

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



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء
تخصص: فيزياء التطبيقية

كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.

الرقم: PhAPP 14/2019

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): وحشي حليلة السعدية

تحت عنوان

دراسة الخصائص البنيوية ، الإلكترونية و الضوئية لمواد الكالكوبيريت

$CdXP_2$ (X : Ge, Sn, Si)

تمت المناقشة بتاريخ : 10 / 07 / 2019 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة المسيلة	إبرير ميلود
مشرف	جامعة المسيلة	مقاق نفيسة
مساعد مشرف	وحدة تنمية الطبقات الرقيقة وتطبيقاتها - سطيف -	حجاب مفدي
مناقشا	جامعة المسيلة	بري السعدي

السنة الجامعية: 2018/2019

شكر و تقدير

الحمد لله الذي أثار لنا درب العلم و المعرفة وأعاننا على أداء هذا الواجب ووفقنا على انجاز هذا العمل.

نتوجه بجزيل الشكر و الامتنان إلى كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد على انجاز هذا العمل وفي تذليل ما واجهنا من صعوبات، ونخص بالذكر الأستاذة المشرفة مفاق

نفيسة والأستاذ حجاب مفدي الذان لم يبخلا علينا بتوجيهاتهم ونصائحهم القيمة التي كانت عوناً لي في إتمام هذا البحث.

ولا يفوتني أن أشكر الأستاذ المحترم إبرير ميلود.

الإهداء

الحمد لله رب العالمين و الصلاة والسلام على خاتم الأنبياء وأشرف المرسلين.

أهدي هذا العمل إلى :

من ربنتي وأنارت دربي و أعاننتي بالصلوات و الدعوات ، إلى أعلى إنسان في هذا الوجود أمي الحبيبة.

إلى من عمل بكد في سبيلي و علمني معنى الكفاح و أوصلني إلى ما أنا عليه أبي الكريم أدامه الله سندا لي.

إلى إخوتي : مسعود ، محمد ، منير

إلى أخواتي : وفاء، أمينة وابنها الكتكوت إياد، خولة، منيرة، بشرى، وسيلة، منار.

إلى كل طالبة ماستر (2) في قسم الفيزياء التطبيقية وفيزياء المواد دفعة 2019.

إلى كل الأصدقاء خارج قسم الفيزياء منهم د. فاطمة الزهراء عيادي، ندى، أمال، ياسمينه، نورة، مروة، منى، عبير.....

إلى كل الأقارب

إلى كل من عمل معي بكد بغية اتمام هذا العمل، أستاذتي مقاق نفيسة.

إلى كل الأساتذة الأفاضل في قسم الفيزياء.

حليمة السعدية

الصفحة	الموضوع
-	شكر و عرفان
-	الفهرس
I	قائمة الأشكال
II	قائمة الجداول
1	مقدمة عامة
الفصل الاول : نظرية دالية الكثافة DFT وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل	
5	1-I. مقدمة:
5	2-I. معادلة شرود ينغر للبلورة:
6	3-I. تقريب Born-Oppenheimer:
7	4-I. تقريب Hartree:
8	5-I. تقريب Hartree-Fock:
8	6-I. نظرية دالية الكثافة (DFT):
9	1-6-I. نظريتي Hohenberg-Kohn
10	2-6-I. معادلة kohn-Sham:
11	3-6-I. حلول معادلة kohn-Sham:
12	7-I. تقريب كثافة الموضع (LDA):
12	8-I. تقريب التدرج المعمم GGA:
13	9-I. التقريب المعدل لبريك جونسن mBJ:
15	10-I. طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW
15	1-10-I. مقدمة:
16	2-10-I. طريقة APW:
18	3-10-I. مبدأ طريقة LAPW:
19	4-10-I. النشر على المدارات الموضعية:
19	4-10-I. مفهوم طريقة FP-LAPW:
20	6-10-I. برنامج Wien2k:
22	مراجع الفصل الأول:
الفصل الثاني : عموميات على مواد الكالكوبيريت	
24	1-II. مقدمة:
24	2-II. مواد ثلاثية الكالكوبيريت:
25	3-II. بنية مواد الكالكوبيريت:
26	4-II. نوع الكالكوبيريت (II-IV-V ₂):
27	5-II. التركيب البلوري لبعض أنواع الكالكوبيريت (II-IV-V ₂):
28	6-II. الخصائص الفيزيائية لمواد الكالكوبيريت:
28	1-6-II. الخصائص الإلكترونية:
30	2-6-II. عصابة الطاقة لكالكوبيريت نوع II-IV-V ₂ :
30	3-6-II. الخصائص الضوئية:
31	6-II. الاستنتاج:
32	مراجع الفصل الثاني:
الفصل الثالث : النتائج و المناقشة	
34	1-III. مقدمة:
34	2-III. تفاصيل الحساب:
37	3-III. الخصائص البنيوية:

42 4-III الخصائص الإلكترونية:
43 1-4-III عصابة الطاقة:
46 2-4-III كثافة الحالات الإلكترونية:
52 5-III الخصائص الضوئية:
52 1-5-III دالة العزل الكهربائي:
56 2-5-III معامل الانكسار $n(\omega)$:
59 3-5-III معامل الإمتصاص $\alpha(\omega)$:
61 4-5-III الانعكاس الضوئي $R(\omega)$:
63 5-5-III الناقلية الضوئية $k(\omega)$:
66 6-5-III ضياع الطاقة الإلكتروني $I(\omega)$:
68 6-III استنتاج:
69 مراجع الفصل الثالث:
70 خلاصة عامة:
	ملخص

