوا عن الأمة جمعاء في الدفاع عن مسرى رسول الله .

إلى من أشعرونا بالعز و الفخر بعد الذل و الهوان.

إلى من ننتظر كلمته بشوق " أبو عبيدة " لا حرمانا الله صوته.

إلى طلبة غزة الذين حرّمهم العدو الصهيوني من إكمال دراستهم وسرق منهم أحلامهم وطموحاتهم.

إليكم أهدي هذا العمل المتواضع.

الإهداء

الحمد لله حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه، الحمد لله الذي وفقني لهذا

أهدي هذا العمل المتواضع ثمرة إجتهادي

إلى من وهبوني الحياة و الأمل و النشأة على شغف الإطلاع والمعرفة، إلى من لا يمكن للكلمات أن توفي حقهما، برًا و إحسانًا و وفاءًا لهما والدي العزيز و والدتي العزيزة.

إلى من رزقني الله به و وهبني نعمة وجوده في حياتي، سندي أخي الوحيد عادل.

إلى من كان دعاؤها سر نجاحي و حنانها بلسم جراحي، إلى من رحلت عن الدنيا و مازالت حية في قلبي جدتي رحمها الله.

إلى أخواتي التي لم تتجبهن أمني: حنان، فرح، توتة، ياسمين، وصال.

إلى من كانوا لي نعم السند و نعم الأهل عائلتي كلٌ بإسمه.

إلى من رافقتني في هذا العمل و تحملت معي عبء هذا الطريق الشاق إلى صديقتي الجميلة جيهان

إلى كل من وقف بجانبني حتى أصل إلى ما أنا عليه اليوم

إلى نفسي الطموحة

المعادي زينب

الفهرس

1	المقدمة العامة.....
2	المراجع.....
	الفصل الأول :عموميات حول أنصاف النواق
4	1-1-المقدمة:.....
4	1-2-تصنيف المواد:.....
4	1-2-1-المواد الناقلة:.....
4	1-2-2-المواد العازلة:.....
4	1-2-3-أشباه الموصلات:.....
6	1-3- أنواع أشباه الموصلات:.....
6	1-3-1-أشباه الموصلات الأولية :.....
6	1-3-2-أنصاف النواقل المركبة:.....
6	1-4-أنصاف أنصاف النواقل:.....
6	1-4-1-نصف الناقل النقي (الذاتي) :.....
7	1-4-2-نصف الناقل غير النقي (المطعم):.....
7	1-4-2-1-التطعيم:.....
7	1-4-2-2-نصف الناقل من النوع N:.....
8	1-4-2-3-نصف الناقل من النوع P:.....
9	5-الخصائص الفيزيائية:I.....
9	1-5-1-الخصائص البنيوية:.....
9	1-5-1-1: الجوامد البلورية Crystalline solids:.....
9	1-5-1-2: الجوامد غير البلورية Noncrystalline solids:.....
9	1-5-1-3: الجوامد النصف بلورية:.....
9	1-5-2 مفاهيم عامة:.....
14	1-5-3:أنواع البلورات:.....
18	1-5-4 بعض التراكيب البلورية البسيطة:.....
18	1-5-4-1: تركيب كلوريد السيزيوم CsCl:.....
19	1-5-4-2: تركيب كلوريد الصوديوم:NaCl (Sodium Chlorid):.....

الصفحة	العنوان	الرقم
الفصل الأول		
5	خصائص الأنتيمون	الجدول (1-I)
5	خصائص الأندسيوم	الجدول (2-I)
12	أنواع الفصائل السبعة وخصائصها الهندسية.	الجدول (3-I)
الفصل الثالث		
47	قيم R_{MT} للمركبات الثنائية و الثلاثية لكل من بنية ZnS و NaCl	الجدول (1-III)
53	مواقع الذرات للمركبات الثنائية و الخلائط الثلاثية	الجدول (2-III)
54	مواقع الذرات في بنيتي ZnS و NaCl للمركبات الثنائية المدروسة	الجدول (3-III)
55	مواقع الذرات في بنيتي ZnS و NaCl للخلايا الثلاثية المدروسة	الجدول (4-III)
64	قيم ثابت الشبكة و معامل الإنضغاطية للمركبات الثنائية و	الجدول (5-III)

	الثلاثية لكل من بنيتي ZnS و NaCl	
76	قيم الفجوة الطاقوية للمركبات الثنائية و الخلائط الثلاثية في بنية كبريتيد الزنك	الجدول (6-III)
80	ضغط التحول للمركب $B_xIn_{1-x}Sb$	الجدول (7-III)

قائمة الجداول

قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
الفصل الأول		
الشكل (1-I)	التركيب الذري لمادة السيليسيوم	6
الشكل (2-I)	الرابطية التساهمية في ذرات الجرمانيوم	7
الشكل (3-I)	النوع السالب لشبه الموصل	8
الشكل (4-I)	النوع الموجب لشبه الموصل	8
الشكل (5-I)	ترتيب الذرات في مادة بلورية وأمورفية و النصف البلورية	9
الشكل (6-I)	الشبكة البلورية	10
الشكل (7-I)	الخلية الأساسية	10
الشكل (8-I)	التركيب البلوري للمادة	11
الشكل (9-I)	الأنظمة البلورية (شبكة برافي)	13
الشكل (10-I)	الشبكة البلورية لنصف ناقل السيليسيوم (Si)	14
الشكل (11-I)	التركيب البلوري لنصف ناقل السيليسيوم (Si)	14
الشكل (12-I)	التركيب البلوري لنصف ناقل غير نقي من نوع N	15
الشكل (13-I)	الشبكة البلورية لنصف ناقل غير نقي من نوع N	15
الشكل (14-I)	التركيب البلوري لنصف ناقل غير نقي من نوع P	16
الشكل (15-I)	الشبكة البلورية لنصف ناقل غير نقي من نوع P	16
الشكل (16-I)	البنية المكعبية لكلوريد السيزيوم	17
الشكل (17-I)	البنية المكعبية لكلوريد الصوديوم	17
الشكل (18-I)	البنية المكعبية لكبريتيد الزنك	18
الشكل (19-I)	أشرطة الطاقة	19
الشكل (20-I)	تمثيل منطقة بريليون	19
الشكل (21-I)	الفجوة الطاقوية المباشرة و الغير مباشرة	20
الفصل الثاني		
الشكل (1-II)	مخطط تمثيلي لنظرية دالية الكثافة DFT حسب كوهن-شام	34

37	كمون M.T و المنطقة البيئية	الشكل (II - 2)
37	رسم توضيحي للخلية الأولية حسب إفتراض سلاتر	الشكل (II - 3)
42	بنية برنامج Wien2	الشكل (II - 4)
الفصل الثالث		
48	نافذة منفذ الحساب (Create new session)	الشكل (III - 1)
49	نافذة الملف المحدد للمركب المدروس BSb	الشكل (III - 2)
50	نافذة (Case-struct) لإدخال بيانات BSb	الشكل (III - 3)
50	نافذة النسبة المئوية الخاصة بحساب R_{MT}	الشكل (III - 4)
51	نافذة حفظ بيانات المركب الثنائي BSb	الشكل (III - 5)
52	نافذة حفظ البيانات للمركب الثلاثي $(B_{0.25}In_{0.75}Sb)$	الشكل (III - 6)
56	نافذة تهيئة الحساب (Initialization) في البرنامج Wien2k	الشكل (III - 7)
56	نافذة (Optimize Volume)	الشكل (III - 8)
57	نافذة التشكيل	الشكل (III - 9)
57	نافذة تغير الطاقة الإجمالية بدلالة الحجم	الشكل (III - 10)
58	تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب InSb في بنية ZnS	الشكل (III - 11)
59	تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب InSb في بنية NaCl	الشكل (III - 12)
59	تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب InSb في بنيتي ZnS و NaCl	الشكل (III - 13)
60	تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $B_{0.25}In_{0.75}Sb$ لبنيتي ZnS و NaCl	الشكل (III - 14)
60	تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $B_{0.5}In_{0.5}Sb$ لبنيتي ZnS و NaCl	الشكل (III - 15)
61	تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ لبنيتي ZnS و NaCl	الشكل (III - 16)
61	مواقع الذرات للمركب $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ في بنية ZnS حسب برنامج Xcrysden	الشكل (III - 17)
62	تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم لبنية ZnS للمركب $B_{0.25}In_{0.75}Sb$ في حالتين مختلفتين في مواقع الذرات	الشكل (III - 18)
63	تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ لبنيتي ZnS و NaCl	الشكل (III - 19)
65	تغيرات ثابت الشبكة بدلالة التركيز	الشكل (III - 20)
66	تغيرات معامل الإنضغاطية بدلالة التركيز	الشكل (III - 21)
67	نافذة الملف البنوي	الشكل (III - 22)
67	نافذة تهيئة الحساب	الشكل (III - 23)
68	نافذة نوع كمون التبادل-الإرتباط	الشكل (III - 24)
68	نافذة زر حساب الحلقة SCF	الشكل (III - 25)
69	نافذة حساب عصابات الطاقة في برنامج wien2k.	الشكل (III - 26)
69	عصابات الطاقة للمركب InSb	الشكل (III - 27)
70	عصابات الطاقة للمركب InSb باستعمال برنامج Jplot.	الشكل (III - 28)

70	عصابات الطاقة للخليط $B_{0.25}In_{0.75}Sb$	الشكل (III - 29)
71	عصابات الطاقة للخليط $B_{0.25}In_{0.75}Sb$ حسب برنامج Jplot	الشكل (III - 30)
71	عصابات الطاقة للخليط $B_{0.5}In_{0.5}Sb$	الشكل (III - 31)
72	عصابات الطاقة للخليط $B_{0.5}In_{0.5}Sb$ حسب برنامج Jplot	الشكل (III - 32)
72	عصابات الطاقة للخليط $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ في بنية ZnS	الشكل (III - 33)
73	عصابات الطاقة للخليط $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ في بنية ZnS حسب برنامج Jplot	الشكل (III - 34)
73	عصابات الطاقة للخليط $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ في بنية NaCl	الشكل (III - 35)
74	عصابات الطاقة للخليط $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ في بنية NaCl حسب برنامج Jplot	الشكل (III - 36)
74	عصابات الطاقة للمركب BSb	الشكل (III - 37)
75	عصابات الطاقة للمركب BSb بإستعمال برنامج Jplot.	الشكل (III - 38)
76	تغيرات الفجوة الطاقوية بدلالة التركيز	الشكل (III - 39)
78	تغير الأنتالبي بدلالة الضغط للمركب InSb	الشكل (III - 40)
78	تغير الأنتالبي بدلالة الضغط للمركب $B_{0.25}In_{0.75}Sb$	الشكل (III - 41)
79	تغير الأنتالبي بدلالة الضغط للمركب $B_{0.5}In_{0.5}Sb$	الشكل (III - 42)
79	تغييرات الأنتالبي بدلالة الضغط للمركب $B_{0.75}In_{0.25}Sb$	الشكل (III - 43)
80	تغيرات الأنتالبي بدلالة الضغط للمركب BSb	الشكل (III - 44)

المقدمة العامة

أحدثت أنصاف النواقل بعد إكتشافها في بداية منتصف القرن العشرين ثورة في مجال الفيزياء ومن ثم في مجالي الإلكترونيك والاتصالات وقد أولاهما العلماء إهتماما خاصا فتكاثفت الجهود لدراسة خواصها البنيوية، الإلكترونية، الضوئية، الحرارية... من أجل تحسينها وإستغلالها أفضل إستغلال.

من بين مجالات إستخدامها: الديودات بأنواعها، الترانزيستورات، الخلايا الشمسية التي تقوم بتحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية...

من خلال ميكانيك الكم استطاع الباحثين دراسة خصائص بعض المواد وذلك بإستخدام معادلة شرودينغر[1] وإعطاء حولا لعدد معين من الذرات والجزيئات كذرات الهيدروجين وأشباهه، أما في الأنظمة المعقدة لم يتمكن الباحثين من إعطاء حلول تفسر مختلف التفاعلات إلا بإستخدام عدد من التقريبات للحصول على معلومات أكثر دقة كنظرية الكثافة الدالية (DFT)[2-3]، والتي تستند على نظرية هوهنبارغ وكوهن[2]، وقد بينت نظرية الأمواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكامل (FP-LAPW) [4-5] في إطار نظرية الكثافة الدالية قدرتها على التنبؤ بالعديد من خواص المواد البلورية و ذلك بإستعمال برنامج [6] WIEN-2k المعتمد في دراستنا.

في هذا البحث سنقوم بدراسة الخليط $B_xIn_{1-x}Sb$ لإيجاد خصائصه البنيوية المتمثلة في ثابت الشبكة (a_0) و معامل الانضغاطية (B)، الخصائص الإلكترونية التي تتمحور حول بنية عصابات الطاقة و نوعها و قيم الفجوة الطاقوية (E_g) ، كما تطرقنا كذلك إلى دراسة ضغط التحول. وقد تم تقسيم عملنا هذا إلى ثلاثة فصول:

ففي الفصل الأول تناولنا عموميات حول أنصاف النواقل.

أما في الفصل الثاني تطرقنا فيه لنظرية الكثافة الدالية DFT وتقريباتها ونظرية الأمواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكامل (FP-LAPW) وعرض ملخص للبرنامج المعتمد في دراستنا

.WIEN-2K

وفي الفصل الثالث عرضنا مختلف النتائج ومناقشتها.

وفي الأخير قدمنا خلاصة عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها.

المراجع

- [1] عطا الله مراد، أطروحة الدكتوراه، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لبعض المواد المغناطيسية، جامعة بسكرة.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [4] A. Zaoui, F. Elhadj Hassan, J.Phys.Condens-Matter. 18 (2006) 3647.
- [5] M. Ferhat, A. Zaoui, M. certier et al, Physica. B 252 (1998) 2295.
- [6] X. Gonze, J. -M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.M.Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J. -Y. Raty, and D. C. Allan, Comput. Mater.Sci, 25(2002) 478.

الفصل الأول : عموميات حول أنصاف النواقل

I-1-المقدمة:

تصنف المواد فيزيائيا وذلك بناء على خصائصها وتركيبها الذري إلى ثلاث أصناف رئيسية وهي المواد الناقلة (الموصلة للتيار الكهربائي) والمواد العازلة والمواد شبه الناقلة (تكون ناقلة في ظروف معينة وعازلة في ظروف أخرى).

سننظر في هذا الفصل إلى دراسة المواد الشبه ناقلة لما لها من أهمية كبيرة في العديد من المجالات كالإلكترونيات والصناعة والإتصالات ... وذلك من خلال التعرف على تركيب هذه المواد على المستوى الذري وتأثير ذلك على خصائصها الكهربائية والمغناطيسية.

I-2-تصنيف المواد:

I-2-1-المواد الناقلة:

هي مواد تسمح بمرور التيار الكهربائي بسهولة، تتميز هذه المواد باحتواء ذراتها على إلكترون تكافؤ وحيد مرتبط ارتباط ضعيف بالنواة وذلك نظرا لكبر حجم الذرة فيكون هذا الإلكترون بعيد جدا عن النواة. [1]

ومن أفضل المواد الناقلة هي مواد فردية العنصر مثل النحاس Cu، الفضة Ag، الذهب Au ...

I-2-2-المواد العازلة:

هي مواد لا تسمح بمرور التيار الكهربائي، تتميز هذه المواد بأن إلكترونات التكافؤ فيها مقيدة بإحكام في الذرات (تكون قوة جذب النواة لإلكترونات التكافؤ كبيرة). [1]
ومن بين المواد العازلة البلاستيك، المطاط، الكوارتز ...

I-2-3-أشباه الموصلات:

هي مواد تقع بين النواقل والعوازل في قدرتها على توصيل التيار الكهربائي، حيث تكون ناقلة في درجات الحرارة المرتفعة وتتناقص ناقليتها كلما انخفضت درجة الحرارة.

وتوجد أشباه موصلات أحادية العنصر مثل الأنثيمون Sb، الزرنيخ As، البولونيوم Po، السيليسكون Si، الجرمانيوم Ge ...

كما توجد أيضا أشباه الموصلات المركبة وتستخدم بشكل شائع من بينها: زرنيخ الغاليوم، فوسفيد الإندسيوم، نيتريد الغاليوم، كربيد السيليكون وجرمانيوم السيليكون.

وتتميز أشباه الموصلات أحادية العنصر بأن ذراتها تحتوي على أربع إلكترونات تكافؤ. [2]

الأنثيمون: هونصف معدن يرمز له ب Sb عدده الذري 51 لونه رمادي ضارب إلى الفضي، يتواجد في الطبيعة في بنية بلورية ذو نظام بلوري ثلاثي.

الجدول (I- 1): خصائص الأنثيمون.

121.760 g/mol	الكتلة الذرية
2.05 مقياس باولنج	الكهروسالبية
145 pm	نصف القطر الذري
138 pm	نصف القطر التساهمي
$4d^{10} 5s^2 5p^3$ [kr]	التوزيع الإلكتروني
834 kJ/mol	طاقة التأين 1
1594.9 kJ/mol	طاقة التأين 2
2440 kJ/mol	طاقة التأين 3
8-903.7(K) 630.63 (م°)	درجة الانصهار
1860 (K) / 1587 (م°)	درجة الغليان
مغناطيسية معاكسة	المغناطيسية

الإنديوم: هو عنصر معدني نادر يرمز له ب In عدده الذري 49 لونه أبيض فضي، لا يوجد هذا العنصر مستقلاً بذاته.

الجدول (I- 2): خصائص الإنديوم.

1.78 (مقياس باولنج)	الكهروسالبية
155 pm	نصف القطر الذري
$4d^{10}5s^25p^1$	التوزيع الإلكتروني
558,3 kJ / mol	طاقة التأين 1
1820,7 kJ / mol	طاقة التأين 2
2704 kJ / mol	طاقة التأين 3
429,7485 (k°) 156,598 (م°)	درجة الانصهار
2072 (م°) / 2345 (k) كلفن	درجة الغليان
$x_m = -5,1 \cdot 10^{-5}$ (مغناطيسي)	مغناطيسية
$15,76 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$	حجم المولي

أنثيمونيد الإنديوم: هو مركب معدني رمزه InSb له مظهر قطع فضية رمادية داكنة، تركيبه البلوري عبارة عن نظام كريستالي مكعب Zinblende.

I-3- أنواع أشباه الموصلات:

I-3-1- أشباه الموصلات الأولية :

تتمثل في العناصر الموجودة في العمود الرابع من الجدول الدوري للعناصر الكيميائية، أهمها السيليسيوم (Si) والجرمانيوم (Ge). [3]

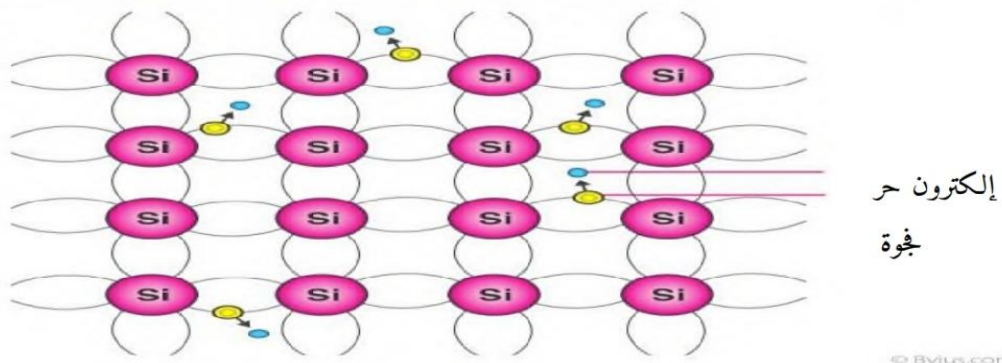
I-3-2- أنصاف النواقل المركبة:

هي مواد تتكون من نوعين من الذرات أو أكثر مثل عناصر العمود الثالث مع عناصر العمود الخامس لتشكل مركبات ثنائية مثل (InSb)، وتوجد أيضا مركبات ثلاثية مثل (GaInAs)، وحتى مركبات رباعية مثل (AlGaAsP). [4]

I-4- أنصاف أنصاف النواقل:

I-4-1- نصف الناقل النقي (الذاتي) :

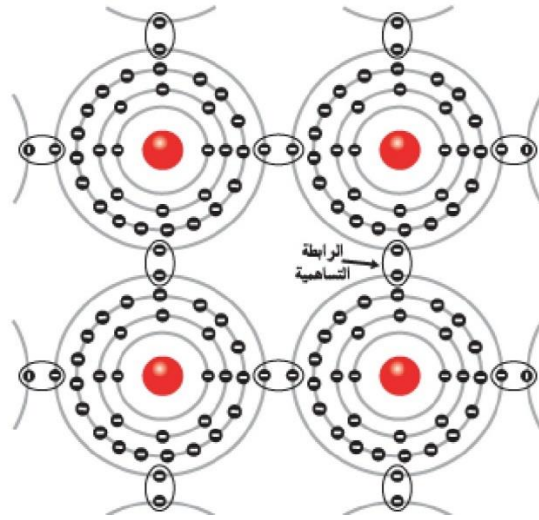
هي مواد تحتوي على كمية ضئيلة جدا من الشوائب الخارجية، يكون نصف الناقل النقي عازل تماما عند درجة الصفر كلفن لشدة ارتباط الإلكترونات بذراتها، عند رفع درجة الحرارة تنكسر بعض الروابط بين الذرات بسبب ارتفاع الطاقة الحرارية فتحرر بعض الإلكترونات تاركة مكانها فجوة (ثقب)، فتصبح البلورة موصلة للكهرباء عن طريق الفجوات التي تتحرك عكس الإلكترونات حيث تعتبر الفجوة ناقلة للتيار الكهربائي. [5]



الشكل (I-1): التركيب الذري لمادة السيليسيوم.

تمتلك بلورات أشباه الموصلات النقية نفس تركيب الماس الذي تكون فيه أربع إلكترونات تكافؤ، وبالتالي تشكل أربعة من الروابط التساهمية (الأزواج الإلكترونية) بين الذرات حتى يكتمل نطاق التكافؤ،

و بالتسخين يتهيج إلكترون و يُزال من الرابطة التساهمية و يسلك هذا الإلكترون سلوك إلكترون حر و بالتالي يمكنه العمل كناقل للتيار خلال البلورة. [6]



الشكل (2-I): الرابطة التساهمية في ذرات الجرمانيوم.

I-4-2-2-4-1-2-4-I نصف الناقل غير النقي (المطعم):

أنصاف النواقل الغير النقية هي أنصاف النواقل التي تضاف لها بعض الشوائب (التطعيم)، فتتغير مختلف خواصها ونحصل على نوعين نصف ناقل من نوع P ونصف ناقل من نوع N. [7]

I-4-2-4-1-2-4-I-1-2-4-I التطعيم:

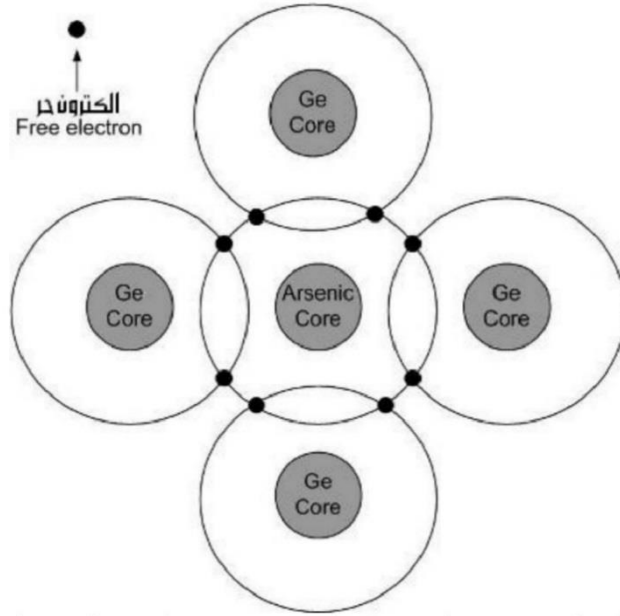
من أجل تحسين قدرة شبه الموصل على نقل التيار الكهربائي أي زيادة عدد الإلكترونات الحرة والفجوات الناتجة بواسطة الطاقة الحرارية، نقوم بعملية إضافة شوائب ذرية إلى بلورة شبه الموصل (السليسيوم أو الجرمانيوم).

يسمى شبه الموصل الذي تضاف إليه الشوائب بشبه الموصل المطعم.

I-4-2-2-4-1-2-4-I-2-2-4-I نصف الناقل من النوع N:

لتطعيم شبه الموصل نقوم بتحطيم البنية التركيبية للبلورة وذلك بصهرها، ثم تضاف كمية من المادة الشائبة التي تحتوي على خمس إلكترونات في مدارها الخارجي مثل الزرنيخ والفوسفور، عندما تضاف الذرة الخماسية إلى شبه الموصل ستكون سببا في إنتاج إلكترون حر جديد وبالتالي يكون عدد الإلكترونات أكبر من عدد الفجوات، و لهذا يسمى شبه الموصل من النوع السالب-N

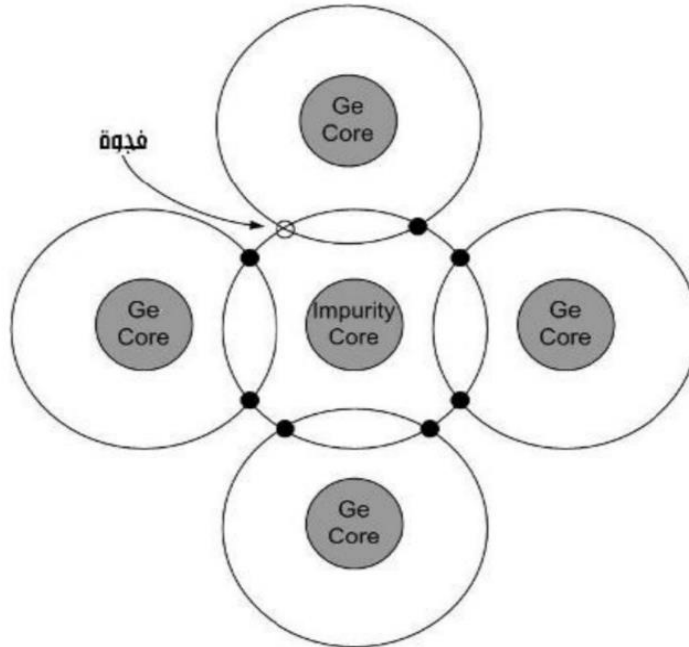
[8]. type



الشكل(3-I): النوع السالب لشبه الموصل.

