

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 الفيزيائية لأنصاف نواقل ثنائية و ثلاثية



من إعداد:

مروى عوادي

ملاك راشدي

لجنة المناقشة:

رئيسا

مشرفا

عضوا مناقشا

عضوا مناقشا

ام ب-م ع أ ت ت - سكيكدة

ام أم ع أ ت ت - سكيكدة

ام أم ع أ ت ت - سكيكدة

ام ب-م ع أ ت ت - سكيكدة

الأستاذة: مخناش شافية

الأستاذة: نميري وردة

الأستاذ: أم العز فيصل

الأستاذة: بن رضوان رباب

السنة الجامعية 2024/2023

شكر وتقدير

الحمد لله على نعمه الظاهرة والباطنة.

الحمد لله الذي وفقنا ويسر لنا إتمام هذا العمل الذي ندين فيه بأسمى عبارات الشكر والتقدير فتتناثر الكلمات شكرا و عرفانا، على صفائح الأوراق تباينا، تقديرا و امتنانا لمن علمنا، لمن وجهنا وقومنا، إلى الأستاذة المشرفة "نميري وردة" فلها التكريم منا. و نعتز بحضور الأستاذة القديرة " مخناش شافية" بصفتها رئيسة لجنة المناقشة. كما أتقدم بخالص الشكر والتقدير للأستاذ "أم العز فيصل" والأستاذة "بن رضوان رباب" كمناقشين لموضوع مذكرتنا.

ما لا يفوتنا أن نشكر جميع الموظفين والطاقم الإداري للمدرسة، كما نقدم كل التقدير والعرفان للأساتذة الذين أناروا طريقنا وتفضلوا بنصحننا، فكل الشكر لأساتذة المدرسة العليا وكامل طاقمها الإداري، ونخص بالشكر قسم الفيزياء والكيمياء وعلى رأسهم رئيس قسم الفيزياء والكيمياء "بوكري هاني"

ونرجو من الله أن يجزيهم منا خير ما جزى به عباده إنه نعم المولى ونعم النصير، وصلى الله وسلم وبارك على سيدنا محمد وآله وصحبه أجمعين.

الاهداء:

الحمد لله عند البدء وعند الختام، فما تناهى دربٌ، ولا خُتمُ جُهدٌ، ولا تم سعيٌ إلا بفضلِه

أهدي ثمرة جهدي، وإنجازي المتواضع:

إلى نفسي التي سهرت، تعبت وصبرت على العراقيل والمشاق ولم تستسلم بالرغم من أن الطريق لم يكون مفروشا بالورود.

إلى من كلل العرق جبينه، إلى من علمني أن النجاح لا يأتي إلا بالصبر والإصرار، من دعمني بلا حدود وأعطاني بلا مقابل، مأمني وأماني "أبي" حفظه الله .

إلى من تملكُ جنة تحت القدم، إلى من سهلت عليا الشدائد والمحن بدعائها، إلى داعمتي الأبدية صاحبة التضحيات "أمي" حفظها الله .

إلى ضلعي الثابت، وحيدي، أخي "زكريا".

إلى من غمرتاني حبًا وكانتا موضعًا اتكأ في كل عثراتي، إلى من أمنتا بقدراتي وشجعتاني، إلى من شدتني عضدي أختاي "فريدة" و "صفاء".

إلى من هونوا عليًا ثقل الأيام، رسموا البسمة على وجهي وسط التعب أصدقائي الأوفياء، رفقاء السنين وأصحاب الشدائد "أسماء"، "عبير"، "جيهان"، "أنفال"

إلى من قاسمتني التعب ولم تياس بل كانت مصدر تفاؤل صديقتي "ملاك".

فالحمد لله حبا وشكرًا وامتناناً

إلى من كانوا إخوة لا زملاء دراسة، كانوا عائلة لي، تقاسمنا الأيام خلوها ومُرّها أصدقاء دفعتي.

"مروى"

الإهداء:

"بسم الله خالقي ومدبر أمري لك اللهم كل الحمد والإمتنان".

أهدي عملي و نجاحي إلى نفسي التي سهرت تعبت و كابدت اليأس و لم تستسلم، و إلى كل من سعى معي لإتمام مسيرتي.

إلى من علمني أن الدنيا تأخذ غالبا داعمي و سندي الثابت الذي لا يميل أبي " عزيز".

إلى مصدر قوتي و ثباتي، رفيقتي في حزني قبل فرحي إلى من قاسمت معي متاعب طريقي أُمي " حكيمة".

إلى أختي وحيديتي " أسماء " ، إلى أخوي "هارون" و " عبد الرحمان".

إلى صغيري ابن أختي " رسيم".

إلى رفيقاتي العزيزات " هيبية ، نسام ، مروى ق ، ريان ب ، ريان ن ، جيهان ب، زينب ، سندس ، حسناء "

إلى رفيقتي " عبير.غ"

إلى شريكتي في هذا العمل "مروى ع" التي كانت خير شريك و داعم.

إلى زميلاتي، زملائي وأساتذتي كنتم عائلتي الثانية حفظكم الله و رعاكم.

"ملاك"

الفهرس

الصفحة	الموضوع
01	مقدمة عامة
02	مراجع المقدمة
الجزء النظري	
الفصل الأول : عموميات حول أنصاف النواقل	
03	1-I-مقدمة
03	I-2-تصنيف المواد
03	I-2-1-النواقل
03	I-2-2-العوازل
03	I-2-3-أنصاف (أشباه) النواقل
03	I-3-خصائص أنصاف النواقل
03	I-3-1- الخصائص البنيوية
03	I-3-1-1- تصنيف المواد الصلبة
04	I-3-1-2-التركيب الداخلي للبلورة
05	I-3-1-3- مفاهيم بلورية
06	I-3-1-4-البنىات البلورية البسيطة
08	I-3-2-الخصائص الإلكترونية
08	I-3-2-1-مكونات الذرة والأعداد الكمية
09	I-3-2-2-نطاقات الطاقة

11	4-I- تصنيف أنصاف النواقل
11	1-4-I- أنصاف النواقل البسيطة
11	2-4-I- أنصاف النواقل المركبة
12	5-I- أنواع أنصاف النواقل
12	1-5-I- أنصاف النواقل النقية
13	2-5-I- أنصاف نواقل غير النقية (المطعمة)
14	6-I- استخدامات أنصاف النواقل
15	قائمة مراجع الفصل الأول
الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة الوظيفية و طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكامل	
17	1-II- مقدمة
17	2-II- معادلة شرودينغر
19	1-2-II- تقريب بورن أوبنهايمر
20	2-2-II- تقريب هارترى فوك
21	3-II- نظرية الكثافة الدالية (DFT)
21	1-3-II- نظرية توماس فيرمي
22	2-3-II- نظرية هوهنبارغ - كوهن (Theorem of Hohenberg and Kohn)
23	4-II- معادلات كوهن - شام (Equation of Kohn-Sham)
24	5-II- حل معادلة كوهن-شام
24	6-II- مختلف التقريبات

24	II-6-1- تقريب الكثافة المحلية LDA (Local Density Approximation)
25	II-6-2- تقريب التدرج المعمم GGA (Generalized Gradient Approximation)
25	II-6-3- التقريب المعدل لبريك جونسون mBJ
26	II-7- طريقة الموجة المستوية المتزايدة (APW)
28	II-8- طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (LAPW)
28	II-9- طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكامل (FP-LAPW)
29	II-10- برنامج wien2k
29	II-10-1- مميزات برنامج wien2k
29	II-10-2- خوارزمية wien2k
32	قائمة مراجع الفصل الثاني
الجزء العملي	
الفصل الثالث: النتائج و المناقشة	
34	III-1- مقدمة
34	III-2- ثوابت الحساب
38	III-3- النتائج والمناقشة
38	III-3-1- الخصائص البنيوية
39	III-3-1-1- خطوات الحساب
44	III-3-1-2- دراسة استقرار البنية $B_xAl_{1-x}Sb$
51	III-3-2- الخصائص الالكترونية

57	III-3-2- ضغط التحول
62	قائمة مراجع الفصل الثالث
64	خاتمة عامة

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الرقم
جداول الفصل الأول		
06	أنظمة شبكات برافي.	(1-I)
09	التوزيع الإلكتروني في الغلاف الرئيسي و الثانوي	(2-I)
10	قيم فجوة الطاقة وكثافة حاملات الشحنة	(3-I)
12	بعض أنصاف النواقل وأنواعها	(4-I)
جداول الفصل الثالث		
35	مواضع الذرات في بنيتي NaCl و ZnS للمركبات الثنائية المدروسة	(1-IV)
36	مواضع الذرات في بنيتي NaCl و ZnS للخلائط الثلاثية المدروس	(2-IV)
37	إحداثيات الذرات للمركبات الثنائية والخلائط الثلاثية المدروسة	(3-IV)
38	قيم R_{MT} في كل من بنيتي NaCl و ZnS	(1-IV)
49	قيم ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية للمركبات الثنائية والخلائط الثلاثية لكل من بنيتي NaCl و ZnS	(5-IV)
56	قيم فجوة الطاقة للمركبات الثنائية والثلاثية في بنية كبريتيد الزنك ZnS	(6-IV)
61	قيم ضغط التحول للخليط $B_xAl_{1-x}Sb$	(7-IV)

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الرقم
أشكال الفصل الأول		
04	البنية البلورية والغير بلورية	(1-I)
04	هندسة الشبكة في الأبعاد الثلاثية	(2-I)
05	التركيب البلوري للمادة.	(3-I)
07	بنية كبريتيد الزنك	(4-I)
07	بنية كلوريد الصوديوم	(5-I)
08	بنية كلوريد السيزيوم.	(6-I)
10	نطاقات الطاقة	(7-I)
11	الفجوة الطاقوية المباشرة و الغير مباشرة	(8-I)
11	منطقة برليون.	(9-I)
12	التوزيع الالكتروني لعنصري السليسيوم و الجرمانيوم.	(10-I)
13	تطعيم السيلسيوم بذرة خماسية التكافؤ Sb	(11-I)
13	تطعيم السيلسيوم بذرة ثلاثية التكافؤ B	(12-I)
أشكال الفصل الثاني		
26	كمون M.T	(1-II)
31	بنية برنامج Wien2k	(2-II)
أشكال الفصل الثالث		
39	نافذة منفذ الحساب (Create new session)	(1-III)

40	نافذة الملف المحدد للمركب المدروس AISb	(2-III)
41	نافذة (StructGen) لإدخال بيانات AISb	(3-III)
41	نافذة المعلومات البنيوية للمركب الثنائي AISb	(4-III)
42	نافذة معلومات الخليط الثلاثي $B_{0.25}Al_{0.75}Sb$	(5-III)
43	نافذة تهيئة الحساب (Initialization)	(6-III)
44	نافذة (Optimize volume)	(7-III)
45	تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب AISb في البنية NaCl	(8-III)
45	تغيرات الطاقة للمركب AISb في البنية ZnS	(9-III)
46	تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب AISb في بنيتي NaCl و ZnS	(10-III)
46	تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب BSb لبنيتي NaCl و ZnS	(11-III)
47	تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للخليط $B_{0.25}Al_{0.75}Sb$ في بنيتي NaCl و ZnS	(12-III)
47	تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للخليط $B_{0.5}Al_{0.5}Sb$ في بنيتي NaCl و ZnS	(13-III)
48	تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $B_{0.75}Al_{0.25}Sb$ لبنيتي NaCl و ZnS	(14-III)
50	تغيرات ثابت الشبكة بدلالة التركيز	(15-III)
51	تغيرات معامل الانضغاطية بدلالة التركيز	(16-III)
52	نافذة نوع كمون التبادل-الارتباط	(17-III)
52	نافذة زر حساب الحلقة SCF	(18-III)

53	نافذة حساب عصابات الطاقة في برنامج Wien2k	(19-III)
53	عصابات الطاقة للمركب AISb	(20-III)
54	عصابات الطاقة للخليط $B_{0.25}Al_{0.75}Sb$	(21-III)
54	عصابات الطاقة للخليط $B_{0.5}Al_{0.5}Sb$	(22-III)
55	عصابات الطاقة للخليط $B_{0.75}Al_{0.25}Sb$	(23-III)
55	عصابات الطاقة للمركب BSb	(24-III)
57	تغيرات الفجوة الطاقية بدلالة التركيز للخليط $B_xAl_{1-x}Sb$	(25-III)
58	تغير الأنتالبي بدلالة الضغط للمركب AISb	(26-III)
59	تغير الأنتالبي بدلالة الضغط للخليط $B_{0.25}Al_{0.75}Sb$	(27-III)
59	تغير الأنتالبي بدلالة الضغط للخليط $B_{0.5}Al_{0.5}Sb$	(28-III)
60	تغير الأنتالبي بدلالة الضغط للخليط $B_{0.75}Al_{0.25}Sb$	(29-III)
60	تغير الأنتالبي بدلالة الضغط للمركب BSb	(30-III)

مقدمة عامة

مقدمة عامة:

تم تصنيف المواد الصلبة قديما على أساس ناقليتها إلى صنفين النواقل والعوازل إلى أن تم في منتصف القرن العشرين اكتشاف مواد ذات خصائص كهربائية مختلفة عن الصنفين السابقين سميت بأنصاف النواقل التي يمكن أن تكون عنصرا وحيدا من الجدول الدوري أو مزيجا من عناصره فالجمع بين عنصرين من هذه العناصر لا يعطي بالضرورة مزيجا من خصائصهما فحسب بل ينتج لنا عناصر جديدة تحمل خصائص مختلفة، هذه الأخيرة يمكن أن تكون رديئة أو جيدة كما هو الحال في أنصاف النواقل التي أصبحت في الآونة الأخيرة بفضل خصائصها المميزة تمثل العمود الفقري لصناعة الالكترونيات، حيث توجد عدة أنصاف من بينها أنصاف النواقل من الصنف V-III (مكونة من عناصر العمودين الثالث والخامس من الجدول الدوري)، وبسبب امتلاكها لخصائص مثيرة للاهتمام تميزها عن غيرها من أنصاف النواقل فلقد اخترناها في دراستنا هذه، ومن بين استخداماتها نذكر الخلايا الشمسية، الهواتف النقالة، الحواسيب، أجهزة تحديد الموقع بالإضافة إلى الصمامات و الترانزستورات^[1].

سنقوم من خلال هذا العمل بتطبيق نظرية الكثافة الدالية DFT التي تعتمد على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكامل (FP-LAPW) والمدمجة ضمن خوارزمية Wien2k، وذلك بغرض معرفة الخصائص البنيوية والالكترونية بالإضافة إلى ضغط التحول لكل من المركبات الثنائية والثلاثية لنصف الناقل $B_xAl_{1-x}Sb$.

حيث تم تقسيم هذا العمل إلى ثلاث فصول هي:

الفصل 01: سوف يتم التطرق فيه إلى عموميات حول أنصاف النواقل ومفاهيم مبسطة حول الخصائص البنيوية والالكترونية.

الفصل 02: سوف يتم شرح نظرية الكثافة الدالية DFT ومختلف تقريباتها، بالإضافة إلى طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكامل (FP-LAPW)^[2] وتقديم عرض ملخص حول خوارزمية Wien2k^[3].

الفصل 03: خصص لعرض النتائج المحصل عليها والمتمثلة في الخصائص البنيوية والخصائص الالكترونية بالإضافة إلى ضغط التحول لكل من المركبات الثنائية والثلاثية لنصف الناقل $B_xAl_{1-x}Sb$ ، ثم مناقشة هذه النتائج ومقارنتها مع النتائج النظرية والتجريبية التي تم الحصول عليها من المراجع.

وأخيرا حوصلة حول النتائج المتحصل عليها.

- [1] R.A SMITH, « Semiconductors », Cambridge University Press, England (1987).
- [2] E. Wimmer, H. Krakauer, M. weinert, and A.J. Freeman, fullpotentailself consistent Linearized-augmented-plane-wave method for calculation the electronic structure of molecules and surfaces :02molecule, phys. Rev.b 24,24, 846-875(1981).
- [3] 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-1-1- مقدمة:

الكهرباء من أهم اهتمامات الإنسان منذ القدم ولا زال يبحث في كل ما يتعلق بها من مركبات، حيث توجد ثلاث أصناف للمواد: ناقل، عازلة، نصف ناقل. وما زال مستمرا في دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية وغيرها لهذه المواد ومحاولة تحسينها. وفي هذا الفصل سنتناول عموميات حول أنصاف النواقل التي أحدثت ثورة في عالم الإلكترونيات.

I-2- تصنيف المواد:

المادة هي كل ما له كتلة وحجم حيث تتكون من ذرات أو جزيئات، وهذه الذرات تتكون بدورها من إلكترونات ونواة وتصنف المواد إلى ثلاثة أصناف هي:

I-2-1- النواقل:

هي المواد التي لها القدرة على توصيل التيار الكهربائي حيث تكون مقاومتها صغيرة جدا و ناقليتها للكهرباء كبيرة جدا مثل الفضة، الألمنيوم والنحاس.^[1]

I-2-2- العوازل:

هي تلك المواد التي لا تسمح بمرور التيار الكهربائي حيث تكون لها مقاومة كبيرة جدا مثل الخشب والخزف.^[2]

I-2-3- أنصاف (أشباه) النواقل:

هي مواد تتصرف كعوازل في درجات الحرارة المنخفضة، و تبدأ في نقل التيار بازدياد درجة الحرارة حيث تتميز بناقلية محصورة بين ناقلية العوازل و النواقل، و من أجود أنصاف النواقل تلك التي تملك أربعة إلكترونات في مدار التكافؤ، ومن أقدم أنصاف النواقل الجرمانيوم Ge و السليسيوم Si.^[3]

I-3- خصائص أنصاف النواقل:

تتميز أنصاف النواقل بالعديد من الخصائص من بينها: البنيوية، الكترونية، الضوئية والحرارية.

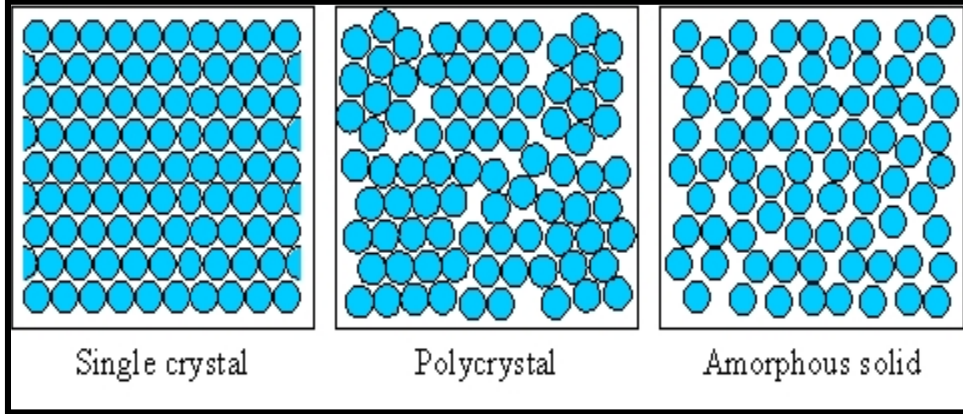
I-3-1- الخصائص البنيوية:**I-3-1-1- تصنيف المواد الصلبة:****المواد الصلبة البلورية:**

تتميز بحالة مستقرة ناتجة عن الترتيب المنتظم والدوري لذرات وجزيئات البلورة على المدى الطويل مثل الماس.^[4]

المواد الصلبة غير البلورية :

تعرف المادة الصلبة غير البلورية بأنها مادة لا تتوزع فيها الذرات أو الجزيئات توزيعا منتظما في شبكة بلورية، وإنما يكون توزيعها عشوائيا، تسمى هذه المواد أيضا بالمواد الزجاجية؛ لأن الزجاج هو

أشهر المواد الصلبة غير البلورية [14]. و من الأمثلة الشهيرة عن هذه المواد: المطاط، البلاستيك، بعض أنواع السيراميك.



الشكل (1-1): البنية البلورية والغير بلورية

هناك بعض المواد الصلبة التي لا تنتمي لأي من النوعين المذكورين أعلاه وتسمى بالمواد شبه البلورية حيث يمتد الترتيب المنتظم لذراتها أو جزيئاتها إلى مسافات قصيرة المدى مقارنة بالترتيب طويل المدى للمواد الصلبة كاملة التبلور. [15]

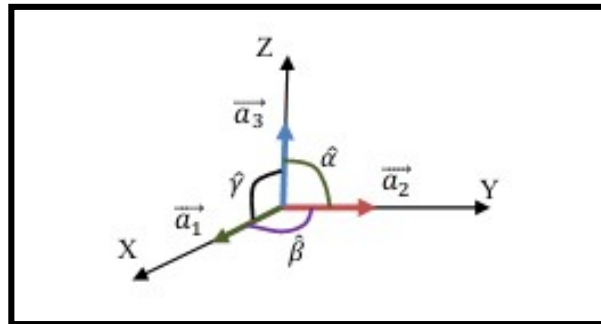
2-1-3-I- التركيب الداخلي للبويرة:

هو توزيع منتظم في الفضاء الثلاثي للذرات أو الجزيئات أو مجموعاتها.

هندسة الشبكة في البعد الثلاثي مضمونة ب :

1- أشعة الوحدة أو القاعدة $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$.

2- الزوايا بين الأشعة α, β, γ .



الشكل (2-1): هندسة الشبكة في الأبعاد الثلاثية

I-3-1-3- مفاهيم بلورية:

مفهوم الشبكة البلورية:

هي الشكل الهندسي المنتظم لوحدة الخلية التي تكون مرتبة ترتيبا يتميز بالتكرار الدوري والتماثل؛ أي ما يحيط بوحدة خلية يحيط بباقي الخلايا،^[6] أو هي شكل وهمي فقط.