قائمة الأشكال

14	الشكل (1.I) : مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT
16	الشكل (2.I) : كمون « Muffin tin » (MT)
21	الشكل (3.I) : بنية برنامج Wien2k
24	الشكل (1.II) : جزء من الجدول الدوري يوضح عائلة نصف موصلة في مرحلة الكلوبيريت
26	الشكل (2.II) : أصل بنية الكلوبيريت
27	الشكل (3.II) : مقارنة التركيب البلوري لأشباه الموصلات الثنائية (zinc-Bande)(Gap)
29	الشكل (4.II) : منطقتان بريليون من شبكة الكلوبيريت متداخلة في منطقة بريليون من شبكة (zinc-Bandé)
30	الشكل (5.II) : مخطط بنية الطاقة من نوع II-IV-V2 ، [5]
36	الشكل (1.III) : التركيب البلوري رباعي الزوايا لمركب كلكوبيريت $Cd(Ge, Si, Sn)P_2$
39	الشكل (2.III) : الطاقة الكلية بدلالة الحجم لمركبات $CdGeP_2$ ، $CdSiP_2$ و $CdSnP_2$ باستخدام تقريب LDA
40	الشكل (3.III) : الطاقة الكلية بدلالة النسبة c/a لمركبات $CdGeP_2$ ، $CdSiP_2$ و $CdSnP_2$
43	الشكل (4.III) : يمثل منطقة بريليون الأولى (CFC)
45	الشكل (5.III) : عصابة الطاقة للمركبات $Cd(Si, Ge, Sn)P_2$ باستخدام تقريب TB-mBJ-LDA
47	الشكل (6.III) : كثافة الحالة لمركب $CdSiP_2$ المحسوبة بتقريب TB-mBJ-LDA
48	الشكل (7.III) : كثافة الحالة لمركب $CdSnP_2$ المحسوبة بتقريب TB-mBJ-LDA
50	الشكل (8.III) : كثافة الحالة لمركب $CdGeP_2$ المحسوبة بتقريب TB-mBJ-LDA
54	الشكل (9.III) : الجزء الحقيقي لدالة العزل الكهربائي لـ $Cd(Si, Ge, Sn)P_2$ باستخدام طريقة TB-mBJ-LDA
55	الشكل (10.III) : الجزء التخيلي لدالة العزل الكهربائي لـ $Cd(Si, Ge, Sn)P_2$ باستخدام طريقة TB-mBJ-LDA
58	الشكل (11.III) : معامل الانكسار $n(\omega)$ لـ $Cd(Si, Ge, Sn)P_2$ باستخدام طريقة TB-mBJ-LDA
60	الشكل (12.III) : معامل الإمتصاص $\alpha(\omega)$ لـ $Cd(Si, Ge, Sn)P_2$ باستخدام طريقة TB-mBJ
63	الشكل (13.III) : الانعكاس الضوئي $R(\omega)$ لـ $Cd(Si, Ge, Sn)P_2$ باستخدام طريقة TB-mBJ
66	الشكل (14.III) : الناقية الضوئية $K(\omega)$ لـ $Cd(Si, Ge, Sn)P_2$ باستخدام طريقة TB-mBJ
68	الشكل (15.III) : ضياع الطاقة الإلكتروني $L(\omega)$ لـ $Cd(Si, Ge, Sn)P_2$ باستخدام طريقة TB-mBJ

قائمة الجداول

الصفحة	الجدول
27	الجدول (1.II): معاملات شبكة الكلوبيريت
28	الجدول (2.II): موضع ذرات شبكة الكلوبيريت (II-IV-V ₂)
31	الجدول(3.II): بعض الخصائص لمواد الكلوبيريت الثلاثي الملاحظ في درجة حرارة الغرفة.....
35	الجدول(1.III): قيم R_{mt} , R_{MT}^{min} , K_{max} , k_{point} , k_{point} (optique), Γ , P , Ge , Sn , Si في مرحلة الكلوبيريت.....
41	الجدول (2.III): قيم كل من ثابت الشبكة (a (Å) و c/a ، معامل الانضغاطية β و المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية β' و الحد الأدنى من الطاقة E_{min} (Ryd) لمركبات الكلوبيريت $CdSnP_2$ و $CdSiP_2$, $CdGeP_2$
45	الجدول(3.III): قيم الفجوة لمركبات $Cd(Si, Ge, Sn)P_2$ باستخدام تقريب [4] LDA، TB-mBJ
56	الجدول (4.III): قيم ثوابت العزل الكهربائي الثابت $\epsilon_1(0)$
58	الجدول (5.III): قيم معامل الانكسار عند الصفر $n(0)$
63	الجدول (6.III): قيم الانعكاس الضوئي عند الصفر $n(0)$
66	الجدول (7.III): قيم الحد الأقصى و عرض الناقلية الضوئية لـ $Cd(Si, Ge, Sn)P_2$ المحسوبة بتقريب TB_mBJ

مقدمة عامة :

لطالما ارتبطت الحضارة الإنسانية ارتباطاً وثيقاً باستخدام المواد. حيث أنه لا شيء يشهد أكثر من حقيقة أن تاريخ الإنسان مصنف حسب تطور معرفته. في الواقع، حتى لو نسينا ذلك معظم الوقت، التكنولوجيا تحيط بنا، ويمكننا أن نطلق على عصرنا عصر فيزياء المادة.