3-2-4-I- نصف الناقل من النوع P:

يتم إضافة عناصر ثلاثية التكافؤ إلى نصف الناقل النقي فتصبح عدد الفجوات أكبر من عدد الإلكترونات الحرة لهذا يسمى بنصف الناقل الموجب P-type.



الشكل(4-I): النوع الموجب لشبه الموصل.

5-I- الخصائص الفيزيائية:**1-5-I- الخصائص البنيوية:**

تصنف المواد الجامدة وفقا لانتظام ترتيب ذراتها إلى:

1-1-5-I: الجوامد البلورية Crystalline solids:

هي التي تكون ذراتها منتظمة أو مرتبة بصفة دورية في الإتجاهات الثلاثة للفضاء (ترتيب طويل المدى)

فتشكل نمطا هندسيا. [9]

2-1-5-I: الجوامد غير البلورية Noncrystalline solids:

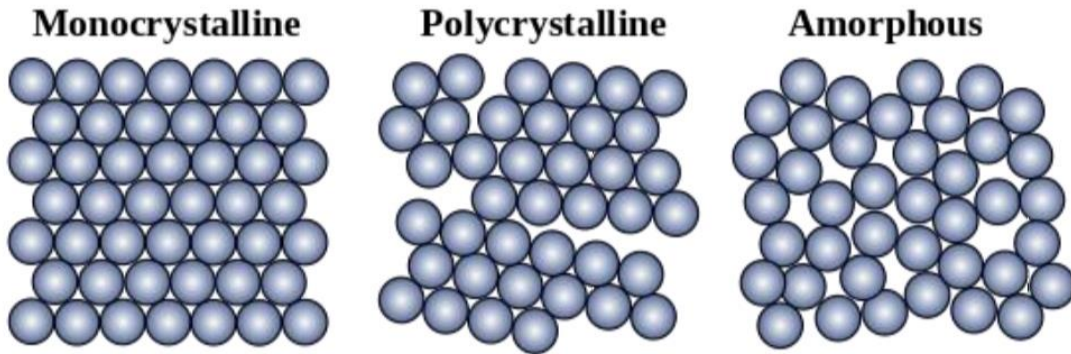
تكون ذراتها غير منتظمة وتموضعة تموضع عشوائي ليس لها شكل مميز "لاشكالية" أو

"أمورفية". [9]

3- 1- 5- I: الجوامد النصف بلورية:

وهناك جوامد واقعة بين حالتين كاملة التبلور وغير بلورية، حيث تكون ذراتها منتظمة ومرتبة

ترتيب قصير المدى. [9]

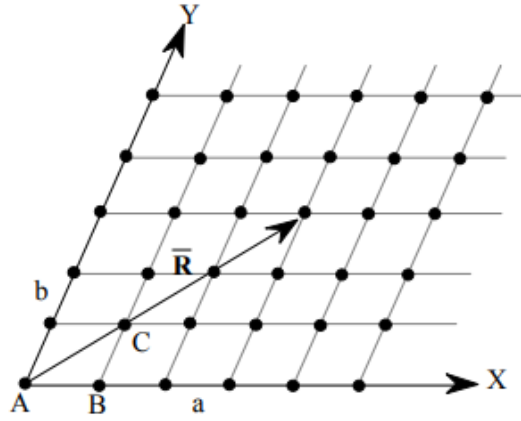


الشكل (5- I): ترتيب الذرات في مادة بلورية وأمورفية و النصف البلورية.

2- 5- I مفاهيم عامة:

• الشبكة البلورية :

عبارة عن شكل هندسي مشكل من مجموعة من العقد مرتبة ومكررة تكرير منتظم (دوري). [10]



الشكل (I - 6): الشبكة البلورية

• الأساس أو القاعدة:

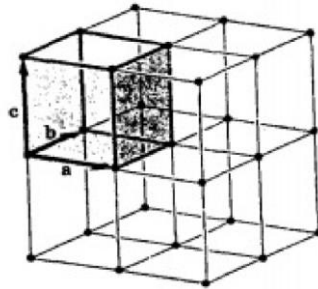
ذرة أو مجموعة ذرات تشغل العقدة في الشبكة البلورية مكررة بصفة دورية. [10]

• ثابت الشبكة:

هو البعد أو المسافة الفاصلة بين ذرات الشبكة البلورية. [12]

• خلية الوحدة أو الخلية الأساسية:

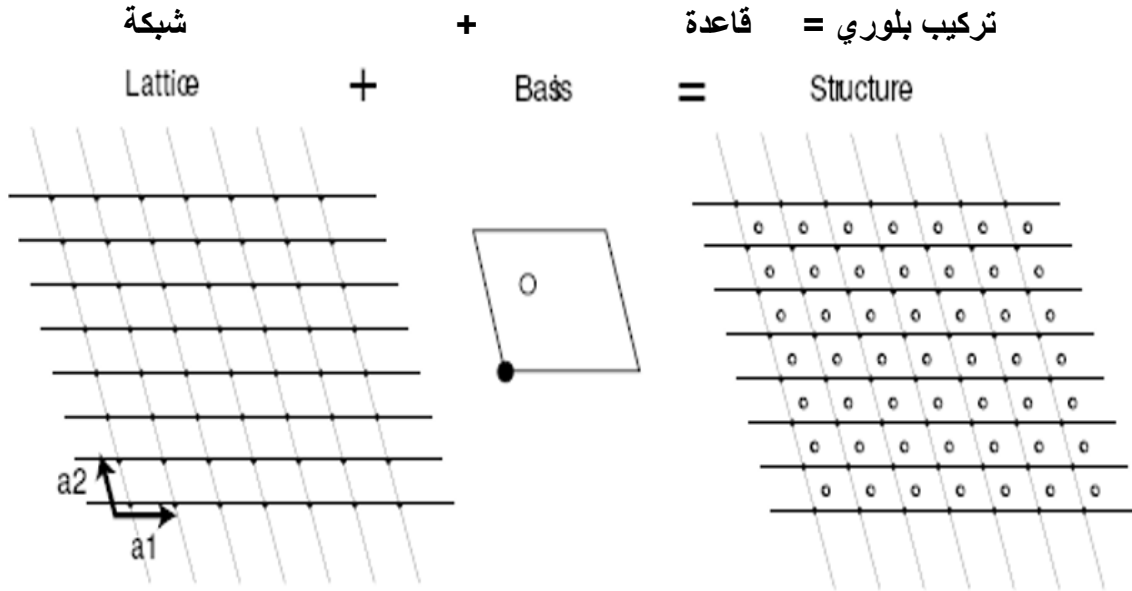
يطلق تعبير الخلية الأساسية على أصغر جزء في الشبكة البلورية حيث بتكرارها تنتج بلورة. [11]



الشكل (I - 7): الخلية الأساسية.

• التركيب البلوري:

يتم بإضافة القاعدة أو الأساس إلى عقد الشبكة ونحدها بالعلاقة التالية [11]:



الشكل (I-8): التركيب البلوري للمادة.

• شبكات برافي:

نعرف شبكة برافي على أنها مجموعة نقاط لا نهائية ومنفصلة عن بعضها البعض والتي تظهر نفس التوجه والترتيب عند النظر إليها بحيث يجب أن تكون كل قاعدة تحتوي على ذرة أو عدة ذرات من نوع واحد أو أنواع مختلفة.

عالم البلورات الفرنسي برافي برهن عام 1848م وجود أربعة عشر نمودجا من الشبكات و تصنف على سبعة أنظمة رئيسية حسب الأطوال و الزوايا.

نطلق على شبكة برافي اسم شبكة بسيطة إذا كانت ذراتها متمركزة في الرؤوس فقط ويرمز لها ب P

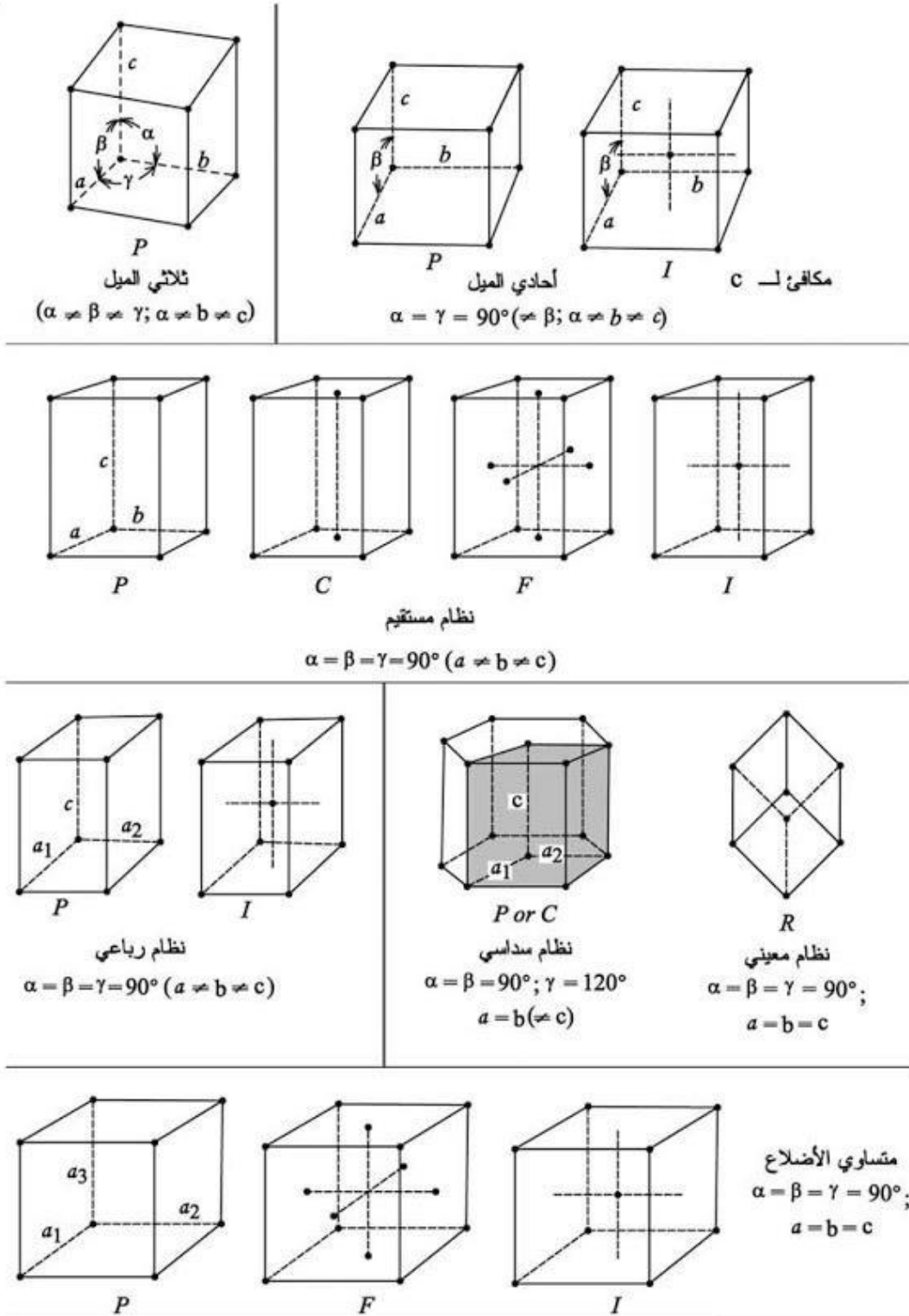
وعندما تشتمل الشبكة على ذرات إضافية تتمركز في الأوجه تسمى الشبكة متمركزة الأوجه ويرمز لها

ب F والشبكة متمركزة الجسم ويرمز لها ب I و متمركزة القاعدة ويرمز لها ب B أو C.[9]

الجدول (I-3): أنواع الفصائل السبعة وخصائصها الهندسية

الرمز	النوع	عدد الأنواع	الخصائص	الفصيلة
P I F	المكعب البسيط SC مكعب م الجسم BCC مكعب م الأوجه FCC	ثلاثة أنواع	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	فصيلة المكعب
P I	رباعي بسيط رباعي م الجسم	نوعان	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	فصيلة الرباعي القائم
P I F B	مستطيل قائم بسيط مستطيل قائم م الجسم مستطيل قائم م الأوجه مستطيل قائم م القاعدتين	أربعة أنواع	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	فصيلة المستطيل القائم
-	خلية أولية	نوع واحد	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	فصيلة الثلاثي
-	أحادي الميل البسيط أحادي الميل م القاعدتين	نوعان	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	فصيلة أحادي الميل
-	ثلاثي الميل البسيط	نوع واحد	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	فصيلة ثلاثي الميل
-	السداسي البسيط	نوع واحد	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta \neq 90^\circ$ & $\gamma=120^\circ$	فصيلة السداسي

الأشكال الأربعة عشر المتحصل عليها والموافقة للفصائل السبعة المدروسة في الجدول أعلاه نوضحها في الشكل التالي:



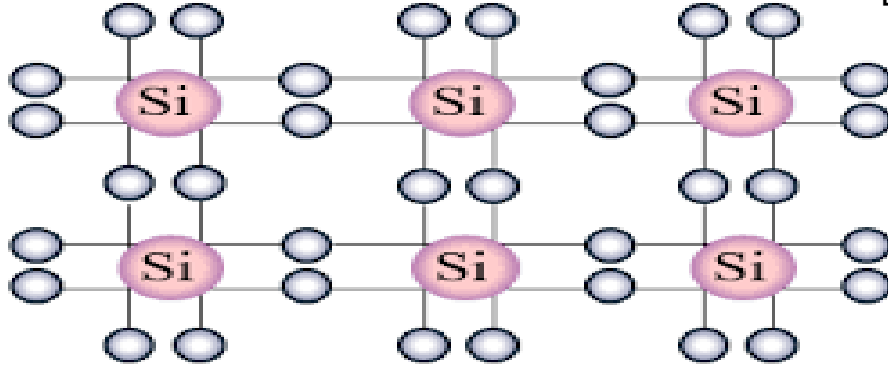
الشكل (I-9): الأنظمة البلورية (شبكة برافي)

I-5-3: أنواع البلورات:

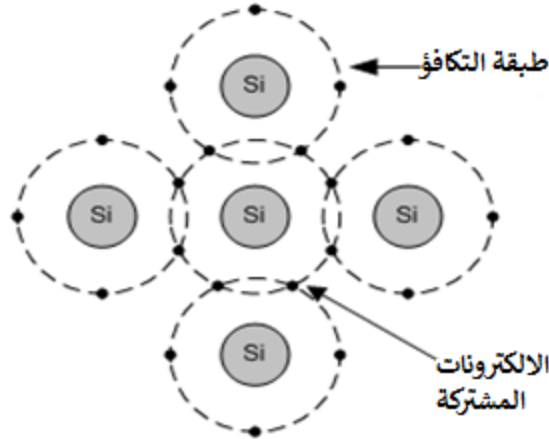
- البلورات النقية:

وهي التي يدخل في تركيبها نفس نوع ذرات النصف ناقل وتمتلك نفس خصائصه هذه الذرات تكون رباعية التكافؤ أي تمتلك في مدارها الأخير أربع إلكترونات وكمثال على ذلك ذرتي السيليسيوم و

الجرمانيوم [13].



الشكل (I-10): الشبكة البلورية لنصف ناقل السيليسيوم (Si)



الشكل (I-11): التركيب البلوري لنصف ناقل السيليسيوم (Si)

عند درجة حرارة 0°K تكون البلورة عازلة تماما لأن الإلكترونات تكون مرتبطة بذراتها بالتالي حزمة

التكافؤ تكون مشبعة بالإلكترونات بينما حزمة النقل تكون فارغة تماما بالتالي لا توجد إلكترونات للنقل،

عند كسر الروابط وذلك برفع درجة الحرارة تتحرر بعض الإلكترونات من الأغلفة الخارجية للذرات

ويصبح مكانها عبارة عن فجوات (ثقوب) تتحرك عكس حركة الإلكترونات بالتالي تسمح بمرور التيار.

- البلورة غير النقية:

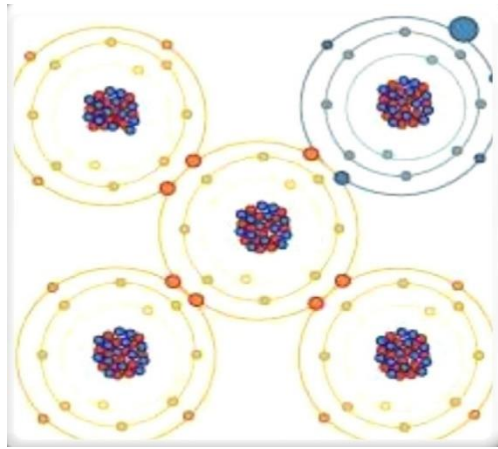
ناتجة عن تطعيم البلورة نصف الناقلة ببعض الشوائب وتنقسم إلى نوعين:

- بلورة من نوع N:

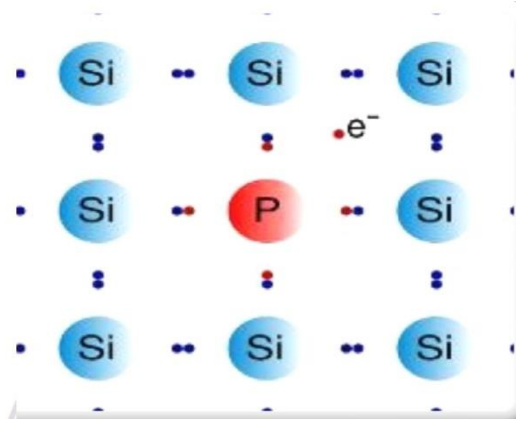
وهي بلورة سالبة لأن التيار الكهربائي فيها ناتج عن حركة الإلكترون السالب ويحدث ذلك نتيجة تطعيم بلورة نصف ناقل نقي مثلًا Si أو Ge بذرات شائبة خماسية التكافؤ مثلًا فترتبط 4 إلكترونات من ذرة

نصف ناقل نقي مع 5 إلكترونات من الذرة المشوبة ويبقى إلكترون واحد حر للذرة المشوبة وهو

المسؤول عن نقل التيار [13].



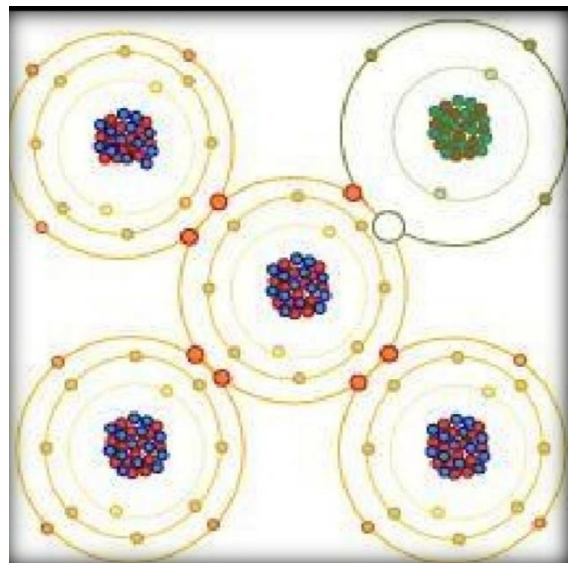
الشكل (I-12): التركيب البلوري لنصف ناقل غير نقي من نوع N



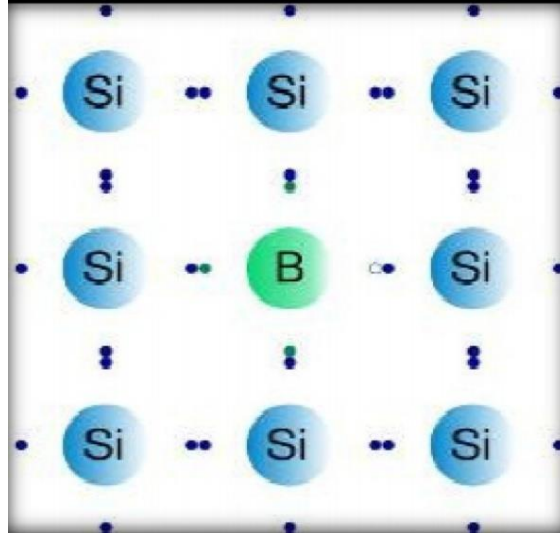
الشكل (I-13): الشبكة البلورية لنصف ناقل غير نقي من نوع N

• بلورة من نوع P:

هي بلورة موجبة ناتجة عن تطعيم بلورة نصف ناقل نقي مثلًا Ge أو Si بذرات شائبة ثلاثية التكافؤ مثلًا ترتبط أربع إلكترونات من ذرة نصف ناقل مع ثلاث إلكترونات من الذرة المشوبة فتبقى الرابطة الرابعة مكان الإلكترون غير موجود يسمى الفجوة. يجذب هذا الثقب إلكترون مجاور له فبقي فجوة مكان الإلكترون المتحرك وهكذا... نتيجة لتحرك الإلكترون لملأ الفجوات فتصبح الإلكترونات حرة مما يسمح للبلورة بنقل التيار [13].



الشكل (I-14): التركيب البلوري لنصف ناقل غير نقي من نوع P



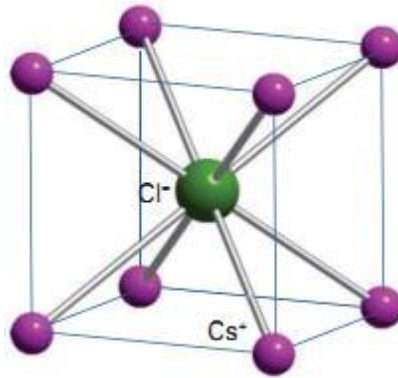
الشكل (I-15): الشبكة البلورية لنصف ناقل غير نقى من نوع P

I 5- 4- بعض التراكيب البلورية البسيطة:

I 5- 4- 1: تركيب كلوريد السيزيوم CsCl:

يصنف حسب شبكة برافي في فصيلة المكعب البسيط Sc طول ضلعه 4.11\AA مكون من أيونين Cl^- و

Cs^+ تحتل المواضع الآتية [11]:

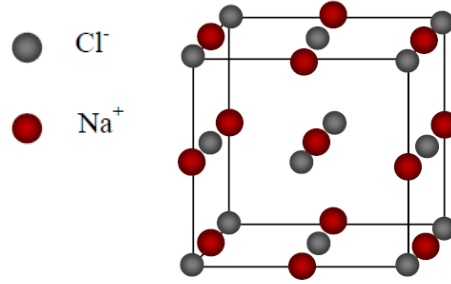


الشكل (I-16): البنية المكعبية لكلوريد السيزيوم



5- 4- 2- تركيب كلوريد الصوديوم: NaCl (Sodium Chlorid):
يصنف حسب شبكة برافي في فصيلة مكعب متمركز الوجوه ثابت شبكته هو $5.63^\circ A$ [11]

يتكون من أيونات Cl^- و Na^+ تحتل المواضع الآتية:



$$Cl^- : 000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

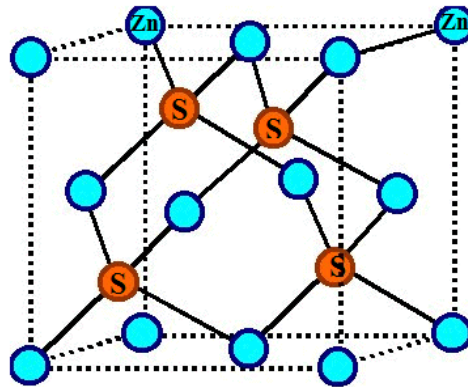
$$Na^+ : \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, 0 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 0$$

الشكل (I-17): البنية المكعبة لكلوريد الصوديوم.

3- 4- 5- I: تركيب كبريتيد الزنك ZnS:

تركيبه مشابه للماس للإختلاف الوحيد أن قاعدة الماس مكونة من الكربون فقط وقاعدة كبريتيد الزنك مكونة من ذرتي الزنك والكبريت، مصنف حسب شبكة برافي في فصيلة المكعب متمركز الوجوه حيث

تحتل الذرات Zn و S المواضع التالية [11]:



الشكل (I-18): البنية المكعبة لكبريتيد الزنك.

$$Zn : 000 ; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} ; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} ; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$$

$$S : \frac{111}{444}; \frac{133}{444}; \frac{313}{444}; \frac{331}{444}$$

I-6- الخصائص الإلكترونية لأنصاف النواقل:

I-6-1-أشرطة الطاقة:

إن تداخل مستويات الطاقة للذرات ينتج عنه ما يسمى بشريط الطاقة حيث تصنف من أقل طاقة إلى أعلى طاقة.

• شريط التكافؤ:

يكون مشبع بالإلكترونات وإمكانية خروج الإلكترونات منه تكون سهلة.

• شريط التوصيل:

يكون أعلى طاقة من شريط التكافؤ.

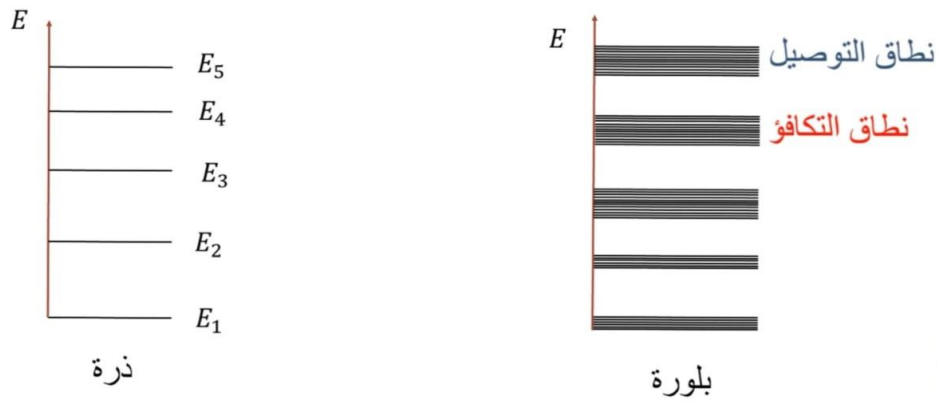
• الشريط الممنوع:

وهو يمثل الفجوة الطاقوية لا يحتوي على إلكترونات وإتساع هذا الشريط هو الذي يحدد نوع المادة من حيث توصيلها للتيار.

فالمواد العازلة يكون شريط التوصيل بعيدا جدا عن شريط التكافؤ بسبب أن الشريط الممنوع كبيرا جدا فلا تستطيع الإلكترونات الوصول لنطاق التوصيل ويبقى فارغ تماما من الإلكترونات.

المواد الناقلة يكون شريط التوصيل متداخل مع شريط التكافؤ وبالتالي شريط التوصيل يكون مشبع بالإلكترونات الحرة.