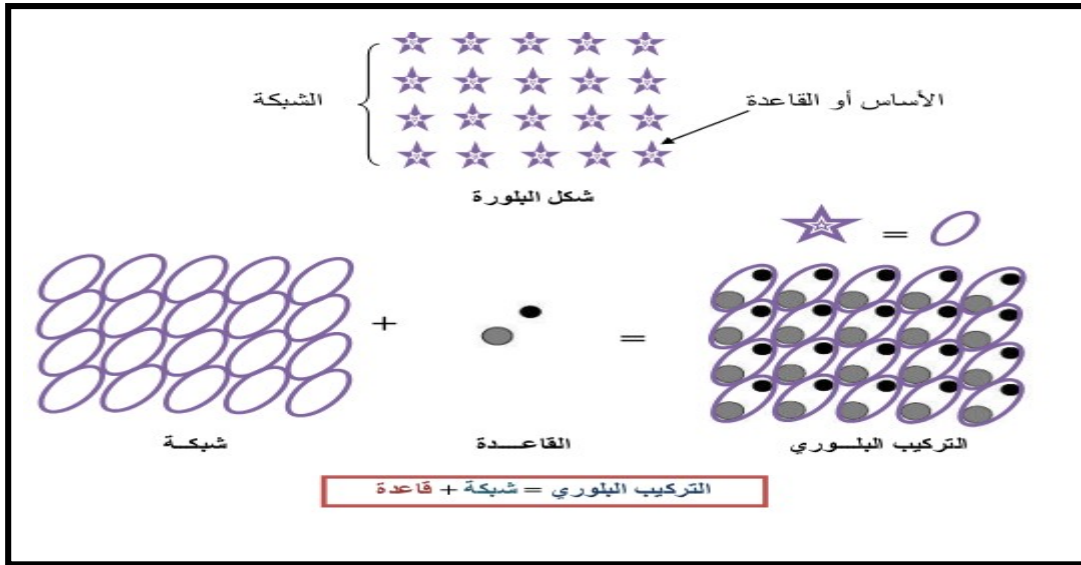
خلية الوحدة (الخلية الأساسية للبناء):

هي جزء أساسي من البلورة ويمكن استخدامها لإنشاء البلورة بأكملها^[7]، حيث تمثل أصغر شكل هندسي بتكراره نحصل على الشبكة البلورية.

القاعدة (الأساس):

هي وحدات البناء البلوري تمثل بنقطة هندسية ندعوها عقدة مكونة من ذرة واحدة أو عدة ذرات من نفس النوع أو من أنواع مختلفة، ومجموعة العقد الموزعة بشكل منتظم و دوري تشكل ما نسميه بالشبكة البلورية.^[8]

التركيب البلوري = القاعدة + الشبكة البلورية^[5]

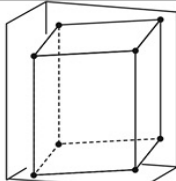
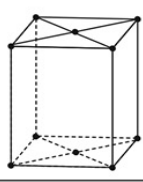
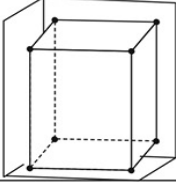
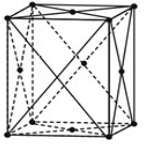
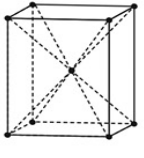
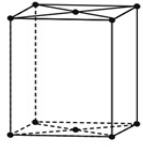
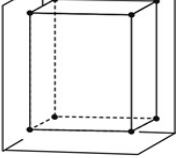
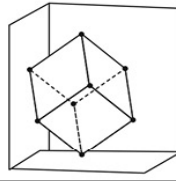
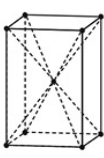
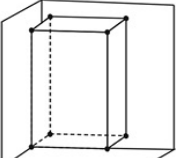
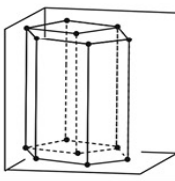
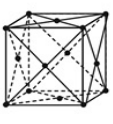
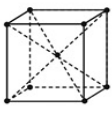
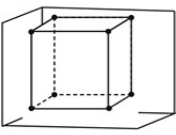


الشكل (I-3): التركيب البلوري للمادة.

شبكات برافي:

هي شبكة بلورية كل نقاطها تحدد بشعاع انسحاب بحيث تكون معاملاته أعداد صحيحة كما تكون عقدها تحتوي على عدد من الذرات كلها من نفس النوع أو من أنواع مختلفة، وجد عالم البلورات الفرنسي برافي أربعة عشر نموذجا من الشبكات وتصنف على سبعة أنظمة رئيسية حسب ثوابت الشبكة.^[9]

الجدول (I-1): أنظمة شبكات برافي.

شبكات مركزية الوجوه Face-centred (F)	شبكات مركزية الجسم Body-centred (I)	شبكات مركزية القاعدتين Base-centred (C)	شبكات بسيطة Primitive (P)	النظام البلوري System
				ثلاثي الميل Triclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
				الوحيد الميل Monoclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
				المعيني القائم Orthorhombic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
				الثلاثي Trigonal Rhombohedral $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
				الرباعي Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
				السداسي Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
				المكبي Cubic $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

I-3-1-4-البنيات البلورية البسيطة: [10]

سنقدم شرح مختصر لبعض البنيات البلورية المكعبة التي سندرسها في مذكرتنا حيث سنتطرق لبنية كبريتيد الزنك، كلوريد الصوديوم و كلوريد السيزيوم.

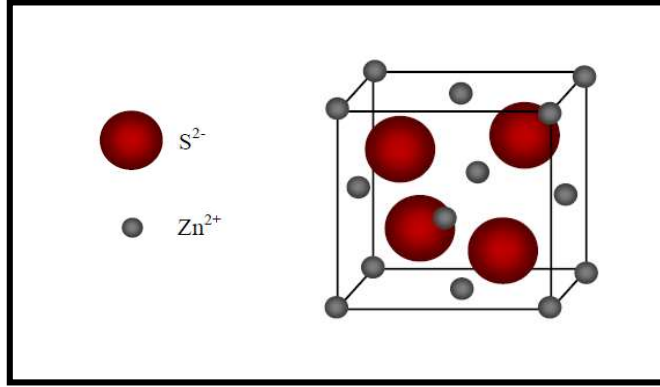
تركيب بنية كبريتيد الزنك (ZnS) :

تركيب بلورة كبريتيد الزنك يشبه تركيب بلورة الماس الفارق الوحيد يتمثل في ذرتي الأساس فهنا

يكون الأساس مكون من ذرة زنك وذرة كبريت، فكل خلية وحدة مكونة من أربع جزيئات من ZnS. فمواضع الذرات كالتالي:

$$\text{Zn} : (0 ; 0 ; 0) (0 ; 1/2 ; 1/2) (1/2 ; 0 ; 1/2) (1/2 ; 1/2 ; 0)$$

$$\text{S} : (1/4 ; 1/4 ; 1/4) (1/4 ; 3/4 ; 3/4) (3/4 ; 1/4 ; 3/4) (3/4 ; 3/4 ; 1/4)$$



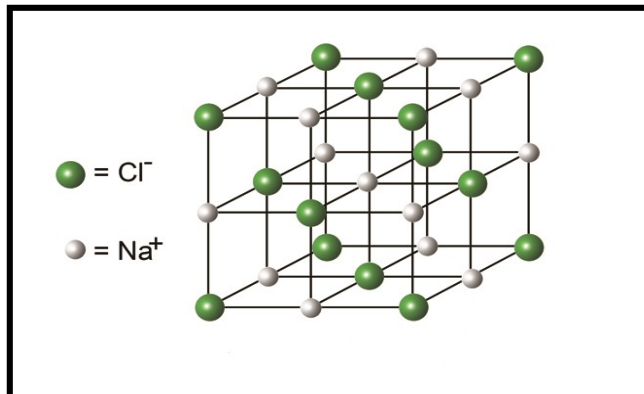
الشكل (I-4): بنية كبريتيد الزنك

تركيب بلورة كلوريد الصوديوم (NaCl):

تصنف بلورة كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) حسب شبكات برافي ضمن فصيلة المكعب المتمركز الوجوه فهي عبارة عن مكعبين FCC متداخلين أو منزاح أحدهما عن الآخر ب $1/2$. حيث مواضع الأيونات كمايلي:

$$\text{Na}^+ : (1/2 ; 1/2 ; 1/2) (0 ; 0 ; 1/2) (0 ; 1/2 ; 0) (1/2 ; 0 ; 0)$$

$$\text{Cl}^- : (0 ; 0 ; 0) (1/2 ; 1/2 ; 0) (1/2 ; 0 ; 1/2) (0 ; 1/2 ; 1/2)$$



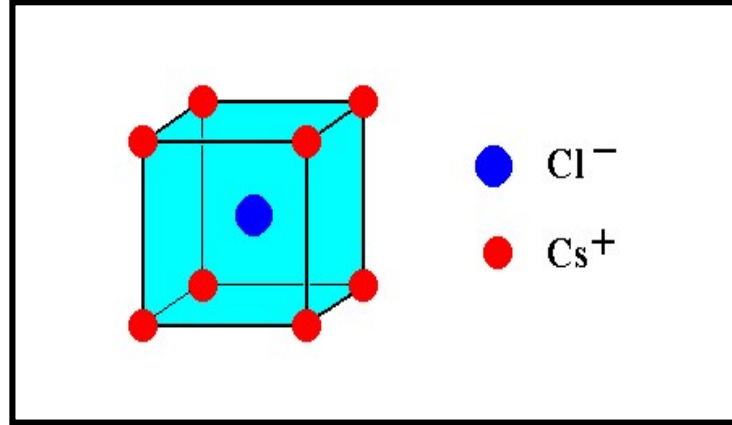
الشكل (I-5): بنية كلوريد الصوديوم.

تركيب بلورة كلوريد السيزيوم (CsCl):

تصنف بلورة كلوريد السيزيوم حسب شبكات برفاي ضمن فصيلة المكعب البسيط حيث مواضع الايونات كما يلي:

$$\text{Cs}^+ : (0 ; 0;0)$$

$$\text{Cl}^- : (1/2 ; 1/2 ; 1/2)$$



الشكل(1-6): بنية كلوريد السيزيوم.

2-3-I- الخصائص الإلكترونية:

1-2-3-I- مكونات الذرة والأعداد الكمية:^[110]

تتكون الذرة من نواة تحوي بروتونات موجبة الشحنة، نوترونات متعادلة الشحنة و الكترونات سالبة الشحنة تدور في مدارات تسمى أغلفة رئيسية وهي مرقمة كالتالي $n= 1,2,3,4\dots$ ونرمز لكل مدار كالتالي 1 رمزه K، 2 رمزه L، 3 رمزه M، ...، وهذه الأغلفة الرئيسية تنقسم إلى أغلفة ثانوية يرمز لها بالحروف s,p,d,f...

جدول (2-1): يوضح التوزيع الالكتروني في الغلاف الرئيسي والثانوي.

الغلاف الرئيسي	الغلاف الثانوي	أقصى عدد من الالكترونات في الغلاف الثانوي	أقصى عدد من الالكترونات في الغلاف الرئيسي
n=1	K	s	2
n=2	L	s	8
		p	6
n=3	M	s	18
		p	6
		d	10
n=4	N	s	32
		p	6
		d	10
		f	14

و كل قشرة ثانوية تتميز بعدد كمي مداري l حيث $(l=0,1,2, \dots, n-1)$ و لكل قيمة ل l هناك $2l+1$ قيمة مختلفة للعدد الكمي المغناطيسي m_l أي: $(m_l = -l, \dots, 0, \dots, l)$ و لكل قيمة ل m_l هناك قيمتان للعدد الكمي المغناطيسي المغزلي $(-1/2, 1/2)$ و عليه فإن كل غلاف ثانوي يحتوي على الأكثر $2(2l+1)$ إلكترون و كل غلاف رئيسي يحتوي على الأكثر $2n^2$ إلكترون.

I-2-3-2-نطاقات الطاقة: [11,12,2]

التركيب الإلكتروني للمواد الصلبة لا يبقى كما هو في الذرات الحرة المنفردة، فإن اقتراب ذرتان إلى بعضهما بما يقارب نصف قطر الذرة فإن كل ذرة سوف تحاول جذب الإلكترونات جميعها و بالتالي فإن الإلكترون يكون مشترك بين ذرتين و منه كل ذرة من الجزيء سيبدو لها عدد مضاعف من الإلكترونات (مثلا الغلاف الثانوي s تظهر فيه 4 إلكترونات) و هذا منافي لمبدأ الاستبعاد لباولي الذي ينص على أنه لا يمكن لإثنين من الالكترونات أن يشغلا نفس الحالة الكمومية، ففي حالة البلورة تؤدي مضاعفة المستويات إلى إنشاء نطاقات طاقة مسموح بها مفصولة بنطاقات طاقة محظورة (أي لا تحوي أي حالة مستقرة ممكنة للإلكترونات).

نطاقات الطاقة هي:

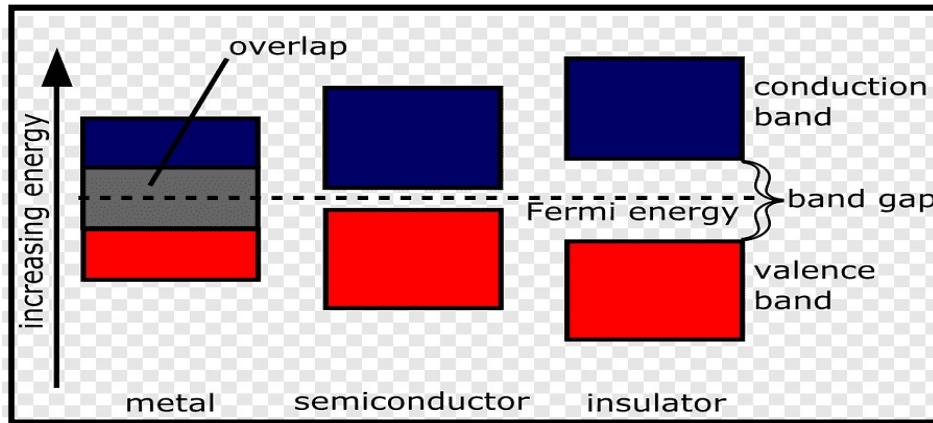
النطاق المحظور: هو الفجوة في الطاقة بين نطاق وآخر أي لا يحوي أي حالة مستقرة ممكنة للإلكترونات.

نطاق التكافؤ: يقع أسفل النطاق المحظور، تكون فيه الإلكترونات مرتبطة ارتباطاً قوياً بنواة الذرة، مما لا يجعلها حرة في التحرك داخل المادة.

نطاق التوصيل (نقل): هو نطاق طاقة، يقع أعلى نطاق التكافؤ تكون فيه الإلكترونات شبه حرة فقدت ارتباطها بذرة منشئها وهي التي تسمح بنقل التيار الكهربائي.

فطاقات الطاقة تقسم لنا المواد الصلبة إلى ثلاثة أصناف:

- **النواقل:** وهي المواد التي يتداخل فيها نطاق التكافؤ مع نطاق التوصيل وهذا ما يسهل انتقال الإلكترونات بين النطاقين ما يسهل نقل التيار الكهربائي.
- **أنصاف النواقل:** تكون فيها الفجوة الطاقية (النطاق المحظور) صغيراً أي يمكن للإلكترونات أن تنتقل من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل إذا اكتسبت طاقة حرارية أو ضوئية.
- **العوازل:** تكون الفجوة الطاقية (النطاق المحظور) كبيرة جداً أي لا يمكن للإلكترونات الانتقال من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل.



الشكل (I-7): نطاقات الطاقة.

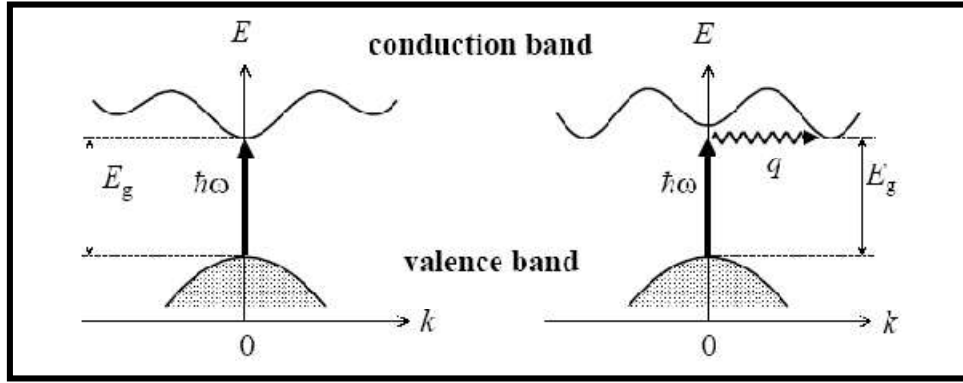
الجدول (I-3): قيم الفجوة الطاقية وكثافة حاملات الشحنة.

نوع الجسم الصلب	الفجوة الطاقية (E_g (eV))	كثافة حاملات الشحنة (ρ (cm ⁻³))
المعادن	0	10^{22}
أنصاف النواقل	$0 < E_g < 4$	$< 10^{17}$
العوازل	$E_g \geq 4$	$\ll 1$

حيث تنقسم الفجوة الطاقية إلى نوعين:

الفجوة الطاقية المباشرة: يكون شريط التكافؤ وشريط التوصيل متموضعين عند نفس قيم k .

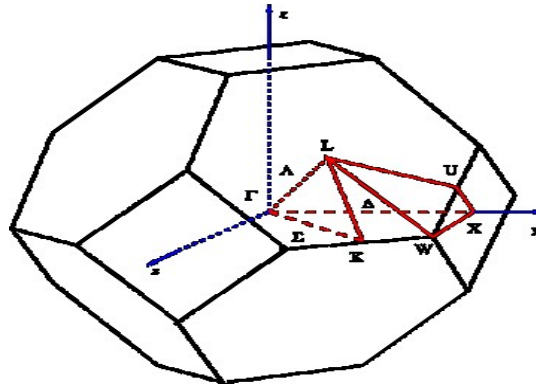
الفجوة الطاقوية غير المباشرة: يكون شريط التكافؤ وشريط التوصيل غير متموضعين عند نفس قيم k .



الشكل (8-I): الفجوة الطاقوية المباشرة وغير مباشرة.

منطقة برليون: [19]

منطقة برليون هي منطقة لا توجد بها إلكترونات لذلك سميت المنطقة المحظورة (الممنوعة) من الطاقة في الشبكة المعكوسة، فهي تنقسم إلى عدة مناطق تحيط أحدها بالأخرى فالمنطقة الأولى تمثل أصغر حجم في الفضاء حيث تحيط بنقطة واحدة من نقاط الشبكة المعكوسة والمنطقة الثانية تحيط بالمنطقة الأولى وهكذا.



الشكل (9-I): منطقة برليون.

4-I- تصنيف أنصاف النواقل:

1-4-I- أنصاف النواقل البسيطة: [13]

هو نصف ناقل يتكون من نوع واحد من الذرات مثل أشباه النواقل التي تنتمي للعمود الرابع من الجدول الدوري، مثل السيليكون (Si) و الجرمانيوم (Ge).

2-4-I- أنصاف النواقل المركبة: [13]

تتكون من نوعين على الأقل من الذرات المختلفة، حيث يمكن أن تكون ثنائية، ثلاثية أو رباعية. تنتمي أنصاف النواقل المركبة إلى أعمدة مختلفة من الجدول الدوري كما هو موضح في الجدول أسفله.

جدول(4-I): بعض أنصاف النواقل وانواعها^[14].

العمود	النوع	انصاف النواقل
IV	احادي	Ge,Si
III-V	ثنائي	GaAs, GaP,GaSb,InAs,InP,, GaBi
	ثلاثي	$Ga_xSb_{1-x}Bi, GaAs_yP_{1-y}$
	رباعي	$Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$
II-VI	ثنائي	CdS, HgTe ,CdTe, ZnTe, ZnS
	ثلاثي	$Zn_xSe_{1-x}Te$
	رباعي	

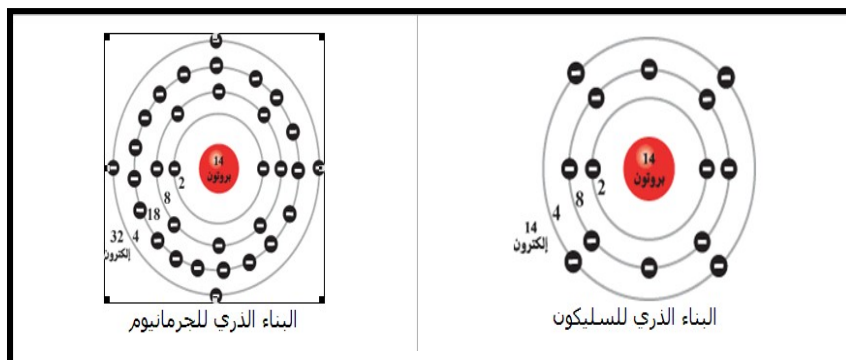
5-I- أنواع أنصاف النواقل:

عند مغادرة الإلكترون مكانه الأصلي فإنه يترك مكانا شاغرا في الغلاف الخارجي للذرة يدعى بالفجوة، تتصرف كأنها شحنة موجبة فتجذب أي إلكترون مجاور لها، عند جذبها للإلكترون المجاور فإنه يخلف فجوة أخرى وهي بدورها تجذب إلكترون آخر وهذا ما نسميه بحركة الفجوات أو التيار الفجوي^[18].

1-5-I- أنصاف النواقل النقية:

هي المواد التي تكون فيها الشوائب شبه معدومة، فهي عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق بسبب الإرتباط الشديد للإلكترون بالذرة^[15]، لكن في درجات حرارة مرتفعة يستقبل الإلكترون قدر كافي من الطاقة الحرارية فينتقل من شريط التكافؤ إلى شريط التوصيل مخلفا وراءه فجوة فيصبح نصف الناقل ناقل للتيار الكهربائي عن طريق الفجوات التي تتحرك عكس حركة الإلكترونات، فكل فجوة في شريط التكافؤ يقابلها إلكترون في شريط التوصيل فعندما يحدث التوازن الحراري يكون عندئذ عدد إلكترونات التوصيل مساوي لعدد فجوات التكافؤ.^[16]

من أشهر أنصاف النواقل النقية في الجدول الدوري نجد (الجرمانيوم32) و (السليسيوم 14) حيث كلاهما رباعي التكافؤ و الشكل التالي يبين التوزيع الالكتروني لعنصري السليسيوم و الجرمانيوم.