في الوقت الحاضر التقدم التكنولوجي والصناعي يعتمد بقوة على تقدم المواد. حيث أصبح تصميم المواد عن طريق الكمبيوتر الطريقة الأكثر فعالية في بحث علوم المواد. هذا يعكس التطورات الحديثة في النظرية الإلكترونية لشرح العديد من النتائج التجريبية و التنبؤ بالخصائص الفيزيائية، للمواد التي لم يتم تصورها بعد [1].

أدت دراسة خواص المواد إلى إهتمام خاص بالتقدم التكنولوجي للفيزياء و الكيمياء. حيث يعتمد التطوير على التصنيع، التوصيف و النمذجة الفيزيائية عن طريق المحاكاة العددية التي تلعب دوراً متزايد الأهمية في العديد من المجالات من الفيزياء الصلبة إلى الكيمياء الجزيئية. وقد أتاح الوصول إلى المعالجات الأكثر قوة إلى تنفيذ طرق حسابية معقدة، مما يسمح بالحصول على نتائج تجريبية أكثر دقة [2].

تم اكتشاف العديد من السبائك الخلوية أو تمت دراسة خصائصها (البنوية، الإلكترونية، المرنة و الضوئية) بشكل تجريبي و نظري. يوصف بنية السبائك بالكلكوبيريت تحت الصيغة العامة $II-IV-V_2$. على احتمال أن تكون أشباه الموصلات.

على مدار العقود الماضية ، كانت المركبات $II-IV-V_2$

($II=Cd, IV=Si, Ge, Sn, V_2=P, As, Sb$) ، والمعروفة عموماً باسم الكلكوبيريت،

موضوعاً للعديد من الأعمال النظرية و التجريبية ، وفائدتها التكنولوجية، كما أن خصائصها المثيرة للاهتمام هي التي دفعتهم لتحقيق.

نظرية دالية الكثافة (DFT)، هي شكليات بديلة للكميات الأولى باستخدام وظائف الموجة. ومن المثير للاهتمام بشكل خاص لعلاج خصائص الجسم N في المادة المكثفة. سهل العديد من الإجراءات العددية الدقيقة في الحساب. تطبيقاتها هي:

كثيرة منها على سبيل المثال : عصابة الطاقة في الفيزياء الصلبة، الخصائص الضوئية، المغناطيسية..... لبعض السبائك [3].

لقد استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) بتقريباته

(LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA) تقريب Becke و johnson المعدل لـ (mBJ)، باستخدام برنامج (wien2k).

ينقسم هذا العمل الى ثلاثة فصول. الأول، يصف نظرية دالية الكثافة، الطريقة المستخدمة في حل المشكلة الإلكترونية الناتجة عن إدخال تقريب ناتج على معادلة شرودينغر متعددة الأجسام، تقريب يستخدم للطاقة تبادل-ارتباط. المبادئ الأساسية لطريقة المستخدمة، وهذا هو الحل بالنسبة لموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل (FP_LAPW)

مع وصف برنامج (wien2k) المستخدمة لمحاكاة الخصائص الفيزيائية المختلفة.

الفصل الثاني يعرض عموميات على الخصائص الإلكترونية، الضوئية و البنيوية لمواد الككوبيريت.

الفصل الثالث يبين الخصائص البنيوية، الإلكترونية و الضوئية التي تم الحصول عليها باستخدام الطرق الموضحة في الجزء الأول، لمواد $\text{Cd}(\text{Si}, \text{Sn}, \text{Ge})\text{P}_2$.

- [1] Cherrad,D.(2012).EtudeAb initio des proprietés structurales,élastique,électronique et optique des pervoskites CaXO_3 ($x=\text{Sn}$ et Hf) dans la phase cubique et orthorhombique,Université Ferhat Abbas de sétif 1
- [2] Rachid,A.(2011).Etude des propriétiés physique des chalcopyrites CuInSe_2 , CuGaSe_2 , $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, liniversité Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie dOran.
- [3]Larb,K. (2011).Etude proprietés Electronique des Matériaux Freeomgnétiques, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie d'Oran.

الفصل الأول

DFT نظرية دالية الكثافة

و

طريقة الأمواج المستوية

المتزايدة خطيا والكمون

الكامل

FP-LAPW

1-I. مقدمة:

من أجل معرفة مختلف الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة علينا دراسة النظام المتعلق بسلوك الإلكترونات حيث تتفاعل مع الأيونات وفي ما بينها (تفاعل نواة- نواة ، إلكترون - نواة ، إلكترون - إلكترون).

ولهذا تكون معادلة شرود ينغر (Schrödinger) مستعصية الحل حسابيا ، لذلك نستخدم نظرية دالية الكثافة DFT كوسيلة رياضية من أجل حل معادلات ميكانيك الكم الأساسية .