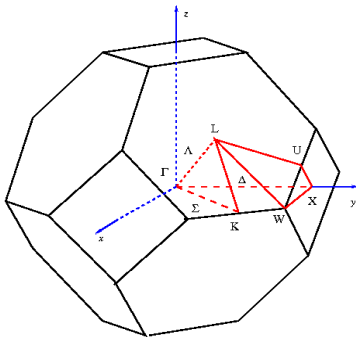
المواد الشبه ناقلة يكون الشريط الممنوع صغيرا نوعا ما بالتالي إذا إكتسبت الإلكترونات طاقة ستنتمك من الإنتقال من شريط التكافؤ إلى شريط التوصيل.



الشكل (I-19): أشرطة الطاقة.

I-6-2 منطقة بريليون :

يمكن تعريف منطقة بريليون الأولى بأنها المنطقة الأقرب لنقطة الأصل من أي نقطة شبكية أخرى في الفضاء المقلوب. بالإضافة لمنطقة بريليون الأولى توجد منطقة بريليون ثانية وثالثة ..، تظهر بشكل سلسلة من المناطق المنفصلة بنفس الحجم مع ازدياد المسافة عن نقطة الأصل لكنها أقل استخداماً.



الشكل (I-20): تمثيل منطقة بريليون الأولى .

I-6-3 الفجوة الطاقوية:

هي الحد الفاصل بين أشرطة الطاقة، وتمثل الفرق في الطاقة بين شريط التكافؤ وشريط التوصيل وهي تمثل قيمة الطاقة التي يجب أن يمتلكها إلكترون التكافؤ لينتقل من شريط التكافؤ لشريط التوصيل.

و هي منطقة محرمة على الإلكترونات (غير مسموح له بالتواجد فيها) .

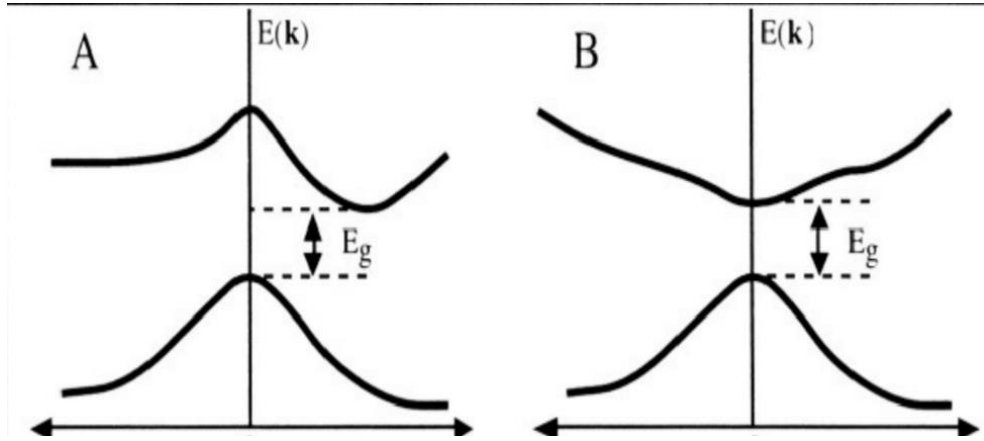
وتقسم الفجوات الى نوعين:

الفجوة الطاقوية المباشرة:

تتحقق عندما تقع ادنى طاقة في حزمة النقل و اقصى طاقة في حزمة التكافؤ عند نفس القيم (على نفس الحامل) أي يكون شريط التكافؤ و شريط الوصول في نفس النقطة .

الفجوة الطاقوية الغير مباشرة:

يكون الحد الأدنى لشريط التوصيل والحد الأقصى لشريط التكافؤ متموضعين في نقطتين مختلفتين



الشكل (I- 21): الفجوة الطاقوية المباشرة و الغير مباشرة.

I -7: استخدامات أشباه الموصلات:

أشباه الموصلات لها العديد من الاستخدامات في مجالات مختلفة:

- **الإلكترونيات:** تعتبر الإلكترونيات أكبر مجال استخدام لأشباه الموصلات. تستخدم في تصنيع المكونات الإلكترونية مثل الشرائح المتكاملة (ICs) والترانزستورات والمكثفات والتنانيات والمنظمات والمستشعرات. تسهم أشباه الموصلات في تحقيق تقدم التكنولوجيا وتحسين الأداء وتقليل حجم الأجهزة الإلكترونية.
 - **الطاقة الشمسية:** تُستخدم أشباه الموصلات في صناعة الخلايا الشمسية، حيث يتم استخدام الشبه الموصلات لتحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية. يتم استخدام السيليكون بشكل شائع في صناعة الخلايا الشمسية بسبب خواصه الممتازة في امتصاص الضوء وتوليد التيار الكهربائي.
 - **الإضاءة:** تُستخدم أشباه الموصلات في صناعة الصمامات الثنائية (LEDs) والليزرات. تتيح الصمامات الثنائية استخدام الطاقة الكهربائية بكفاءة عالية لتوليد الضوء، بينما تعمل الليزرات على تكبير وتوجيه الضوء بشكل متركز ومتجمع.
 - **الإلكترونيات العضوية:** تُستخدم أشباه الموصلات العضوية في تطوير الإلكترونيات العضوية، وهي تكنولوجيا تعتمد على المواد العضوية النشطة بدلاً من الشبه الموصلات التقليدية مثل السيليكون. تشمل التطبيقات المحتملة للإلكترونيات العضوية شاشات العرض المرنة والأجهزة القابلة للارتداء والإلكترونيات القابلة للطباعة.
 - **الإلكترونيات الحيوية:** يستخدم أيضاً الشبه الموصلات في مجال الإلكترونيات الحيوية، والتي ترتبط بتطوير أجهزة طبية ومستشعرات للتشخيص والمراقبة الحيوية. تسهم هذه التقنيات في تحسين الرعاية الصحية وتمكين الكشف المبكر عن الأمراض وتوفير علاجات فعالة.
- هذه مجرد أمثلة قليلة للاستخدامات الشائعة لأشباه الموصلات. يمكن أن توجد مجالات أخرى لاستخدام أشباه الموصلات مثل تقنيات الاستشعار، والتشغيل الكهروضوئي، والتكنولوجيا النانوية، والإلكترونيات الكمية، وغيرها. تتطور تطبيقات أشباه الموصلات باستمرار مع التقدم التكنولوجي، وتلعب دوراً حاسماً في العديد من المجالات الحيوية والتكنولوجية.

- [1] يسرى مصطفى ؛ د الحسيني الطاهر مقدمة في أشباه الموصلات جامعة المنصورة.
- [2]electronic devices Electron flow version Ninth Edition by thomasL
Floyd
- [3]claus klingshirn semi-conducteur optics second edition springer
(2006)
- [4]F.chandezon et p.Reiss technique de l'ingénieur RE 22-14 (2004).
- [5] مبارك درار عبد الله (2014) محاضرة رقم 5 الطاقة الشمسية جامعة السودان للعلوم والتكنولوجيا
الخرطوم.
- [6] غازي ياسين القيسي (2010) فيزياء الحالة الصلبة عمان الاردن دار المسيرة للنشر والتوزيع
- [7]J.Tauc "Amorphous and liquid semiconductors plenum press london
N.Y (1974)
- [8] أسامة عمر مسعود العشي الحميل-ليبيا مقالة في اشباه الموصلات ترجمة للفصل الاول من كتاب
تقريبات دوائر الترانزستور
- [9] سعود بن حميد اللحياني فيزياء الجوامد .
- [10] د بن عمارة وردة فيزياء الجسم الصلب 2017
- [11] أ.د تغريد مسلم مريوش فيزياء الحالة الصلبة
- [12] Mehrez Fadila Etude des propriétés optoélectroniques et
diélectriques des matériaux semiconducteurs
- [13] أ.م. إحسان ضياء البيرماني الفصل الأول جامعة بابل كلية العلوم الصرفة قسم .
- [14] سليني سليمة" دراسة النوعية البلورية Si متعدد البلورات والمحضر بطريقة مستخلصة من طريقة
بريدجمان والمستعمل في صناعة الخلايا الشمسية" مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة الماجستير , شعبة
جامعة باجي مختار-عنابة جوان.2000

الفصل الثاني: نظرية الكثافة الدالية و
طريقة الأمواج المستوية المتزايدة
خطيا

FP-LAPW

II-1-1- مقدمة:

لدراسة الخصائص الفيزيائية لبعض المواد الصلبة ندرس الأنظمة التي تتفاعل فيها الإلكترونات مع النواة لهذه المادة، حيث تستعمل معادلة شرودينغر لدراسة خصائص هذه الأنظمة دراسة كمية، ولكن في حالة نظام متعدد الجسيمات لا يمكن إيجاد حل حسابي لمعادلة شرودينغر وهذا بسبب التفاعلات الكهربائية بين الجسيمات (لأن كل جسيم يتفاعل مع كل الجسيمات الأخرى) ولهذا تم إدخال العديد من التقريبات لإيجاد حلول هذه المعادلة كتقريب أوبن هايمر وتقريب هارترتي فوك بالإضافة إلى نظرية DFT.

II-2- معادلة شرودينغر:

معادلة شرودينغر هي المعادلة الأساسية لميكانيك الكم، وهي معادلة تصف العديد من الظواهر الفيزيائية منها البصريات الكمومية (إنتشار شعاع الليزر) والفيزياء الذرية (الشحنة الفائقة) والتكنولوجيا الإلكترونية (أشباه النواقل والترنستورات...) والفيزياء الفلكية والكيمياء، [1] لمعرفة الخصائص الإلكترونية لنظام ما يجب تحديد الطاقة الداخلية الخاصة به. معادلة شرودينغر هي أساس دراسة الأنظمة البلورية وحساب الطاقة الكلية لها [2] وهي تصف نظام الجسيمات الخفيفة (الإلكترونات) والثقيلة (النوية) المتفاعلة فيما بينها لأي نظام بلوري وتعطى بالشكل:

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

حيث:

ψ : الدالة الموجية للنظام و تتعلق بمواقع (إحداثيات) الجسيمات (إلكترونات و نوية) و تضم جميع معلومات النظام.

E : الطاقة الكلية للنظام

H : دالة الهاملتوني الكلي للجملة مكونة من كل حدود الطاقة الحركية لهذه الجسيمات بالإضافة إلى طاقة التفاعل فيما بينها (الطاقة الكامنة الناتجة عن تجاذب إلكترون-نواة، تنافر إلكترون-إلكترون و تنافر نواة-نواة) و أحيانا يضم أيضا طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي. عند غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتونيان على الشكل التالي:

$$(II-2) \quad H = T + V = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}$$

حيث تمثل المقادير المكونة لهذا الهاملتونيان ما يلي:

T_e : هي الطاقة الحركية للإلكترونات.

$$(II-3) \quad T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2$$

T_N : هي الطاقة الحركية للنواة.

$$(II-4) \quad T_N = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} = -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \nabla_\alpha^2$$

V_{ee} : هي كمون التفاعل بين الإلكترونات (الكمون الكولومي).

$$(II-5) \quad V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Ke^2}{|r_i - r_j|}$$

V_{eN} : هي كمون التفاعل بين الإلكترونات و النواة.

$$(II-6) \quad V_{eN} = -\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{KZ_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|}$$

V_{N-N} : هي كمون التفاعل بين الأنوية.

$$(II-7) \quad V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{KZ_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|}$$

حيث:

m : كتلة الإلكترون.

M_α : كتلة كل نوي مكون للنظام.

∇^2 : مؤثر اللابلاسيان حيث

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

وبالتالي تكتب معادلة شرودينغر على الشكل التالي:

$$(II-8) \quad (T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN})\psi(r_i, R_\alpha) = E\psi(r_i, R_\alpha)$$

هذه المعادلة تحتوي على عدد كبير من المجاهيل، حيث معادلة شرودينغر ل N ذرة تحتوي على $3(1+Z)N_\alpha$ متغيرا، حيث أنه نجد على الأقل في 1cm^3 ما يقارب 10^{22} ذرة، فلو فرضنا أن الحاسب

الحديث ينجز مليار عملية في ثانية واحدة فإنه يجب علينا انتظار تقريبا مليون سنة حتى نجد النتيجة و هذا أمر مستحيل.

ولهذا وضعت بعض التقريبات لتبسيط هذه المعادلة:

II-2-1- تقريب بورن او بنهايمر:

وضع هذا التقريب عام 1927 من طرف العالمان مكس بورن وروبرت او بنهايمر وهذا من أجل تبسيط معادلة شرودينغر وإيجاد حل لها (في حالة نظام متعدد الجسيمات).

بحيث يفترض العالمان بورن و او بنهايمر أن النواة ساكنة بالنسبة للإلكترونات وهذا راجع إلى أن كتلة الإلكترونات أقل بكثير من كتلة النواة لهذا تكون حركة الإلكترونات سريعة جدا بالنسبة لحركة الأنوية التي تعتبر سرعتها معدومة ($T_N=0$) وطاقة التفاعل بين الأنوية ثابتة ($V_{NN}=cte$). [3]

$$(II-9) \quad H = V_n + H_e$$

$$(10-II) \quad H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e}$$

H_e : يمثل هاملتونيان الإلكترونات

تصبح معادلة شرودينغر كالتالي:

$$(11-II) \quad H_e \psi_e(r, R) = E_e \psi_e(r, R)$$

$$(12-II) \quad (T_e + V_{n-e} + V_{e-e}) \psi_e(r, R) = E \psi_e(r, R)$$

هذا التقريب ساعد على تبسيط المعادلة لكن يبقى حلها غير ممكن لهذا وجب استخدام تقريبات أخرى.

II-2-2- تقريب هارترى فوك:

في عام 1928 وضع العالم هارترى طريقة جديدة لحساب دالة الموجة لنظام متعدد الإلكترونات وذلك بالإعتماد على نموذج الإلكترون المستقل، [4] أي أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى، وبالتالي ستهتم بدراسة الكترون واحد فقط حيث توصف الدوال الموجية للنظام الإلكتروني الكلي بجداء مباشر لدوال الموجة الأحادية الإلكترونية [5] بحيث:

$$(13 -II) \quad \psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \prod_{i=1}^{N_e} \psi_i(r_i) = \psi(r_1)\psi(r_2) \dots \psi(r_{N_e})$$

حيث :

N_e : هو العدد الكلي للإلكترونات.

وبالتالي فإن طاقة النظام تمثل مجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية:

$$(14 -II) \quad E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i$$

ويكتب الهاملتون في هذا التقريب بالشكل التالي:

$$(15 -II) \quad H_e = \sum_{i=1}^n H_i$$

حيث:

$$(16 -II) \quad H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V_H(r_i) + \Omega_i(r_i)$$

حيث:

$\Omega_i(r_i)$ تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون i وحقل الانوية α

ويعطى بالعلاقة:

$$(17 -II) \quad \Omega_i(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} k e^2}{|r_i - R_{\alpha}|}$$

$V_i(r_i)$: هو الكمون الفعال لهارتري و يعطى بالعلاقة:

$$(18 -II) \quad V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{i, i \neq j} \frac{k e^2}{|r_i - r_j|}$$

و منه تصبح معادلة شرودينغر كالتالي :

$$(19 -II) \quad H_e \psi_e = E_e \psi_e$$

ولكن نتج عن هذا التقريب العديد من العراقيل منها:

• قيمة مبالغ فيها لمجموع قوى تنافر كولوم V_{e-e} .

- عدم أخذ مبدأ باولي بعين الاعتبار (لم يعتمد مبدأ التناظر لدوال الموجة).

في سنة 1930 بين العالم فلاديمير-فوك في أن طريقة هارترى لا تأخذ بعين الاعتبار مبدأ التناظر لدالة الموجة فيما يخص الفرميونات لأن الإلكترونات عبارة عن فرميونات والذي ينص على أنه لا يمكن لإلكترونين أن يكونا معا في نفس الحالة الكمية [5]، فقام بتصحيح هذا العيب عن طريق إستبعاد دالة الموجة لهارترى بمحدد سلاتر:

$$(20 - II) \quad \psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix}$$

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

هذه الطريقة لا تأخذ بعين الاعتبار الترابط الموجود بين حركة إلكترون واحد و حركة الإلكترونات الأخرى لأن الإلكترون يتواجد في حقل متوسط. [6]

هذا التقريب يستخدم كثيرا في كيمياء الكم لأنه صالح في نظام الذرات و الجزيئات أما بالنسبة للمواد الصلبة فهو أقل دقة لهذا تم اللجوء إلى إستخدام نظرية أكثر دقة و هي نظرية الكثافة الوظيفية. [7]

3-II- نظرية الكثافة الوظيفية:

هي طريقة حساب كمية تسمح بدراسة البنية الإلكترونية لنظام إلكتروني حيث تعتمد هذه الطريقة على مبدأ استبدال الدوال الموجية بدالة الكثافة الإلكترونية القابلة للقياس مخبريا، فهي تعيد صياغة المسألة الكمومية و تحويلها من نظام متعدد الجسيمات إلى نظام أحادي الجسيمة.

الهدف الرئيسي لنظرية دالية الكثافة هي التنبؤ بطاقات الارتباط الموجودة بين الذرات بالإعتماد على مبادئ ميكانيك الكم. [8]

تكتب الطاقة الكلية E للنظام الالكتروني بالشكل :

$$(21 - II) \quad E=E(\rho)$$

ρ: الكثافة الالكترونية.

اكتشفت هذه النظرية عام 1927 من طرف العالمان (توماس و فيرمي)، ثم تم تطويرها من طرف العالمان هوهنبارغ و كوهن في عام 1964 .

II-3-1- نظرية توماس-فيرمي :

قام توماس و فيرمي بصياغة الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات الامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس ، حيث قام بتقسيم منطقة بريليون إلى عدة تقسيمات عنصرية بحيث تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريليون المقسمة. [9]

تكتب الطاقة الكلية للنظام على الشكل:

$$(22 - II) \quad E = \int \varepsilon_i [\rho] dr$$

تكتب كثافة غاز متجانس ب:

$$(23 - II) \quad \rho = E_f^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{3\pi^2}$$

E_f : طاقة فيرمي

الطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$(24 - II) \quad T = \frac{3}{2} \rho E_f$$

و منه نجد:

$$(25 - II) \quad T = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{2}}$$

إذا الطاقة الحركية لتوماس-فيرمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr$$

$$(26 - II) \quad = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(r)^{\frac{5}{2}} dr$$

تأخذ الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في تقريب توماس-فيرمي بالشكل:

$$(27 - II) \quad E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{2}} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr$$

أعطى نموذج توماس-فيرمي نتائج ضعيفة لأنهما أهملتا الارتباط بين الإلكترونات، حيث أجريت بعض التحسينات لهذه النظرية (فعل التبادل المقترح من طرف ديراك و فعل الارتباط المقترح من طرف فيغنز).

نموذج ديراك : انطلق من نموذج غاز الإلكترون المستقل حيث أضاف فعل التبادل لتحسين نظرية توماس فيرمي لكنه واجه صعوبة في تكرار البنية الإلكترونية لطبقة من الذرات.

$$(28 - II) \quad E_{TFD}(\rho) = E_{TF}(\rho) - c_x \int [\rho(r)^{4/3}]dr$$

فعل الارتباط المقترح من طرف فيغنز:

$$(29 - II) \quad E_c[\rho] = - \frac{0.056[\rho(r)]^{4/2}}{0.079+\rho(r)^{1/3}}$$

هذا النموذج اعطى صورة عن إمكانية الاعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية وبإهماله للارتباط بين الإلكترونات تحصل على نتائج ضعيفة .

II -3-2- نظريتي هوهنبارغ-كوهن :

ترتبط نظريتي هوهنبارغ وكوهن بأنظمة الإلكترونات المتفاعلة في حقل كمون خارجي $V_{ext}(r)$ ، حيث تستخدم لحساب البنية الإلكترونية في الأجسام الصلبة البلورية حيث تحدد النظرية الطاقة الكلية في الحالة الأساسية $E[\rho(r)]$ [10]

وتعتمد نظرية هوهنبارغ و كوهن على نظريتين أساسيتين:
النظرية الأولى: تحسب كل خصائص نظام الإلكترونات التي تتفاعل فيما بينها بدلالة كثافة الإلكترونات للحالة الأساسية $\rho_0(r)$.

حيث تعتمد على أخذ الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي V_{ext} بدلالة كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ $E=E[\rho(r)]$

$$(30 - II) \quad E(\rho) = F[(\rho)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr$$

. $\int \rho(r)V_{ext}(r)dr$: يمثل تفاعل الكترون-نواة .

$F[(\rho)]$: دالة هوهنبارغ-كوهن و تعرف على انها دالة وحيدة من اجل نظام متعدد الالكترونات.

$$(31 - II) \quad F[(\rho)] = T[(\rho)] + V_{e-e}[(\rho)]$$

$T[(\rho)]$: الطاقة الحركية للنظام الالكتروني.

$V_{e-e}[(\rho)]$: طاقة التفاعل الكترون-الكترون.

النظرية الثانية: الطاقة الاجمالية للنظام يمكن ان تكتب كدالية لكثافة الالكترونات $E=E(\rho)$ ، و الكثافة الالكترونية للحالة الأساسية توافق القيمة الدنيا للطاقة و بالتالي فان الخصائص المرتبطة بهذه الحالة هي دالة الكثافة للالكترونات [11].

و تعطى عبارتها:

$$(32 - II) \quad E(\rho_0) = \min E[\rho(r)]$$

لكن هذه النظرية لا تسمح بإيجاد قيمة الطاقة E_0 انطلاقا من ρ_0 ، و كذلك يجب تحديد دالة الموجة أيضا [7].

II -4- معادلات كوهن-شام:

قام كل من كوهن وشام عام 1965م بنشر معادلات عملية محاكية لمعادلة شرودينغر، تهدف لحساب الكثافة الالكترونية والطاقة الكلية لجملة من الالكترونات المتفاعلة فيما بينها داخل كمون خارجي.

بُنيت هذه النظرية انطلاقا من فكرة تحويل جملة الالكترونات المتفاعلة فيما بينها في وجود كمون خارجي ثابت الى جملة الكترونات غير متفاعلة فيما بينها والتي تتحرك في كمون فعال. يتضمن الكمون الفعال الكمون الخارجي وتأثير بقية الالكترونات على الالكترون المعتبر [11].

لقد بين كوهن وشام أنه يمكن حساب كثافة الحالة الأساسية $\rho(r)$ لجملة متكونة من N إلكترونات متفاعلا بوجود كمون خارجي وفق نموذج العالمين هارترى-فوك حيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة:

$$(33 -II) \quad \rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r)$$

الطاقة الكلية للإلكترونات هي:

$$(34 -II) \quad E_e = T + V$$

طاقة هارثري-فوك :

$$(35 -II) \quad E_{H,F} = T_0 + (V_H + V_x)$$

حيث :

T : الطاقة الحركية للإلكترونات في حالة تفاعل .

V : كمون التفاعل إلكترون - إلكترون.

V_H : كمون هارثري.

T_0 : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_x : كمون تبادل الإلكترونات و الذي يعرف بـ :

$$(36 -II) \quad V_x = V - V_H$$

V_c : كمون ارتباط الإلكترونات و الذي يعرف بـ :

$$(37 -II) \quad V_c = T - T_0$$

و بالتالي يمكن كتابة الدالة $F_{H,F}$ على النحو التالي :

$$(38 -II) \quad F_{H,K} = T_0 + V_H + (V_x + V_c)$$

$V_{xc} = V_x + V_c$: و هو يمثل كمون تبادل-ارتباط

تكتب دالة الطاقة الكلية بالشكل

$$(39-II) \quad E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho)$$

و تكتب معادلة كوهن-شام على النحو التالي :

$$(40 -II) \quad (T_0(\rho)+V_H(\rho)+V_{xc}(\rho)+ V_{ext}(\rho))\phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r)$$

II- 5- حلول معادلات كوهان-شام :

مبدئياً تركز مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة على نظرية الدالة الوظيفية (DFT), وهذا حسب استخداماتها للكثافة, الكمون, مدارات كوهان - شام, طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً FP-LAPW تعتمد على مدارات كوهان-شام و بالتالي فإن دالة الموجة الأساسية [7] هي :

$$(41 -II) \quad \psi_i(r)=\sum C_{i\alpha}\phi_{\alpha}(r)$$

حيث:

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

عملياً لحساب المعاملات $C_{i\alpha}$ يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل (II- 1) بحيث تؤخذ طاقة النظام أصغر.

حلول معادلات كوهان-شام هي :

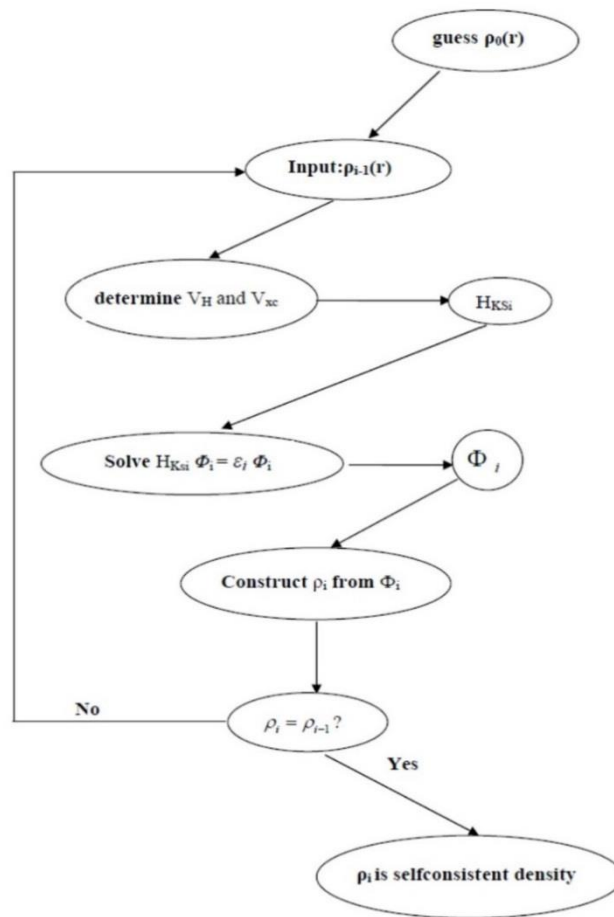
$$(42 -II) \quad (H-\epsilon_i O)C_i=0$$

حيث :

H : هاملتونيا كوهان - شام.

O : مصفوفة التغطية.

حل معادلات كوهان-شام يسمح لنا بإيجاد الكثافة الإلكترونية بدقة, بشرط أن تكون طاقة التبادل - الإرتباط $E_{xc}[\rho(r)]$ محددة بدقة و حل هذه المعادلات تكراري وفقاً لعملية SCF و يؤدي إلى معرفة الطاقة الإلكترونية الإجمالية للنظام [12].