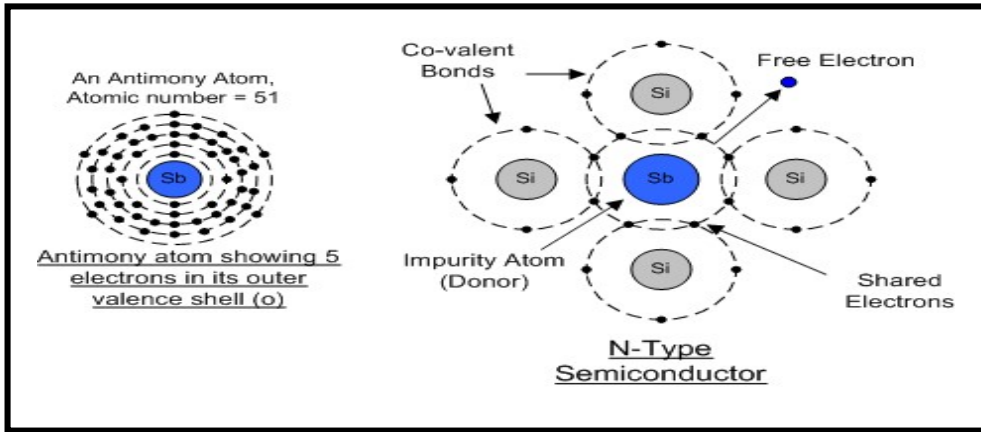
الشكل(10-I): التوزيع الالكتروني لعنصري السليسيوم و الجرمانيوم.

I-5-2- أنصاف نواقل غير النقية (المطعمة):

يكون نصف الناقل غير نقي إذا أضفنا له بعض الشوائب حيث يؤدي إلى زيادة نوع من حاملات الشحنة على حساب الآخر فنحصل إما على نصف ناقل من النوع P أو نصف ناقل من النوع N.^[17]

نصف ناقل نوع N:

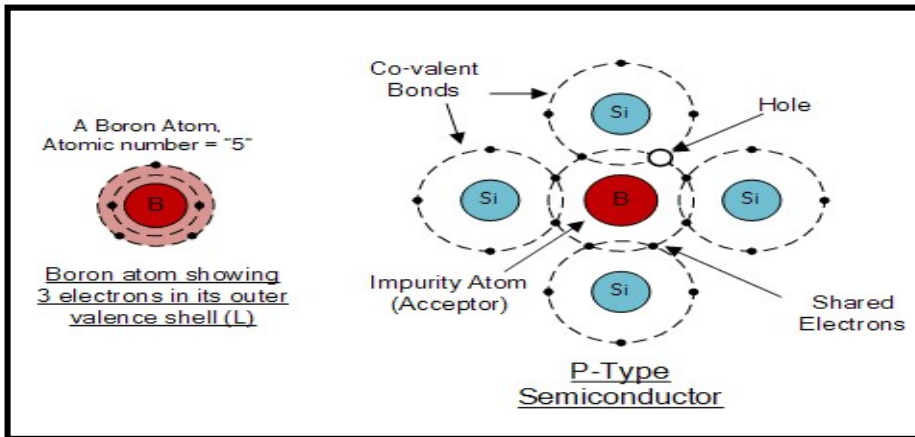
هو نصف ناقل أدت عملية تطعيمه بالشوائب إلى إنتاج زيادة في عدد الإلكترونات الحرة أكثر من عدد الفجوات.^[18] نأخذ على سبيل المثال بلورة السيليكون المطعمة بذرة الأنتيمون خماسية التكافؤ، ستشكل أربعة روابط تساهمية مع ذرات السيليسيوم المجاورة، الإلكترون الخامس لذرة الأنتيمون ضعيف الربط في درجة حرارة الغرفة وبذلك ينتقل إلى شريط التوصيل ويكون حر.



الشكل (I-11): تطعيم السيليسيوم بذرة خماسية التكافؤ Sb

نصف ناقل نوع P:

هو نصف ناقل أدت عملية تطعيمه بالشوائب إلى إنتاج زيادة في عدد الفجوات أكثر من عدد الإلكترونات الحرة.^[18] ندخل في هذه الحالة على البلورة ذرات مستقبلية (أي تجذب إلكترون لها) مثل إدخال ذرة البورون الثلاثية التكافؤ على بلورة السيليسيوم فإنها تلتقط إلكترون لتشكل الرابطة الرابعة مع ذرة السيليسيوم هذه العملية تخلف فجوة في شريط التكافؤ يمكنها التحرك بحرية وبالتالي تشارك في التوصيل الكهربائي.



الشكل (I-12): تطعيم السيليسيوم بذرة ثلاثية التكافؤ B

تتمثل عملية التطعيم في إضافة كميات صغيرة جدا من شوائب معينة أي جزء من 10^6 جزء من ذرات البلورة.

استخدامات أنصاف النواقل: [19:20:21]

- تستخدم في المصابيح LED (الثنائي الباعث للضوء)، فهي تستهلك طاقة أقل من المصابيح المتوهجة (التي تعتمد على تسخين سلك معدني) كما أن هذه المصابيح تدوم لفترة طويلة جدا مقارنة بالأخرى كما تتوهج بألوان مختلفة حسب نوع نصف الناقل المستخدم^[19].
- الليزر الذي يستخدم في العديد من المجالات نذكر منها: المجال الطبي وقطع المعادن.
- صناعة الصمامات التي تمثل مصدر الأمان في الدارة الكهربائية من خلال تمريره للتيار الكهربائي في اتجاه واحد.
- الترانزستور الذي يستخدم في تضخيم الإشارات الكهربائية.
- الخلايا الشمسية التي تحول ضوء الشمس إلى طاقة كهربائية^[20].
- الكاميرات و أجهزة التحكم عن بعد.

قائمة مراجع الفصل الأول

- [1] عبد القادر مصباح لامين "كتاب تحليل الدوائر كهربائية و الكترونية" ليبيا (2004)
- [2] المملكة العربية السعودية العامة للتدريب التقني و المهني الإدارة العامة لتصميم و تطوير المناهج
- [3] مقرر الالكترونيك-الارسال الثاني- تأليف ن- مقال المدرسة العليا للتعليم التقني بوهران
- [4] و. بن عمارة " دروس و تمارين في فيزياء الجسم الصلب"، 2017-2018.
- [5] د. سعود بن حميد اللحيان، "فيزياء الجوامد"، جامعة أم القرى.
- [6] إحسان ضياء اليرماني، أشباه الموصلات، جامعة بابل، كلية التربية للعلوم الصرفة، أ.م (محاضرة 1 ص1).
- [7] Hobbert. F. Pierret « Semiconductor Device Fundamentals »
- [8] أ.د تغريد مسلم مريوش "فيزياء الحالة الصلبة" المرحلة الرابعة (دروس التركيب البلوري)
- [9] أ.د. يسري مصطفى، و أ.د. أحمد الغامدي، كتاب "فيزياء الحالة الصلبة و تطبيقاتها"، مركز النشر العلمي، جامعة الملك عبد العزيز (1436).
- [10] C. Kittel. Introduction à la physique de l'état solide, Dunode (1972)
- [11] د. صبحي سعيد الراوي " فيزياء الإلكترونات" وزارة التعليم العالي و البحث العلمي، جامعة الموصل.
- [12] Christophe Adessi, cour de physique du solide, Matériaux and Ingénierie des Surfaces 3^{ème} Année. 2023-2024.
- [13] Alain Chovet, Pascal Masson cours de physique des semiconducteurs école polytechnique universitaire de Marseille.
- [14] Dr. Hakima Yahi, Polycopié du cours « physique des semi-conducteurs » éme licence physique des matériaux. 2020-2021.
- [15] C.Kittel. Introduction à la physique de l'états solide, Dunode (1972).
- [16] د.ديسري، د. الحسيني الطاهر، " مقدمة في فيزياء أشباه الموصلات"، الجزء الأول، (2017).
- [17] J.Tauc, « Amorphous and liquid semi conductors », Phenum press, London, N.Y (1974).
- [18] J. M. Dutertre, cours Electronique analogique « Introduction aux semi-conducteurs La jonction PN », (2021-2022).

[19]: J.Dahl, « Spectroscopic studies of V-III semiconductors materials for improved devices », University of Turku,(2015).

[20] : Abdelmoumene Benahmed, « Etude et Modélisation des Structures à Base des Boites Quantiques Pour la Conversion Photovotaique ».

الفصل الثاني: نظرية الكثافة الوظيفية وطريقة الأمواج
المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكامل

(DFT_ FP-LAPW)

II-1- مقدمة:

لدراسة الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة يستوجب علينا دراسة سلوك الجسيمات المكونة لها المتمثلة في الأنوية موجبة الشحنة والالكترونات سالبة الشحنة، حيث أن هذه الأخيرة تتفاعل فيما بينها ومع الأنوية، فكل من الالكترونات والأنوية تشكل نظاما، ولوصف هذا النظام يتوجب علينا استخدام قوانين ميكانيك الكم التي تصف حركية هذه الجسيمات بواسطة معادلة شرودينغر.

في هذا الفصل سنتطرق إلى الصعوبات التي واجهت ميكانيك الكم في دراسة نظام يتكون من عدد كبير من الجسيمات (معقد) وإيجاد حلول لهذه الصعوبات من خلال التطرق لعدة تقريبات منها: تقريب بورن أو بنهايمر، تقريب هارترى فوك بالإضافة إلى نظرية دالية الكثافة الوظيفية التي تعتمد أساسا على معرفة البنية الالكترونية.

II-2- معادلة شرودينغر:

هي معادلة تفاضلية اقترحها العالم النمساوي ارفين شرودنغر Erwin Schrodinger في (1961-1887) و هي من أهم معادلات ميكانيك الكم غير النسبوي فهي بمثابة المبدأ الأساسي للتحريك فهي تصف تطور الحالة الكمية لنظام بدلالة الزمان و المكان^[1]؛ أي هي عبارة عن معادلة مشتقات جزئية من الدرجة الأولى بالنسبة للزمان و من الدرجة الثانية بالنسبة لإحداثيات الفضاء أي المكان.^[2]

يمكن حل معادلة شرودنغر عند دراسة نظام بسيط "ذرة الهيدروجين"، أما عند دراسة نظام معقد كما هو الحال في الأنظمة متعددة الذرات أو الجزيئات نلجأ لتقريبات معينة لحل معادلة شرودنغر الخاصة بها. معادلة شرودنغر عبارتها كالتالي :

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

حيث:

ψ : دالة الموجة و التي تصف الحالات الديناميكية لنظام الجسيمات.

E : الطاقة الكلية للنظام.

H: المؤثر الهاملتوني و هو مؤثر يصف الطاقة الكلية للنظام المدروس، و هو عبارة عن مجموع مؤثر الطاقة الحركية و مؤثر الكمون.

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

في حالة النظام عبارة عن بلورة فان عبارة الهاملتونيان هي مجموع خمسة حدود من الطاقات الحركية و الكامنة أي طاقة النظام المؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات و طاقة التفاعل فيما بينها عند غياب الحقل الخارجي و يكتب على النحو التالي:

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

حيث:

الحد الأول هو الطاقة الحركية للإلكترونات

$$(II-4) \quad T_e = \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i$$

الحد الثاني يمثل الطاقة الحركية للأنوية

$$(II-5) \quad T_n = \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_I$$

الحد الثالث يمثل الطاقة الكامنة الناتجة عن تفاعل الإلكترونات مع الأنوية

$$(II-6) \quad V_{ne} = \sum_{i,I} \frac{KZ_I e^2}{|r_i - R_I|}$$

الحد الرابع يمثل الطاقة الكامنة الناتجة عن تفاعل الإلكترونات مع بعضها

$$(II-7) \quad V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{K e^2}{|r_i - r_j|}$$

الحد الخامس يمثل الطاقة الكامنة الناتجة عن تفاعل الأنوية مع بعضها

$$(II-8) \quad V_{nn} = \sum_{I < J} \frac{KZ_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$$

و منه عبارة الهاملتونيان تكتب كالتالي :

$$(II-9) \quad H = \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_I + \sum_{i,I} \frac{KZ_I e^2}{|r_i - R_I|} + \sum_{i < j} \frac{K e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{I < J} \frac{KZ_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$$

المعاملات (j) خاصة بالإلكترونات.

(m و M) كتل الأنوية والإلكترونات على الترتيب.

(Z) العدد الذري للأنوية.

$|r_i - R_I|$: المسافة بين الإلكترون i والنواة I .

$|r_i - r_j|$: المسافة بين الإلكترونين i و j .

$|R_I - R_J|$: المسافة بين النواتين I و J .

Δ مؤثر لابلاسيان حيث تعطى عبارته بالإحداثيات الكروية:

$$(II-10) \quad \Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

و منه معادلة شرودنجر تكتب من الشكل:

$$(II-11) \quad (\sum_{i=1}^n \frac{\hbar}{2m} \Delta_i + \sum_{I=1}^N \frac{\hbar}{2M} \Delta_I + \sum_{i,I} \frac{KZ_I e^2}{|r_i - R_I|} + \sum_{i < j} \frac{K e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{I < J} \frac{KZ_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}) \Psi = E \Psi$$

لا يمكن حل هذه المعادلة لكثرة الحدود و صعوبة الحل لذا نلجأ لتقريبات مثل تقريب بورن أو بنهايمر و تقريب هارترى فوك.

II-2-1- تقريب بورن أو بنهايمر:

ينص هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات على الأنوية، حيث يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الإلكترونات و كتل الأنوية فكتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة^[3] فيمكن اعتبار هذه الأخيرة ساكنة، و يأخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت^[4] أي:

$$(II-12) \quad V_{nn} = \text{cte}, T_n = 0$$

فيصبح الهاملتونيان الكلي للجملة مؤلف من هاملتونيان نووي و هاملتونيان إلكتروني و يكتب على الشكل التالي:

$$(II-13) \quad H = V_n + H_e$$

وتصبح معادلة شرودنجر كما يلي:

$$(II-14) \quad H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e}$$

$$(II-15) \quad H_e \Psi(r, R) = (T_e + V_{ee} + V_{ne}) \Psi(r, R) = E \Psi(r, R)$$

II-2-2- تقريبي هارترى فوك: [5]

قدم هارترى تقريبا سنة 1928، يعتمد على نموذج الإلكترون المستقل، حيث يتحرك كل إلكترون بشكل منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن باقي الإلكترونات وعن الأنوية بدلا من تفاعل كل إلكترون مع بقية الذرة ومنه يمكن كتابة الهاملتونيان من الشكل التالي:

$$(II-16) \quad H_n = \sum_i H_i$$

حيث:

$$(II-17) \quad H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V(r_i) + \Omega_i(r_i)$$

حيث:

$\Omega_i(r_i)$: تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الطاقة k

$V(r_i)$: يمثل الكمون الفعال لهارترى.

وتكتب الدالة الموجية الكلية كما يلي:

$$(II-18) \quad \Psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \prod_i^n \Psi_i(r_i)$$

أما الطاقة الكلية للجملة تكتب كمجموع للطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية:

$$(II-19) \quad E_e = \sum_i^n E_i$$

ومنه فإن معادلة شرودينغر تصبح كالتالي:

$$(II-20) \quad H \Psi_e = E \Psi_e$$

ساهم فوك في تعديل تقريبي هارترى وذلك بالاعتماد على مبدأ الاستبعاد لباولي (أي لا يوجد سبينين في نفس الإتجاه) لنظام الإلكترونات بحيث توجد $N!$ لوضع N إلكترون في N موضع.

مثال: r_1, r_2, \dots, r_N أشعة.

الإمكانية الأولى:

$$(II-21) \quad \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \Psi_3(r_3) \dots \Psi_n(r_n)$$

$$(II-22) \quad \Psi_1(\mathbf{r}_1) \Psi_3(\mathbf{r}_2) \Psi_2(\mathbf{r}_3) \dots \Psi_n(\mathbf{r}_n)$$

عند تطبيق كل التبديلات نتحصل على $N!$ حد لنفس النوع.

الدالة الموجية هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الاعتبار الإشارتين (-) (+) لتصبح بشكل

محدد يدعى محدد سلاتر.^[6]

$$(II-23) \quad \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix}$$

حيث:

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

II-3- نظرية الكثافة الدالية (DFT):

لم تنجح معادلة شرودنغر في دراسة الأنظمة المعقدة و السبب هو أن المعادلة الموجية هي معادلة تفاضلية جزئية تعتمد على $3N$ إحداثية إذا كان النظام يحتوي على N إلكترون، حتى لو عرفنا كيفية إجراء مثل هذه الحسابات لن يتوفر جهاز كومبيوتر يمكنه التعامل مع مثل هذه المهمة الضخمة، فمن خلال إدخال محدد سلاتر لدالة الموجة، و تقريب المجال المتوسط تمكنت طريقة هارترى فوك من تسهيل الحساب مع ذلك يبقى تطبيقها مقتصرًا على الأنظمة الصغيرة فهي بعيدة كل البعد عن مجال المواد. سنة 1927^[7] عمل توماس فيرمي على تقديم الأفكار الأولى لنظرية الكثافة الوظيفية باعتبار النظام غاز متجانس. في 1964^[8] قدم لنا هوهنبرغ و كوهن الأسس الفعلية لنظرية الكثافة الوظيفية و عمل كوهن و شام في 1965^[9] على تطويرها ليكون الحساب ممكن في النهاية.

II-3-1- نظرية توماس فيرمي:^[10]

وضعها كل من توماس و فيرمي، تدرس الإلكترونات فيها بشكل مشابه لما في نظرية المعادن أي نعتبرها غازا إلكترونيا، هذه الطريقة أقل دقة من طريقة هارترى فوك في الحقل الذاتي التناسقي لأنها لا يمكن أن تأخذ بعين الاعتبار كثيرا من التفاصيل الخاصة بسلوك الإلكترونات الفردية، و بالرغم من هذا النقص فإن لها أهمية في تفسير بعض الخواص العامة للذرات بأسلوب بسيط.

أخذ بعين الاعتبار ثلاثة أنواع من طاقات التفاعل عند بناء هذه النظرية الإحصائية و هي:

1- طاقة تجاذب النواة مع الإلكترونات و ترتبط بكثافة الإلكترونات ρ_0 (عدد الإلكترونات

الموجودة في وحدة الحجم) و تعطى عباراتها:

$$(II-24) \quad V_{n-e} = -e \int \rho_0 \Phi_n dr$$

$$(II-25) \quad \Phi_n = \frac{ze}{r}$$

2- طاقة تدافع الإلكترونات فيما بينها وتعطى بالعلاقة التالية:

$$(II-26) \quad V_{e-e} = \frac{-e}{2} \int \rho_0 \Phi_e dr$$

$$(II-27) \quad \Phi_e(r) = -e \int \frac{\rho_0(r')}{|r-r'|} dr'$$

3- الطاقة الحركية للإلكترونات الذرة

$$(II-28) \quad T = \chi \int \rho^{\frac{5}{3}} dr$$

$$(II-29) \quad \chi = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{m_0} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}}$$

و منه الطاقة الكلية للإلكترونات الغاز في حقل الذرة تمثل مجموع هذه الطاقات أي

$$(II-30) \quad E = T + V_{n-e} + V_{e-e}$$

$$(II-31) \quad E = \chi \int \rho^{\frac{5}{3}} dr - e \int \rho_0 \Phi_n dr + \frac{1}{2} e^2 \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

يجب أن تحقق كثافة الإلكترونات الشرط التالي:

$$(II-32) \quad \int \rho_0 dr = N$$

حيث N يمثل عدد الإلكترونات.

II-3-2- نظرية هوهنبارغ-كوهن (Theorem of Hehemberg and Kohn) :

قام العالمان كوهن و هوهنبارغ بإعادة صياغة نظرية دالية الكثافة الوظيفية حيث وضعوا نظريتين مفادهما التالي:

النظرية الأولى^[11]: الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي (كمون الأنوية) هو دالة وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ أي أن الطاقة الكلية للنظام نكتب كما يلي :

$$(II-33) \quad E = E[\rho(r)]$$

وتكتب أيضا كالتالي:

$$(II-34) \quad E = F[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext} dr$$

حيث:

$$(II-35) \quad F[\rho(r)] = T_e [\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)]$$

$F[\rho(r)]$ هي دالة شاملة للكثافة الإلكترونية

النظرية الثانية: الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية توافق القيمة الدنيا للطاقة وبالتالي فإن الخصائص المرتبطة بهذه الحالة هي دالة الكثافة للإلكترونات^[9] وتكتب:

$$(II-36) \quad E_0 = \min E[\rho(r)]$$

نظرية هوهنبارغ و كوهن لا تمكننا من حساب الكثافة الإلكترونية ρ_0 وبالتالي لا تمكننا من حساب الطاقة الكلية للنظام^[12] E_0 .

II -4- معادلات كوهن-شام (Equation of Kohn-Sham):

نشرت معادلات كوهن-شام في 1965 الهدف المحقق منها هو إستبدال النظام الحقيقي المكون من عدة جسيمات متفاعلة بنظام نموذجي آخر حيث تكون الجسيمات غير متفاعلة و لكن كثافتها تكون مماثلة لتلك التي في النظام الحقيقي، يتم إعادة صياغة معادلة شرودنغر بمعادلة كوهن-شام و التي يتم تعريفها من خلال كمونات خارجية فعالة تتحرك فيها الجسيمات غير المتفاعلة.^[13]

$$(II-37) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}^{ks}[\rho(r)] \right] \phi_i > = \epsilon_i \phi_i(r) \quad i=1, \dots, N$$

هذه المعادلة تمثل معادلة القيمة الذاتية و التي هي التمثيل النموذجي لمعادلة كوهن و شام حيث:

ϵ_i : هي الطاقة التي توافق المدار المشغول.

ϕ_i : تمثل المدار المشغول.

$V_{eff}^{ks}(r)$: كمون كوهن-شام (الكمون الفعال) وهو كمون خارجي تنتشر فيه الفرميونات الغير متفاعلة و تعطى عبارته بالشكل التالي:

$$(II-38) \quad V_{eff}^{ks}[\rho(r)] = V_{ext}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)]$$

$$(II-39) \quad V_{eff}^{ks}[\rho(r)] = V_{ext}[\rho(r)] + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}(\rho(r))}{\delta \rho(r)}$$

الحد الأول يمثل كمون تفاعل كولوم للإلكترون مع الأنوية و الأنوية مع بعضها.

الحد الثاني يمثل كمون هارتي.

الحد الثالث يمثل كمون التبادل-ارتباط، لكن هذا الكمون لا يمكن تحديده.