2-I. معادلة شرود ينغر للبلورة:

كل الاجسام البلورية نستطيع اعتبارها كنظام واحد يتكون من جسيمات خفيفة (الإلكترونات) و الثقيلة (النوية). توصف بمعادلة شرود ينغر [1]:

$$H \psi = E \psi \quad 1-I$$

في حالة السكون معادلة شرود ينغر تكون مستقلة عن الزمن

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

Ψ هي الدالة الموجية وتتعلق بكل إحداثيات (أنوية + إلكترونات) ، E هي القيم الذاتية الموافقة و H يمثل مؤثر الهاملتونيان للبلورة حيث يكون مؤلفا من الطاقة الحركية لكل الجسيمات و طاقة التفاعل فيما بينهم، حيث تكتب في غياب الحقل الخارجي على الشكل التالي:

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad 3-I$$

حيث:

T_e : الطاقة الحركية للإلكترونات.

T_n : الطاقة الحركية للأنوية.

V_{ee} : طاقة تفاعل إلكترون- إلكترون.

V_{nn} : طاقة تفاعل نواة - نواة.

V_{en} : طاقة تفاعل إلكترون - إلكترون.

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{\alpha=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{-e^2 Z_e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

4-I

تحتوي معادلة شرود ينغر على $3(Z+1) N_\alpha$ متغير لمول واحد من الذرات ، فنجد في $1cm^3$ من البلورات 10^{22} ذرة ، و بهذه الكيفية معادلة شرود ينغر تكون مستحيلة الحل إلا بفرض عدد من التقريبات ، أولا تقريبات بورن- أوبنها يمر.

3-I. تقريبات Born-Oppenheimer :

المعادلة (4-I) معقدة جدا بحيث لا يمكن حلها من الناحية التحليلية، فقد تم تبسيطها، في عام 1927 من طرف ماكسن بورن و روبرت أوبنها يمر اللذان اقترحا حلا تقريبا لتبسيط معادلة شرود ينغر، يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية ، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الإلكترونات و كتلة الأنوية ، حيث أن كتلة الإلكترونات أقل بكثير من كتلة الأنوية في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة الأنوية [2] ، وبذلك تصبح الطاقة الحركية للأنوية معدومة ($T_n = 0$)

و طاقة تفاعل نواة - نواة ثابتة $V_{nn} = cte$

أي يصبح الهاميلتونيان الكلي للجملة المؤلفة من هاميلتونيان إلكتروني و هاميلتونيان نووي على الشكل :

$$H = V_{nn} + H_e \quad 5-I$$

بحيث:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en}$$

H_e يمثل هاميلتونيان الإلكترونات .

إذن تصبح معادلة شرود ينغر لإلكترونات هي:

$$H_e \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad 6-I$$

لا يمكن حل المعادلة بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى بتقريب هارترى.

4-I. تقريب Hartree :

في سنة 1928 تمكن العالم الإنكليزي هارترى من وضع أول نموذج كمي لوصف الذرة متعددة الإلكترونات [3] ، على نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى :

$$H = \sum_i H_i \quad 7-I$$

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

$$\psi(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{\mathbf{r}}_i) \quad 8-I$$

وتكتب الطاقة الكلية للجملة كمجموعة الطاقة الموافقة لكل حالة إلكترونية :

$$E = \sum E_i \quad 9-I$$

ومنه معادلة شرود ينغر تصبح :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{\mathbf{r}}_i) + V_H(\vec{\mathbf{r}}_i) \right] \psi_i(\vec{\mathbf{r}}) = E \psi_i(\vec{\mathbf{r}}) \quad 10-I$$

1- الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية K :

$$V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad 11-I$$

R_k يمثل موضع الأنوية .

2- الكمون الفعال لهرتري:

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

5-I. تقريب Hartree -Fock:

في عام 1930 بين فوك أن الدالة الموجية لهارترتي لا تحترم مبدأ استبعاد باولي [4] ، و لذلك قام فوك بتطوير نموذج هارترتي بإدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات [5] بحيث توجد $N!$ احتمال لوضع N إلكترون على N موضع $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$.

حيث حل معادلة الدالة الموجية محددات سلاتر [6] التي كتبها على النحو التالي :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \Psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \Psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad 13-I$$

و المعامل $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ هو ثابت التعامد

إن تحديد الكمون داخل البلورة هي من بين الصعوبات التي تصادف حساب بنية عصابات الطاقة ولذلك وجدت طريقة حديثة و هي نظرية دالية الكثافة (DFT)

6-I. نظرية دالية الكثافة (DFT) :

يتم استخدام نظرية دالية الكثافة كأداة رياضية لحل مشكلات الكم و في وصف وتحليل خصائص الأنظمة المعقدة الفيزيائية و الكيميائية وتحتوى على عدد كبير من الإلكترونات [7] حيث تستخدم الكثافة الإلكترونية كوظيفة أساسية بدلا من الدالة الموجية كما في طريقة Hartree-Fock [8] حيث تستند هذه النظرية إلى نظريتين ابتكرهما Hohenberg - Kohn

1-6-I. نظريتي Hohenberg-Kohn :

في سنة 1964 تم إعادة صياغة نظرية دالية الكثافة (DFT) وذلك بفضل تقريب هوهانبرغ-كوهن الذي يقوم على النظريتان الأساسيتان :