الشكل (II- 1): مخطط تمثيلي لنظرية دالية الكثافة DFT حسب كوهن-شام.

II- 6 مختلف التقريبات :

II- 6- 1- تقريب كثافة الموضع (Local Density Approximation)

يعتمد هذا التقريب على فكرة إستبدال الكثافة الإلكترونية لنظام حقيقي بكثافة غاز الإلكترون المتجانس، أي إعتبار النظام الغير متجانس نظام متجانس حيث في منطقة صغيرة يتم توزيع شحنة غاز غير متجانس على كثافة مماثلة لشحنة غاز متجانس. [13]
تعطى طاقة تبادله-ارتباط في هذا التقريب بالعلاقة:

$$(II- 43) \quad E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r}$$

حيث:

ϵ_{xc}^{LDA} : طاقة التبادل و الارتباط لجسيمات غاز الإلكترون المنتظم (المتجانس)

وفي الأنظمة المغناطيسية يجب استخدام مبدأ السبين: تقريب كثافة الموضع للدوران (السبين) LSDA و تعطى علاقة دالة التبادل و الارتباط ب:

$$(44 -II) \quad \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc} [(S \uparrow, S \downarrow) \rho(\vec{r})] dr^3$$

حيث: $S \uparrow$ سبين أعلى Spin up.

$S \downarrow$ سبين أسفل Spin Down.

و لحساب كثافة الإلكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي:

$$(45 -II) \quad \rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r)$$

هذا التقريب يستعمل إلا في حالة غاز إلكتروني منتظم ، و نعلم أنه في الأنظمة الحقيقية الكثافة الإلكترونية لا تكون منتظمة في منطقة معينة لهذا يستعمل غالبا تقريب آخر و هو تقريب التدرج المعمم .

II-6-2 - تقريب التدرج المعمم (Generalized Gradient Approximation)

جاء هذا التقريب كتحسين لتقريب كثافة الموضع في معالجة طاقة التبادل و الارتباط ، بجعلها تعتمد على تدرجها $\nabla \rho(r)$ بالإضافة إلى اعتمادها على كثافتها الإلكترونية .

أي أن النتيجة المحصل عليها في تقريب كثافة الموضع نعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم L(S)DA

$$(46 -II) \quad E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) dr^3$$

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

يعمل تقريب GGA على تحسين LDA في بعض الخصائص مثل طاقة الارتباط و الطاقة الكلية ، و لكنها تؤدي إلى وصف دقيق لجميع خصائص أنصاف النواقل كالتعرف على الخصائص الإلكترونية. [14]

و هناك العديد من إصدارات GGA منها: , GGA-SOL[15] , GGA-PBE [14]

WC-GGA[16]

II-6-3 - تقريب WC-GGA :

استخدم هذا التقريب في الحسابات النظرية، و حقق نتائج جيدة في حساب الخصائص البنوية مثل ثابت الشبكة و معامل الإنضغاطية. [17]

II-6-4 - التقريب المعدل لبريك جونسون mBJ :

قام العالم Tran - Blaha سنة (2009) بتقديم أطروحة لنسخة معدلة لدالية بريك

جونسن، التي أثبتت سرعة نجاحها مقارنة بكل من التقريبين LDA [18] و GGA .
و ذلك بهدف حساب الفجوة الطاقوية حيث قام بتغيير في كمون بريك جونسن كالتالي :

$$(47 -II) \quad \vartheta_{x\sigma}^{mBj} = c\vartheta_{x\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{15}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}}$$

حيث :

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\varphi_{i\sigma}|^2$$

$$t_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\varphi_{i\sigma}^* \nabla \varphi_{i\sigma}|^2$$

$\vartheta_{x\sigma}^{RB}$: الكمون ل Becke-Roussel.

إذ إختارنا $c=1$ لدالية بريك جونسن [19] و هذا الثابت يتعلق خطيا مع الجذر التربيعي المتوسط
لـ $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$

إذن الشكل المقترح ل c يكون كالتالي:

$$(48 -II) \quad c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)} \right)^{1/2} \dots$$

حيث:

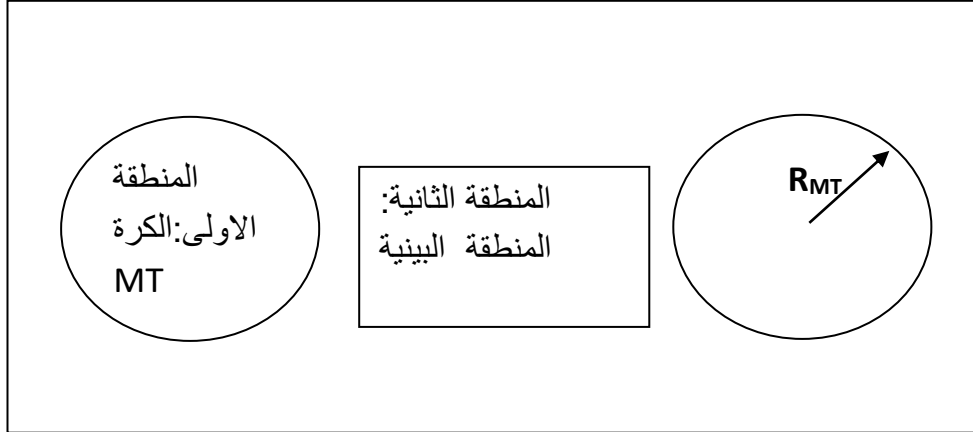
α و β : ثوابث.

V_{cell} : حجم الخلية العنصرية للنظام.

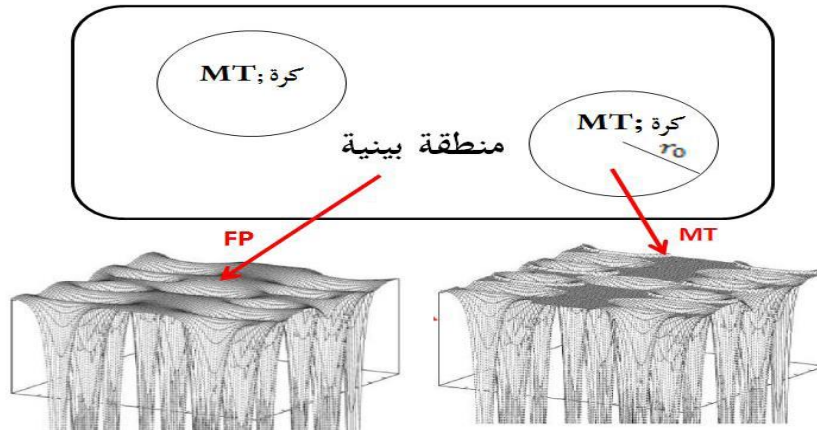
كما توجد العديد من التقريبات الأخرى منها : تقريب التدرج المعمم لأونفل-فوسكو ، تقريب التدرج المعمم لهيارد.

II--7- طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW (Augmented Plane Wave) :
في البحث عن طريقة جديدة لحل مشكلة الإلكترون الواحد في معادلة شرودينغر باستخدام دوال أخرى من الموجات المستوية إقترح سلاتر [20] Slater سنة 1937 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW ثم جاء اندرسون [21] سنة 1969 بطريقة محسنة لطريقة APW وسميت بطريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا بعد ذلك عرض طريقة الكمون الكامل FP-LAPW.

بالنسبة لطريقة **APW** إعتد فيها سلاتر على كتابة دالة الموجة الإلكترونية على شكل دالة الإلكترونات الخاصة بكمون (Muffin-Tin) إختصارا MT أو ما يسمى كمون خلية النحل، والذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين كما هو موضح في الشكل:



شكل (2-II): كمون M.T و المنطقة البيئية



شكل (3-II): رسم توضيحي للخلية الأولية حسب إفتراض سلاتر.

- المنطقة الأولى: كرات نصف قطرها R تسمى MT حيث تشمل النواة والإلكترونات شديدة الارتباط بها (الإلكترونات القلب).
- المنطقة الثانية: المنطقة البيئية تحيط بالكرات و تشمل الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية (الإلكترونات التكافؤ) [22].

تعطى دالة الموجى بالعلاقة :

$$(49-II) \quad \phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > \mathbf{R}_{MT} \text{ (région2)} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < \mathbf{R}_{MT} \text{ (région1)} \end{cases}$$

حيث

$\varphi(\mathbf{r})$: دالة الموجة الكلية

Ω : يمثل حجم الخلية الوحدة

$U_l(\mathbf{r})$: الدالى القطرية

Y_{lm} : الدوال الهرمونية الكروية

$C_{\mathbf{G}}$: معاملات النشر للأموح المستوية

الدالة $U_l(\mathbf{r})$ القطرية الموجودة داخل الكرة MT هي حلول معادلة شرودينغر للجزء القطري:

$$(50-II) \quad \left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0$$

E_l : القيم الذاتية أو الطاقة الذاتية

$V(\mathbf{r})$: يمثل الجزء الخاص بالكمون الكروي المركزي الموجود داخل الكرة MT

لضمان إستمرارية $\varphi(\mathbf{r})$ على سطح الكرة MT تنتشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات $C_{\mathbf{G}}$ الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة البينية (الإقحامية) بإستخدام الحسابات تحصلنا على [24]:

$$(51-II) \quad A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} j_j(K + g|R_{MT}) Y_{lm}^*(K + G)$$

طريقة APW إشتملت على بعض الصعوبات خاصة في دوال $U_l(\mathbf{r})$ الموجودة في المعادلة *حيث يمكن إيجاد قيم للطاقة E_l يكون من أجلها هذا الحد معدوم على سطح الكرة وبالتالي الدوال الشعاعية تكون منفصلة عن دوال الموجة المستوية في المنطقة البينية ولحل هذا المشكل أدخل كولينغ [23]

وأندرسون [21] مجموعة تغييرات على طريقة APW تعتمد على تمثيل الدالة $\phi(r)$ خارج الكرة MT بترتيبات خطية $\dot{U}_l(r)$ سميت بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً و الكمون الكامل

II--8- طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل (FP- LAPW):

جاءت هذه الطريقة لحل معادلة كوهن وشام وهي طريقة لتحسين طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW بحيث أن الدالة الأساسية داخل كرة تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية [25]

$U_l(r)Y_{lm}(r)$ وتمتاز بإشتقاق $Y_{lm}(r\dot{U}_l(r))$ تخضع للشرط التالي :

$$(52 -II) \quad \left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r)$$

في حالة اللانسيبية الدوال $U_l(r)$, $\dot{U}_l(r)$ تضمن الإستمرارية على سطح كرة MT مع الموجة المستوية في المنطقة البينية .

إذن دالة الموجة المستوية المتزايدة LAPW تصبح دالة أساسية لطريقة FP- LAPW:

$$(53 -II) \quad \phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases}$$

- المعاملات B_{lm} الموافقة للدالة $U_l(r)$ لها نفس طبيعة المعاملات A_{lm} .
- في المناطق الفراغية تكون الدوال LAPW عبارة عن الموجة المستوية الوحيدة .
- داخل كرة MT الدوال LAPW أفضل من الدوال APW .

لذلك تعتبر الدوال LAPW أفضل من الدوال APW يمكن أن تنتشر على الدوال المشتقة $\dot{U}_l(r)$ و الطاقة E بالشكل :

$$(54-II) \quad (E, r) = U_L(E_L, r) + (E - E_L) \dot{U}_l(E, r) + O(E - E_L)^2$$

$O(E - E_L)^2$: الخطأ التربيعي الطاقوي .

هناك عدة مراجع تستخدم طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً FP- LAPW و التي من بينها برنامج wien2k.

II-9- برنامج wien2k

في بحثنا هذا قمنا باستخدام برنامج wien2k وهو برنامج صمم من طرف P.Balha و K.Schwartz بجامعة فيينا تم إستعماله أول مرة سنة 1990 وله عدة نسخ Wien97، wien93، wien2k، يعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية DFT ويعمل تحت نظام Linux يتكون من عدة برامج مستقلة لإجراء الحسابات التي تخص البنية الإلكترونية وغيرها من خصائص المادة الصلبة باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية .

طريقة العمل فيه تتم بإدخال بنية المادة الصلبة (إحداثيات الذرة، معاملات الشبكة البلورية، المجموعة الفراغية، نوع الذرات) يمكن إرفاقه ببرنامج Xcreys Den الذي يعطي صورة ثلاثية للأبعاد لبنية المادة و الكثافة الإلكترونية يرسم بعض المنحنيات تلقائيا مع إرفاقها بالبيانات اللازمة وإستنتاج المعاملات الفيزيائية ويحسب مجموعة من الخصائص للمادة مثل (عصابات الطاقة، كثافة الحالة، مساحات فرمي، الكثافة الإلكترونية، كثافة السبين، الطاقة الكلية، الخصائص البنيوية.

سلسلة البرامج الفرعية المستقلة التي يتم تشغيلها في عملية الحساب هي [26]:

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

LSTART: نقوم من خلاله بإدخال الكثافة الإلكترونية للذرات وبيبين لنا كيف يؤثر الاختلاف في المدارات الذرية على حساب بنية الحزم الإلكترونية.

SYMMETRY: يقوم بحساب كل عمليات التناظر للمجموعة الفراغية، كما يحدد المجموعة النقطية لمواقع الذرات .

KGEN: يقوم بإدخال النقاط K في منطقة بريليون الأولى ويحدد عدد العناصر داخل منطقة بريليون الأولى.

DSTART: يصدر الكثافة الأولية لحققة (SCF) المنتجة من الكثافة الذرية و المولدة من

LSTART يبدأ الحساب مع التكرار إلى غاية الوصول إلى التقريب المطلوب.

بحيث أن برامج (SCF) تتمثل في كل من:

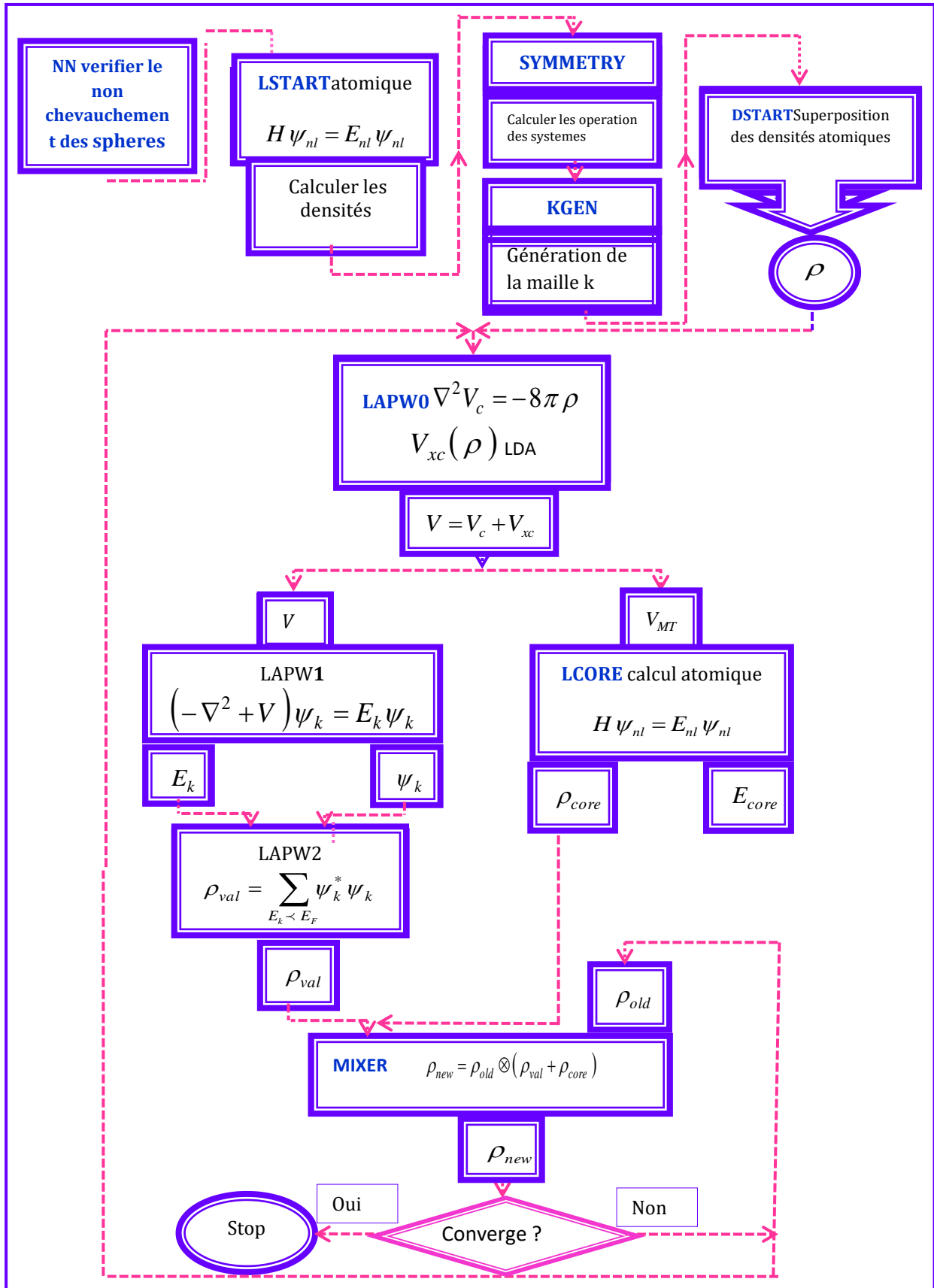
❖ **LAPW0**: يحسب الكمون الكلي إنطلاقا من الكثافة.

❖ **LAPW1**: يحسب عصابات التكافؤ و القيم الذاتية لطول معادلة شرودنجر.

❖ **LAPW2**: يستخدم ملف cas.vector ليحسب طاقة فرمي توسعات الكثافة الإلكترونية

للتكافؤ

- ❖ **LCORE**: يحسب الحالات شديدة الارتباط للكمون في الجزء الكروي.
- ❖ **MIXER**: برنامج فرعي يستخدم الكثافة الإلكترونية القلبية، الحالات النصف قلبية و حالات تكافؤ تخطط لإنتاج كثافة كلية جديدة تستخدم في التكرار.



شكل (4-II): بنية برنامج Wien2

قائمة مراجع الفصل الثاني

- [1]:L'equation de schrodinger Aspects mathematique et numeriques cours de Master 2 Claudia.
- [2]:N.Argamanal, G.Makov. Density functional theory : An introduction , American Journal of physics 68,69(2000).
- [3]:j.p.perdew , J.A.chevary S.H. vosko , K,A Jackson M.R , pederson ,D.J.Singh and C.Fiolhais phys.Rev B46, 6671 (1992).
- [4]:S.Baroni , S,de Gironcoli , A.dolcorso ,P, Giannozzi ,rev Mod phys 73(2001)515
- [5]:s.Saib, N,Bouarissa,P.Rodriguez Hemandez , A.Mumoz ,J.Appl phys 103(2008)
- [6]:Szabo, A. Ostlund, N. S. (1996) . Modern Quantum Chemistry.Mineola, New York:Dover Publishing
- [7]:S.Cottenier,Density Functional Theory and the Family of (L) APW-Methods :a step-by-step introduction , ISBN90-807215-1-4,(August6,2004)
- [8]:M.L. Doublet, Gallerne 99 : Structure électronique des solides, piriac sur Mer (1999)
- [9]:.L.H.thomas, Proc.Combridge philos, Soc23, 542(1927).
- [10]:M.H.Cohen.D.Frydel.K.Brukeande Engel,JChem.phys.vol,113(2000) P.2990
- [11]:W.Kohen and L.J. sham phys. Rev 140.1133(1965).
- [12]:J.A.Pope et Kohen-sham density-functional theory within a finite basis set, 14 september 1992.
- [13]: J.P.Perdew, W.Wang, phys , Rev.B45(1992)13244

- [14]: J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865.
- [15]: J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou and K. Burke, *phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 136406.
- [16]: Z. Wu, R. E Cohen, *phys. Rev. B* 73 (2006) 235116.
- [17]: P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trichy, *Chem. Phys. Lett.*, 399 (1990).
- [18]: D. M. Ceperley and B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [19]: A. D Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124 221101 (2006).
- [20] C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [21] O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [22] D. Richard M, "Electronic structure", *Rev. B* 313, 317 (2004).
- [23] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [24] أطروحة: عطاء الله مراد ، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لبعض المواد المغناطيسية.
- [25] Thèse de doctorat en LMD, KHENFER Hana, Calcul des propriétés de stockage de l'hydrogène dans les hydrures à base de Li et Na dopés par des atomes (C, Si, Ge).
- [26] These M.Labdelli Boutaleb: Recherche de nouveaux matériaux semi-conducteurs ternaires basés sur les III-V tel que l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ pour des applications en électronique et en conversion photovoltaïque (2018).

الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

مقدمة:

إن معرفة المعاملات البنيوية مثل ثابت الشبكة a_0 ، معامل الإنضغاطية B_0 ، ومشتقه B_0' ، يمكننا من معرفة الخصائص البنيوية للأجسام الصلبة وهي خطوة أساسية لتحديد باقي الخصائص الفيزيائية الأخرى للمادة (الإلكترونية، الحرارية، المرنة، الضوئية، المغناطيسية...).

حيث أن هذه العوامل يمكن تحديدها تجريبيا باستخدام انعراج الأشعة السينية أو نظريا من خلال إستخدام تقنيات المحاكاة كالمعمدة في بحثنا هذا .

قمنا في هذا الفصل بتحديد الخصائص البنيوية و الإلكترونية لأنصاف النواقل الثنائية و الثلاثية للخليط $B_xIn_{1-x}Sb$ وذلك بالاعتماد على برنامج المحاكاة Wien2k .

III-1 - ثوابت الحساب :

يعتمد حساب كل من الخواص البنيوية و الإلكترونية على كل من الثوابت التالية:

- ❖ نصف قطر الكرة **R (Muffin-tin)** : يتم اختيار **R** بناء على :
 - ضمان شمولية كل الإلكترونات القلبية في الكرة (**Muffin-tin**)
 - تجنب التداخل بين الكرات (**Muffin-tin**)
- ❖ معامل القطع $R_{MT}^* K_{max}$ حيث:
 - R_{MT} : هو أصغر نصف قطر ذري لدوائر **MT**.
 - K_{max} : القيمة القصوى لشعاع الموجة في انتشار الموجات المستوية الموافقة لأقل قيمة للطاقة
- G_{max} : أكبر طول موجة في كرة **MT**. [1]

الجدول رقم (1-III) : قيم R_{MT} للمركبات الثنائية و الثلاثية لكل من بنية ZnS و NaCl

المركب	التقريب المستعمل	البنية ZnS	R_{MT}	البنية NaCl	R_{MT}
InSb	WC-GGA	F	In=2.5000 Sb=2.5000	F	In=2.5000 Sb=2.5000
$B_{0.25}In_{0.75}Sb$		P	B=2.1400 In=2.5000 Sb=2.5000	P	B=2.2100 In=2.5000 Sb=2.5000
$B_{0.5}In_{0.5}Sb$			B=1.9100 In=2.2500 Sb=2.2500		B=2.0700 In=2.4300 Sb=2.4300
$B_{0.75}In_{0.25}Sb$			B=1.8500 In=2.1800 Sb=2.1800		B=2.0100 In=2.3700 Sb=2.3700
BSb		F	B=1.7700 Sb=2.4000	F	B=1.8700 Sb =2.5000

III - 2 النتائج و المناقشة :

III-2-1 الخصائص البنيوية :

عند دراسة الخصائص البنيوية يمكننا حساب كل من ثابت الشبكة و معامل الانضغاطية وذلك باستخدام معادلة ميرناغان (Murnaghan) المعطاة بالعلاقة التالية: [2]

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} - 1 \right] + cste \quad (1-III)$$

حيث:

$E(V)$: طاقة الحالة الأساسية لحجم خلية

B_0 : معامل الانضغاطية عند التوازن و هو أحد خصائص المادة في علم المرونة يصف كمية الضغط التي يلزم تطبيقها على الجسم من جميع نواحيه للحصول على تغير معلوم في حجمه ويعرف بالعلاقة:

(2-III)

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

V_0 : الحجم عند حالة الاستقرار (التوازن) .

B'_0 : مشتق معامل الإنضغاطية عند التوازن و يعطى بالعلاقة التالية:

(3-III)

$$B'_0 = \frac{\partial B}{\partial P}$$

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

بالاعتماد على عدة برامج متسلسلة يتم حساب الخصائص البنوية وذلك بإتباع الخطوات التالية:

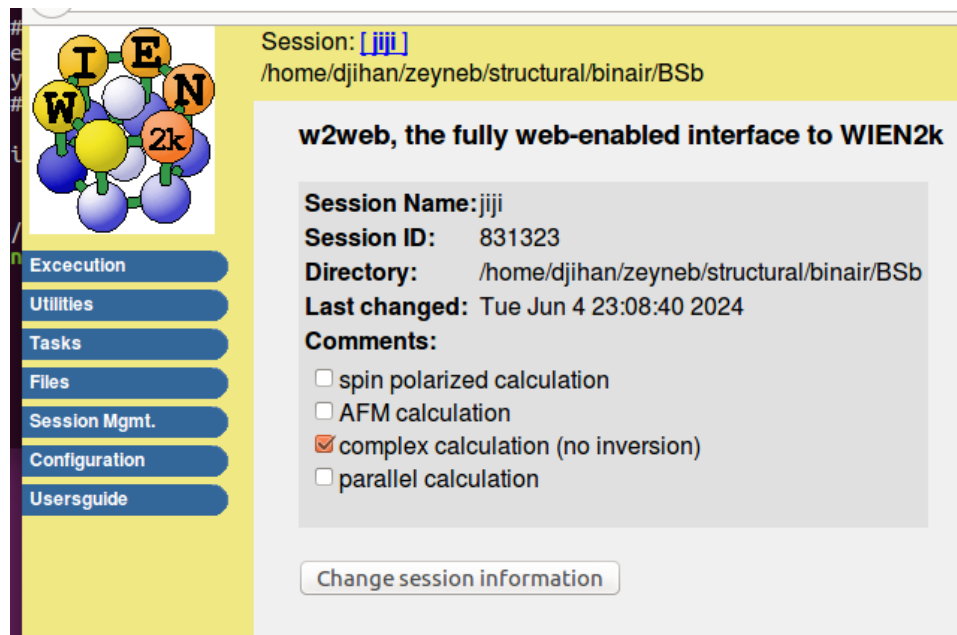
1 -إنشاء نافذة منفذ الحساب (Create new session) :

نستخدم النافذة **session -mgmt**، التي تسمح بتغيير الدليل السابق أو إنشاء دليل جديد، ثم نقوم بتسميته و نضغط على زر الانشاء (**Create**) ثم نتحصل على الدليل الذي قمنا بإنشائه :



الشكل (III - 1): نافذة منفذ الحساب (Create new session)

بعد النقر على تحديد (**Select**) تظهر لنا النافذة التالية:



الشكل (III - 2) : نافذة الملف المحدد للمركب المدروس BSb

2- إنشاء الملف Case-struct:

لإنشاء الملف الأساسي المسمى **Struct**. **Sb**. **In** B_x $1-x$ نتبع الخطوات التالية :

-نقوم بفتح نافذة **Wien-2k** بالدخول ل **Terminal** و باستخدام الواجهة **w2web** نفتح الرابط المحصل عليه في **mozilla** فنحصل على نافذة تمكننا من إنشاء **Case-directory** [3] عن طريق **Create a session**.