تعطى كثافة النظام المكون من N جسيم لكوهن-شام بالعلاقة التالية:

$$(II-40) \quad \rho(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2$$

II-5- حل معادلة كوهن-شام:^[12]

عملية حل معادلة كوهن-شام عملية تكرارية حيث طريقة الحل تكون وفق الخطوات التالية:

- ❖ تخمين كثافة إلكترون أولية ρ_0 بشكل عشوائي أو من حسابات سابقة.
- ❖ إيجاد هاملتونيان كوهن - شام H_{KS} انطلاقاً من ρ_0 .
- ❖ حل معادلة القيمة الذاتية لكوهن - شام اعتماداً على هاملتونيان H_{KS} فنحصل على مجموعة من دوال الموجة أحادية القيمة ϕ_i (الحل يكون بطريقة المصفوفة الكثيفة أو بطريقة الطيف).
- ❖ حساب كثافة الكترونية جديدة ρ_1 حيث $\rho(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2$.
- ❖ على الأرجح ρ_0 تختلف عن ρ_1 ، لذا نحسب هاملتونيان جديد H_{KS2} انطلاقاً من ρ_1 ثم نستخرج بعدها دوال الموجة و نحسب ρ_2 و نستمر في تكرار هذه العملية حتى تتقارب قيمة الكثافة الإلكترونية، و تغير الجهد الفعال يكون غير ملحوظ.

II-6- مختلف التقريبات:

للتخلص من إشكالية كوهن - شام نلجأ لتقريبات نذكر منها :

II-6-1- تقريب الكثافة المحلية (Local Density Approximation) LDA:

فكرة هذا التقريب هي العثور على طاقة الارتباط-تبادل عن طريق تقسيم المادة إلى أحجام عنصرية أي متناهية في الصغر ذات كثافة ثابتة، كل حجم عنصري يساهم في إجمالي طاقة التبادل و الارتباط بنفس مقدار الطاقة التي يساهم بها حجم مشابه مليء بغاز إلكتروني متجانس له نفس الكثافة و بالتالي إجمالي طاقة التبادل و الارتباط هي مجموع طاقات الحجوم العنصرية، و تعطى بالعلاقة التالية^[12]:

$$(II-41) \quad E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}$$

مع العلم أن طاقة التبادل و الارتباط تنقسم إلى قسمين:

$$(II-42) \quad \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C[\rho(\vec{r})]$$

و باستخدام مبدأ سبين تعطى عبارة التقريب كالتالي :

$$(II-43) \quad E_{XC}^{LSDA}[\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)^{\uparrow}, \rho(r)^{\downarrow}] d\vec{r}$$

هذا التقريب فعال عندما يكون تغير الكثافة بطيء، و تنقص فعاليته كلما نقص تجانس الكثافة.

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

[12,14,15]

هذا التقريب كتحسين لتقريب LDA، حيث تكمن فكرته في دمج تأثير كثافة المناطق المتجاورة أي دمج تأثير تدرج الكثافة (مشتقات الكثافة).

$$(II-44) \quad E_{XC}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)|\nabla\rho(r)|] dr$$

حيث $\varepsilon_{XC}[\rho(r)|\nabla\rho(r)|]$ يمثل طاقة تبادل- ارتباط لكل إلكترون في نظام إلكتروني متفاعل ذو كثافة غير متجانسة.

هنالك حرية في تضمين تدرج الكثافة في هذا التقريب مما أدى لإنتاج العديد من التقريبات من نوع GGA سنتطرق الآن للتقريبات المعدلة من هذا التقريب التي سنستعملها في دراستنا:

PBE-GGA تم تطوير هذا التقريب من طرف (Perdew-Burke-Ernzerhof) في 1996 و تقريب WC-GGA و الذي تم تطويره من طرف WU-Cohen في 1999، حيث نستخدم هذان التقريبان في الدراسة النظرية (الحاسوبية) للخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة و معامل الإنضغاطية و كذا الخصائص الإلكترونية للمواد، و بشكل عام تقريب WC-GGA أكثر دقة من تقريب PBE-GGA لكنه أكثر تعقيد و يتطلب معرفة حاسوبية أكبر.

II-6-3- التقريب المعدل لبريك جونسون mBJ:^[16]

في دراسة خصائص المواد الصلبة باستخدام معادلة كوهن شام مع تقريب الكثافة المحلية LDA أو تقريب التدرج المعمم GGA لطاقة التبادل و الارتباط، لكن هذه التقريبات لا تمكننا من حساب الفجوة الطاقية بدقة لذا نلجأ لتقريب mBJ المعدل لتقريب BJ المقترح من طرف Johnson and Becke بحيث يمكننا من الحساب الدقيق حيث تعطى عبارة كمون هذا التقريب كالتالي :

$$(II-45) \quad \vartheta_{x\sigma}^{mBj}(r) = c \vartheta_{x\sigma}^{BR}(r) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}}$$

حيث $\rho_{\sigma}(r)$ تمثل الكثافة الالكترونية ، و $t_{\sigma}(r)$ يمثل كثافة الطاقة الحركية ، و $\vartheta_{x\sigma}^{BR}(r)$ يمثل كمون Beck-Roussel.

$$(II-46) \quad \rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}|^2$$

$$(II-47) \quad t_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma}$$

$$(II-48) \quad \vartheta_{x\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_{\sigma}(r)} (1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)})$$

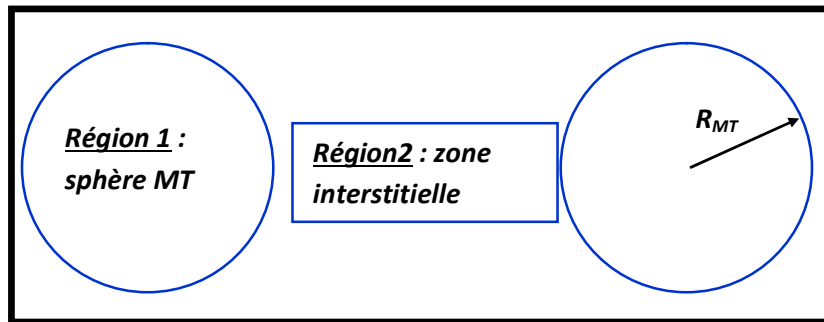
إذا اخترنا $c=1$ لدالية بيك جونسون حيث يتعلق هذا الثابت خطيا بالجذر التربيعي المتوسط ل $\frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')}$

$$(II-49) \quad c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{v_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{1/2}$$

α و β ثوابت ، v_{cell} حجم خلية الوحدة.

II-7- طريقة الموجة المستوية المتزايدة (APW):

اقترحت هذه الطريقة من طرف العالم سلاتر^[17] سنة 1937، و مبدأها ينص على أن الالكترونات القريبة نسبيا من النواة (القلبية) تسلك سلوكا مشابها لسلوك النواة بينما الالكترونات البعيدة نسبيا عن النواة تسلك سلوكا مشابها لسلوك الالكترونات الحرة، حيث كتب سلاتر دالة الموجة الالكترونية على شكل دالة الالكترونات الخاصة بكمون (Muffin Tin)، وهذا يتطلب تقسيم خلية الوحدة إلى منطقتين^[18]:



الشكل (II-1): كمون M.T

المنطقة الأولى: داخل الكرة (Muffin Tin) وتشمل النواة بالإضافة إلى الالكترونات شديدة الارتباط بها، حيث تكون دوال الموجة والكمون من الشكل (Muffin Tin) (تناظر كروي)، حيث يتم اعتبار دوال الموجة بحلول قطرية.

المنطقة الثانية: المنطقة البيئية (الإحامية) خارج الكرة وتشمل الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالنواة، حيث تكون دوال الموجة مستوية^[19] بينما الكمون يكون ثابت.

حيث R_{MT} : نصف قطر كرة Muffin Tin، الذي يعطى كما يلي:

$$(II-50) \quad \phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > R_{MT} \text{ (région 2)} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < R_{MT} \text{ (région 1)} \end{cases}$$

حيث:

Ω : حجم الخلية.

Y_{lm} : الدالة التوافقية الكروية.

$C_{\mathbf{G}}$: معاملات النشر.

K : شعاع الموجة.

\mathbf{r} : موضع الإحداثيات القطبية داخل المجال.

$U_l(\mathbf{r})$: حلول معادلة شرودينغر الشعاعية تكون من الشكل :

$$(II-51) \quad \left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0$$

$V(\mathbf{r})$: يمثل الكمون الكروي (Muffin Tin) .

E_l : تمثل الطاقة الخطية.

واجهت طريقة APW صعوبات بخصوص $U_l(\mathbf{r})$ فمن المحتمل أن تساوي الصفر على سطح الكرة، فتصبح بذلك الدوال القطرية (داخل الكرة) منفصلة عن الدوال المستوية (خارج الكرة) ولتحقيق استمرار الدالة تم إدخال تعديلات على APW وذلك بتمثيل الدالة الموجية داخل الكرة (Muffin Tin) بتركيبات خطية للدالة القطرية (الشعاعية) $U_l(\mathbf{r})$ ومشتقاتها بالنسبة للطاقة وأطلق عليها طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW.

II-8- طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (LAPW):^[20]

طورها أندرسون، حيث ظهرت كتحسين لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW (التي طورها سلاتر) وتعتمد على استخدام ترتيبات خطية للدوال القطرية (دالة الموجة داخل كرة ميفين تين) ومشتقاتها بالنسبة للطاقة E_l

وبذلك نكون قد تخلصنا من الصعوبات التي واجهتها ال APW حيث تشبه عبارة $U_l(r)$ دالة طريقة APW بالإضافة إلى أن كل منها و مشتقاتها تحقق الشرط التالي:

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

وعبارات الدوال الأساسية تعطى كالتالي:

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

II-9- طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكامل (FP-LAPW):^[21]

هي عبارة عن دمج بين طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW والكمون الكامل FP بالإضافة إلى كثافة الشحنات الالكترونية وذلك بدون أي تقريبات سواء في المنطقة البينية أو داخل الكرة (Muffin Tin).

$$(II-54) \quad V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r \in S \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r \in I \end{cases}$$

ويمكن التعبير عن ρ باستعمال العبارة أعلاه وذلك باستبدال V بـ ρ .

$$(II-55) \quad \rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r \in S \\ \sum_K \rho_K e^{iKr} & r \in I \end{cases}$$

10-II - برنامج Wien2k:

تعتبر طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا الطريقة الأكثر دقة وفعالية لحساب الكثافة الإلكترونية ضمن نظرية الكثافة الوظيفية DFT حيث تم دمجهم ضمن برنامج Wien2k^[22].

Wien2k هو برنامج غير مجاني يعمل تحت نظام التشغيل LUNIX أو UBUNTO^[23] حيث قام كل من J. Lulit و P. Blaha ; K. Schwaz ; G. Madsen D. Kvasnicka سنة 1990 بأول إصدار له، و تم تطويره في معهد كيمياء المواد في الجامعة التقنية لفينا، فقد خضع لمجموعة من التحديثات حيث ظهرت جملة من الإصدارات (wien95, wien97, wien93) وتعد النسخة الأكثر استخداما هي wien2k لسنة 2000 نظرا لسهولة استخدامها و سرعتها.

ومازال البرنامج في تطور مستمر وآخر نسخة له Wien2k-2023

10-II-1 - مميزات برنامج wien2k^[24]:

الخصائص المغناطيسية: إستقطاب السبين، تزاوج السبين – مدار.

الخصائص الإلكترونية: بنية عصابات الطاقة، الكثافة الإلكترونية.

الخصائص الضوئية: قرينة الانعكاس، قرينة الانكسار.

الخصائص الترموديناميكية: الأنتالبي.

الطيف الأشعة السينية: طيف الإصدار، طيف الامتصاص.

10-II-2 - خوارزمية wien2k:

المرحلة 01: تحضير ملف البنية (case struct):

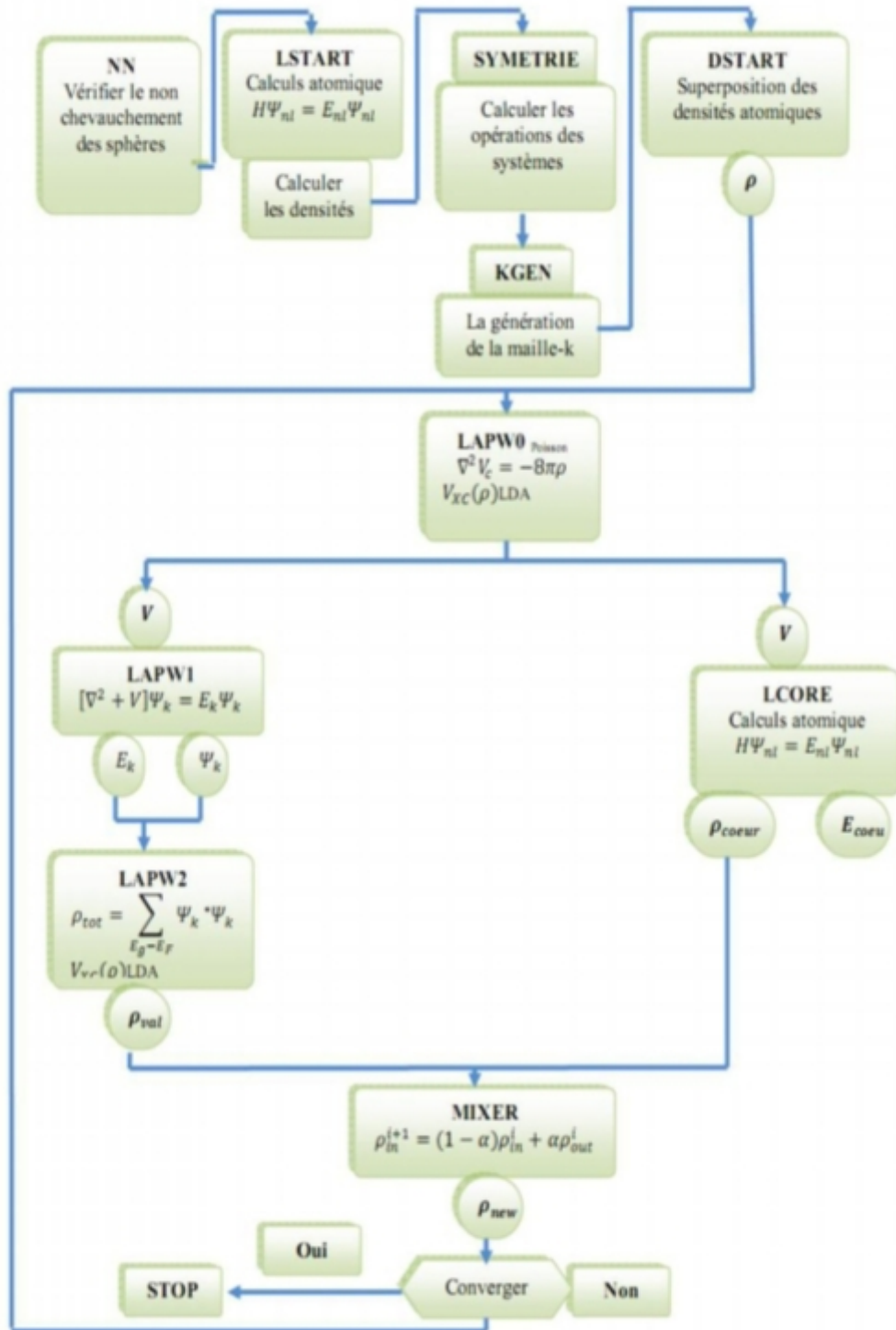
نقوم في هذه الخطوة بملاً ملف إدخال يسمى (case struct) حيث يضم مختلف المعلومات الأولية المتعلقة بالبنية من:

- إسم الذرات، عددها ومواقعها الذرية.
- المجموعة الفضائية (الزمرة الفضائية).
- ثوابت الشبكة البلورية.
- الزوايا.
- نصف قطر كرة (Muffin Tin) لكل ذرة.

المرحلة 02: التهيئة (initialisation):

بعد إنشاء ملف (case struct) نقوم بعملية التهيئة بواسطة الأمر (init-lapw) ليتم تشغيل مجموعة من البرامج الفرعية المتمثلة فيما يلي:

- **NN** (برنامج حساب البعد): يقوم هذا البرنامج بحساب المسافة بين الذرات و كذلك تحديد الجوار الأقرب و بالتالي فهو يساعد في تحديد نصف قطر الكرة الذرية و ذلك باستعمال ملف (case struct) و توضع جميع الحسابات في ملف (case outputnn).
 - **SGROUP** (برنامج فضاء المجموعة): يقوم هذا البرنامج بتحديد المجموعة الفضائية للبنية التي تم تعريفها في ملف (case struct)، أي انطلاقاً من نوع الشبكة، ثوابت الخلية، الزوايا و إحداثيات الذرات يتأكد من فضاء المجموعة.
 - **LSTART**: يستعمل هذا البرنامج في إدخال الكثافة الإلكترونية للذرات (الكثافة الذرية) و يحسب بنية عصابات الطاقة من خلال حساب الفرق في طاقة المدارات.
 - **SYMMETRY**: برنامج يهدف إلى تقليص مدة الحساب اعتماداً على عمليات التناظر، حيث يقوم بحساب عمليات التناظر.
 - **KGEN**: برنامج ينشأ شبكة من النقاط K في الجزء غير القابل للاختزال من منطقة بريليون الأولى و علينا تحديد عدد النقاط في جميع مناطق بريليون.
 - **DSTART**: يولد الكثافة الابتدائية لبداية دورات الحساب الذاتي (SCF) المنتجة من الكثافة الذرية و المولدة من LSTART حيث يقوم بالحساب مع التكرار إلى غاية الوصول إلى التقريب المطلوب، يتم استدعاؤها بواسطة الأمر RunLapw وهي منسقة في الإجراءات التالية: [22].
 - **LAPW0**: يولد الكمون انطلاقاً من الكثافة الإلكترونية.
 - **LAPW1**: حساب عصابات التكافؤ (انطلاقاً من القيم الذاتية والأشعة الذاتية).
 - **LAPW2**: حساب كثافات التكافؤ للإلكترون (في كل من كرة ميفين تين و المنطقة البينية) انطلاقاً من الأشعة الذاتية و طاقة فيرمي.
 - **LCORE**: تحديد الطاقة و الحالات القلبية.
 - **MIXER**: يمزج بين الكثافتين الداخلية و الخارجية (الإلكترونات القلبية و الكترونات التكافؤ) و ذلك للحصول على حالة الاستقرار لتكرار (SCF).
- كما أنه بإمكاننا إضافة برامج مرافقة لل wien2k و يعتبر XCrysDen من بينها، حيث يسمح بمشاهدة ثلاثية الأبعاد لبنية المادة [25].
- والمخطط التالي يوضح بنية برنامج wien2k:



الشكل (II-2): بنية برنامج wien2k

قائمة مراجع الفصل الثاني

- [1]: صباحي أميرة، شنيتي صورية، الدراسة الكمية لمعادلة شرودنغر لهزاز توافقي في فضاء مشوه في إطار ميكانيك الكم الغير نسبي – مذكرة ماستر 20-29-2020 ، جامعة محمد خيضر بسكرة
- [2] : L.Kalissa, sur la structure des état quantiques via les approches des perturbations et des variation, these de doctorat, université Mouhamed Khider – Biskra (2018).
- [3] : M.Born R oppenheimer ann phys 87,457 (1927)
- [4] : D.R Hartree proc canbridge phihs soc 2489 (1928).
- [5] : Molecular Quantum Mechanics , Fourth Edition peter Atkins, Ronald Friedman (303).
- [6] : Roi Baer, Electron Density Functional Theory, lecture note (Mough draft) October (2009) page 96
- [7] : P.A.M- Pirac, proc, combridge phil. Soc 26,376 (1930).
- [8] : P. Hohenberg, w.Kohn, phys. Rev.B136,864(1929).
- [9] : W.Kohn and L.J SHAM, phys.Rev.140.A1133(1965).
- [10]: أ. سوكولوف. أ. تبرنوف. ف.جوكوفسكي، ترجمة حسن سلمان –الميكانيك الكوانتية- دار مير للنشر.
- [11] :Ms. Bouayed Barn Kanoun Nawel, Density Functional Teory study of physical properties of nitrides, rare-earth dioxides and silicon-germanium oxynitrides, to obtain the degre of doctor of physics, presented at Abou-Bakar Belkaid, university- Telemcen. 27June 2011.
- [12] :S. Cottenier. Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods : a step-by-step introduction August (2004).
- [13] : Wolfram Koch, Max C.Holthause, A Chemist's Gude to DFT. Second edition (Wiley-Vchverlag, Germany.2001.

- [14] : J.P.Perdew, S.Burke and M.Enzerhof , generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77(18)(1996) pages 3865-3868.
- [15] : J.P.Predeu, A.Ruzsinsky, G.I.Csonka, O.A.Vydrov, G.E.Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K.Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 100. 136406, 1-4 (2008).
- [16] : F.Tran and Blaha. *Phys. Rev. Lett.* 102, 22640 (2009).
- [17] J.C Slater, *Phys.Rev.* 51,846(1937).
- [18] D. Singh, *Phys. Rev.*44(1991) 6388-6392.
- [19] D. Richard.M, “Electronic structure”, *Rev.B*313 ,317(2004).
- [20] O.K. Andersen, *phys. Rev.B*12, 3060(1975).
- [21] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A.J. Freeman, fullpotential self consistent Linearized-augmented-plane-wave method for calculation the electronic structure of molecules and surfaces : molecule, *phys. Rev.b* 24,24, 846-875(1981).
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, « Wien2k User’s guide in An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties » T.U. Wien, Vienna (2001).
- [23] Z. AYAT, Calcul des propriétés électroniques des quelques dihydrures de terres déterminées par le code de simulation WIEN2K, Université de Ouargla, 2006.
- [24] A. RGAD, Etude calculée Abinito des propriétés structurales et optoélectroniques de bismuthinite Bi₂ S₃. Université Ibn Khaldoun Tiaret, 2013.
- [25] A. Kokalj. Xcrysden – a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Comp. Mater. Sci.* 28, 155 code available from <https://www.xcrysden.org>(2003).