أ- النظرية الأولى:

تعتمد على أخذ الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي $V_{ext}(r)$ (كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(\rho) \quad 14-I$$

حيث أن دالية الطاقة

$$\mathbf{E}(\rho) = \langle \psi | \mathbf{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \mathbf{T} + \mathbf{U} | \psi \rangle \quad 15-I$$

حيث أن \mathbf{T} و \mathbf{U} كمون تفاعل والطاقة الحركية لإلكترونات على الترتيب

بتطبيق تقريب هارترى فوك نجد :

$$\mathbf{E}_{H,K}(\rho) = \mathbf{F}_{H,K}(\rho) + \int \mathbf{V}_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad 16-I$$

$$\mathbf{F}_{H,K}(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} d\vec{\mathbf{r}}_1 d\vec{\mathbf{r}}_2 + \mathbf{G}(\mathbf{P}) \quad 17-I$$

حيث أن $\mathbf{G}(\mathbf{P})$ تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية و طاقة تفاعل لهترى ، دوال الكثافة الإلكترونية تبقى صحيحة مهما كتم شكل قوة لكمون الخارجي و عدد الإلكترونات .

ب - النظرية الثانية:

برهنا بأن كثافة الحالة الأساسية تعطي كثافة الحد الأدنى، وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات كالتالي:

$$\mathbf{E}(\rho_0) = \text{Min}\mathbf{E}(\rho) \quad 18-I$$

هوهانبرغ-كوهن برهنا على أن الكثافة الحقيقية للحالة الأساسية تعطي أقل طاقة، وكل الخصائص الأخرى تكون بدلالة كثافة الطاقة للحالة الأساسية في نظام الإلكترونات، الكمون الخارجي يتم تحديده باستخدام مبدأ التغيرات.

2-6-I. معادلة kohn - Sham :

تكتب كثافة الإلكترونات على شكل مجموع كثافة الجسيمات و من أجل الحصول على طاقة الحالة الأساسية نستعمل مبدأ التغيرات [9]، تعطي الكثافة بـ:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad 19-I$$

ϕ_i الحالة المشغولة للإلكترونات i

دالية الطاقة الكلية للإلكترونات $E_e(\rho)$:

$$E_e = T + V \quad 20-I$$

حيث T الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل

و V كمون التفاعل إلكترون - إلكترون .

طاقة هارترى-فوك $E_{H.F}(\rho)$:

$$E_{H.F} = T_0 + V = T_0 + (V_H + V_X) \quad 21-I$$

حيث T_0 الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_H كمون هارترى و V_X كمون تبادل الإلكترونات.

دالية $F_{H.K}$ هي :

$$F_{H.K} = T - T_0 + T_0 + V \quad 22-I$$

$V_C = T - T_0$ كمون ارتباط الإلكترونات .

$$F_{H.K} = (V_C + V_X) + T_0 + V_H \quad 23-I$$

$V_{XC} = V_C + V_X$ هو كمون تبادل-ارتباط.

ومنه دالية الطاقة الكلية

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{XC}(\rho) + V_{est}(\rho) \quad 24-I$$

معادلة كوهن-شام.

$$(T + V_{est} + V_H + V_{XC})\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad 25-I$$

3-6-I. حلول معادلة kohn-Sham :

تتركز مختلف الطرق لحساب بنية عصابات الطاقة مبدئياً على DFT و ترتب حسب استخدامها للكثافة، الكمون ومدارات كوهن-شام [10]، وبالتالي دالة الموجة الأساسية هي :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha}\phi_\alpha(\mathbf{r}) \quad 26-I$$

بحيث أن $\phi_\alpha(r)$ المعادلة الأساسية و $C_{i\alpha}$ هي معاملات النشر لدالة الموجة .

إذا يجب حل المعادلات الأساسية $\phi_\alpha(r)$ لحساب معاملات $C_{i\alpha}$ وذلك بطريقة الدورات التكرارية بحيث تكون الطاقة الكلية في القيمة الدنيا

حلول كوهن-شام تعطي:

$$(H - \epsilon_i O)C_i = 0 \quad 27-I$$

حيث : O مصفوفة التغطية و H هاميلتونيان كوهن

ولتبسيط الحساب نحل معادلة كوهن-شام من أجل نقاط تناظر في منطقة بريليون الأولى ولذلك نستخدم حلقة تكرارية كما في الشكل (1-I) بحيث ندخل الكثافة الأولية للشحنة ρ_{in} في التكرار الأول لحساب كثافة جديدة ρ_{out} . إذا تغيرت كثافة أو الطاقة (معيار التقارب) ، نرجع إلى الخطوة الأولى ونقوم بالمزج بين الكثافتين ρ_{in} و ρ_{out} بالطريقة التالية:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad 28-I$$

i : درجة التكرار

α : معامل المزج

ونواصل الحلقة التكرارية على هذا النحو حتى نتحصل على التقارب المطلوب.