- ننقر على زر **session -mgmt** و نختار **change -directory** لنفتح الملف الذي أنشأناه في **Home** ، ثم **select current directory** ليظهر لنا اسم ملف **B_xIn_{1-x}Sb**. الذي سنقوم بإنشاء **Case-struct** الخاص به في الأعلى.

ثم نقوم بفتح نافذة **struct-Gen** و ندرج المعطيات الخاصة بالذرات (نوع الخلية، ثابت الشبكة، الزوايا، R_{MT} ، مواضع الذرات) ثم نضغط على زر الحفظ (**Save-Structure**) لحفظ المعلومات التي قمنا بإدراجها للمركب أو الخليط المراد دراسته من **B_xIn_{1-x}Sb** بعدها نتحصل على نافذة باللون الأخضر الذي يقوم بعد الحفظ بتغيير لونه من الأخضر إلى الوردي كما يوضحه الشكل التالي.

Session: [jiji]
/home/djihan/zeyneb/structural/binair/BSb-1-

Lattice:
Type: F
P
F
B
CXY
CZ
CXZ
R
H
1_P1

[Spacegroups from Bilbao Cryst Server]

Lattice parameters in A
a= 5.45043 b= 5.45043 c= 5.45043
 α = 90.000000 β = 90.000000 γ = 90.000000

Inequivalent Atoms: 2

Atom 1: B Z=5.000 RMT=2.0000 [remove atom]
Pos 1: x=0.00000000 y=0.00000000 z=0.00000000 [remove] [split]
[add position]

Atom 2: 5b Z=51.000 RMT=2.0000 [remove atom]
Pos 1: x=0.25000000 y=0.25000000 z=0.25000000 [remove] [split]
[add position]

الشكل (III - 3): نافذة (Case-struct) لإدخال بيانات BSb

في الخطوة الموالية نحدد النسبة المئوية لـ R_{MT} و التي تقدر ب 6% كما توضحه النافذة أسفله :

Session: [jiji]
/home/djihan/zeyneb/structural/binair/BSb-1-

Automatic determination of RMTs

Please specify the desired RMT reduction compared to almost touching spheres.
Typically use:

for a single calculation: 0 %
for force minimization: 1-5 %
for volume effects you may need even larger reductions.

Reduce RMTs by % using new or old scheme

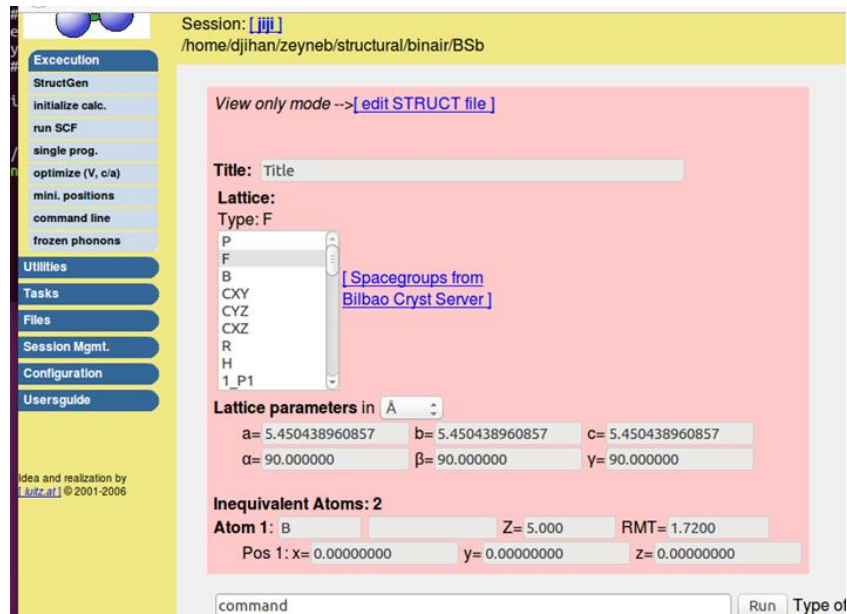
[do it]

Alternatively you can specify the sphere radii explicitly by element using a syntax like: Fe:2.0,C:1.77,....
Note: It is your responsibility that RMTs will not lead to overlapping spheres.
Specify a comma separated list of name:radius as indicated above:

[do it]

الشكل (III - 4) : نافذة النسبة المئوية الخاصة بحساب R_{MT}

يتغير لون النافذة من الأخضر إلى الوردي نأخذ مثال المركب الثنائي (BSb) حيث تم وضع الخصائص البنوية له من ثابت الشبكة والزوايا ومواضع الذرات كما يبينه الشكل أسفله :



الشكل (III - 5) : نافذة حفظ بيانات المركب الثنائي BSb

أما بالنسبة للخليط الثلاثي $(B_{0.25}In_{0.75}Sb)$ فيكون ملف البنية متكون من ثمانية ذرات كما يوضحه الشكل أسفله :

Session: [ijji]
/home/djihhan/zeyneb/structural/ternaire/B0.25In0.75Sb

[Spacegroups from Bilbao Cryst Server]

Lattice parameters in Å

a= 6.547791718226 b= 6.547791718226 c= 6.547791718226
α= 90.000000 β= 90.000000 γ= 90.000000

Inequivalent Atoms: 8

Atom 1: B Z= 5.000 RMT= 2.0100
Pos 1: x= 0.00000000 y= 0.00000000 z= 0.00000000

Atom 2: In Z= 49.000 RMT= 2.3700
Pos 1: x= 0.50000000 y= 0.50000000 z= 0.00000000

Atom 3: In Z= 49.000 RMT= 2.3700
Pos 1: x= 0.50000000 y= 0.00000000 z= 0.50000000

Session: [ijji]
/home/djihhan/zeyneb/structural/ternaire/B0.25In0.75Sb

Pos 1: x= 0.50000000 y= 0.00000000 z= 0.50000000

Atom 4: In Z= 49.000 RMT= 2.3700
Pos 1: x= 0.00000000 y= 0.50000000 z= 0.50000000

Atom 5: Sb Z= 51.000 RMT= 2.3700
Pos 1: x= 0.25000000 y= 0.25000000 z= 0.25000000

Atom 6: Sb Z= 51.000 RMT= 2.3700
Pos 1: x= 0.75000000 y= 0.75000000 z= 0.25000000

Atom 7: Sb Z= 51.000 RMT= 2.3700
Pos 1: x= 0.75000000 y= 0.25000000 z= 0.75000000

Atom 8: Sb Z= 51.000 RMT= 2.3700
Pos 1: x= 0.25000000 y= 0.75000000 z= 0.75000000

Number of symmetry operations: 1

View only mode --> [edit STRUCT file]

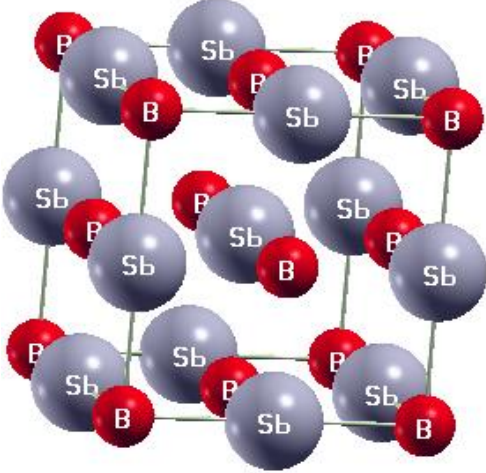
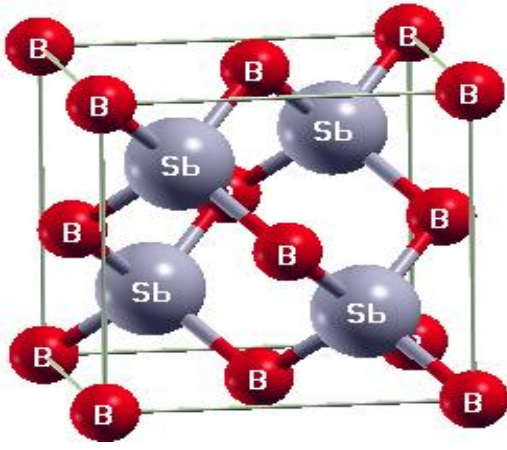
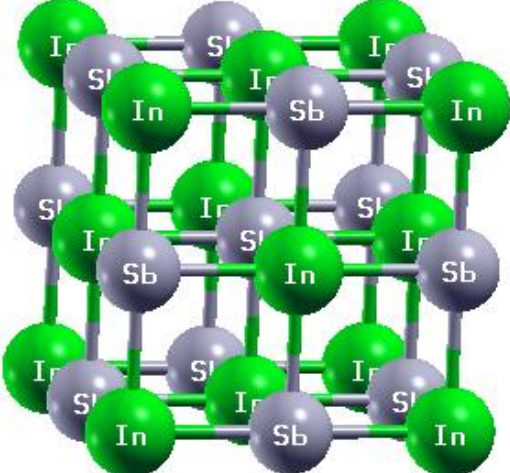
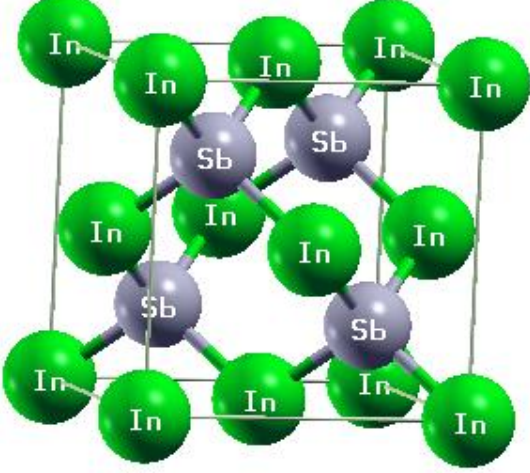
الشكل (III - 6) : نافذة حفظ البيانات للمركب الثلاثي ($B_{0.25}In_{0.75}Sb$)

مواقع الذرات للمركبات الثنائية و الخلائط الثلاثية في بنية كبريتيد الزنك (ZnS) و كلوريد الصوديوم ($NaCl$) عند تراكيز مختلفة من 0 - 0.25 - 0.5 - 0.75 و 1 نوضحها في الجدول كما يلي :

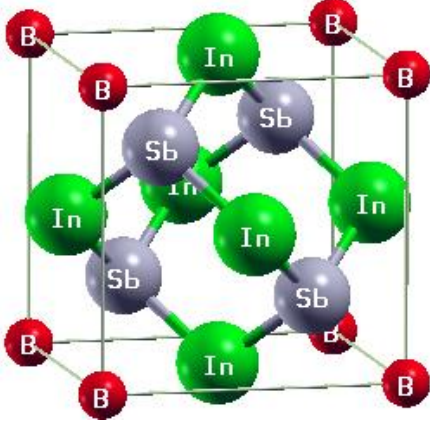
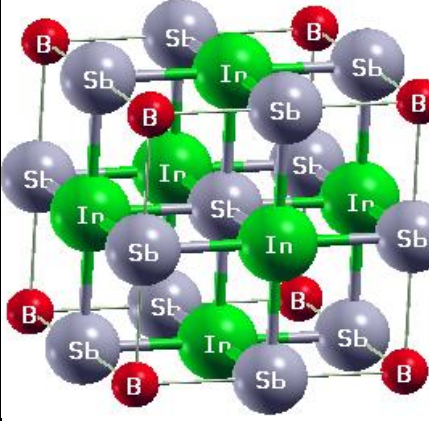
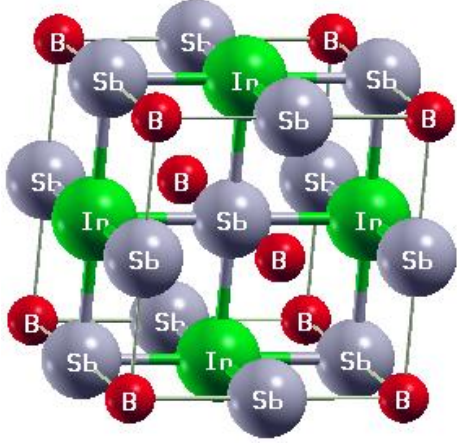
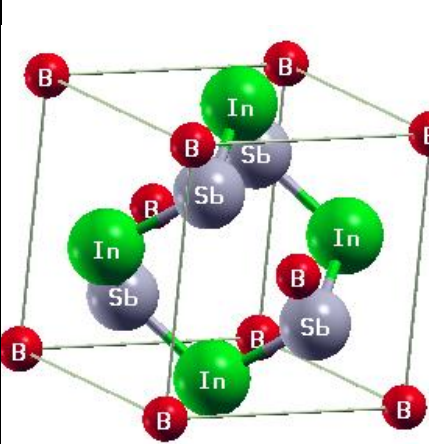
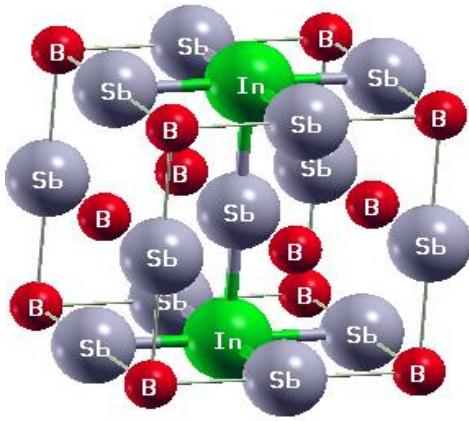
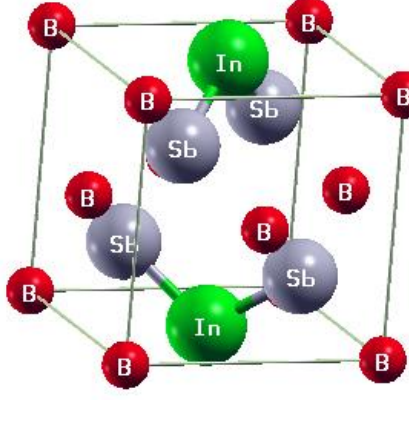
الجدول رقم (III - 2) : مواقع الذرات للمركب $B_xIn_{1-x}Sb$

(X) التركيز	البنية	العدد	الزمرة الفضائية	مواقع الذرات
0	ZnS	216	$F\bar{4}3m$	In (0, 0, 0), Sb (1/4, 1/4, 1/4)
0.25				B (0, 0, 0), In (1/2, 1/2, 0), In (1/2, 0, 1/2), In (0, 1/2, 1/2), Sb(1/4, 1/4, 1/4), Sb(3/4, 3/4, 1/4), Sb (3/4, 1/4, 3/4), Sb (1/4, 3/4, 3/4)
0.5				B (0, 0, 0), B (1/2, 1/2, 0), In (1/2, 0, 1/2), In (0, 1/2, 1/2), Sb (1/4, 1/4, 1/4), Sb (3/4, 3/4, 1/4), Sb (3/4, 1/4, 3/4), Sb (1/4, 3/4, 3/4)
0.75				B (0, 0, 0), B (1/2, 1/2, 0), B (1/2, 0, 1/2), In (0, 1/2, 1/2), Sb (1/4, 1/4, 1/4), Sb (3/4, 3/4, 1/4), Sb (3/4, 1/4, 3/4), Sb(1/4, 3/4, 3/4)
1				B (0, 0, 0), Sb (1/4, 1/4, 1/4)
0	NaCl	225	Fm-3m	In(0, 0, 0), Sb (1/2, 1/2, 1/2)
0.25				B (0, 0, 0), In(0, 1/2, 1/2), In(1/2, 1/2, 0) In(1/2, 0, 1/2), Sb (0, 0, 1/2), Sb (0, 1/2, 0), Sb (1/2, 0, 0), Sb(1/2, 1/2, 1/2)
0.5				B (0, 0, 0), B (0, 1/2, 1/2), In (1/2, 1/2, 0) In (1/2, 0, 1/2), Sb (0, 0, 1/2), Sb (0, 1/2, 0), Sb (1/2, 0, 0), Sb(1/2, 1/2, 1/2)
0.75				B (0, 0, 0), B (0, 1/2, 1/2), B (1/2, 1/2, 0), In (1/2, 0, 1/2), Sb (0, 0, 1/2), Sb(0, 1/2, 0), Sb (1/2, 0, 0), Sb (1/2, 1/2, 1/2)
1				B (0, 0, 0), Sb (1/2, 1/2, 1/2)

الجدول (3-III): مواضع الذرات في بنيتي ZnS و NaCl للمركبات الثنائية المدروسة

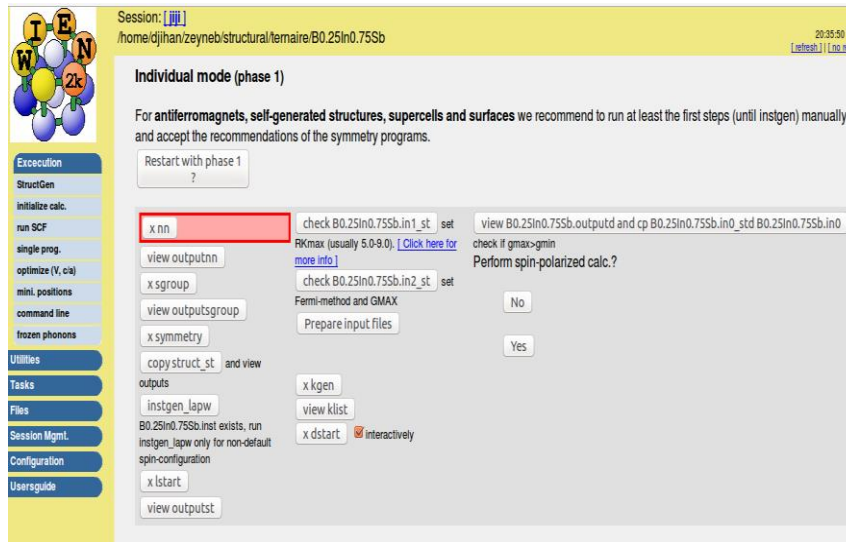
البنية NaCl	البنية ZnS	المركبات الثنائية
		BSb
		InSb

الجدول (4-III): مواضع الذرات في بنيتي ZnS و NaCl للخلايا الثلاثية المدروسة.

البنية NaCl	البنية ZnS	المركبات الثلاثية
		$B_{0.25}In_{0.75}Sb$
		$B_{0.5}In_{0.5}Sb$
		$B_{0.75}In_{0.25}Sb$

4 - التهيئة الأولية (Initialization):

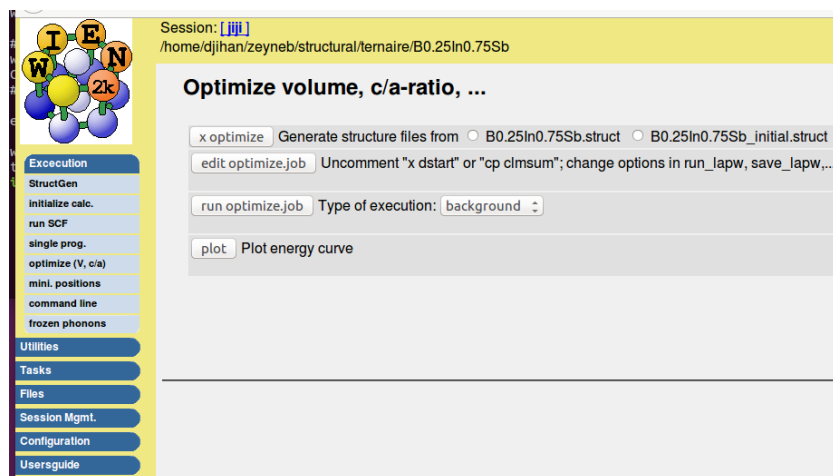
ننتقل إلى خطوة تهيئة المركب المدروس $B_{0.25}In_{0.75}Sb$ ، وذلك انطلاقاً من البرنامج الفرعي **Initialize calc** إلى غاية **X-dstart** التي تم شرحها في الفصل السابق، حيث نقر على **Initialize calc** لتظهر لنا النافذة التالية :



الشكل (III-7) : نافذة تهيئة الحساب (Initialization) في البرنامج Wien2k

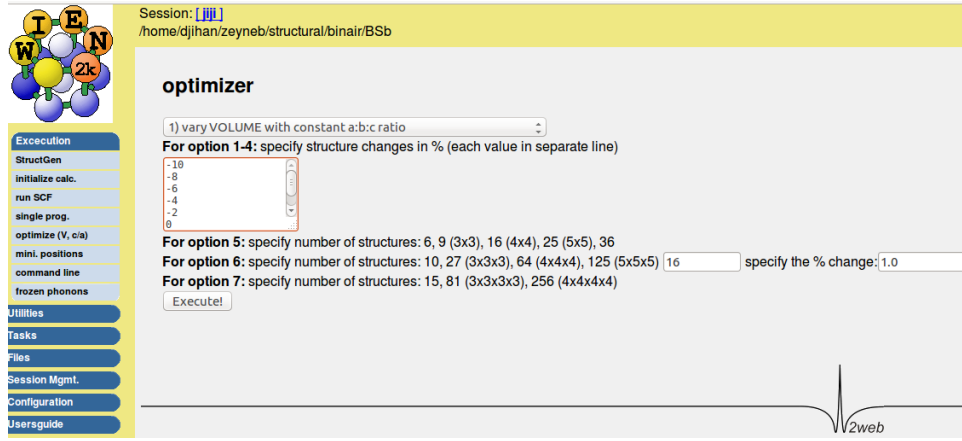
5 – التشكيل (Optimization):

في هذه الخطوة نقوم بعملية تمديد و إنضغاط للمركب المدروس بهدف إستخراج الخصائص البنيوية من ثابت الشبكة ومعامل الإنضغاطية كما نوضحه في الشكل أسفله.



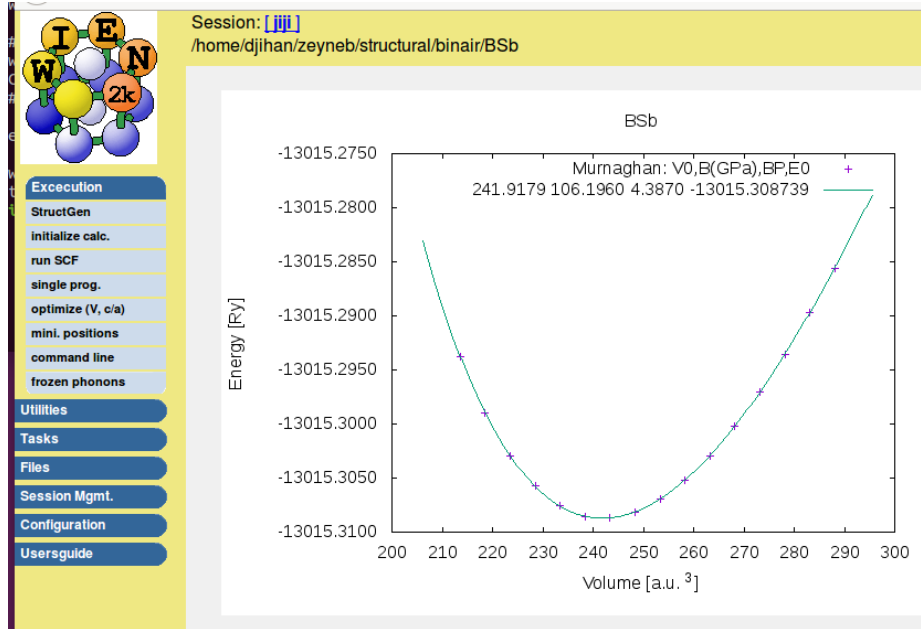
الشكل (III-8) : نافذة (Optimize Volume)

من أجل الوصول إلى حالة الإستقرار للمركب $B_xIn_{1-x}Sb$ نبحث عن الحجم الأمثل من خلال X- **optimise** حيث ننقر على **optimise** ثم ندخل القيم (-10 -8 -6 -4 -2 0 2 4 6 8 10) اي نقوم بعملية تمديد و ضغط بنسب مئوية على الحجم كالتالي:



الشكل (III – 9) : نافذة التشكيل

و عندما ينتهي الحساب نضغط على أرسـم (Plot) لنحصل على منحنيات تغير الطاقة بدلالة الحجم كما يوضحه الشكل التالي :