الفصل الثالث
النتائج والمناقشة

III-1- مقدمة:

تعد أنصاف النواقل من الركائز الأساسية في عالم التكنولوجيا والالكترونيات، كونها تتمتع بخصائص فيزيائية مميزة ولدراسة مختلف هذه الخصائص (بنوية، الكترونية، ضوئية، مغناطيسية، مرونية وحرارية) تم اللجوء إلى المحاكاة كونها تسهل الحساب، توفر الوقت وتتنبأ بخصائص الأجسام الصلبة وقد تم التطرق من خلال هذا البحث إلى حساب كل من:

- الخصائص البنوية المتمثلة في ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية وذلك باستخدام التقريب المعمم WC-GGA.
- الخصائص الالكترونية المتمثلة في بنية عصابات الطاقة والفجوة الطاقية باستخدام التقريب المعدل لبيك جونسون (mBJ-LDA).
- ضغط التحول.

وهذا بالاعتماد على نظرية الكثافة الدالية DFT باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكامل (FP-LAPW) المدمجة في برنامج (Wien2k).

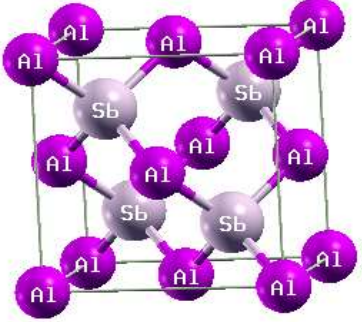
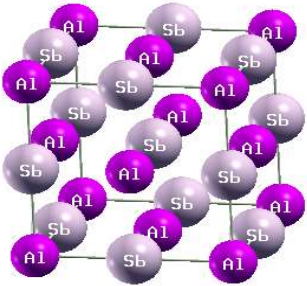
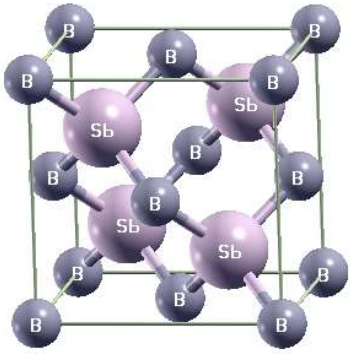
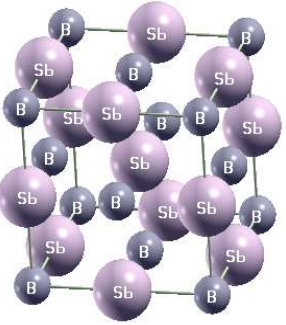
III-2- ثوابت الحساب:

لحساب الخصائص الفيزيائية بدقة نعتمد على الثوابت التالية:

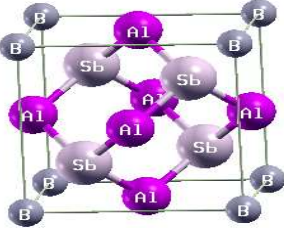
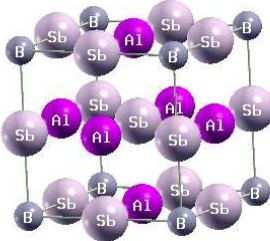
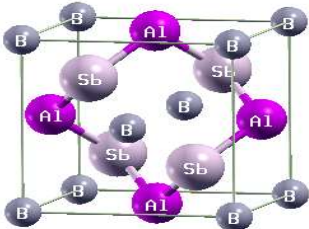
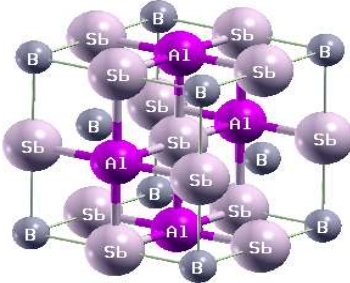
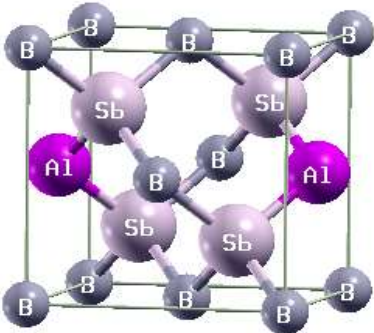
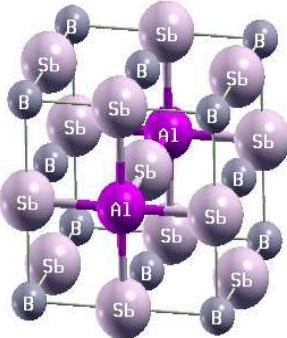
- نصف قطر الكرة R_{MT} (Muffin-tin) يتم اختياره بحيث يحقق:
 - ضمان شمولية الإلكترونات القلبية في الكرة.
 - تجنب التداخل بين الكرات.
 - معامل القطع $K_{max} * R_{MT}$ حيث:
 - K_{max} أقصى قيمة لشعاع الموجة لانتشار الموجات المستوية الموافقة لأقل قيمة للطاقة.
 - G_{max} يمثل المعيار الأكبر لشعاع الموجة المستعملة من أجل النشر على شكل موجة مستوية في كثافة مملوءة.
- بتغيير التركيز (x) للخليط $B_xAl_{1-x}Sb$ حيث $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ينتج لنا مركبين ثنائيين وثلاث خلانط ثلاثية.

ونوضح بنية المركبات المتحصل عليها من برنامج Xcrysden في الجدولين التاليين:

الجدول (1-III): مواضع الذرات في بنيتي NaCl و ZnS للمركبات الثنائية المدروسة

بنية ZnS	بنية NaCl	المركبات الثنائية
		AlSb
		BSb

الجدول (2-III): مواضع الذرات في بنيتي NaCl و ZnS للخلائط الثلاثية المدروس

بنية ZnS	بنية NaCl	المركبات الثلاثية
		$B_{0.25}Al_{0.75}Sb$
		$B_{0.5}Al_{0.5}Sb$
		$B_{0.75}Al_{0.25}Sb$

ومنه نستنتج إحداثيات الذرات لهذه المركبات والتي نمثلها في الجدول التالي:

الجدول (III-3): إحداثيات الذرات للمركبات الثنائية و الخلائط الثلاثية المدروسة

التركيز	المركب	مواقع الذرات	
		ZnS	NaCl
0	AlSb	Al (0,0,0) Sb(1/4,1/4,1/4)	Al(0,0,0) Sb(1/2,1/2,1/2)
0.25	B _{0.25} Al _{0.75} Sb	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)B(0,0,0),Al(1/2,1/2,0),Al(1/2,0,1/2), Al(0,1/2,1/2)	Sb(0,0,1/2),Sb(0,1/2,0)Sb(1/2,0,0),Sb(1/2,1/2,1/2), B(0,0,0),Al(0,1/2,1/2), Al(1/2,0,1/2),Al(1/2,1/2,0)
0.5	B _{0.5} Al _{0.5} Sb	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)B(0,0,0),B(1/2,1/2,0),Al(1/2,0,1/2), Al(0,1/2,1/2)	Sb(0,0,1/2),Sb(0,1/2,0)Sb(1/2,0,0),Sb(1/2,1/2,1/2), B(0,0,0),B(0,1/2,1/2), Al(1/2,0,1/2),Al(1/2,1/2,0)
0.75	B _{0.75} Al _{0.25} Sb	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)B(0,0,0),B(1/2,1/2,0),B(1/2,0,1/2), Al(0,1/2,1/2)	Sb(0,0,1/2),Sb(0,1/2,0)Sb(1/2,0,0),Sb(1/2,1/2,1/2), B(0,0,0),B(0,1/2,1/2), B(1/2,0,1/2),Al(1/2,1/2,0)
1	BSb	B(0,0,0) Sb(1/4,1/4,1/4)	B(0,0,0) Sb(1/2,1/2,1/2)

قيم R_{MT} المعتمدة في حساباتنا في كل من بنتي كبريتيد الزنك و كلوريد الصوديوم ملخصة في الجدول أسفله.

الجدول(III-4): قيم R_{MT} في كل من بنيتي ZnS و NaCl

المركب	التقريب المستعمل	البنية ZnS	R_{MT}	البنية NaCl	R_{MT}
AlSb	WC-GGA	F	Al =2.17 Sb= 2.50	F	Al =2.33 Sb=2.50
$B_{0.25}Al_{0.75}Sb$		P	B=1.93 Al=2.10 Sb=2.44	P	B= 2.09 Al=2.27 Sb=2.50
$B_{0.5}Al_{0.5}Sb$			B=2.00 Al=2.00 Sb=2.00		B=2.03 Al=2.21 Sb=2.50
$B_{0.75}Al_{0.25}Sb$			B=2.00 Al=2.00 Sb=2.00		B=1.96 Al=2.13 Sb=2.48
BSb		F	B=1.72 Sb=2.32	F	B=1.87 Sb=2.5

III-3- الننتائج والمناقشة:

III-3-1- الخصائص البنيوية:

دراسة الخصائص البنيوية تكمن في إيجاد ثابت الشبكة البلورية، ومعامل الانضغاطية والذي يمثل مقياس لمقاومة المادة للضغط وكذا مشتق الانضغاطية، وهذه الدراسة تكون بالاعتماد على معادلة ميرناغان^[1] (Murnaghan) والمعطاة بالعلاقة:

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

(III-1)

حيث:

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

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

B_0 : معامل الانضغاطية عند التوازن

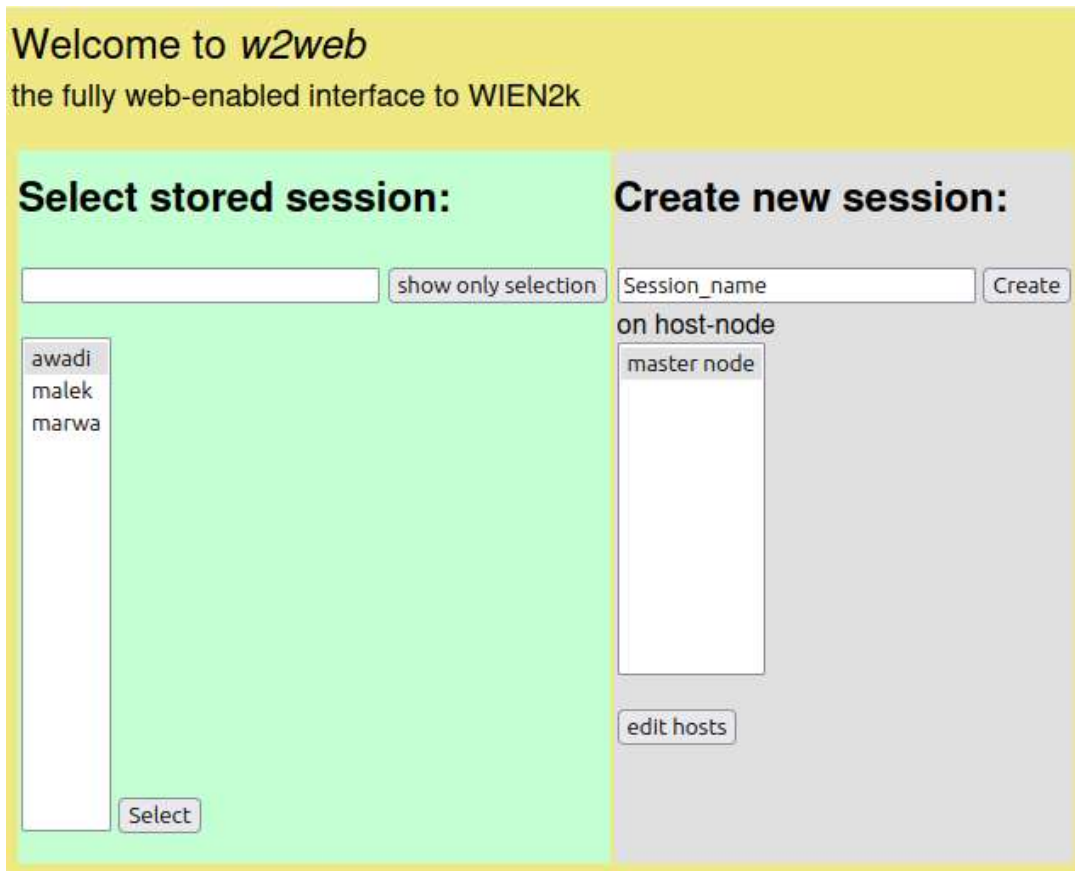
V_0 : الحجم عند التوازن.

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

B'_0 : مشتق معامل الانضغاطية

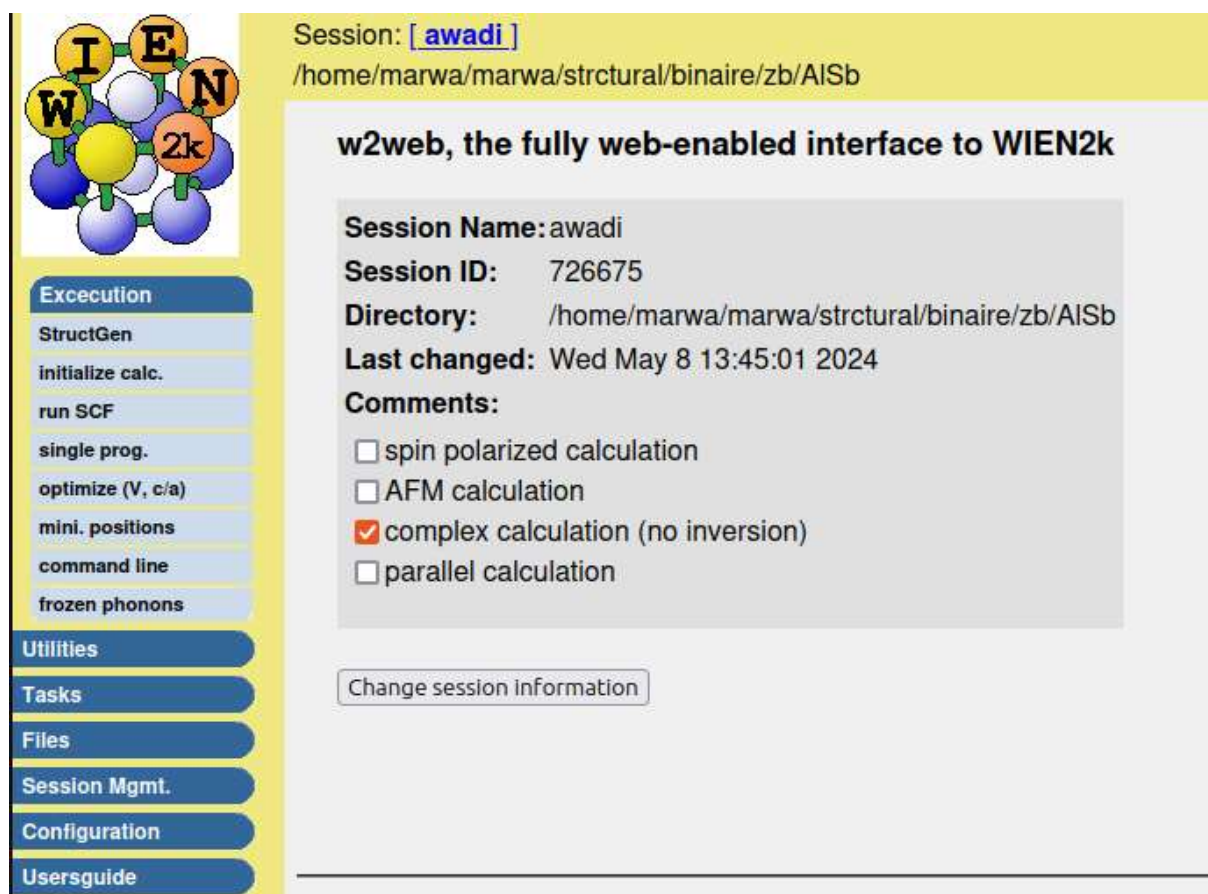
III-1-3-1 خطوات الحساب:

فتح النافذة (Terminal) ثم باستخدام الواجهة w2web نفتح الرابط الذي نتحصل عليه في Mozilla فتحصل على هذه النافذة:



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

والتي تمكننا من فتح ملف جديد (new session) أو اختيار ملف تم فتحه سابقا لكي نحفظ فيه نتائج الدراسة وخطوات الحساب، بعدها ننقر على تحديد (Select) فتظهر لنا النافذة التالية:



Session: [[awadi](#)]
/home/marwa/marwa/strctural/binaire/zb/AISb

w2web, the fully web-enabled interface to WIEN2k

Session Name: awadi
Session ID: 726675
Directory: /home/marwa/marwa/strctural/binaire/zb/AISb
Last changed: Wed May 8 13:45:01 2024

Comments:

- spin polarized calculation
- AFM calculation
- complex calculation (no inversion)
- parallel calculation

[Change session information](#)

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

إنشاء الملف **Case-struct**:

بعد ظهور نافذة الملف المحدد نختار session Mgmt ونختار change dir فتظهر لنا نقطتين بالنقر نختار الملف الذي حددناه واسم المركب ثم ننقر على select current directory ثم ننقر على Click to restart session فيظهر لنا الملف كامل في الأعلى.

- نقوم بعدها بفتح struct-Gen وندرج المعطيات الموضحة في الصورة أسفله:

Session: [awadi]
/home/marwa/marwa/strctural/binaire/zb/AISb

StructGen™

You have to click "Save Structure" for changes to take effect!
[Save Structure]

Title:

Lattice:
Type: F

[Spacegroups from Bilbao Cryst Server]

Lattice parameters in Å

a=6.14 b=6.14 c=6.14
α=90.000000 β=90.000000 γ=90.000000

Inequivalent Atoms: 2

Atom 1: Al Z=0.00 RMT=2.00 [remove atom]
Pos 1: x=0.00000000 y=0.00000000 z=0.00000000 [remove] [split]
[add position]

Atom 2: Sb Z=0.00 RMT=2.00 [remove atom]
Pos 1: x=0.25 y=0.25 z=0.25 [remove] [split]
[add position]

[add an atom]

Idea and realization by [url] © 2001-2006

الشكل (III-3): نافذة (StructGen) لإدخال بيانات AISb

بعد إدراج المعلومات ننقر على save – structure لحفظ المعلومات. بعدها نحدد النسبة المئوية ل R_{MT} والتي تقدر ب 6% فيتغير لون النافذة للوردي بعد حفظ المعلومات كما توضحه الصورة التالية:

Session: [awadi]
/home/marwa/marwa/strctural/binaire/zb/AISb

StructGen™

View only mode --> [edit STRUCT file]

Title:

Lattice:
Type: F

[Spacegroups from Bilbao Cryst Server]

Lattice parameters in Å

a=6.376382821094 b=6.376382821094 c=6.376382821094
α=90.000000 β=90.000000 γ=90.000000

Inequivalent Atoms: 2

Atom 1: Al Z=13.000 RMT=2.2500
Pos 1: x=0.00000000 y=0.00000000 z=0.00000000

Atom 2: Sb Z=51.000 RMT=2.5000
Pos 1: x=0.25000000 y=0.25000000 z=0.25000000

Number of symmetry operations: [24]

View only mode --> [edit STRUCT file]

Idea and realization by [url] © 2001-2006

الشكل (III-4): نافذة المعلومات البنوية للمركب الثنائي AISb

أما بالنسبة للمركبات الثلاثية فتكون البنية متكونة من ثمانية ذرات كما هو موضح في الشكل:

Session: [awad] /home/marwa/marwa/structural/temaire/ZB/B.0.5.Al.0.5.Sb

StructGen™

View only mode --> [edit STRUCT file]

Title: [Title]

Lattice:
Type: P

[Spacegroups from Bilbao Cryst Server]

Lattice parameters in Å

a=5.987146149567 b=5.987146149567 c=5.987146149567
α=90.000000 β=90.000000 γ=90.000000

Inequivalent Atoms: 8

Atom	Symbol	Z	RMT	Pos 1: x	y	z
Atom 1	B	5.000	1.8500	0.00000000	0.00000000	0.00000000
Atom 2	B	5.000	1.8500	0.50000000	0.50000000	0.00000000
Atom 3	Al	13.000	2.0100	0.50000000	0.00000000	0.50000000
Atom 4	Al	13.000	2.0100	0.00000000	0.50000000	0.50000000
Atom 5	Sb	31.000	2.3400	0.25000000	0.25000000	0.25000000
Atom 6	Sb	31.000	2.3400	0.75000000	0.75000000	0.25000000
Atom 7	Sb	31.000	2.3400	0.75000000	0.25000000	0.75000000
Atom 8	Sb	31.000	2.3400	0.25000000	0.75000000	0.75000000

Number of symmetry operations: 1

View only mode --> [edit STRUCT file]

[command] [Run] Type of er

الشكل (III-5): نافذة معلومات المركب الثلاثي $B_{0.25}Al_{0.75}Sb$

التهيئة الأولية (Initialization):

بعد الانتهاء من المعلومات البنوية ننتقل لتهيئة الحساب للمركب المدروس، وهذه التهيئة عبارة عن سلسلة من البرامج كما توضحه الصورة

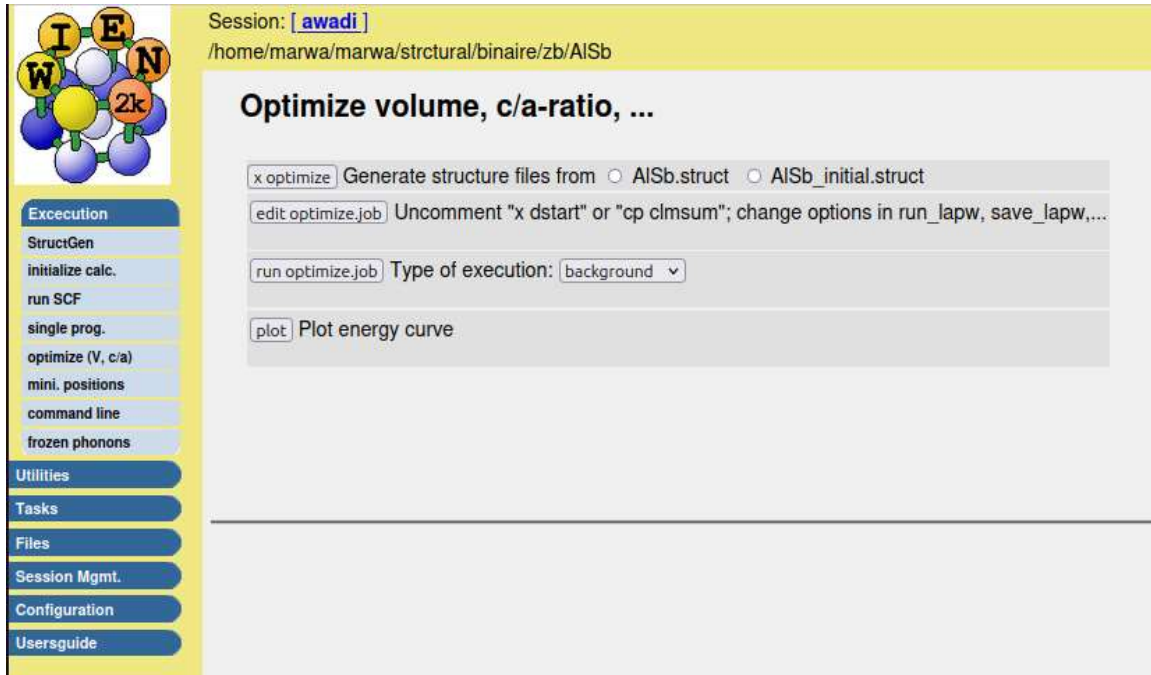
الشكل (III-6): نافذة تهيئة الحساب (Initialization)

حيث تضمن التحقق من:

- التداخل بين الذرات (x nn).
- التناظر (x symmetry).
- طاقة الفصل بين الحالات القلبية وحالات التكافؤ (x lastart).
- تحديد R_{MT} K_{max} من النافذة (check B_{0.5}Al_{0.5}Sb.in1-st).
- عدد النقاط K(x kgen).
- نوع كمون التبادل والارتباط من (x kgen).
- حساب الكثافة الابتدائية (Dstart).