حتى الآن فإن DFT هي الطريقة الدقيقة ، ولكن من أجل أن تكون DFT و معادلات Kohn-Sham قابلة للاستخدام في الممارسة العملية، و نحتاج إلى اقتراح صيغة لـ $E_{XC}[\rho(r)]$ ومن أجل ذلك يجب أن نذهب إلى التقريب :

❖ أول تقريب LDA

❖ ثاني تقريب GGA

7-I تقريب كثافة الموضع (LDA) :

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانسة باعتباره متجانسا موضعيا [11]، بحيث تعطى طاقة تبادل - ارتباط في هذا التقريب ب:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho(r)] dr^3 \quad 29-I$$

و باستخدام مبدأ سبين تكتب طاقة تبادل- ارتباط ب:

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)) = \int \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)] dr^3 \quad 30-I$$

مع العلم أن طاقة تبادل- ارتباط تقسم إلى قسمين.

$$\epsilon_{XC} = \epsilon_X + \epsilon_C \quad 31-I$$

8-I تقريب التدرج المعمم GGA:

تصححات LDA المستخدمة حاليا أخذت بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر تدرج $\nabla\rho(r)$ [12] و [13] أي أن النتيجة المحصل عليها في تقريب كثافة الموضع LSDA نعيد كتابتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم LSDA

إذا طاقة تبادل - ارتباط في تقريب التدرج المعمم تأخذ الشكل التالي:

$$E_{XC}^{GGA}(\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)) = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) dr^3 \quad 32-I$$

$\nabla\rho(r)$ تدرج الكثافة الإلكترونية.

9-I. التقريب المعدل لبريك جونسن mBJ :

حيث قدم Tran-Blaha [14] سنة 2009 أطروحة حول نسخة معدلة لدالية بريك جونسن ، هذه الاخيرة برهنت بسرعة نجاحها بالنسبة لطرق الحساب الأكثر استعمالا LDA [11] و GGA [12] و [13] وذلك من أجل حساب فجوة الطاقة بتغيير في الكمون لبريك جونسن على الشكل التالي :

$$cv_{X,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = cv_{X,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad 33-I$$

حيث :

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

كثافة الإلكترونية.

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

كثافة الطاقة الحركية.

الكمون ل Becke-Roussel $v_{X,\sigma}^{BR}$

نشير إلى أنه إذا اخترنا $c=1$ لدالية بريك جونسن [15] هذا الثابت المختار يتعلق خطيا مع

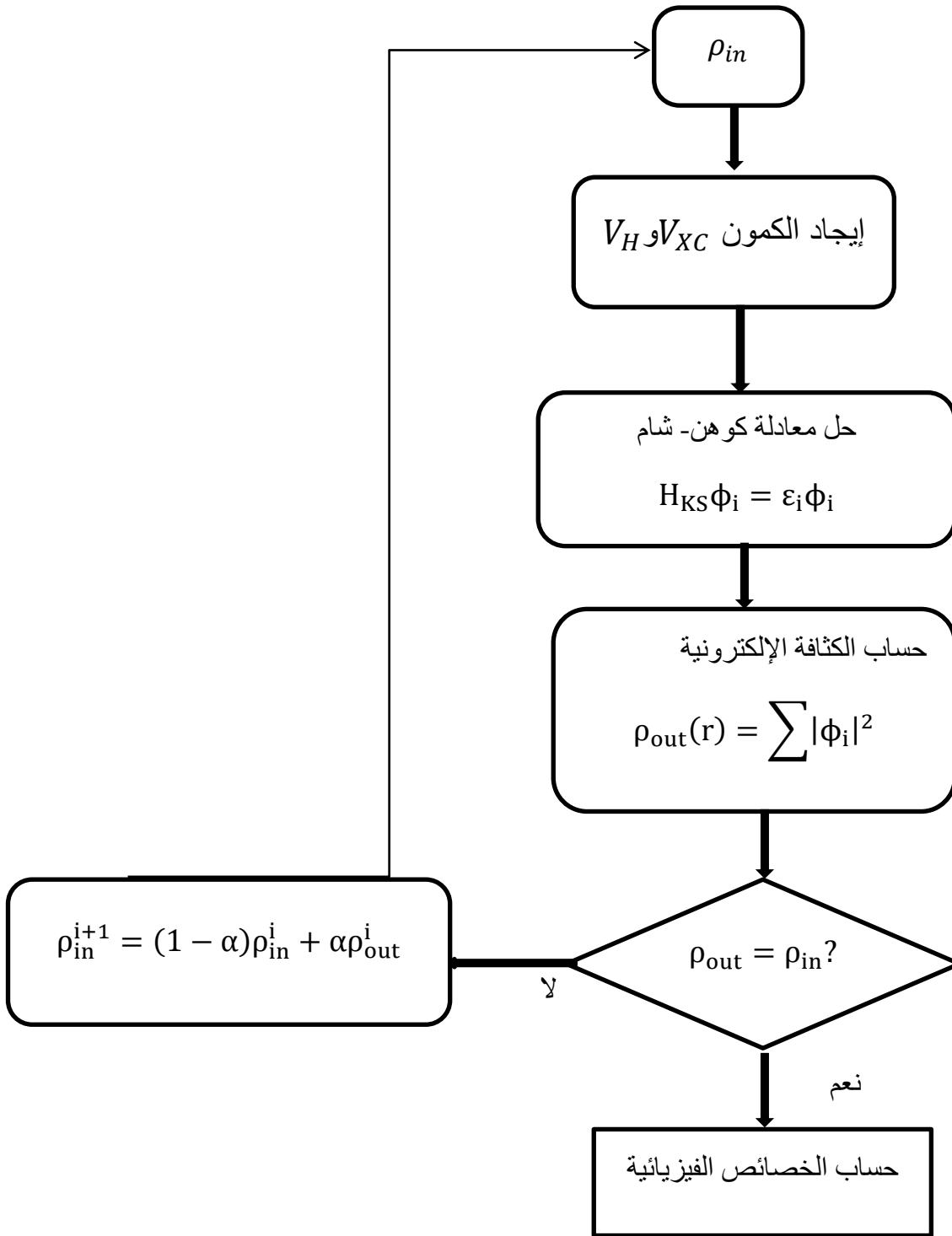
$$\frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})}$$