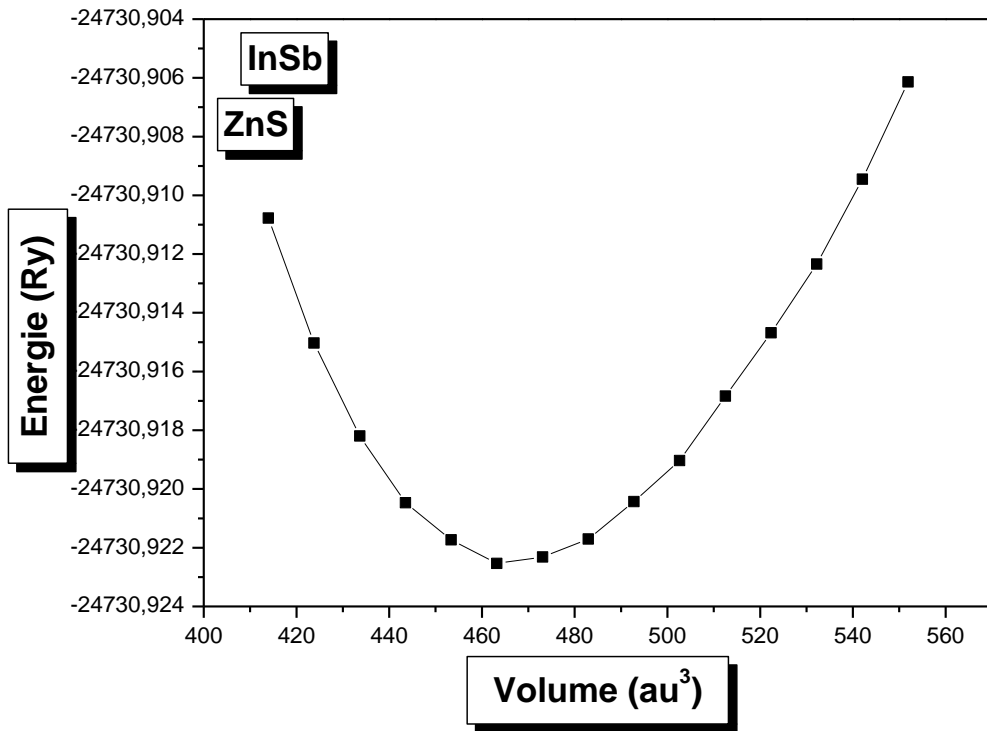


الشكل (III – 10) : نافذة تغير الطاقة الإجمالية بدلالة الحجم

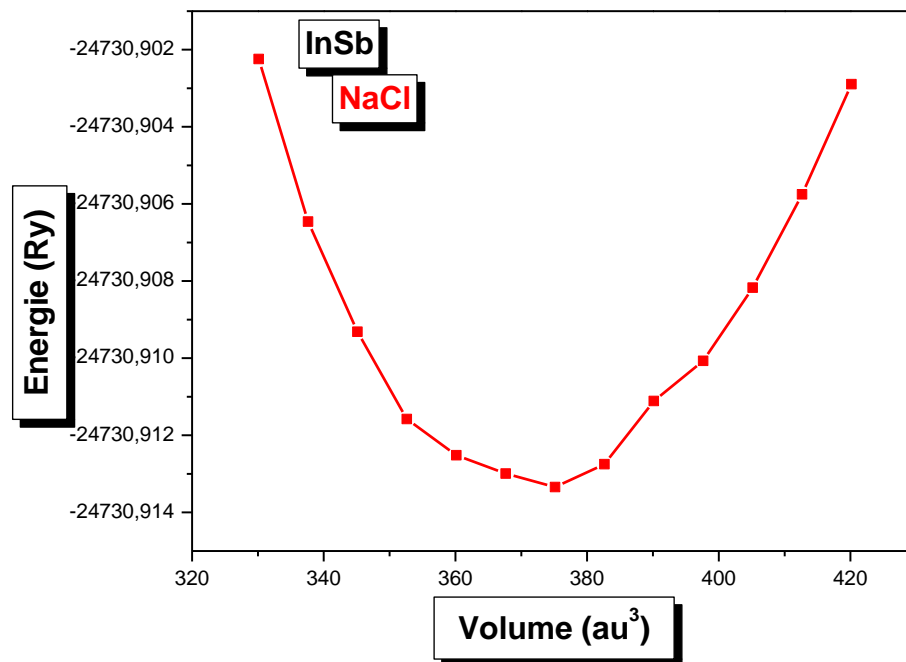
III- 2- 1- 1- دراسة إستقرار البنية $B_xIn_{1-x}Sb$:

في الأشكال (III- 11، 12، 13، 14، 15، 16، 19) التي تمثل تغيرات الطاقة الداخلية للمركبات الثنائية و الخلائط الثلاثية بدلالة حجم الخلية الأولية بهدف البحث عن البنية الأكثر إستقرارا للمركب $B_xIn_{1-x}Sb$ من أجل التراكيز ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) ،

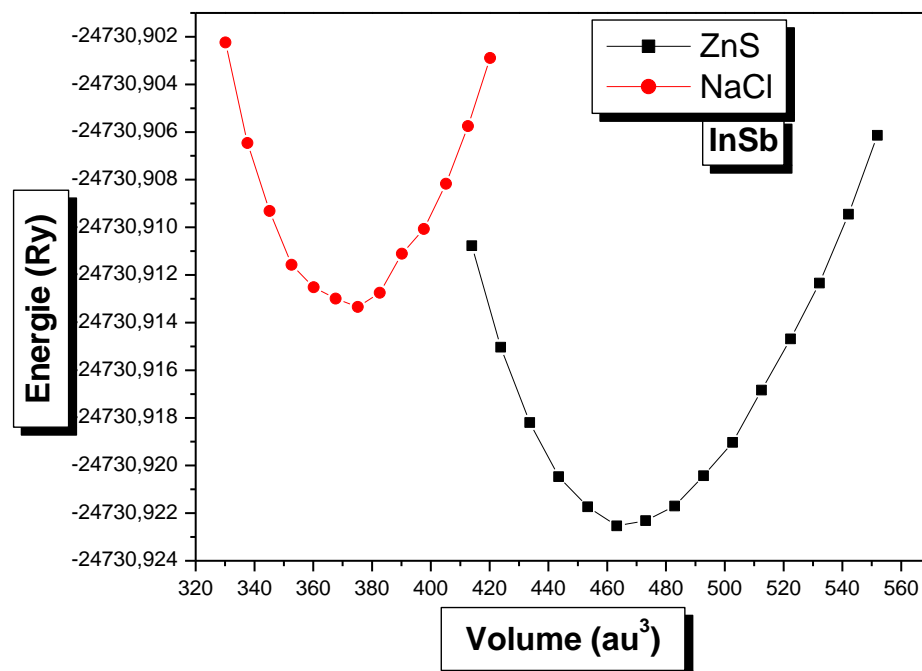
باستعمال التقريب WC-GGA و ذلك في كل من بنية كبريتيد الزنك ZnS و كلوريد الصوديوم NaCl.



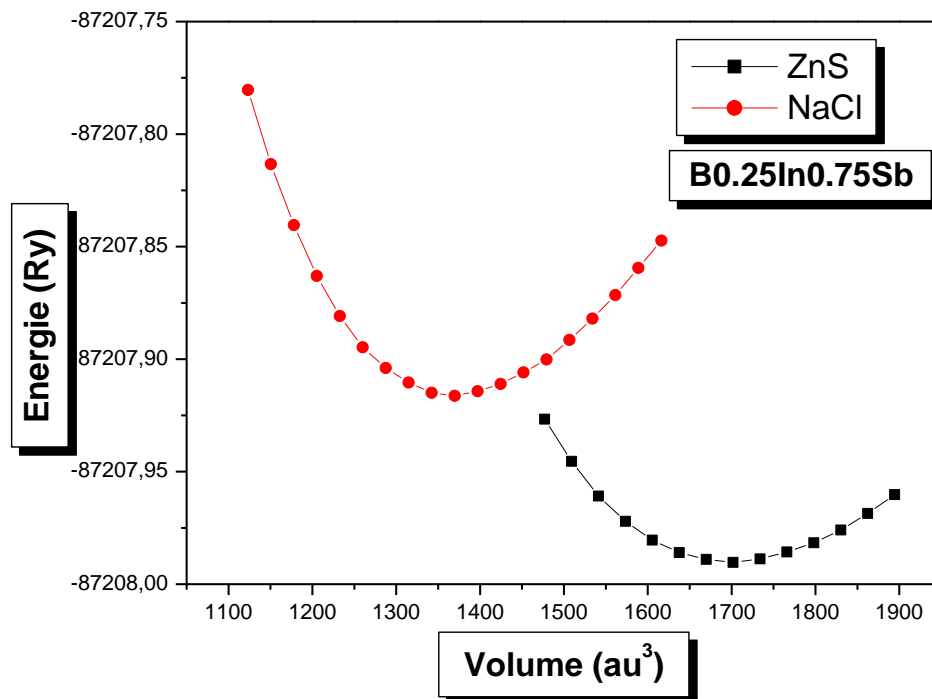
الشكل (III - 11):تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب InSb في بنية ZnS .



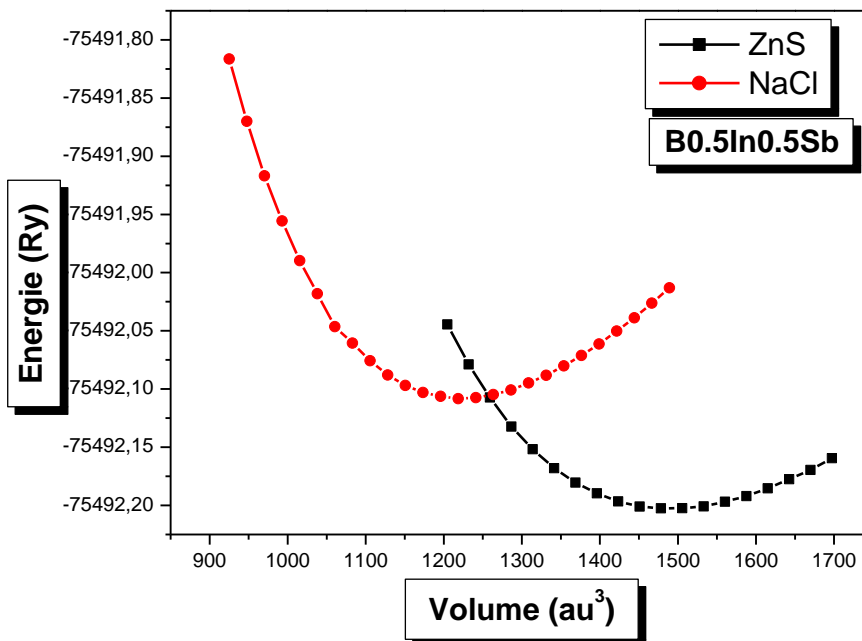
الشكل (III-12): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب InSb في بنية NaCl.



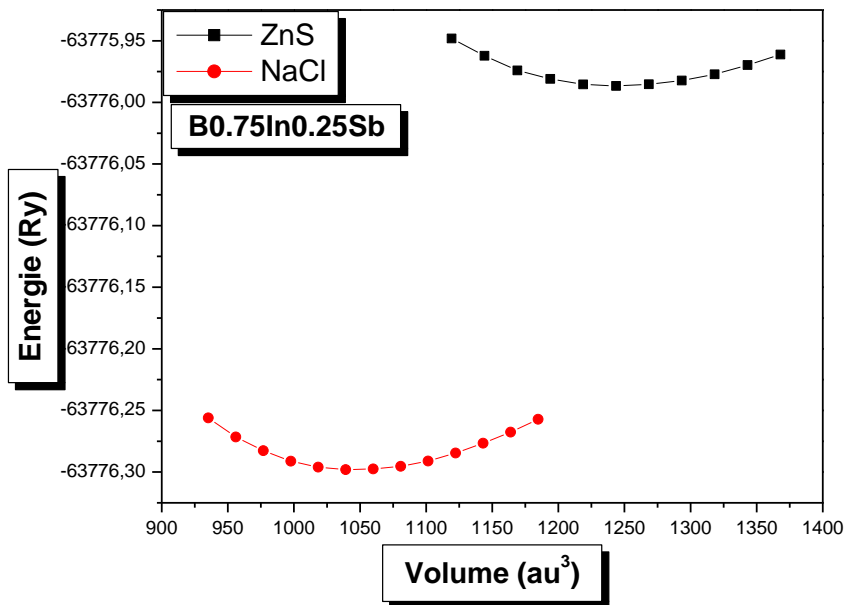
الشكل (III-13): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب InSb في بنيته ZnS و NaCl.



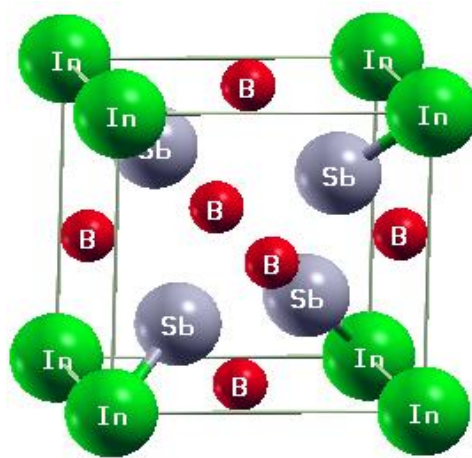
الشكل (III-14): تغييرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $B_{0.25}In_{0.75}Sb$ لبنيتي ZnS و $NaCl$.



الشكل (III-15): تغييرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $B_{0.5}In_{0.5}Sb$ لبنيتي ZnS و $NaCl$.

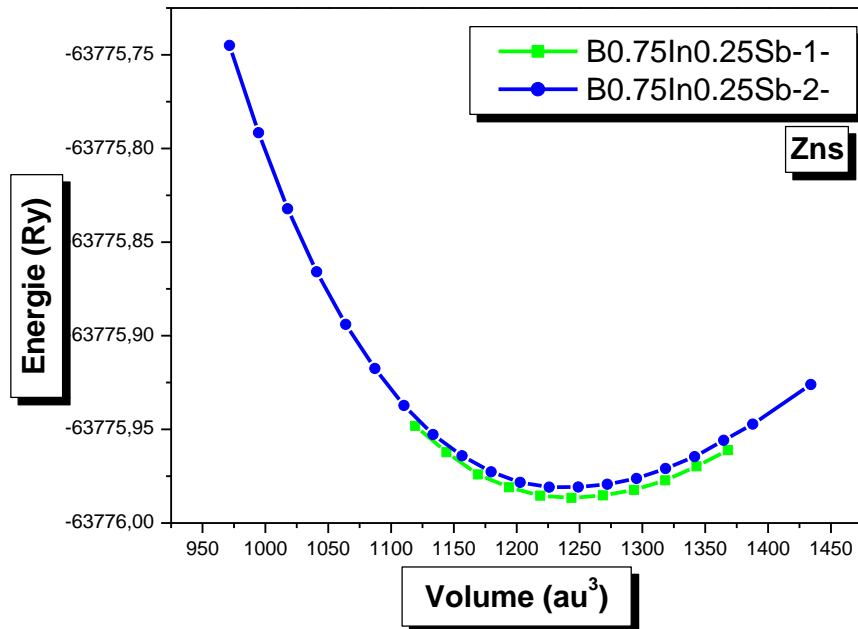


الشكل (III-16): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ لبنيتي ZnS و $NaCl$. نلاحظ من خلال المنحنيات التي تحصلنا عليها أن البنية التي تكون فيها جميع المركبات المدروسة (الثنائية و الثلاثية) أكثر إستقرارا هي بنية كبريتيد الزنك (ZnS) بإستثناء الخليط $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ ، لأنها تتوافق مع القيمة الدنيا للطاقة الكلية، لكن بالنسبة للخليط الثلاثي $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ وجدنا البنية الأكثر إستقرارا هي بنية كلوريد الصوديوم ($NaCl$)، و للتأكد من صحة ذلك قمنا بدراسة الخصائص البنيوية للمركب بتغيير مواضع الذرات عن موضعهم الأول فكانت مواقع الذرات بالنسبة للمركب الجديد في بنية ZnS حسب برنامج $xcrsden$ كالتالي :



الشكل (III-17): مواضع الذرات للمركب $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ في بنية ZnS حسب برنامج $xcrsden$.

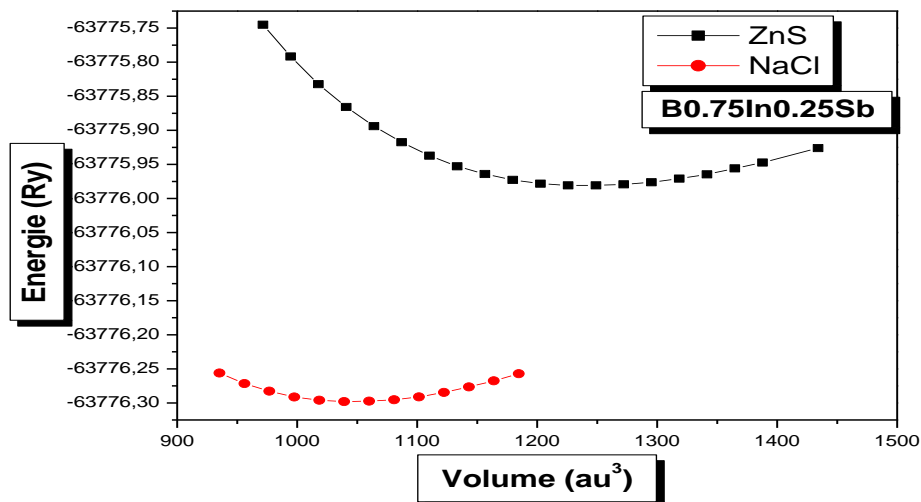
و قمنا بمقارنة تغييرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم بالنسبة للمركب $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ لبنية ZnS في حالتين مختلفتين في مواقع الذرات و الشكل (III-18) يبين ذلك:



الشكل (III-18): تغييرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم لبنية ZnS للمركب $B_{0.25}In_{0.75}Sb$ في حالتين مختلفتين في مواقع الذرات .

حيث نلاحظ أنه مهما غيرنا في مواقع الذرات فإن الطاقة الدنيا تبقى تقريبا ثابتة.

فيما يلي سنعرض تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب الجديد لبنيتي ZnS و NaCl :



الشكل (III-19):تغييرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ لبنيتي ZnS و NaCl .

لدراسة الخصائص الإلكترونية للمركبات الثنائية و الثلاثية السابقة الذكر نعتمد على النتائج البنيوية للبنية الأكثر استقرارا لكل مركب .

الجدول التالي يلخص قيم مختلف المقادير المتحصل عليها عند طاقة الاستقرار الدنيا من خلال معادلة مورناغان مثل ثابت الشبكة و معامل الإنضغاطية و بالإعتماد على التقريب WC-GGA مع إدراج نتائج تجريبية و نتائج نظرية لمقارنتها مع نتائجنا.

الجدول (III- 5): قيم ثابت الشبكة و معامل الإنضغاطية للمركبات الثنائية و الثلاثية لكل من بنيتي

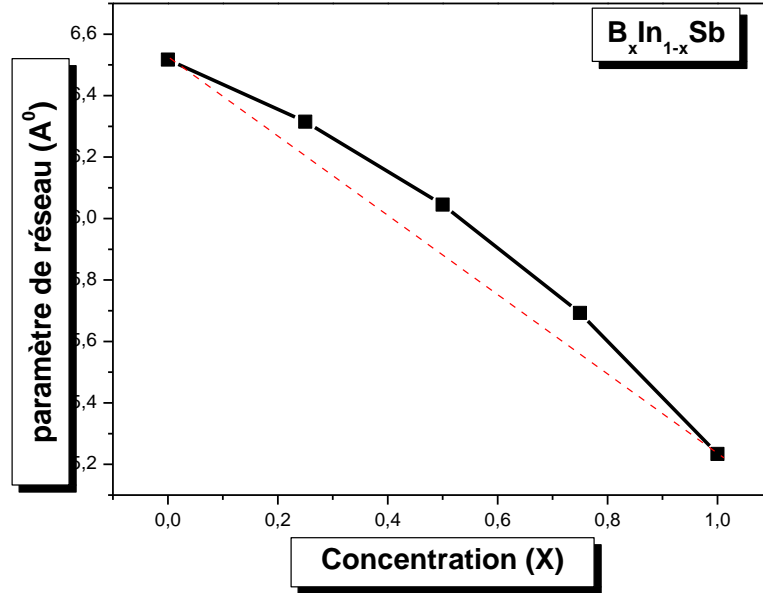
. NaCl و ZnS

التركيز (X)	البنية $B_xIn_{1-x}Sb$	الثوابت البنوية	Wc-GGA		التجريبية	النظرية
			ZnS	NaCl		
X=0	InSb	a (Å)	6.5172	6.0344	6.8721 ^a	6.479 ^c 6.5286 ^d 6.5292 ^e 6.4620 ^f
		B ₀ (GPa)	43.4713	57.7089		47.6 ^g 46.80 ^h 46 ⁱ
X=0.25	B _{0.25} In _{0.75} Sb	a (Å)	6.3150	5.8769		
		B ₀ (GPa)		61.2071		
X=0.5	B _{0.5} In _{0.5} Sb	a (Å)	6.0451	5.6583		
		B ₀ (GPa)	56.3469	70.1790		
X=0.75	B _{0.75} In _{0.25} Sb	a (Å)	5.6928	5.3731		
		B ₀ (GPa)	73.3042	83.7802		
X=1	BSb	a (Å)	5.2337	4.9833	5.6055 ^b	5.2809 ⁱ 5.19 ^j 5.2316 ^g 5.2354 ^k
		B ₀ (GPa)	105.1240	111.0143		100 ^L 111 ^h 116 ^m 118 ^d 110 ^j 103 ⁱ

a : ref [4] b : ref [5] c : ref [6] d : ref [7] e : ref[8] f :ref[9] g:ref[10] h:ref[11]

i:ref[12] j:ref[13] k:ref[14] L:ref[15] m:ref[16]

من خلال الجدول نلاحظ أنه هناك تقارب كبير بين القيم المتحصل عليها و القيم التجريبية، و هذا ما يؤكد نجاعة التقريب WC-GGA المختار في دراستنا.



الشكل(III-20):تغييرات ثابت الشبكة بدلالة التركيز.

نلاحظ من خلال البيان أن هناك علاقة عكسية بين ثابت الشبكة و التركيز حيث كلما زاد التركيز ينقص ثابت الشبكة ، و هذا راجع الى استبدال ذرات كبيرة الحجم In بذرات صغيرة الحجم B يؤدي إلى نقصان حجم الخلية الأولية و بالتالي يؤدي هذا الى نقصان في قيمة ثابت الشبكة a.

لحساب معامل الإنحناء لثابت الشبكة نستعمل علاقة Vegar المعطاة كما يلي:

$$a(A_x B_{1-x} C) = xa_{AC} + (1 - x)a_{BC} - bx(1 - x)$$

حيث أن:

X: التركيز.

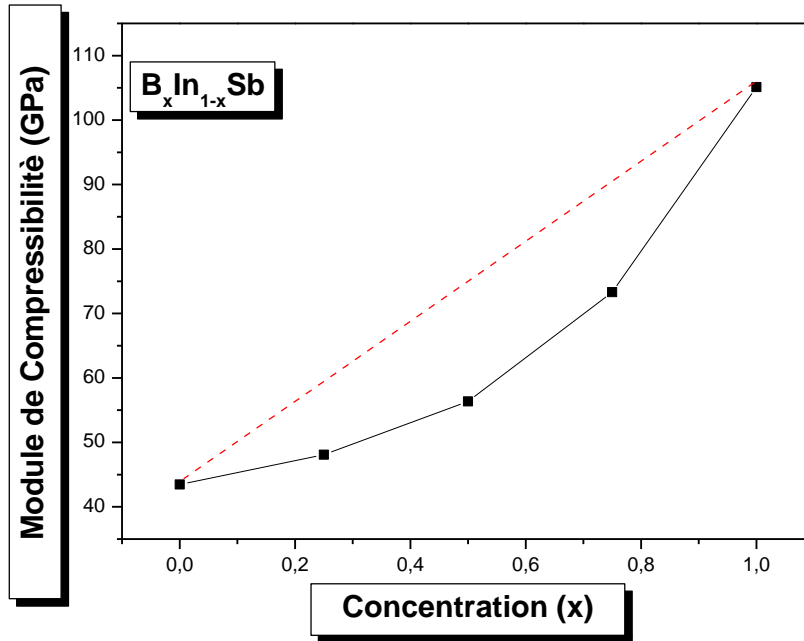
a_{AC}: ثابت الشبكة للمركب AC.

a_{BC}: ثابت الشبكة للمركب BC.

b : معامل الإنحناء.

معامل الإنحناء المتحصل عليه يساوي القيمة -0.68137 ، حيث يتم الحصول عليه من خلال مطابقة معادلة Vegar مع معادلة من الدرجة الثانية من الشكل:

$$Y = 6.51343 - 0.59431x - 0.68137x^2$$



الشكل (III- 21): تغييرات معامل الإنضغاطية بدلالة التركيز.

نلاحظ من خلال المحنى انه هناك تناسب طردي بين التركيز و معامل الإنضغاطية حيث كلما زاد التركيز زادت قيمة معامل الإنضغاطية.

معامل الإنحناء المتحصل عليه 72.10731 ، تحصلنا عليه من خلال المعادلة :

$$Y = 44.58025 - 12.70295X + 72.10731X^2$$

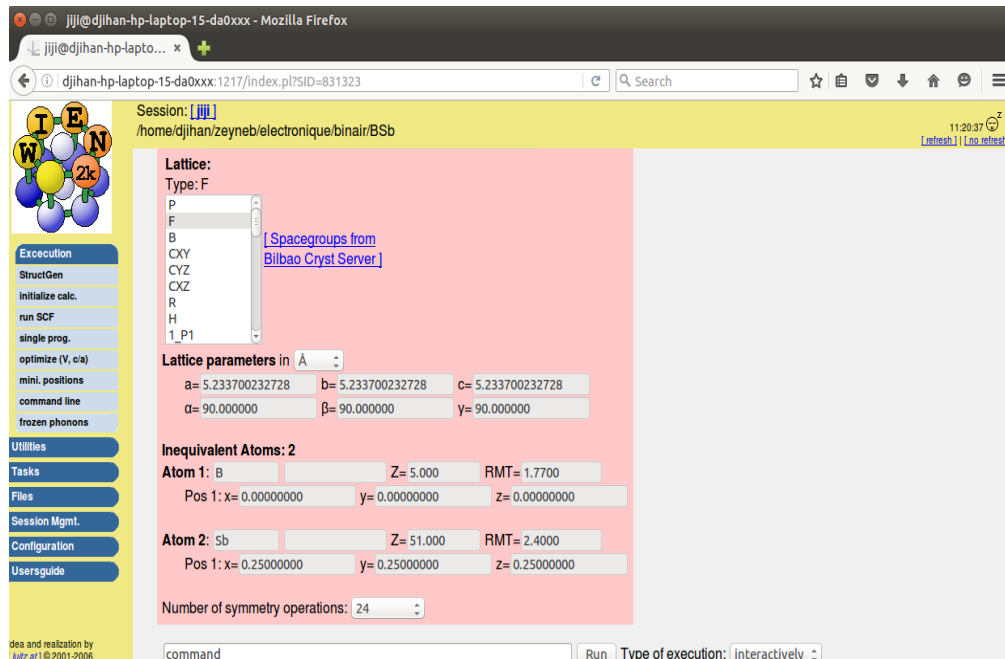
III- 2- 2- الخصائص الإلكترونية :

قمنا بدراسة الخصائص الإلكترونية للمركبات (InSb , $\text{B}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Sb}$, $\text{B}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Sb}$, $\text{B}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{Sb}$, BSb) باستعمال التقريب mBJ-GGA ، حيث قمنا بحساب بنية عصابات الطاقة لكل مركب في البنية التي يكون فيها أكثر إستقرارا .

قمنا بهذه الدراسة بالإعتماد على ثابت الشبكة لكل مركب المتحصل عليه في الحسابات السابقة .