التشكيل (Optimization):

بعد عملية التهيئة نقوم بعملية التمديد والضغط لحجم المركب المدروس لنستخلص الخصائص البنوية

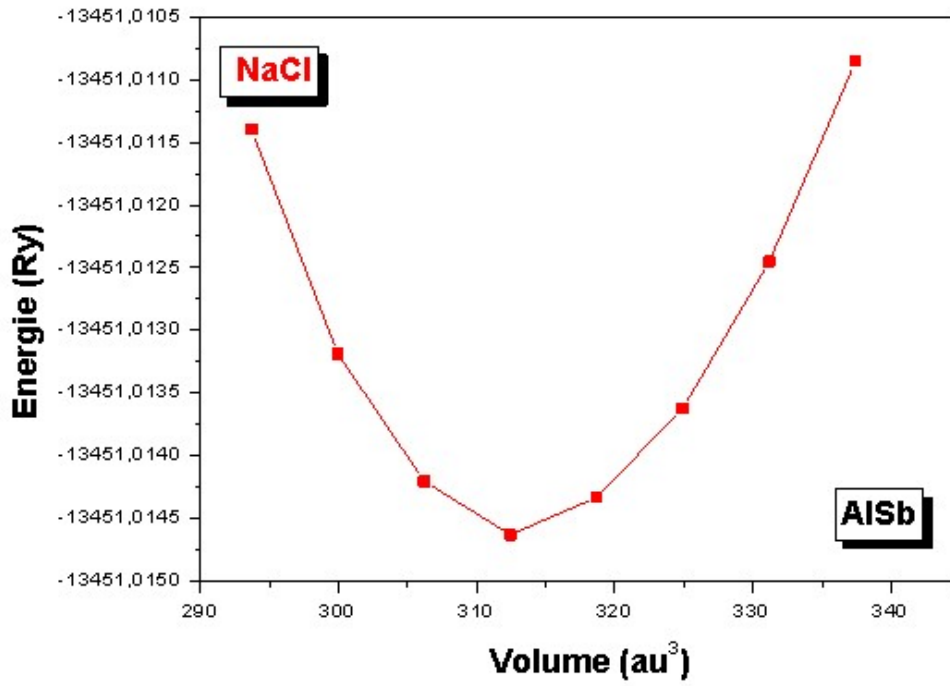


الشكل (III-7): نافذة (Optimize volume)

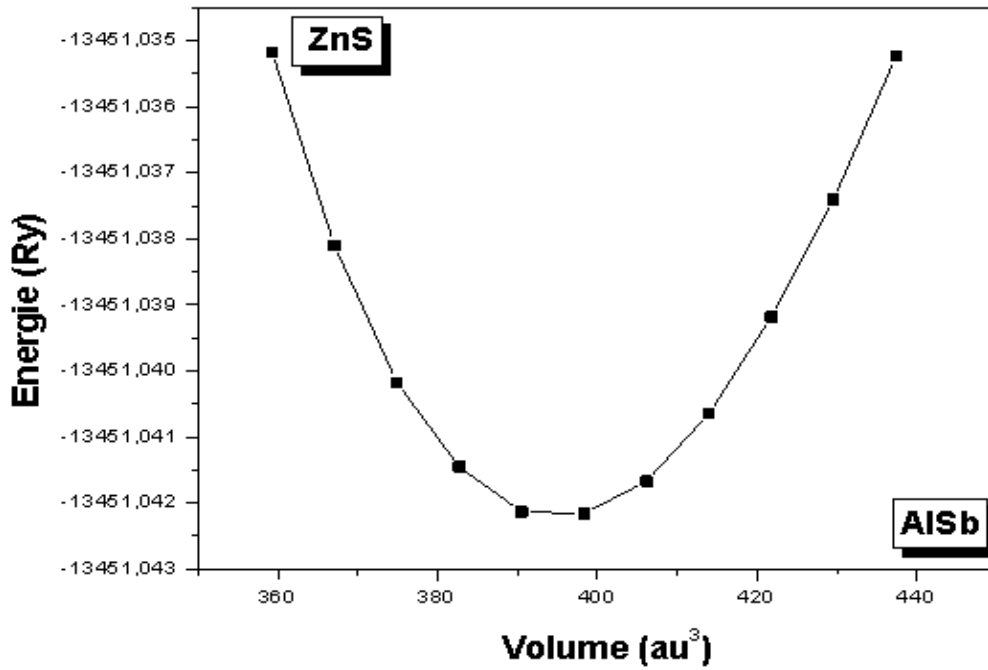
نمر على الخطوات الموضحة في الصورة وعند النقر على `run optimize job` يبدأ الحساب، عند نهاية هذا الأخير ننقر على `Plot` لرسم منحنى الطاقة بدلالة الحجم من أجل مختلف نقاط الضغط والتمديد وذلك حسب معادلة ميرناغان.

III-3-1-2-دراسة استقرار البنية $B_xAl_{1-x}Sb$:

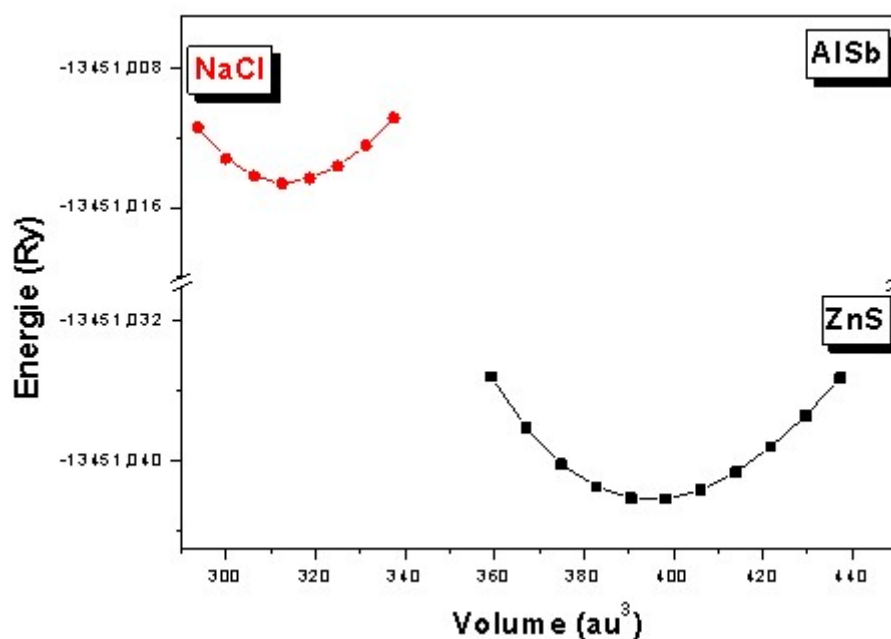
بالاعتماد على برنامج الرسم `Origin06` يتم رسم منحنيات كل من المركبات الثنائية والثلاثية وذلك في كل من بنية `NaCl` و `ZnS` كما توضحه الصور أسفله:



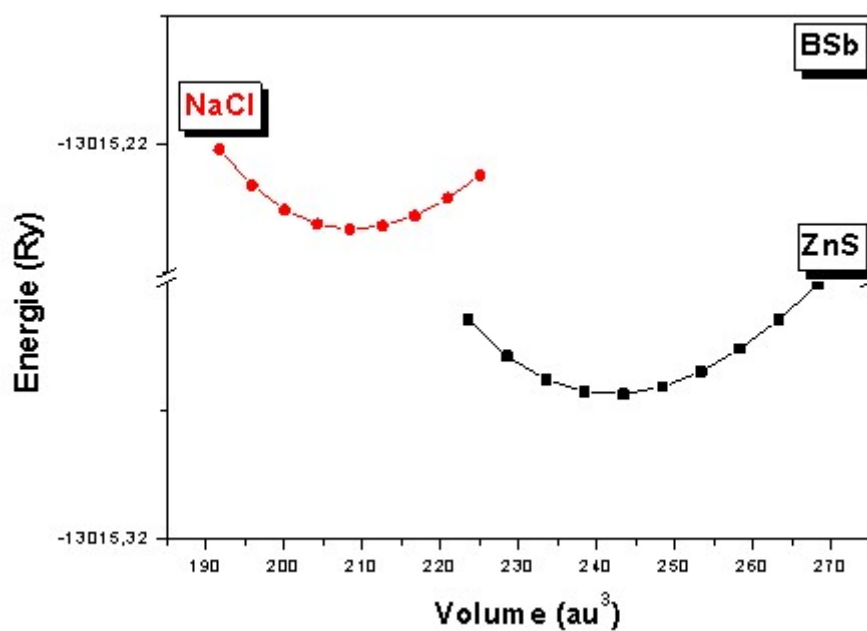
الشكل (8-III): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب AISb في بنية NaCl.



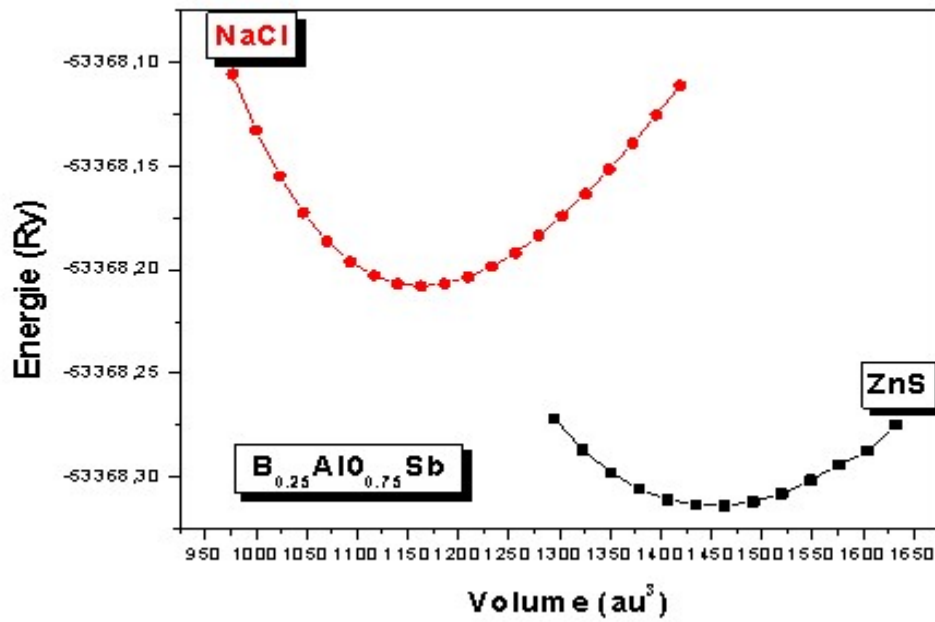
الشكل (9-III): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب AISb في بنية ZnS.



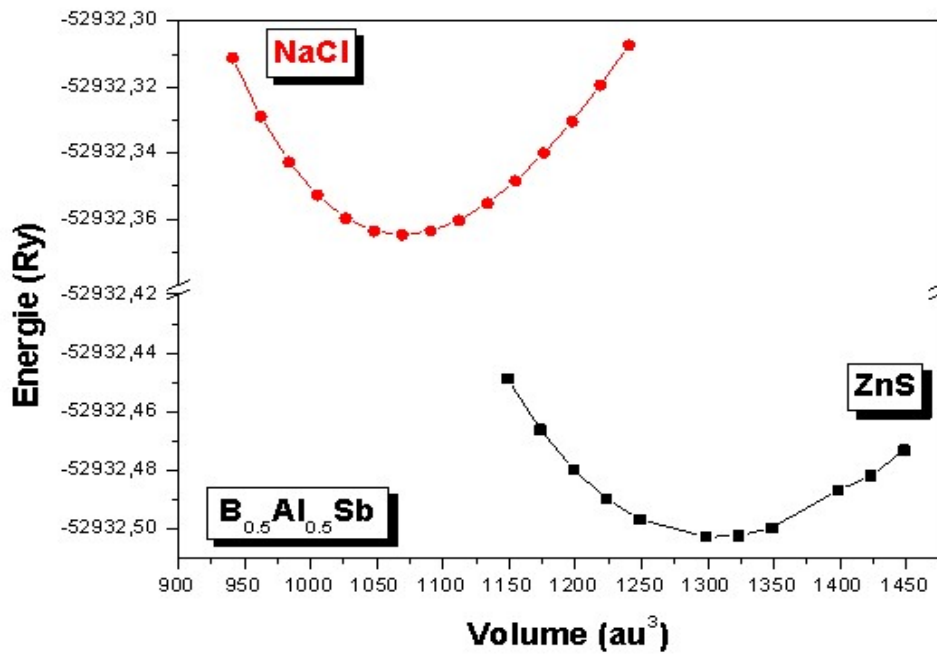
الشكل(III-10): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب AISb في بنيتي NaCl و ZnS.



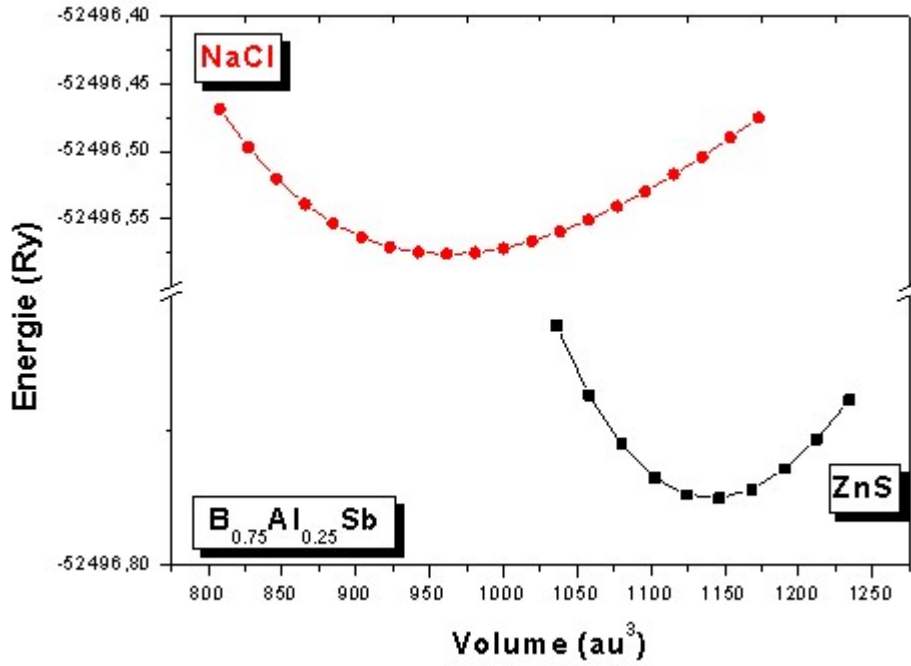
الشكل(III-11): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب BSb في بنيتي NaCl و ZnS.



الشكل(III-12): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب B_{0.25}Al_{1.0}Sb لبنيتي NaCl و ZnS.



الشكل(III-13): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب B_{0.5}Al_{0.5}Sb لبنيتي NaCl و ZnS.



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

تشير نتائج الحسابات الموضحة في الأشكال السابقة إلى أن المركبات الثنائية و الخلائط الثلاثية المدروسة للمركب $(B_xAl_{1-x}Sb)$ تتوافق مع بنية كبريتيد الزنك كأكثر بنية مستقرة، و ذلك كون أدنى قيمة للطاقة الدنيا تتوافق مع بنية ZnS.

كذلك من نتائج هذه الدراسة إيجاد قيمة ثابت الشبكة و معامل الإنضغاطية لجميع المركبات و في كلا البنيتين و ذلك بالإعتماد على تقريب WC-GGA و هذه النتائج موضحة في الجدول التالي:

الجدول (III-5): قيم ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية للمركبات الثنائية و الخلائط الثلاثية لكل من بنيتي

NaCl و ZnS

التركيز (X)	المركب $B_xAl_{1-x}Sb$	الثوابت البنوية (X)	WC-GGA		التجريبية	النظرية
			ZnS	NaCl		
X=0	AlSb	a (A^0)	6.1624	5.7038	6.135 ^a , 6.058 ^b	6.16 ^c , 6.160 ^c , 6.232 ^c
		B ₀ (GPa)	54.0070	67.7279	55.1 ^c , 58.0 ^d	54.00 ^e , 54.9 ^c , 49.7 ^c
X=0.25	B _{0.25} Al _{0.75} Sb	a (A^0)	5.9917	5.5650		5.99 ^e
		B ₀ (GPa)	60.4137	72.2358		58.77 ^e
X=0.5	B _{0.5} Al _{0.5} Sb	a (A^0)	5.7800	5.4114		5.78 ^e
		B ₀ (GPa)	66.5388	80.4651		66.77 ^e
X=0.75	B _{0.75} Al _{0.25} Sb	a (A^0)	5.5294	5.2233		5.53 ^e
		B ₀ (GPa)	80.8039	91.7062		82.31 ^e
X=1	BSb	a (A^0)	5.2340	4.9833		5.23 ^e , 5.275 ^h , 5.12 ^g
		B ₀ (GPa)	105.6768	111.4112		106.46 ^e , 108 ⁱ , 115 ^g

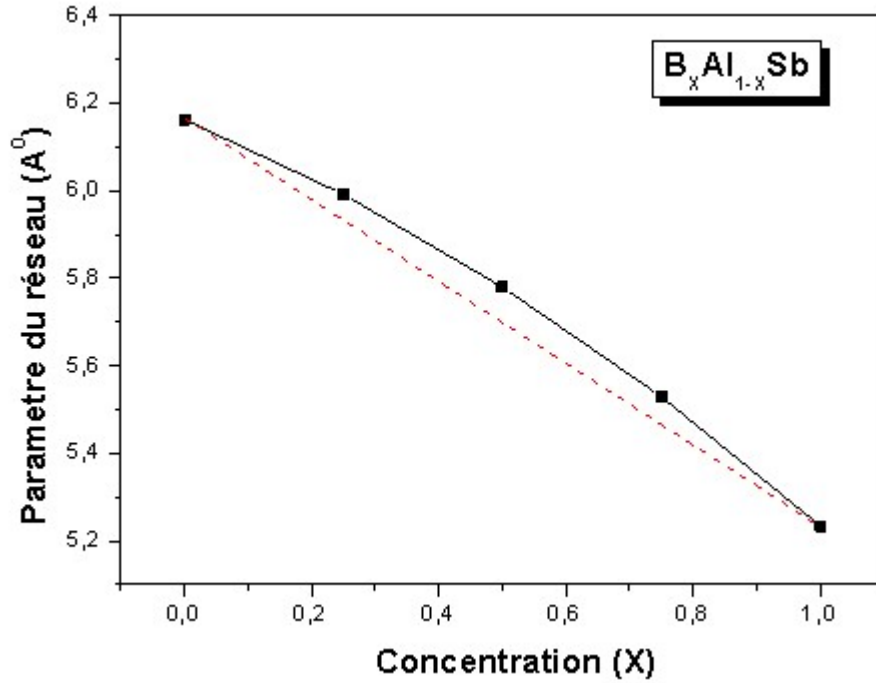
a : Ref [2], b : Ref [3], c : Ref [4], d : Ref [5], e : Ref [6], g : Ref [7],

h : Ref [8], i : Ref [9]

نلاحظ من خلال الجدول تقارب كبير بين القيم المحصل عليها لثابت الشبكة في بنية ZnS مع القيم التجريبية حيث بلغ الارتياح النسبي بالنسبة للمركب الثنائي AISb (0.44%)، كما أن القيم المتحصل عليها قريبة جدا من القيم النظرية (من المراجع) حيث توجد بعض القيم المتطابقة.

كذلك بالنسبة لمعامل الانضغاطية فالقيم المتحصل عليها قريبة لكل من النتائج التجريبية و النظرية حيث بلغ الارتياح النسبي لمعامل انضغاطية المركب AISb في البنية الأكثر استقرارا ب (1.98%).

التقارب بين القيم المتحصل عليها و القيم التجريبية يكون أكثر بالنسبة للبنية الأكثر استقرارا، كما يفسر نجاعة التقريب المستعمل WC-GGA.



الشكل (III-15): تغيرات ثابت الشبكة بدلالة التركيز

نلاحظ من خلال المنحنى أن هناك تناسب عكسي بين تغيرات ثابت الشبكة والتركيز، لكن المنحنى ليس خطياً بالضبط بل هنالك انحناء والذي نستطيع تحديده بمطابقة معادلة المنحنى الرياضية المتحصل عليها ببرنامج الرسم Origin مع العبارة النظرية ليفيغار (Vegar)^[10] تعطى معادلة هذا الأخير كما يلي:

$$(III-2) \quad a(A_xB_{1-x}C) = xa_{Ac} + (1-x)a_{BC} - bx(1-x)$$

حيث:

X: تمثل التركيز.

a_{Ac} : ثابت الشبكة للمركب AC.