الجذر التربيعي المتوسط ل

الشكل المقترح لـ c كالتالي:

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3 \mathbf{r}' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad 34-I$$

α و β ثوابت ، V_{cell} حجم الخلية العنصرية للنظام.



الشكل (1.I) : مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT

10-I. طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW**1-10-I. مقدمة :**

نظرية دالية الكثافة هي طريقة جيدة لحل مشكلة متعددة الأجسام، لكن الاختيار الصحيح لأساس دالية الموجة لحل معادلة كوهن-شام هو خطوة مهمة للغاية يجب القيام بها.

هناك العديد منها:

الطرق المعتمدة على تركيبية خطية للمدارات الذرية (LCAO) [16] تستعمل مثلا في العصابات d للمعادن الانتقالية .

طرق مشتقة من الأمواج المستوية المتعامدة (OPW) الذي تم تنفيذه بواسطة Herring [17] وهي الأنسب لعصابات النقل من نوع (s-p) للمعادن البسيطة.

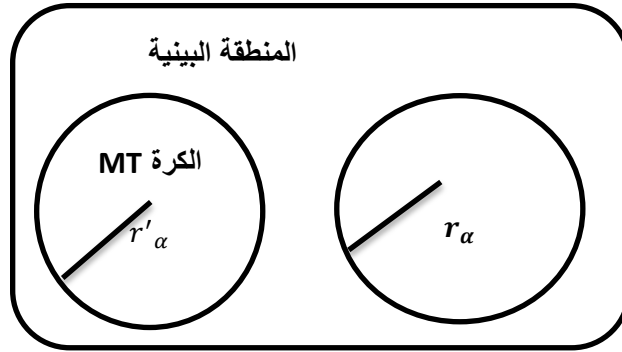
الطرق الخلوية من النوع أمواج مستوية متزايدة (APW) [18] والتي تعتمد على مبدأ أن الكمون الممثل بنموذج يسمى «Muffin tin» لها تنسيق كروي .

الطرق الخطية التي وضعها أندرسون [19] : الموجات المستوية المتزايدة خطيا (LAPW) ومدارات «Muffin tin» الخطية (LMTO)، تسمح لنا بتوفير كثير من الرتب لهذا المقدار أثناء زمن الحساب وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

[20](FP – LAPW).

I-10-2. طريقة APW :

في سنة 1937 نشر سلاتر [21] بحثه المتعلق بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW، ولكتابة دالة موجة الإلكترونات قام بوضع كمون «Muffin tin» كتقريب لوصف كمون الشبكة البلورية وذلك بتقسيم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين :



الشكل (2.I) : كمون «Muffin tin» (MT)

المنطقة الأولى (الكرة MT) : يتغير فيها الكمون بشدة كبيرة تشمل الأنوية والإلكترونات شديدة الارتباط.

المنطقة الثانية (المنطقة البينية) : تشمل الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية .

حيث تختلف حلول معادلة شرودينغر حسب المنطقة المعتمدة :

حلول شعاعية لمعادلة شرود ينغر داخل كرة MT :

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad r < r_\alpha \quad 35-I$$

أمواج مستوية في المنطقة البينية :

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\mathbf{r}} \quad r > r_\alpha \quad 36- I$$

Ω يمثل حجم خلية الوحدة.

Y_{lm} الدالة التوافقية الكروية.

C_G, A_{lm} معاملات النشر.

\vec{G} شعاع الانتقال في الشبكة المعكوسة

$U_l(r)$ هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر للجزء الكروي (M.T) تكتب كالتالي :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{L(L+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad 37-I$$

E_L الطاقة الخطية.

$V(r)$ يمثل الكمون داخل الكرة.

تكون الدالة الشعاعية (القطرية) المعرفة في العلاقة السابقة (51.I) متعامدة لكل الحالات الذاتية القلبية داخل الكرة وتنتهي شروط التعامد عند حدودها [22] وتصبح معادلة شرودينغر كالتالي :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2U_2}{dr^2} \quad 38-I$$

ولضمان استمرارية الدالة $\phi(\vec{r})$ على سطح الكرة MT تنشر المعاملات A_{lm} بدلالة C_G

الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة الإقحامية وبعد الحسابات الجبرية نجد :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\sqrt{\Omega U_L(r)}} \sum_G C_G J_l(|\mathbf{k} + \mathbf{g}|r_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \quad 39-I$$

الدوال الذاتية G تصبح متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة MT وبالتالي نتحصل على دالة أساسية APW_G وهي حلول معادلة شرودينغر داخل كرة MT الموافقة لطاقة E_1 أي نتحصل على عصابة الطاقة الموافقة للمعامل G .