IV – 1 خطوات الحساب :

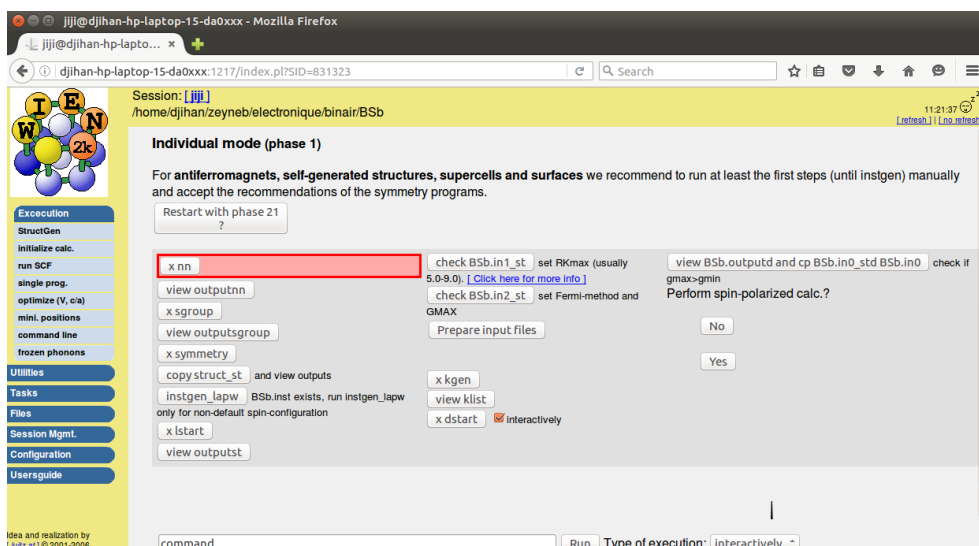
أ. انشاء ملف $B_xIn_{1-x}Sb.struct$



الشكل (III-22): نافذة الملف البنيوي

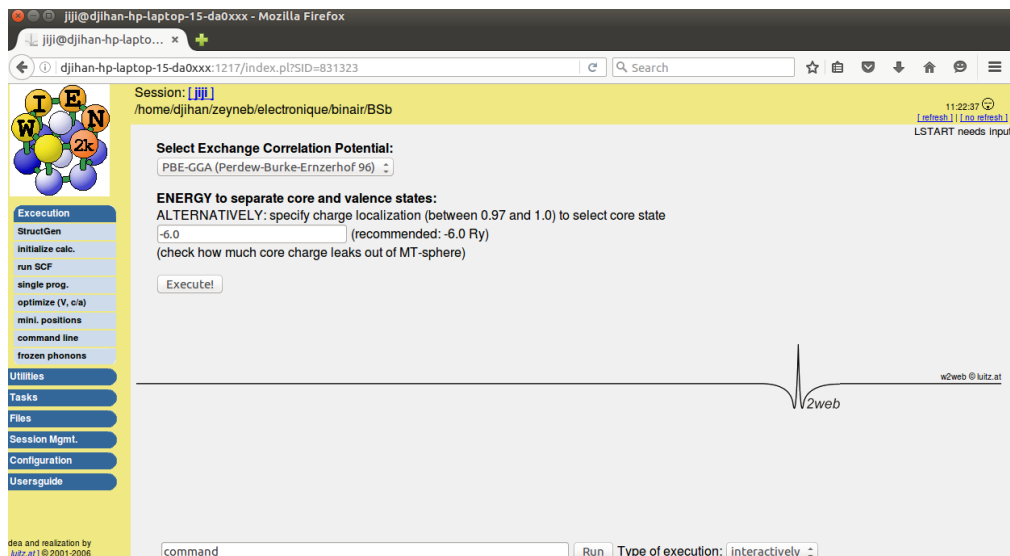
ب. التهيئة الأولية (initialisation):

نتبع نفس الخطوات في دراسة الخصائص البنيوية:



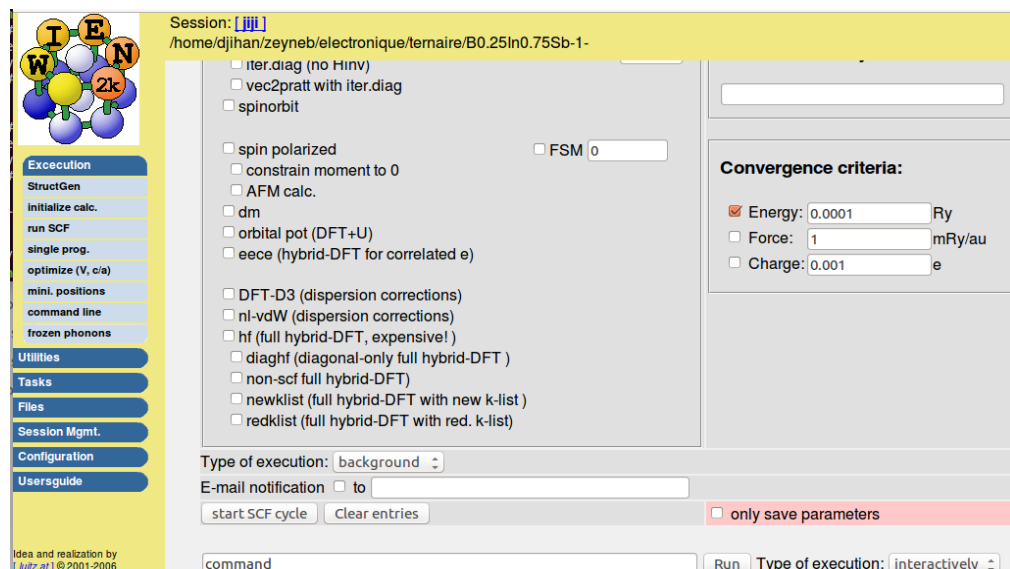
الشكل (III-23): نافذة تهيئة الحساب

، PBE-GGA و لكن هنا نستعمل التقريب



الشكل (III-24): نافذة نوع كمون التبادل-الإرتباط.

نكمل باقي البيانات ثم ننقر على الزر continue with SCF

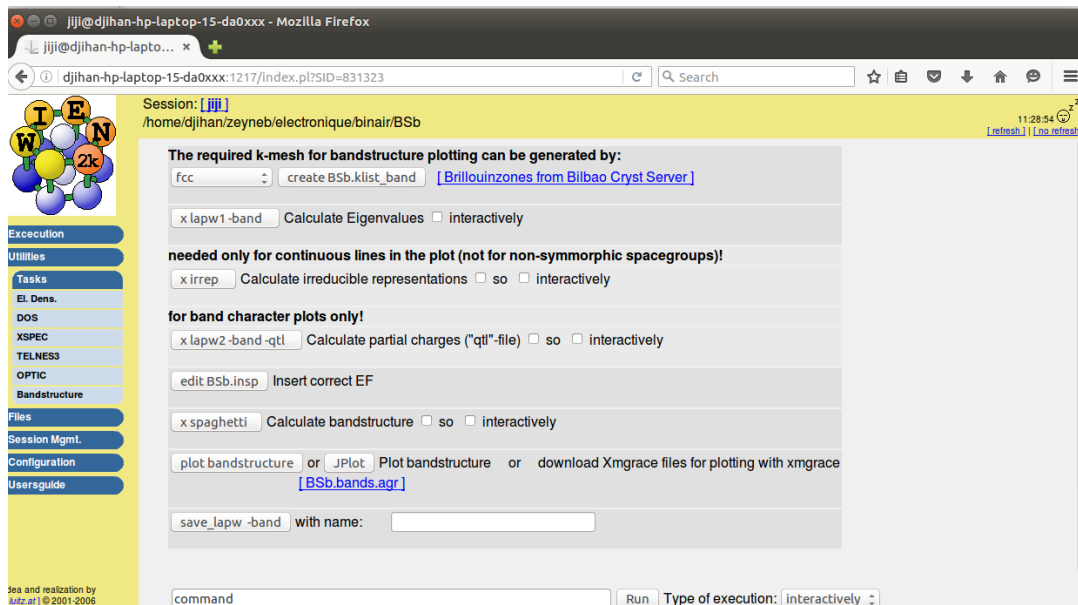


الشكل (III-25): نافذة زر حساب الحلقة SCF

بعدها ننتقل إلى النافذة التالية التي تبدأ فيها دورة الحساب

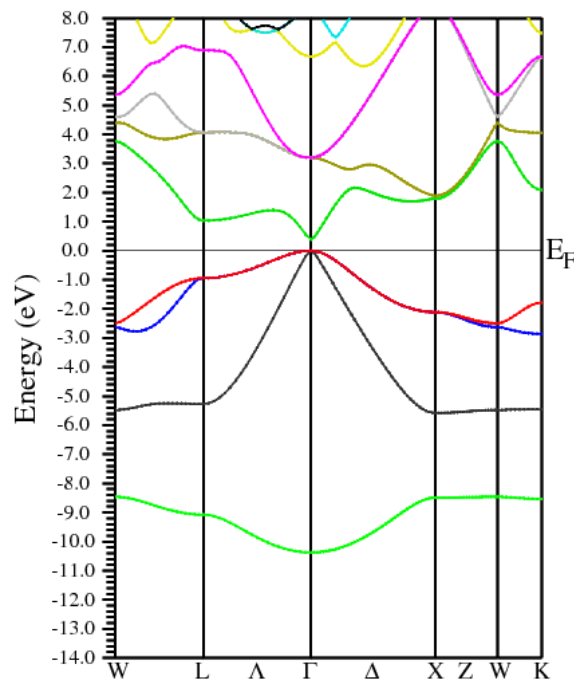
ت. إنشاء عصابات الطاقة :

بعد إكمال الحساب يتم النقر على النافذة Tasks و التي تسمح بحساب مجموعة من خصائص المركبات المدروسة ، حيث نحصل على شكل عصابة الطاقة.



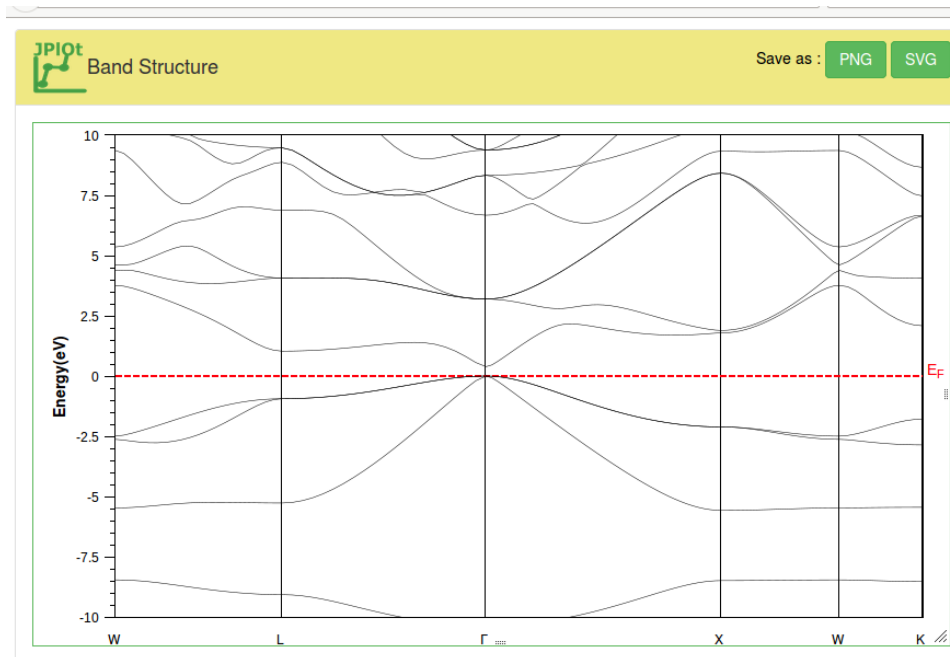
الشكل (III-26): نافذة حساب عصابات الطاقة في برنامج wien2k.

نحصل على شكل عصابات الطاقة من خلال إتباع المسارات حسب النقاط الخاصة في منطقة بريليون الأولى، و هي تمثل مستويات الطاقة للإلكترون انطلاقاً من أشرطة التكافؤ إلى أشرطة التوصيل باستعمال تقريب mBJ-GGA ، عصابات الطاقة للمركبات و الخلاط المدروسة موضحة في الأشكال التالية :

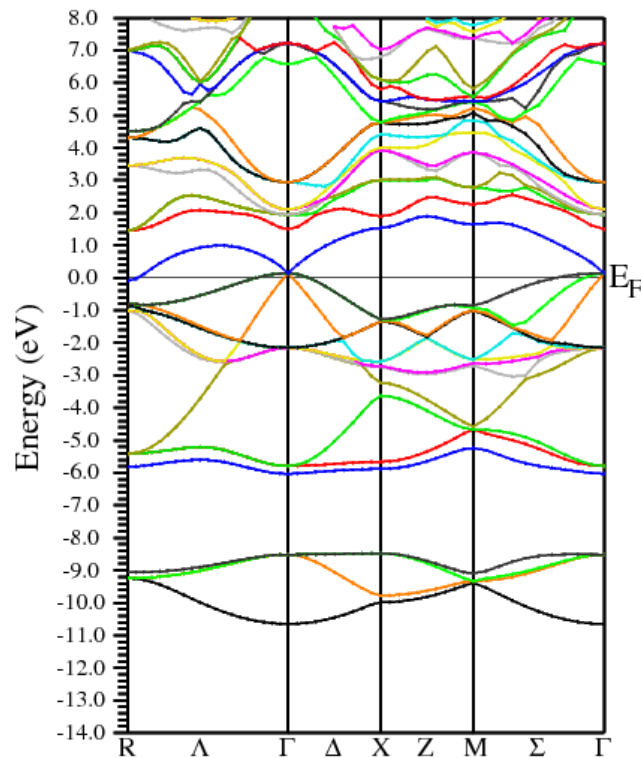


الشكل (III-27): عصابات الطاقة للمركب InSb

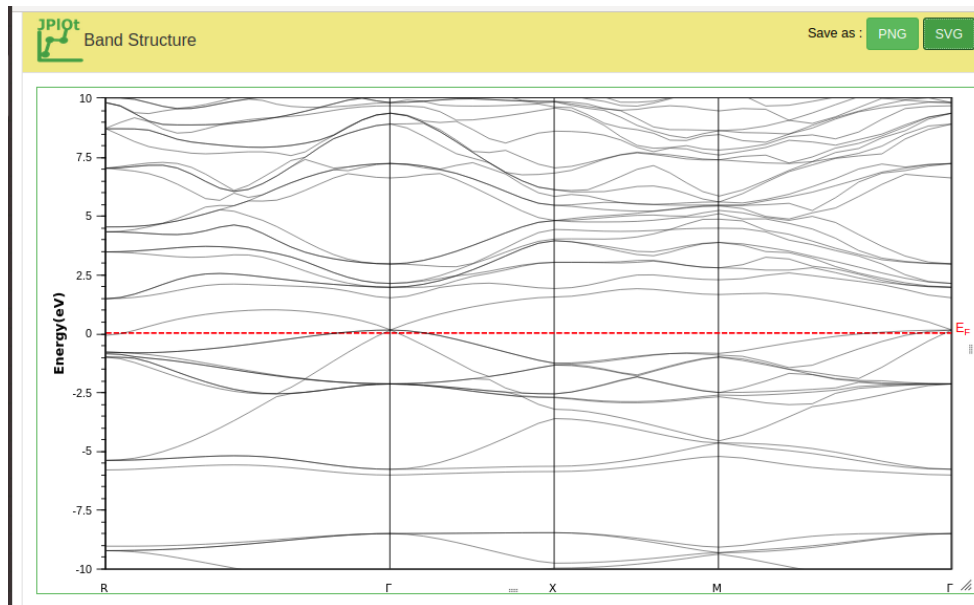
و لتسهيل إيجاد قيم الفجوات الطاقوية إستعنا ببرنامج Jplot الذي يعطي قيم الطاقة العليا و قيمة الطاقة الدنيا مباشرة :



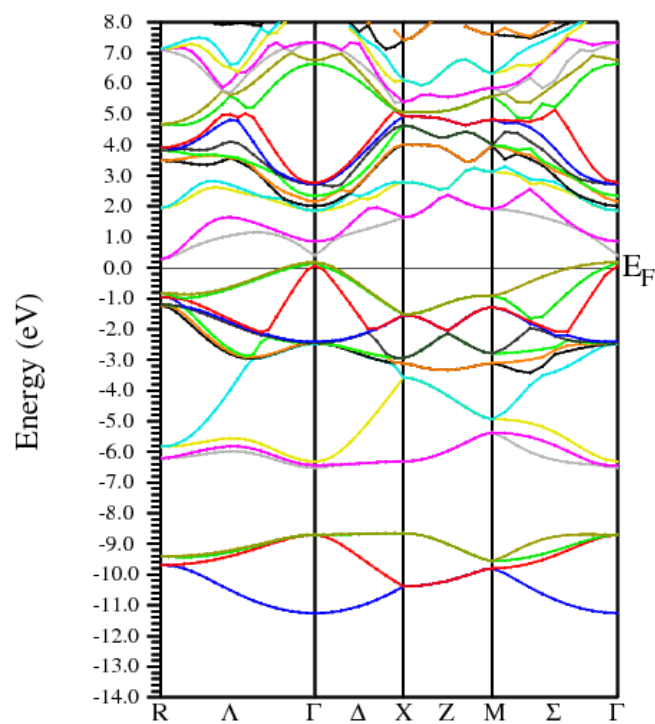
الشكل(III-28): عصابات الطاقة للمركب InSb بإستعمال برنامج Jplot.



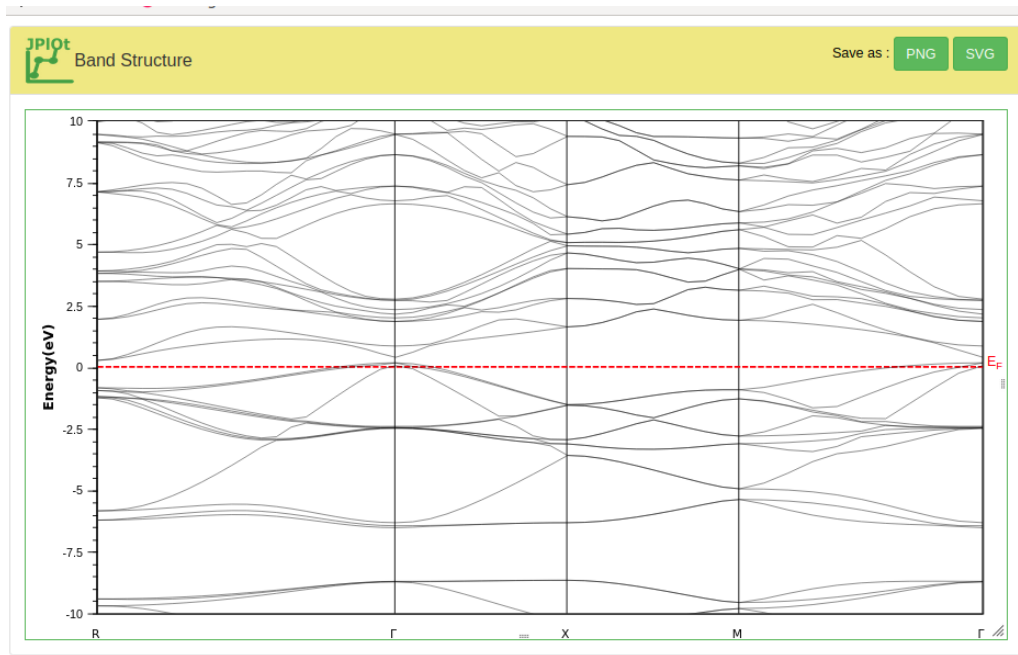
الشكل(III-29): عصابات الطاقة للخليط $B_{0.25}In_{0.75}Sb$.



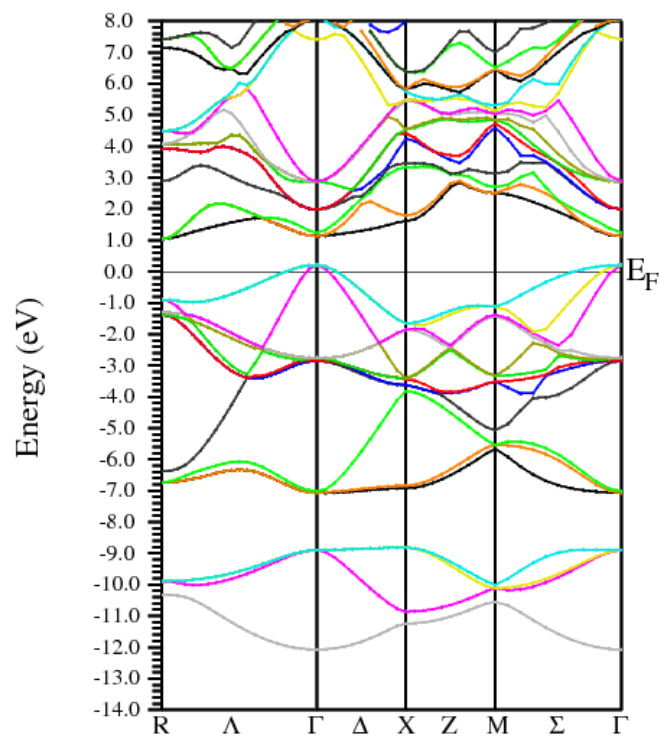
الشكل (III- 30): عصابات الطاقة للخليط $B_{0.25}In_{0.75}Sb$ حسب برنامج Jplot.



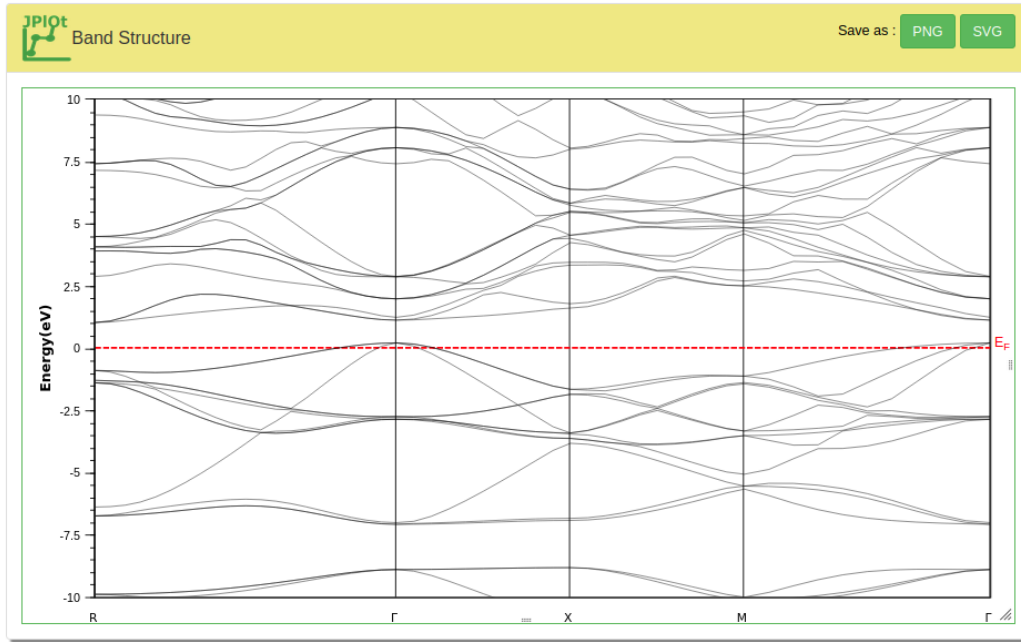
الشكل (III- 31): عصابات الطاقة للخليط $B_{0.5}In_{0.5}Sb$.



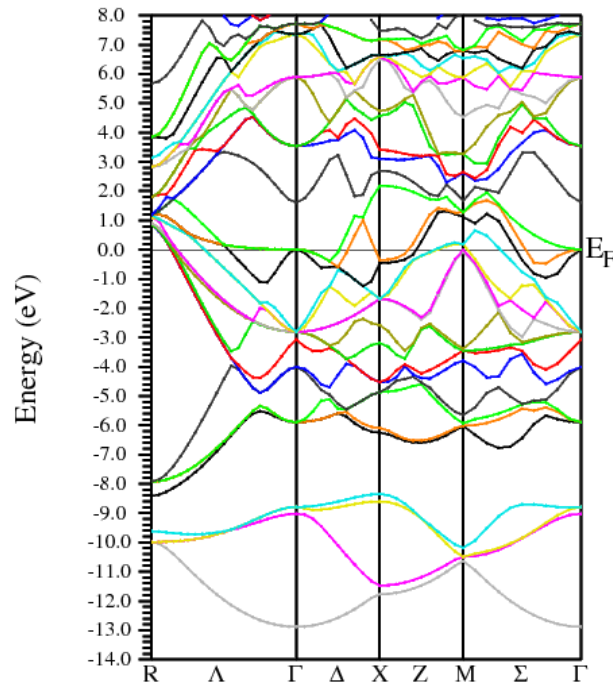
الشكل (III-32): عصابات الطاقة للخليط $B_{0.5}In_{0.5}Sb$ حسب برنامج Jplot.



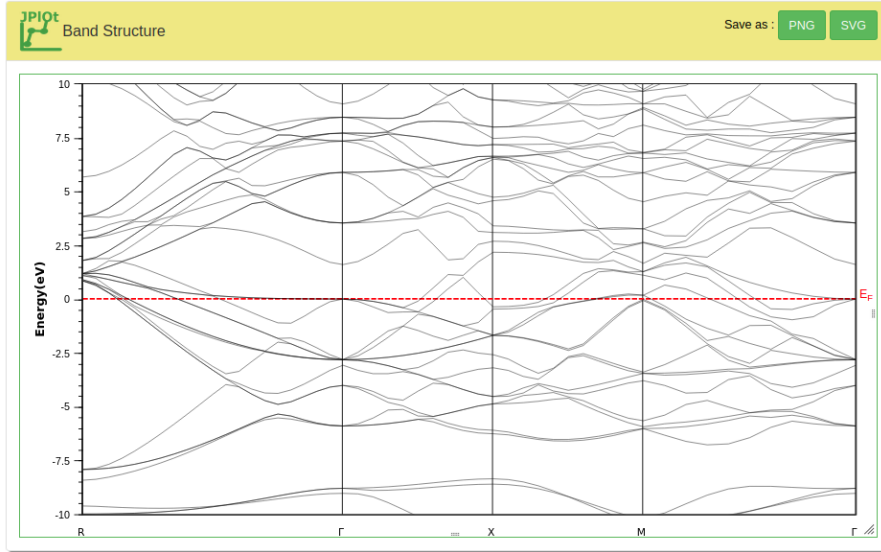
الشكل (III-33): عصابات الطاقة للخليط $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ في بنية ZnS.