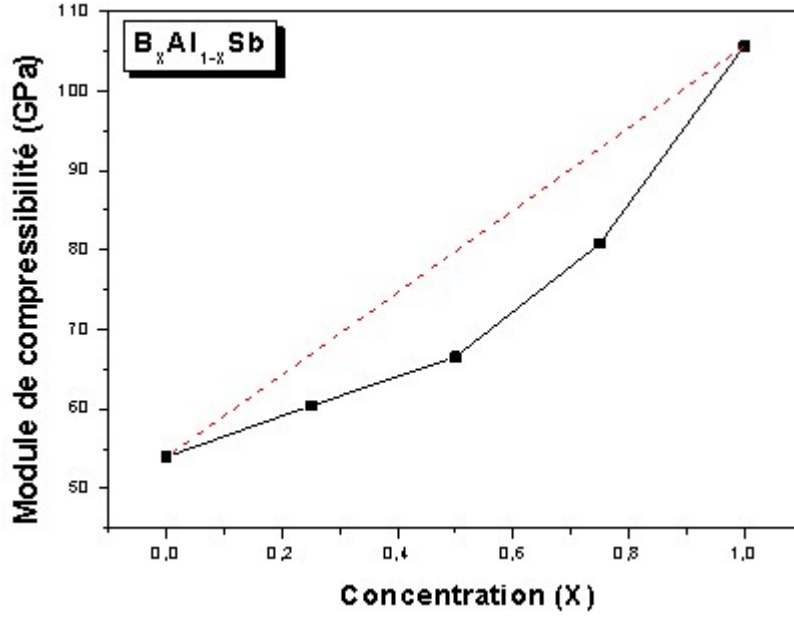
a_{BC} : ثابت الشبكة للمركب BC.

b: معامل الانحناء.

والعبارة الرياضية المتحصل عليها من برنامج الرسم Origin تعطى كما يلي:

$$(III-3) \quad Y = 6.16213 - 0.5981 X - 0.32949 X^2$$

ومنه معامل الانحناء: $b = -0.32949$



الشكل (III-16): تغيرات معامل الانضغاطية بدلالة التركيز

نلاحظ من خلال المنحنى أن هناك تناسب طردي بين تغيرات معامل الانضغاطية والتركيز تناسب. العبارة الرياضية المتحصل عليها من برنامج الرسم Origin تعطى كما يلي:

$$(III-4) \quad Y = 55.18099 - 2.01939 X + 51.51131X^2$$

ومنه معامل الانحناء: $b = 51.51131$

III-3-2- الخصائص الإلكترونية:

بعد دراسة الخصائص البنيوية للمركب $B_x Al_{1-x} Sb$ والتي من بينها ثابت الشبكة، سنقوم بدراسة الخصائص الإلكترونية المتمثلة في بنية عصابات الطاقة في بنية كبريتيد الزنك ZnS وقيم الفجوة الطاقية بالنسبة لنفس المركب وذلك باستخدام التقريب mBJ حيث يتم إدخال ثابت الشبكة المحصل عليه في ملف البنية والقيام بحفظها، ثم اتباع الخطوات التالية:

- إنشاء ملف البنية $B_x Al_{1-x} Sb$ struct
- التهيئة الأولية (initialisation):

يتم خلالها إتباع نفس الخطوات التي تم اتباعها سابقا لحساب الخصائص البنيوية مع تغيير التقريب المستخدم من WC-GGA إلى PBE-GGA.

Session: [[awadi](#)]
/home/marwa/marwa/electronic/binaire/AISb

Select Exchange Correlation Potential:
PBE-GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof 96) ▾

ENERGY to separate core and valence states:
ALTERNATIVELY: specify charge localization (between 0.97 and 1.0) to select core state
-6.0 (recommended: -6.0 Ry)
(check how much core charge leaks out of MT-sphere)

[Execute!]

Execution
StructGen
initialize calc.
run SCF
single prog.
optimize (V, c/a)
mini. positions
command line
frozen phonons

Utilities
Tasks
Files
Session Mgmt.
Configuration
Usersguide

الشكل (III-17): نافذة نوع كيون التبادل-الارتباط

ثم نقر على (continue with SCF)

Session: [[awadi](#)]
/home/marwa/marwa/electronic/binaire/AISb

SCF Cycle

Options: ([help])

parallel
 optimize positions (MSR1 a)
 iterative diag
 iter. after full-diag
 iter.diag (no HinV)
 vec2pratt with iter.diag
 spinorbit

no HNS [6]
 in 1 new [2]
 q-limit [0.05]
 lt-number [40]

spin polarized
 constrain moment to 0
 AFM calc.
 dm
 orbital pot (DFT+U)
 eece (hybrid-DFT for correlated e)

FSM [0]

DFT-D3 (dispersion corrections)
 nl-vdW (dispersion corrections)
 hf (full hybrid-DFT, expensive!)
 diaghf (diagonal-only full hybrid-DFT)
 non-scf full hybrid-DFT
 newklist (full hybrid-DFT with new k-list)
 redklist (full hybrid-DFT with red. k-list)

Expert options:
[]

Scratch Directory:
[]

Convergence criteria:
 Energy: [0.0001] Ry
 Force: [1] mRy/au
 Charge: [0.001] e

Type of execution: [background] ▾
E-mail notification to []

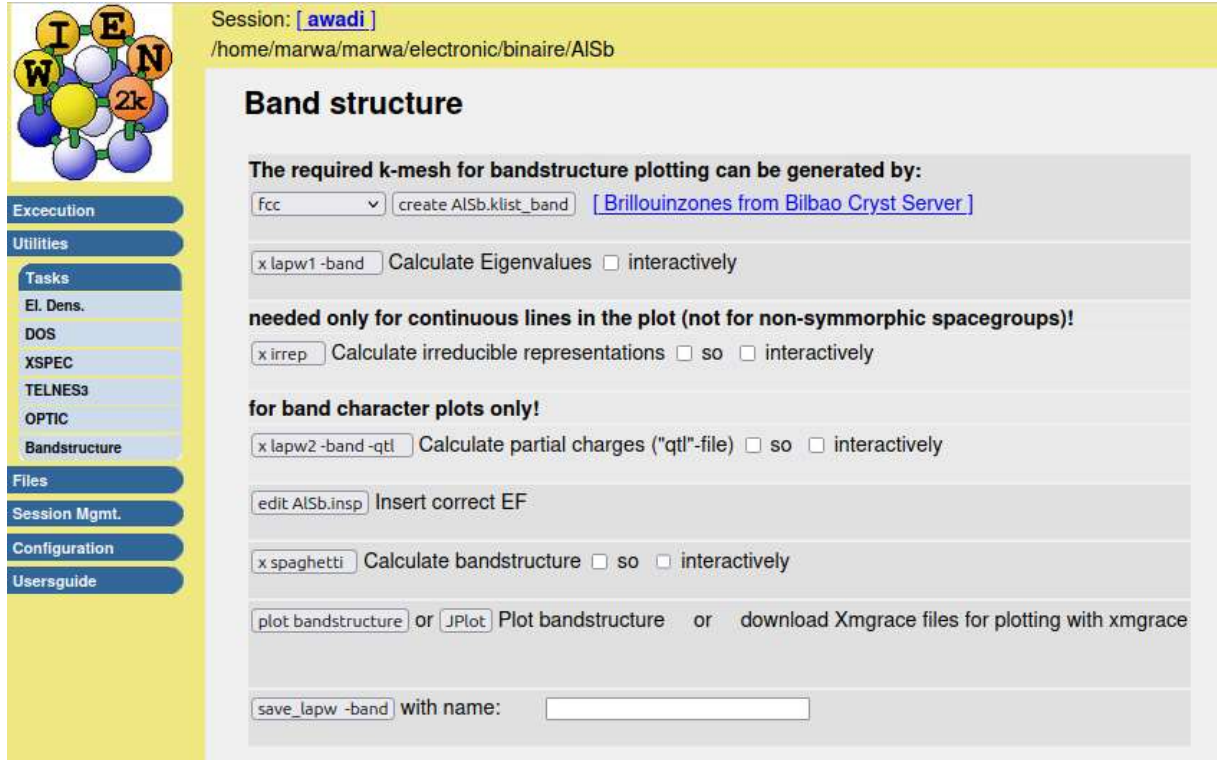
[start SCF cycle] [Clear entries] only save parameters

Execution
StructGen
initialize calc.
run SCF
single prog.
optimize (V, c/a)
mini. positions
command line
frozen phonons

Utilities
Tasks
Files
Session Mgmt.
Configuration
Usersguide

الشكل (III-18): نافذة زر حساب الحلقة SCF

- إنشاء نطاقات الطاقة: نحصل على شكل نطاقات الطاقة من خلال اختيار (Band Structure) الموجودة في Tasks التي تسمح بحساب مجموعة من الخصائص:



Session: [awadi]
/home/marwa/marwa/electronic/binaire/AISb

Band structure

The required k-mesh for bandstructure plotting can be generated by:
fcc [\[Brillouinzones from Bilbao Cryst Server\]](#)

x lapw1 -band Calculate Eigenvalues interactively

needed only for continuous lines in the plot (not for non-symmorphic spacegroups)!
 x irrep Calculate irreducible representations so interactively

for band character plots only!
 x lapw2 -band -qtl Calculate partial charges ("qtl"-file) so interactively

Insert correct EF

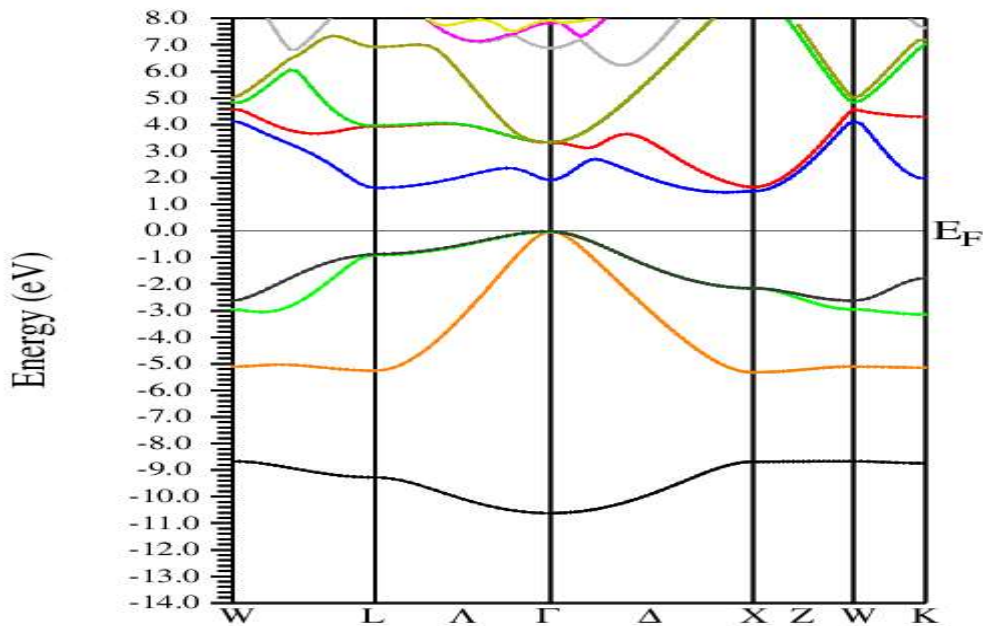
x spaghetti Calculate bandstructure so interactively

or Plot bandstructure or

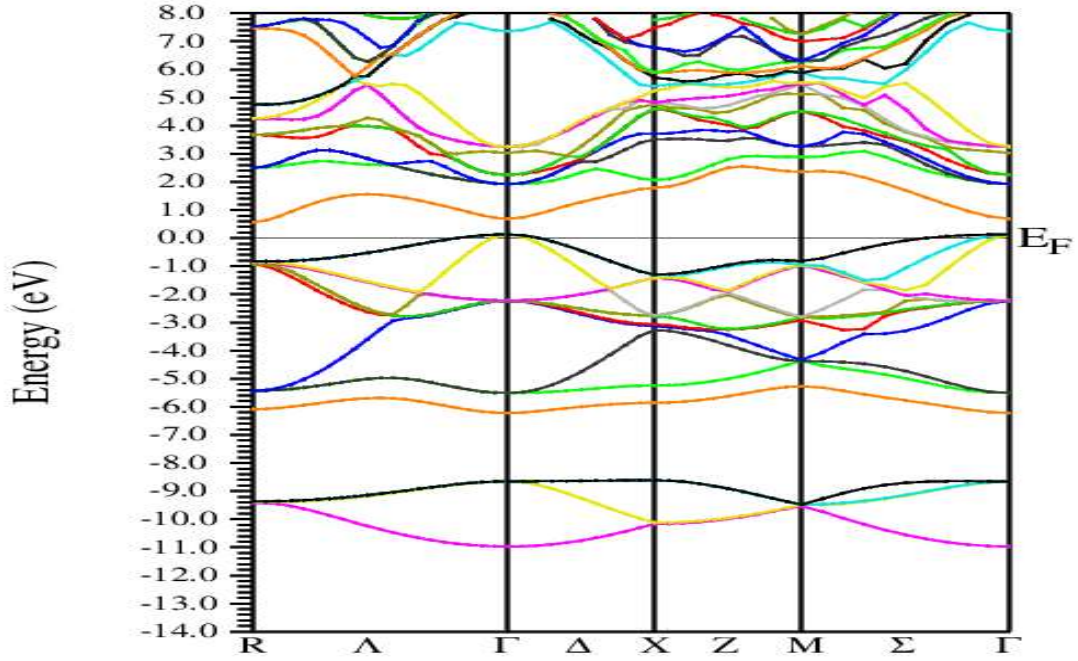
with name:

الشكل (III-19): نافذة حساب نطاقات الطاقة في برنامج Wien2k

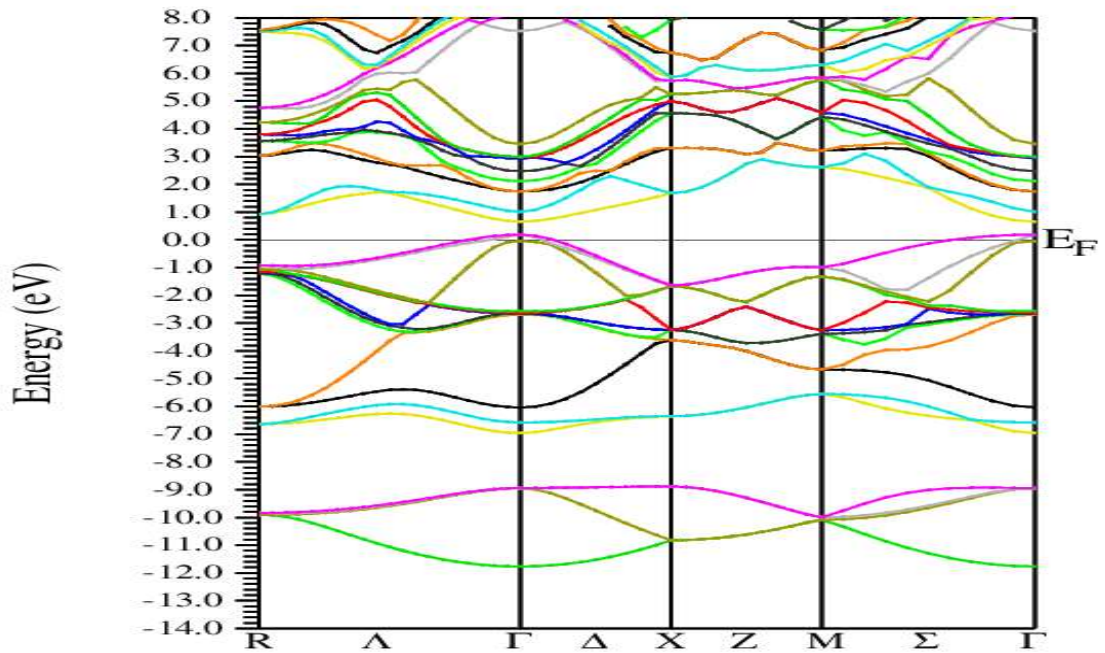
نطاقات الطاقة بالنسبة للمركبات الثنائية و الخلائط الثلاثية المدروسة كما يلي:



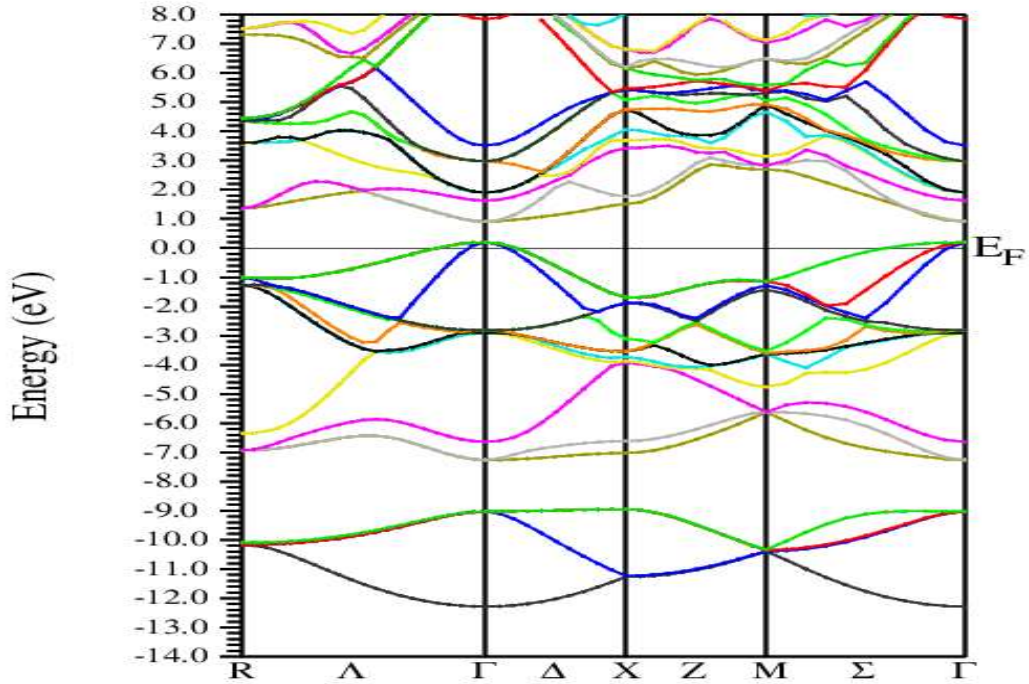
الشكل (III-20): نطاقات الطاقة للمركب AISb



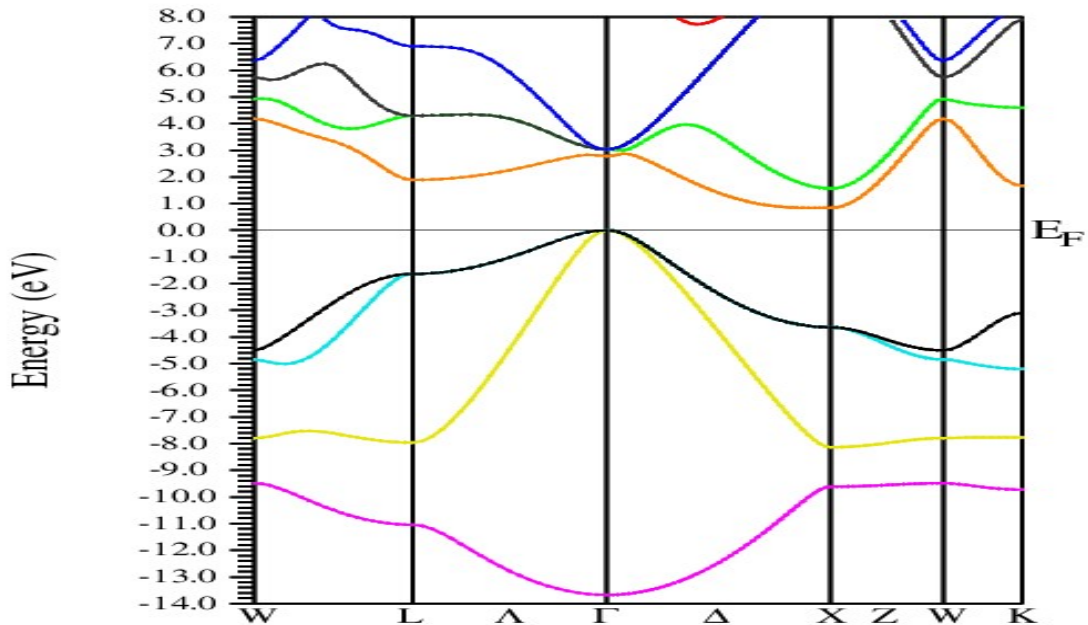
الشكل(III-21): نطاقات الطاقة للخليط $B_{0.25}Al_{0.75}Sb$



الشكل(III-22): نطاقات الطاقة للخليط $B_{0.5}Al_{0.5}Sb$



الشكل(III-23): نطاقات الطاقة للخليط $B_{0.75}Al_{0.25}Sb$



الشكل(III-24): نطاقات الطاقة للمركب BSb

نلاحظ من خلال المنحنيات السابقة أن الفجوة الطاقية المحصل عليها بالنسبة للخلائط الثلاثية $B_{0.75}Al_{0.25}Sb$ ، $B_{0.5}Al_{0.5}Sb$ ، $B_{0.25}Al_{0.75}Sb$ هي فجوة طاقية مباشرة لأنها تأخذ الاتجاه $(\Gamma-\Gamma)$ ، وذلك كون شريط التكافؤ وشريط التوصيل يقعان في نفس النقطة Γ .

بينما تأخذ الفجوة الطاقية للمركبين الثنائيين AISb و BSb الاتجاه (X- Γ) فهي بذلك فجوة طاقية غير مباشرة لأن شريط التوصيل وشريط التكافؤ لا يقعان في نفس النقطة.

نلخص نتائج الفجوة الطاقية لكل من المركبات الثنائية و الخلائط الثلاثية المدروسة وفق التقريب (mBJ) في بنية كبريتيد الزنك في الجدول التالي:

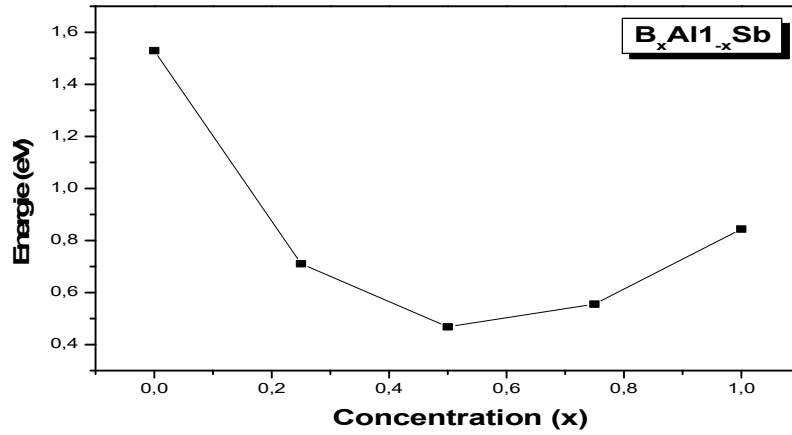
الجدول (6-III): قيم الفجوة الطاقية للمركبات الثنائية والثلاثية في بنية كبريتيد الزنك ZnS

التركيز	المركب	نمط الفجوة	الفجوة الطاقية Eg (eV)	التجريبية	النظرية (mbj)
X=0	AISb	(X- Γ)	1.52959	1.696 ^f	1.739 ^e
X=0.25	B _{0.25} Al _{0.75} Sb	(Γ - Γ)	0.71069		0.573 ^e
X=0.5	B _{0.5} Al _{0.5} Sb	(Γ - Γ)	0.46836		0.581 ^e
X=0.75	B _{0.75} Al _{0.25} Sb	(Γ - Γ)	0.55527		0.830 ^e
X=1	BSb	(X- Γ)	0.84389	0.51 ⁿ	1.120 ^k , 1.190 ^l 0.964 ^m , 1.142 ^e

e : Ref [7], k : Ref [11], l : Ref [12], m : Ref [13], n : Ref [14], f : Ref [15]

من خلال الجدول وبمقارنة قيم الفجوة الطاقية المحسوبة باستخدام التقريب mBJ-GGA مع القيم النظرية التي تم التحصل عليها من المراجع لكل من المركبات الثنائية و الخلائط الثلاثية نجد أنها متقاربة نوعاً ما.

وبمقارنة القيم المحصل مع القيم التجريبية، بالنسبة للمركبات الثنائية فهي متقاربة مما يدل على نجاعة التقريب mBJ-GGA، أما بالنسبة للخلائط الثلاثية فنلاحظ غياب تام للقيم التجريبية في المراجع لذا يمكننا اعتبار الخليط B_xAl_{1-x}Sb كخليط جديد قيد الدراسة ويمكن الاستفادة من القيم النظرية المحصل عليها في عملنا في الدراسات القادمة.



الشكل (III-25): تغيرات الفجوة الطاقية بدلالة التركيز للخليط $B_x Al_{1-x} Sb$

من خلال المنحنى نجد أن الفجوة الطاقية تتناقص يتناقص تركيز ذرة الألمنيوم Al و بازدياد تركيز البور B، و ذلك بسبب تناقص عدد الالكترونات كون عدد الالكترونات Al أكبر من عدد الالكترونات البور، لتصل لأدنى قيمة لها عند $B_{0.5}Al_{0.5}Sb$ ثم تتزايد بازدياد تركيز الألمنيوم و نقصان تركيز البور.

III-3-2- ضغط التحول:

تتغير البنية البلورية بفعل عدة عوامل من أهمها التأثير المباشر للضغط الذي بزيادته يتقلص الحجم وبنقصانه يتمدد الحجم، وذلك عن طريق تغير المسافات بين الذرات، التغير في زوايا دوران متعدد الوجوه، أو ظهور مراحل انتقالية جديدة، هذا الانتقال يكون (التغير في طبيعة الرابطة وأيضا الطاقة الداخلية).

سلوك الأنتالبي الحراري الحر G بدلالة ضغط التحول P تسمح لنا بتحديد ضغط التحول يعطى الأنتالبي الحراري الحر بالعلاقة:

$$G = U + PV - TS$$

حيث أن:

U : الطاقة الداخلية الكلية

P : الضغط

V : الحجم

T : درجة الحرارة

S : الأنتروبي

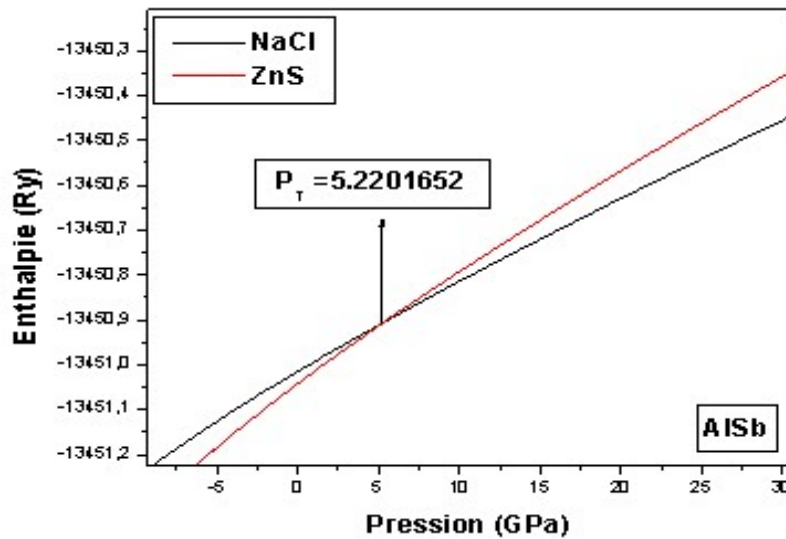
أخذنا درجة الحرارة $T = 0^\circ\text{K}$ (الحالة الثابتة)، G تتناقص بتناقص الأنتالبي H ، وبالتالي العلاقة تصبح كما يلي:

$$G = H = U + PV$$

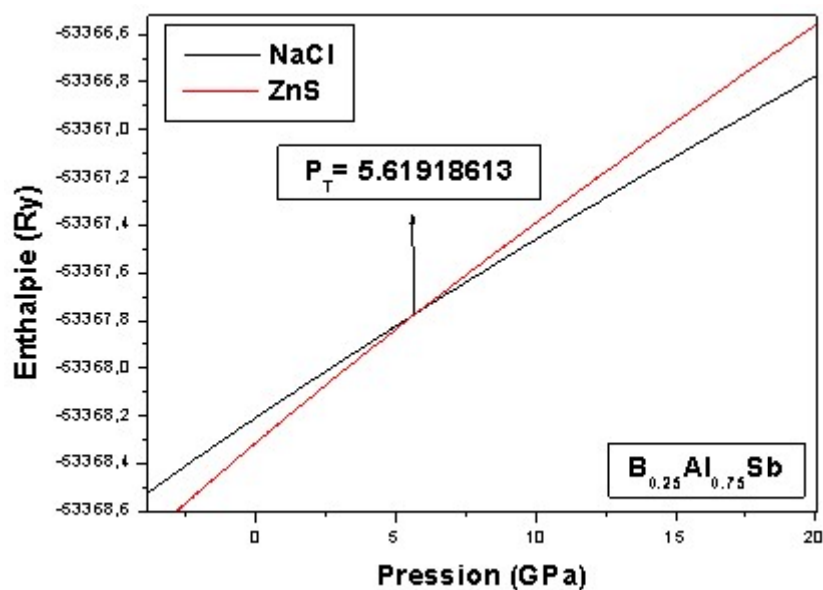
في الترموديناميك الحراري، الضغط الذي يتساوى فيه المحتويان الحراريان في مرحلتين مختلفتين يسمى ضغط التحول، لذلك يوجد تقاطع بين البيانيين للمركبات المدروسة.

لدراسة ضغط التحول لكل من بنيتي ZnS و NaCl ندرس الأنتالبي الحراري بدلالة الضغط ونقوم باختيار قيم التقريب WC-GGA لنجاعة هذا التقريب.

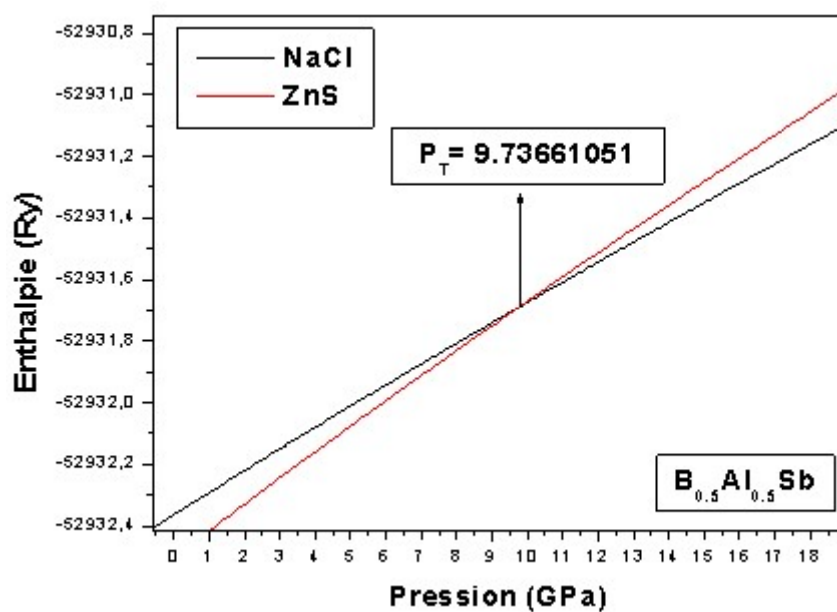
الأشكال التالية تبين تغير الأنتالبي الحراري بدلالة الضغط للخليط $B_x\text{Al}_{1-x}\text{Sb}$:



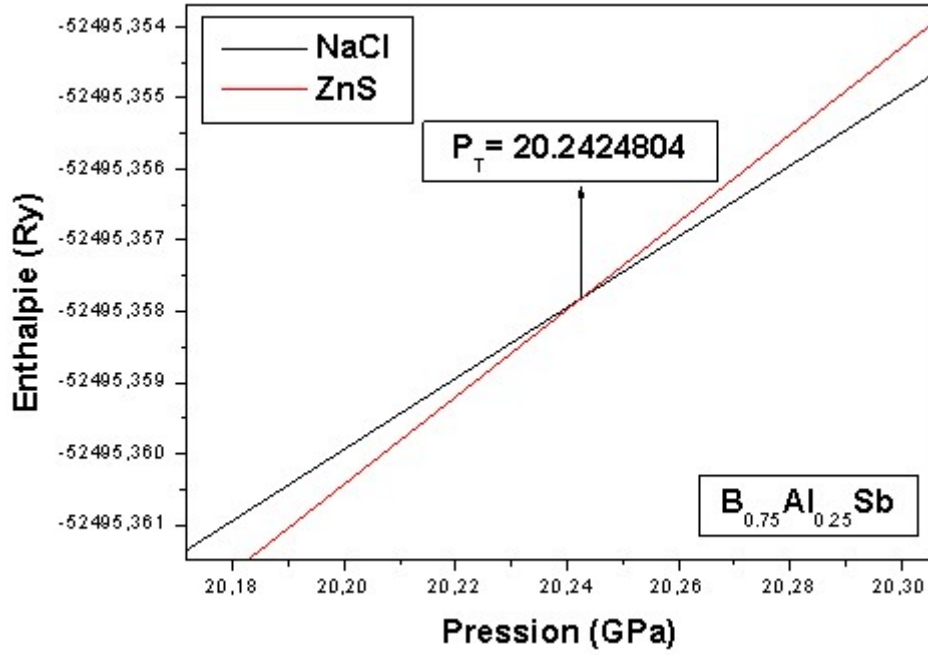
الشكل (III-26): تغير الأنتالبي بدلالة الضغط للمركب AISb



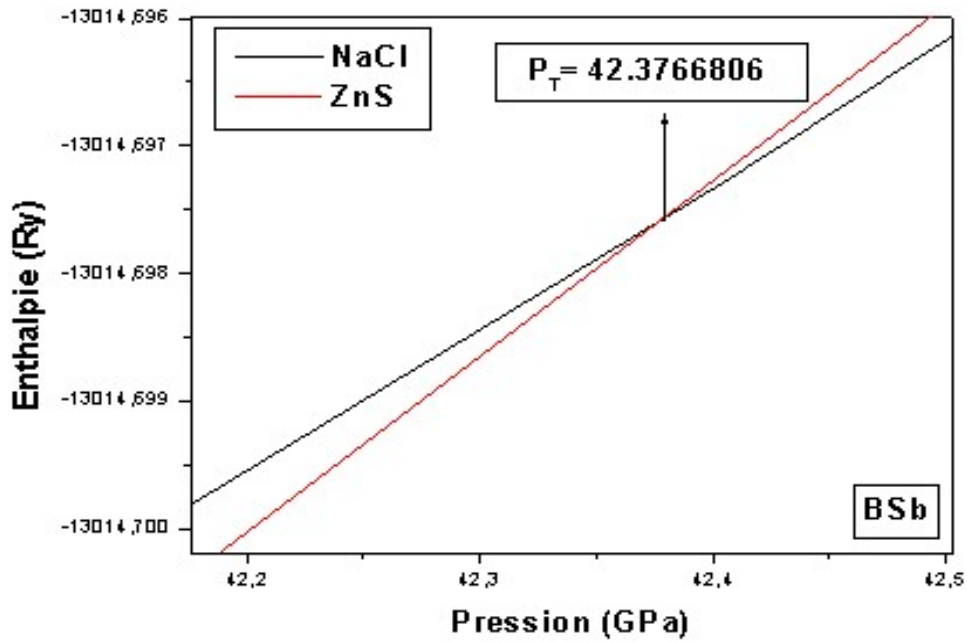
الشكل (III-27): تغير الأنتالبي بدلالة الضغط للمركب $B_{0.25}Al_{0.75}Sb$



الشكل (III-28): تغير الأنتالبي بدلالة الضغط للمركب $B_{0.5}Al_{0.5}Sb$



الشكل(III-29): تغير الأنتالبي بدلالة الضغط للمركب $B_{0.75}Al_{0.25}Sb$



الشكل(III-30): تغير الأنتالبي بدلالة الضغط للمركب BSb

من خلال المنحنيات السابقة يمكننا استخراج قيم ضغط التحول للانتقال من بنية ZnS إلى NaCl

الجدول(III-7): قيم ضغط التحول للخليط $B_xAl_{1-x}Sb$

التركيز	المركب	Pt(Gpa)	التجريبية	النظرية
X=0	AlSb	5.2201652		
X=0.25	B_{0.25}Al_{0.75}Sb	5.61918613		
X=0.5	B_{0.5}Al_{0.5}Sb	9.73661051		
X=0.75	B_{0.75}Al_{0.25}Sb	20.2424804		
X=1	BSb	42.3766806		59 ^p ، 53 ^q ، 56 ^o

o: Ref [16], p: Ref [17], q: Ref [18]

من خلال الجدول نلاحظ غياب تام لكل من القيم النظرية والتجريبية لضغط التحول للخليط المدروس $B_xAl_{1-x}Sb$ مما يدل على أن هذا المركب جديد قيد الدراسة ويمكن اعتبار نتائجنا المحصل عليها مرجعا في الدراسات القادمة.

قائمة مراجع الفصل الثالث

- [1] F.D.Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244
- [2] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys, J.Appl. phys. 89 (2001) 5815-5875.
- [3] S. Adachi, Band gaps and refractive indices of AlGaAsSb, and InPAsSb : key properties for a variety of the 2-4-um optoelectronic device applications, J.Appl. Phys. 61 (1987) 4869
- [4] F. El Haj Hassan, A.V. Postnikov, o.Pagés, Structural, electronic, optical and thermal properties of $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ quaternary alloys : first-principles study, J. Alloys Compd. 504 (2010) 559-565.
- [5] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur, Handbook series on semiconductor parameters, Ternary and Quaternary III-V Compounds, 2, World Scientific, 1999.
- [6] K. Boubendira, S.Bendaif, O.Nemiri, A. Boumaza, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, Fundamental properties of zinc-blende AlSb, BSb and their $Al_{1-x}B_xSb$ ternary alloys, Chinese Journal of Physics, 1 May 2017.
- [7] M. Ferhat, B. Bouhafis, A. Zaoui, H. Aourag, First-principles study of structural and electronic properties of Bsb, J. Phys. 10 (1998) 7995-8006.
- [8] F. El Haj Hassan, First-principles study of BN_xSb_1 , $BpxSb_{1-x}$ and BA_sxSb_{1-x} Alloys, Phys. Stat. Solidi (b) 242 (15) (2005) 3129-3137.
- [9] M L Cohen, Calculation of buik moduli of diamond and zinc-blende solids, Phys, Rev. B 32 (1988) 7988-7991.
- [10] M.Ferhat, A.Zaoui ; Phys, Rev. B73(2006) 115107.
- [11] J. Haines, J. Léger, G. Bocquillon, Annu.Rev. Mater.Res.31(2001) 1-23.
- [12] D. S Yadav, C. Kumar, J. Singh, Parashuram, G. Kumar,J. Eng.Comput.Innov.3 26(2012).
- [13] F.E. Hassan, H. Akbarzadeh, M. Zoeter, J. Phys.Condens. Matter 13(2004) 293-301.
- [14] T.D. Steiner, Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications, ArtechHouse, Boston, 2004.

-
- [15] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, Band parameters for III-V compound semiconductors and their their alloys, J.Appl.Phys.89 (2001) 5815-5875
- [16] S.C. Tidrow, A. Tauber, W.D. Wilber, R.D. Finnegan, D.W. Eckart, W.C. Drach, Appl.Super conductivity 7 (1997) 1769.
- [17] J.R. Chelikowsky, Phys.Rev. B35(1987) 1174-1180.
- [18] A.Jayaraman, R.C. Newton, G.C. Kennedy, Nature191(1961) 1288-1290.

خاتمة عامة

الخاتمة العامة:

إن الهدف من هذا العمل هو دراسة كل من الخصائص البنيوية، الالكترونية وضغط التحول لنصف الناقل $B_xAl_{1-x}Sb$ من أجل تراكيز معينة (0, 0.25, 0.5, 0.75,1) X من خلال نظرية الكثافة الدالية DFT المعتمدة على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا المدمجة في برنامج Wien2k بالاعتماد على التقريب (WC-GGA) بالنسبة للخصائص البنيوية والتقريب (mBJ) للخصائص الالكترونية.

الخصائص البنيوية:

النتائج المحصل عليها لكل من ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية قريبة جدا من النتائج التجريبية وأحسن من النظرية ما يفسر نجاعة التقريب المستخدم (WC-GGA)، كما أن البنية الأكثر استقرارا هي بنية كبريتيد الزنك (ZnS).

الخصائص الالكترونية:

من خلال استخدام التقريب (mBJ) وجدنا أن للمركبات الثنائية $AlSb$ و BSb فجوة طاقة غير مباشرة ($\Gamma-X$)، في حين الخلائط الثلاثية ($B_{0.75}Al_{0.25}Sb$ ، $B_{0.5}Al_{0.5}Sb$ ، $B_{0.25}Al_{0.75}Sb$) لها فجوة طاقة مباشرة ($\Gamma-\Gamma$)، أما بالنسبة لقيمتها فهي قريبة من القيم التجريبية.

ضغط التحول:

يتم عن طريق تحديد قيمة الضغط الذي يتحول فيه المركب من بنية كبريتيد الزنك (ZnS) إلى بنية كلوريد الصوديوم (NaCl) لكل من المركبات الثنائية (BSb ، $AlSb$) والخلائط الثلاثية ($B_{0.75}Al_{0.25}Sb$ ، $B_{0.5}Al_{0.5}Sb$ ، $B_{0.25}Al_{0.75}Sb$).

ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية وضغط التحول للخليط $B_xAl_{1-x}Sb$ بالنسبة للخصائص البنيوية تم دراستها في كل من بنييتي كبريتيد الزنك (ZnS) وكلوريد الصوديوم (NaCl) بالاعتماد على التقريب (WC-GGA)، حيث أظهرت النتائج أن البنية الأكثر استقرارا هي كبريتيد الزنك، أما الخصائص الإلكترونية فتم دراستها في البنية الأكثر استقرارا وذلك باستخدام التقريب (mBJ) حيث تمكنا من تحديد قيمة ونوع الفجوة الطاقية، كما تم إيجاد ضغط التحول من بنية كبريتيد الزنك الى كلوريد الصوديوم. وهذا استنادا الى نظرية الكثافة الدالية DFT المعتمدة على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكامل (FP-LAPW) المدمجة في برنامج Wien2k.

الكلمات المفتاحية: DFT، mBJ، WC-GGA، NaCl، ZnS، $B_xAl_{1-x}Sb$.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et la pression de transition des alliages ternaires $B_xAl_{1-x}Sb$, par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) intégrée dans le code WIEN-2k. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé développé par Wu-Cohen (WC-GGA) pour calculer les paramètres structuraux dans deux structures sulfure de zinc (ZnS) et du chlorure de sodium (NaCl). Les résultats ont montré que la structure la plus stable est la structure de sulfure de zinc (ZnS). Nous avons calculé la pression de transition de la structure ZnS vers la structure NaCl pour les alliages ternaires $B_xAl_{1-x}Sb$. Pour les propriétés électroniques ont été étudiées dans la structure la plus stable (ZnS) en utilisant l'approximation (mBJ). La structure des bandes énergétiques, le type et les valeurs de la bande interdite des alliages étudiés ont été déterminés. Les résultats obtenus de nos calculs sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

Mots-clés : DFT mbj WC-GGA NaCl ZnS $B_xAl_{1-x}Sb$

Abstract:

In this work, we studied the structural, electronic and transition pressure of ternary alloys $B_xAl_{1-x}Sb$, by the method of linearized augmented plane waves (FP-LAPW) based on density functional theory (DFT) integrated into the WIEN-2k code. We used the generalized gradient approximation developed by Wu-Cohen (WC-GGA) to calculate structural parameters in two structures of zinc sulfide (ZnS) and sodium chloride (NaCl). The results showed that the most stable structure is the zinc sulfide (ZnS) structure. We calculated the transition pressure from the ZnS structure to the NaCl structure for the $B_xAl_{1-x}Sb$ ternary alloys. For electronic properties were studied in the most stable structure (ZnS) using the (mBJ) approximation. The energy band structure, type and bandgap values of the studied alloys were determined. The results obtained from our calculations are in good agreement with the experimental and theoretical data available in the literature.

Keywords : DFT, mBJ, WC-GGA, NaCl, ZnS, $B_xAl_{1-x}S$