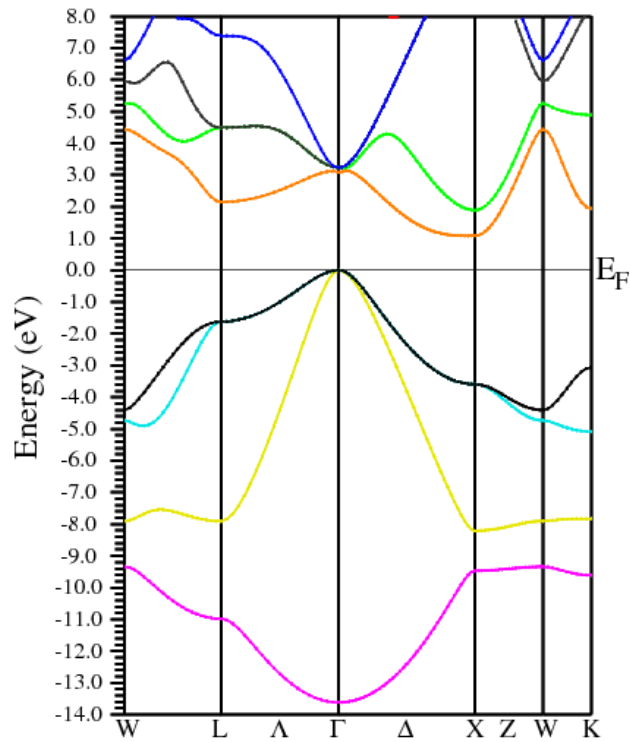
الشكل (III-34): عصابات الطاقة للخليط $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ في بنية ZnS حسب برنامج Jplot.



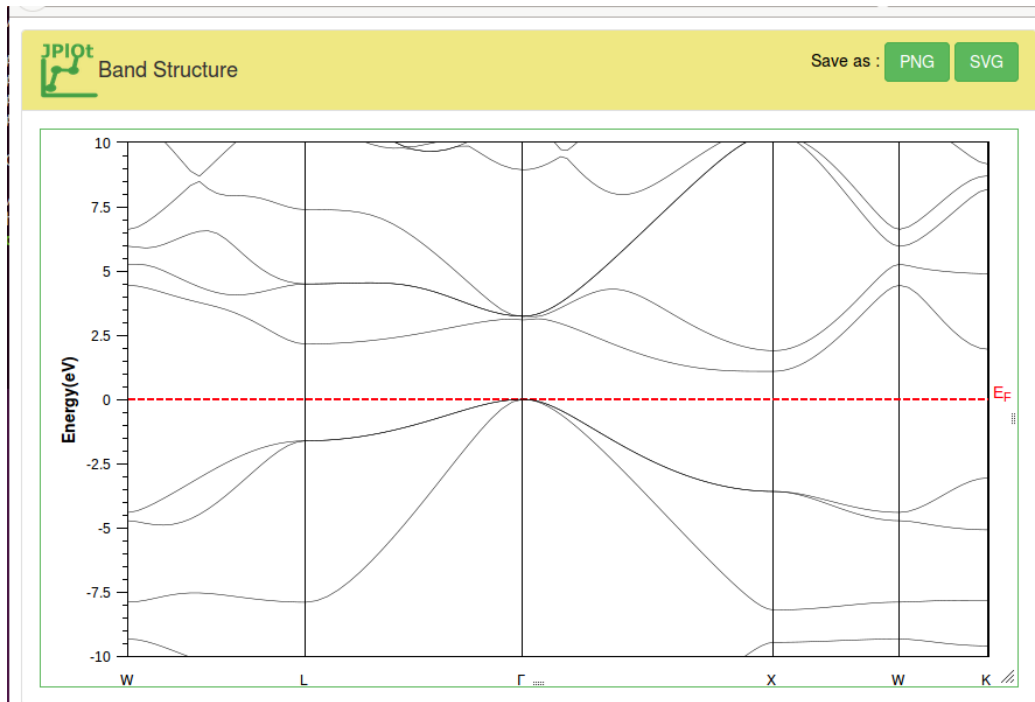
الشكل (III-35): عصابات الطاقة للخليط $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ في بنية NaCl.



الشكل (III-36): عصابات الطاقة للخليط $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ في بنية NaCl حسب برنامج Jplot.



الشكل (III-37): عصابات الطاقة للمركب BSb .



الشكل (III-38): عصابات الطاقة للمركب BSb بإستعمال برنامج Jplot.

نلاحظ بالنسبة للمركبات $B_{0.5}In_{0.5}Sb$, $InSb$, $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ (ZnS) تمتلك فجوة طاقوية تأخذ الإتجاه $(\Gamma-\Gamma)$ أي أن نوعها فجوة طاقوية مباشرة حيث أن شريط التكافؤ VB (الذي يمثل الحد الأعلى) و شريط التوصيل CB (الذي يمثل الحد الأدنى) يقعان في نفس الإتجاه Γ .

بالنسبة للمركب BSb يمتلك فجوة طاقوية غير مباشرة وفق الإتجاه $(\Gamma-X)$.

بالنسبة للخليطين $B_{0.25}In_{0.75}Sb$ في بنية كبريتيد الزنك و $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ في بنية كلوريد الصوديوم نلاحظ أنها لا تمتلك فجوة طاقوية (أشرطة التكافؤ تتداخل مع أشرطة التوصيل).

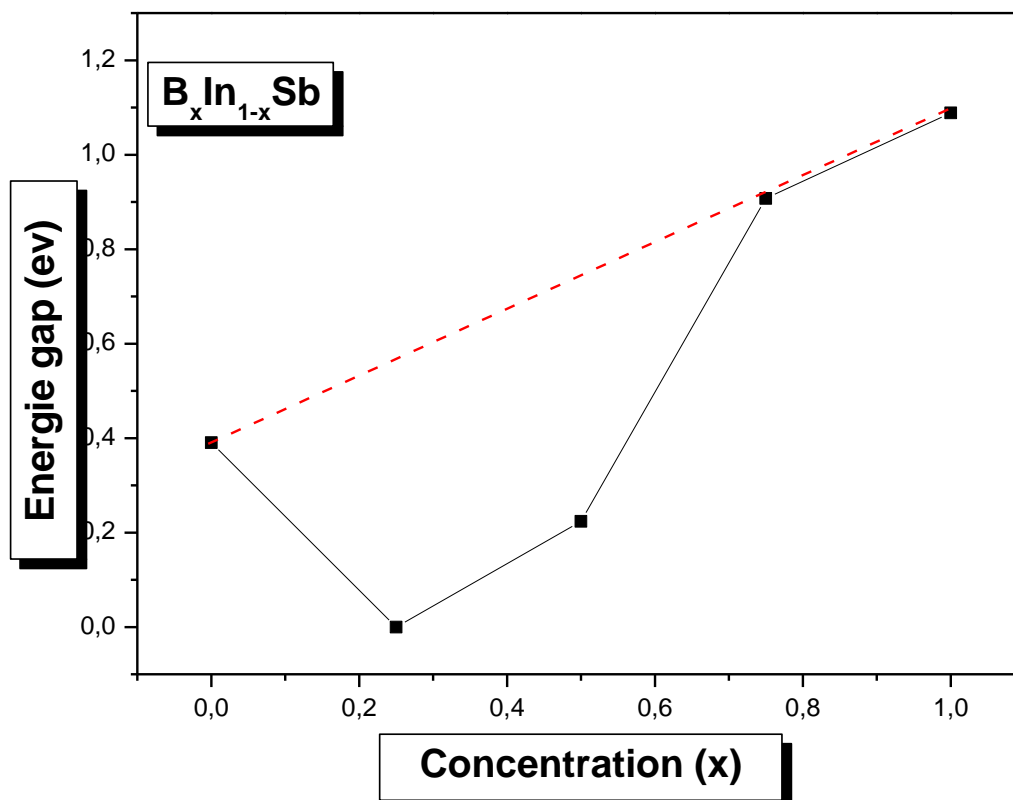
نلخص النتائج التي حصلنا عليها في الجدول (III-6):

الجدول (III-6): قيم الفجوة الطاقوية للمركبات الثنائية و الخلائط الثلاثية في بنية كبريتيد الزنك

X التركيز	المركب	نمط الفجوة	الفجوة الطاقوية Eg(ev)	القيم التجريبية	القيم النظرية
0	InSb	Γ - Γ	0.39025	0.32 ^a	0.437 ^c 0.373 ^d
0.25	B _{0.25} In _{0.75} Sb	/	0		
0.5	B _{0.5} In _{0.5} Sb	Γ - Γ	0.22375		
0.75	B _{0.75} In _{0.25} Sb(ZnS)	Γ - Γ	0.90747		
0.75	B _{0.75} In _{0.25} Sb(NaCl)	/	0		
1	BSb	Γ -X	1.08855	0.51 ^b	1.120 ^c 0.964 ^d

a: ref [6] b: ref[17] c: ref[18] d: ref[19]

نلاحظ أن القيم المحسوبة متوافقة مع القيم التجريبية .



الشكل (III-39): تغيرات الفجوة الطاقوية بدلالة التركيز .

معامل الإنحناء المتحصل عليه يقدر بالقيمة 1,83158 تحصلنا عليه من خلال المعادلة.

$$Y = 0,29014 - 0,90995 X + 1,83158 X^2$$

III-2-3 – ضغط التحول :

يؤثر الضغط في البنية البلورية للمركبات من خلال التأثير على الحجم بالتمدد أو التقلص و هذا عن طريق التغير في المسافات بين الذرات و زوايا دوران متعدد الوجوه، أو بعض العوامل الأخرى كالتغيير في طبيعة الرابطة الكيميائية و كذا الطاقة الداخلية.

سلوك الأنتالبي الحراري الحر (طاقة Gibbs) بدلالة ضغط التحول P تسمح لنا بتحديد ضغط التحول.

الأنتالبي الحراري الحر نوضحه بالعلاقة التالية :

(8-IV)

$$G = U + PV - TS$$

حيث أن :

U : الطاقة الداخلية الكلية

P : الضغط

T : درجة الحرارة

S : الأنتروبي

V : الحجم

عند الشروط الأساسية درجة الحرارة $T=0^\circ K$ (الحالة الأساسية) ، الطاقة الحرة G تؤول الى الأنتالبي H ، و بالتالي العلاقة تصبح من الشكل :

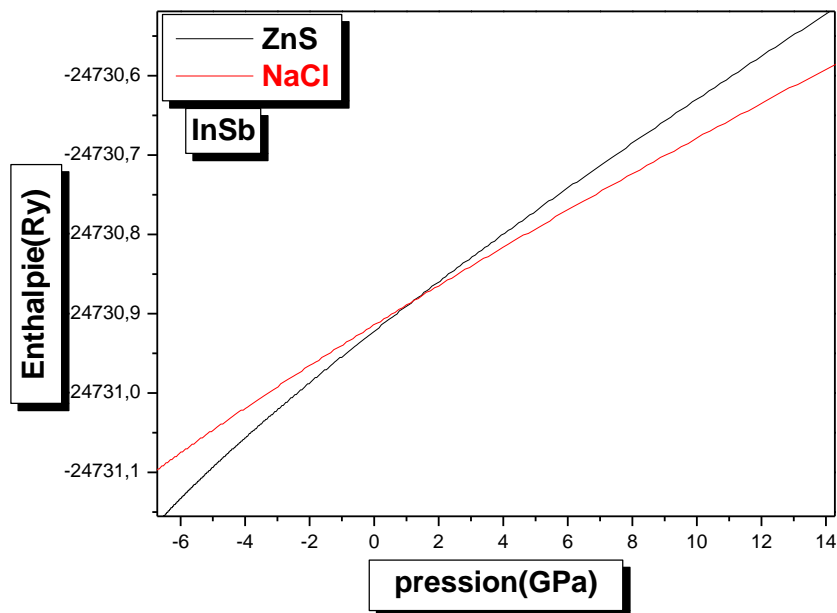
(9-IV)

$$G = H = U + PV$$

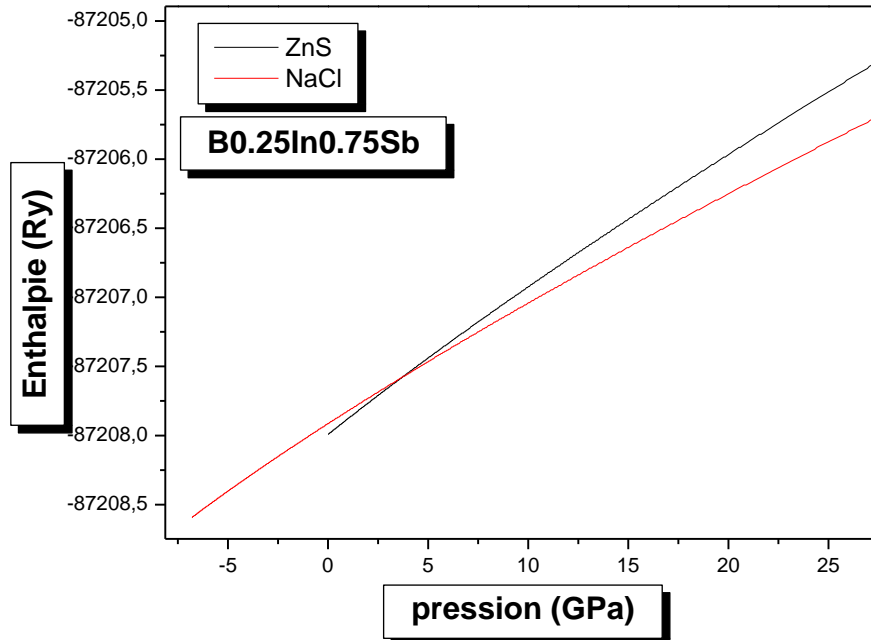
يتمثل ضغط التحول في الترموديناميك الحراري من مرحلة إلى أخرى في قيمة الضغط التي يتساوى عندها المحتويان الحراريان في كلتا المرحلتين .

لدراسة ضغط التحول لكل من بنيتي ZnS و NaCl ندرس تغير الأنتالبي الحراري بدلالة الضغط بأخذ قيم التقريب WC-GGA و هذا راجع إلى نجاعة هذا التقريب .

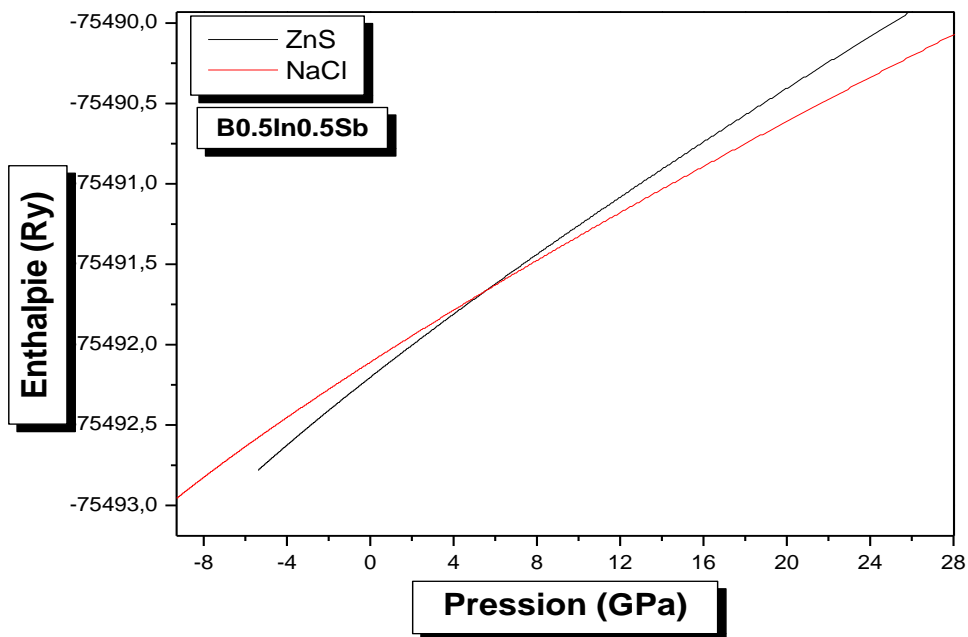
الأشكال المولية توضح تغير الأنتالبي الحراري بدلالة الضغط للمركب $B_xIn_{1-x}Sb$:



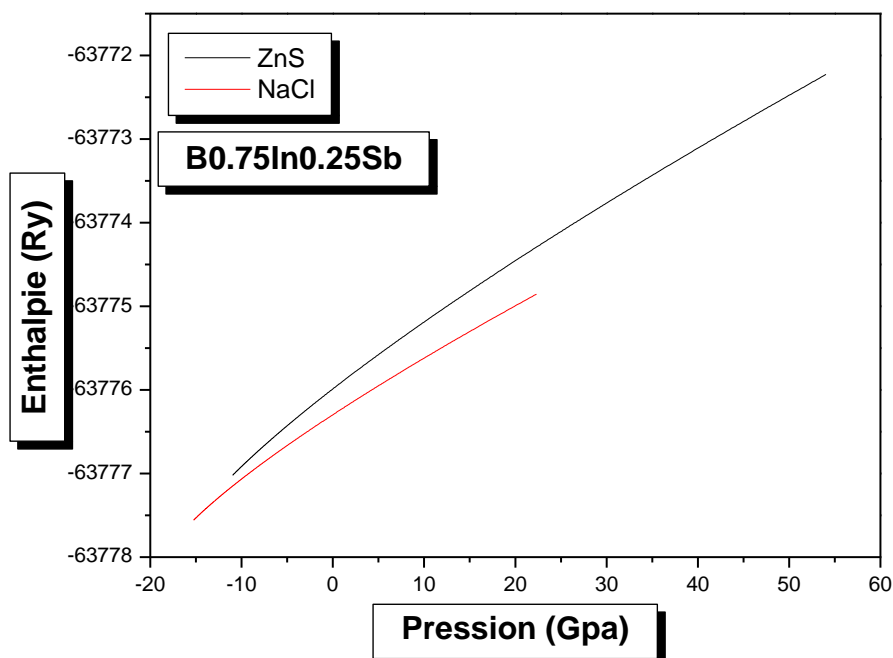
الشكل (III-40): تغير الأنتالبي بدلالة الضغط للمركب InSb



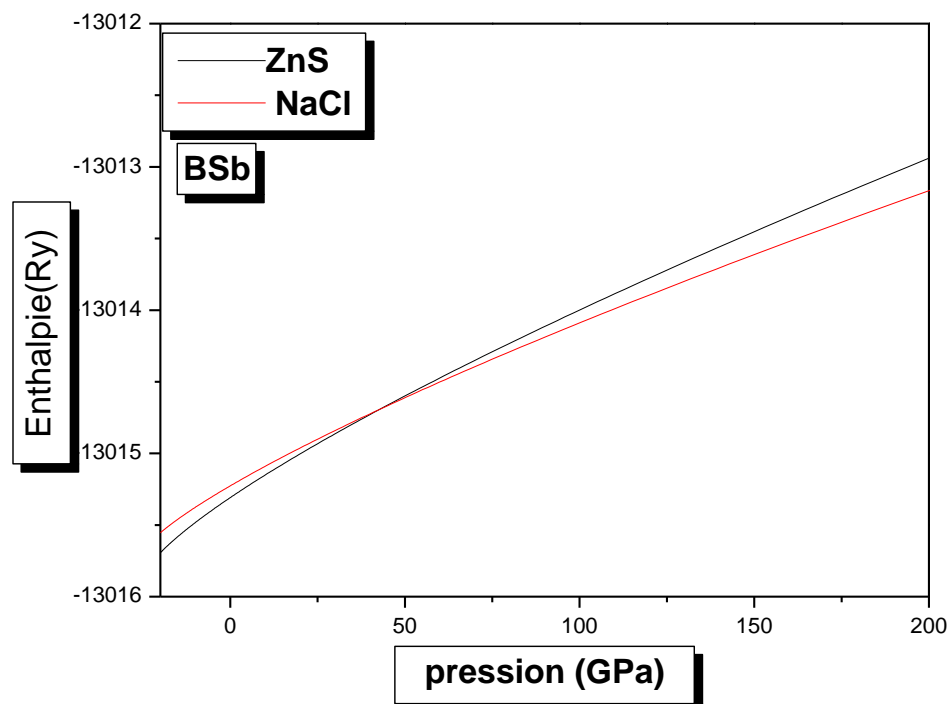
الشكل (III-41): تغير الأنتالبي بدلالة الضغط للمركب B_{0.25}In_{0.75}Sb



الشكل (III-42): تغير الأنتالبي بدلالة الضغط للمركب $B_{0.5}In_{0.5}Sb$



الشكل (III-43): تغييرات الأنتالبي بدلالة الضغط للمركب $B_{0.75}In_{0.25}Sb$



الشكل (III-44): تغيرات الأنتالبي بدلالة الضغط للمركب BSb

هذه المنحنيات تمكننا من استخراج قيم ضغط التحول عند انتقال المركبات من بنية ZnS الى بنية NaCl و التي تتمثل في نقطة التقاطع (تساوي الأنتالبي للبنيتين) و لكن نلاحظ بالنسبة للمركب $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ أنه لا يوجد تقاطع بين المنحنيين و بالتالي لا يمكن التحول من بنية NaCl الى بنية ZnS أو العكس .

نلخص النتائج المتحصل عليها في الجدول التالي:

الجدول (III-7): ضغط التحول للمركب $B_xIn_{1-x}Sb$

(X) التركيز	المركب	P_t (Gpa)	القيم التجريبية	القيم النظرية
0	InSb	1.13298718		1.94 ^a 2.3 ^b
0.25	$B_{0.25}In_{0.75}Sb$	3.69579789		
0.5	$B_{0.5}In_{0.5}Sb$	5.35032413		
0.75	$B_{0.75}In_{0.25}Sb$	/		
1	BSb	44.7762442		56 ^a 59 ^b

a :ref[20] b :ref[21] c :ref[22]

قائمة مراجع الفصل الثالث

- [1] A. REGGAD , Etude calcul Abinito des proprietesstructurale et optoélectroniques de bismuthinite Bi₂ S₃.Université Ibn Khaldoun Tiaret,2013.
- [2] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [3] J.F3 "Nage propriétés physique des cristaux ".Dunda paris 1996.
- [4] R.W.G. wchhoff, cristal Structure, Interscience, New York (1963).
- [5] M, Ferhat, B. Bouhafs, A Zaoui, H. Aourag, J. phys. Condens. Matter 10 (1998) 7995
- [6] M. Ustundag, M.Aslan, B.G.Yalcin, Comput.Mater.Sci.81(2014) 471-477.
- [7] D. Varshney, G.Joshi, M. Varshney, S.Shriya, PhysicaB:Condens . Matter 405(2010) 1663-1676
- [8] D.R. Lide,CRC Hand book of Chemistry and Physics : A ready- Reference Book of Chemical and Physical Data, CRC Press, Florida, 2004
- [9] P.Hermet, S.Goumri-said, M.B.Kanoun, L.Henrard, J.Phys.Chem.C113(2009)4997-5003.
- [10] H. Meradji, S.Drablia, S. Ghemid, H.Belkhir, B.Bouhafs, A.Tadger, Phys.Status Solidi(B) 241(2004) 2881-2885.
- [11] D. Strauch, in:U.Rossler (Ed.), NewData and Updatesfor IV-IV, III-V,II-VI and I-VII Compounds: their Mixed Crystals and Diluted.
- [12] A.Rashid, E.A.Fazal, S.J.Hashemifar, R.Haris, H.Akbarzadeh, commun. Theor.Phys.52(2009)527-533.
- [13] S.Q. Wang,H.Q.Ye,Phys.Rev.B66(2002)235111-235118.
- [14] E.Deligoz, H.Pfister, Acta.Ceystallogr.11(1958)369-371.
- [15]: G. Giesecke, H.Pfister, Acta.Crystallogr.11(1958)369-371
- [16] : S. Cui,W.Feng, H.Hu, Z .Feng, Phys .Status Solidi (B)246(2009) 119-123.

-
- [17] : T.D.Steiner, Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications, ArtechHouse, Boston,2004.
- [18] : J. Haines, J.Léger,G.Bocquillon, Annu.Rev.Mater.Sci.81(2014)471-477.
- [19] : F.E.Hassan , H.Akbarzadeh, M.Zoeter , J.Phys.: Condens.Matter13(2004)293-301.
- [20] : J.R. Chelikowsky, Phys. Rev. B 35 (1987) 1174.
- [21] : A. Jayaraman, R.C. Newton, G.C. Kennedy, Nature 191 (1961) 1290.

الخاتمة

الخاتمة

قمنا بهذا العمل قصد دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للمركبات الثنائية و الخلائط الثلاثية $B_xIn_{1-x}Sb$ ، و تمت هذه الدراسة باستعمال طريقة نظرية الأمواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكامل FP-LAPW ، و التي تندرج تحت إطار نظرية دالية الكثافة DFT و التي يعمل بها برنامج Wien2k المستعمل في دراستنا، و من أهم النتائج التي توصلنا إليها :

• الخصائص البنيوية:

النتائج المتحصل عليها قيم ثوابت الشبكة البلورية و معامل الإنضغاطية جد مقاربة مع القيم التجريبية و القيم النظرية للأعمال الأخرى .

كما توصلنا في دراستنا أن البنية الأكثر إستقرارا بالنسبة للمركبات الثنائية و الخلائط الثلاثية هي بنية كبريتيد الزنك ZnS، بإستثناء الخليط $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ فهو أكثر إستقرارا في بنية كلوريد الصوديوم NaCl.

• الخصائص الإلكترونية:

من خلال دراستنا هذه توصلنا إلى أن المركبات الثنائية المدروسة هي عبارة عن أنصاف نواقل، حيث المركب InSb له فجوة طاقوية مباشرة من النوع $\Gamma-\Gamma$ و المركب BSb له فجوة طاقوية غير مباشرة من النوع $\Gamma-X$. أما بالنسبة للخليط $B_{0.25}In_{0.75}Sb$ في بنية ZnS و الخليط $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ في بنية NaCl لا يملكان فجوة طاقوية و بالتالي يعتبران كمعدن، أما بالنسبة للخليطين $B_{0.5}In_{0.5}Sb$ و $B_{0.75}In_{0.25}Sb$ في بنية ZnS فهما عبارة عن نصف ناقل تمتلك فجوة طاقوية مباشرة من النوع $\Gamma-\Gamma$.

• ضغط التحول:

و هو يمثل قيمة الضغط التي يتساوى فيها قيم الانتالبي للبنيتين، فيتحول المركب من بنية ZnS إلى بنية NaCl و وجدنا هذا بالنسبة لجميع المركبات الثنائية و الخلائط الثلاثية بإستثناء الخليط $B_{0.75}In_{0.25}Sb$.