لكن وجدت صعوبة في الدول $U_l(r_\alpha)$ وذلك لأن في حالة نقصان المعاملات A_{lm} تصبح قيم $U_\alpha(r_\alpha)$ معدومة على سطح الكرة وبالتالي الدوال الشعاعية تكون منفصلة على الدوال الموجية في المنطقة الإقحامية، ولحل هذه المشكلة أدخل كولينغ [23] وأندرسون [24] مجموعة من التغييرات على طريقة APW منها تمثيل الدالة الشعاعية $\phi(r)$ خارج كرة MT بترتيبات خطية $U_l(r)$ مع إمتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة $U_l(r)$ ، سميت بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW.

I-10-3 . مبدأ طريقة LAPW:

قدم اندرسون [24] طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً و الكمون الكامل FP-LAPW حيث أن الدالة الأساسية في الفكرة MT هي عبارة عن مزيج خطي لدالة شعاعية $U_l Y_{lm}(r)$ و اشتقاقها $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ الطاقة U_l تعرف مثل دالة (I-51)، الدالة $U_l Y_{lm}(r)$ تخضع لشروط التالية [25]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad 40-I$$

في الحالة اللانسيبية، الدالة الشعاعية $U_l(r)$ و $\dot{U}_l(r)$ على سطح الكرة (MT) تكون مستمرة مع الموجة المستوية في المنطقة البينية، إذن دالة الموجة المستوية المتزايدة تصبح دالة أساسية للطريقة FP-LAPW:

42-I

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{g})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases}$$

A_{lm} : هي معاملات الموافقة للدالة $U_l(r)$

B_{lm} : هي معاملات الموافقة للدالة $\dot{U}_l(r)$

الدوال $LAPW_s$ هي عبارة موجة مستوية وحيدة في المنطقة البينية مثل طريقة APW، و الدالة U_l يمكن نشرها بدلالة الطاقة E_l و مشتقتها الأولى \dot{U}_l

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + 0(E - E_l)^2 \quad 43-I$$

حيث أن $0(E - E_l)^2$: يمثل الخطأ الرباعي الطاقوي.

طريقة LAPW تضمن الاستمرار لدالة الموجة على سطح كرة MT.

الطريقة FP-LAPW تدخل خطأ على دالة الموجية من رتبة $(E - E_l)^2$ و أخرى على عصابات الطاقوية من رتبة $(E - E_l)^4$.

I-10-4. النشر على المدارات الموضعية :

النشر في طريقة FP-LAPW في المدارات الموضعية و ذلك بتغيير المدارات الأساسية من أجل تجنب استعمال عدة نوافذ للطاقة، وهكذا يتم إيجاد مجموعة عصابات الطاقة انطلاقاً من نافذة واحدة.

Singh أعطى للمدار الرمز "LO" [27] لديه شكل مركب خطي لدالتين شعاعيتين مسؤولة عن طاقتين مختلفتين و الإشتقاق بالنسبة للطاقة لهذه الدوال :

I-44

$$\Phi_{im} = \begin{cases} 0 & r > r_{\alpha} \\ |A_{lm}U_1(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_1(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_1(r, E_{2,l})|Y_{lm}(r) & r < r_{\alpha} \end{cases}$$

المعامل A_{lm} هي من نفس طبيعة المعاملات A_{lm} و B_{lm} .

I-10-4. مفهوم طريقة FP-LAPW :

في طريقة الأمواج المستوية المزايذة خطياً و الكمون الكامل [28]، لم يتم إجراء أي تقريب لشكل الكمون وكثافة الشحنة يفضل تطويرها في تناسق الشبكة داخل كل مجال ذري، وفي سلسلة Fourrie في المنطقة البينية لذلك، يضمن استمرارية الكمون على سطح الكرة MT وطورها بالشكل التالي :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(r) & r < r_{\alpha} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > r_{\alpha} \end{cases} \quad 45-I$$

يتم بنفس الطريقة تطوير كثافة الشحن بالشكل التالي :

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} & \mathbf{r} > r_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < r_{\alpha} \end{cases} \quad 46- I$$

6-10-I. برنامج Wien2k :

في عملنا استخدمنا طريقة FP – LAPW، المدمجة في برنامج Wien2k [29] حيث يشمل برامج فرعية منفصلة الشكل (3.II) :

NN : هذا البرنامج يحدد المسافة بين الجوار الأقرب لذرات كما يساعد في إيجاد نصف القطر الذري للكرة.

LSTART : برنامج يولد الكثافة الذرية و يحدد كيفية التعامل مع المدارات المختلفة في حساب عصابات الطاقة.

SYMMETRY : فهو يولد عملية التناظر في الجملة ، يحسب المجموعة النقطية لمواقع الخاصة بالذرات يولد المعامل الأساسي لتوافقية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضعي.

KGEN : يولد الشبكة K في منطقة بريليون.

DSTART : يولد كثافة انطلاق لدورة SCF المنتجة من الكثافة الذرية و المولدة من LASTART.

يقوم بتهيئة الحساب والتكرار إلى غاية الوصول لتقريب المطلوب. وهي منسقة في الخطوات التالية:

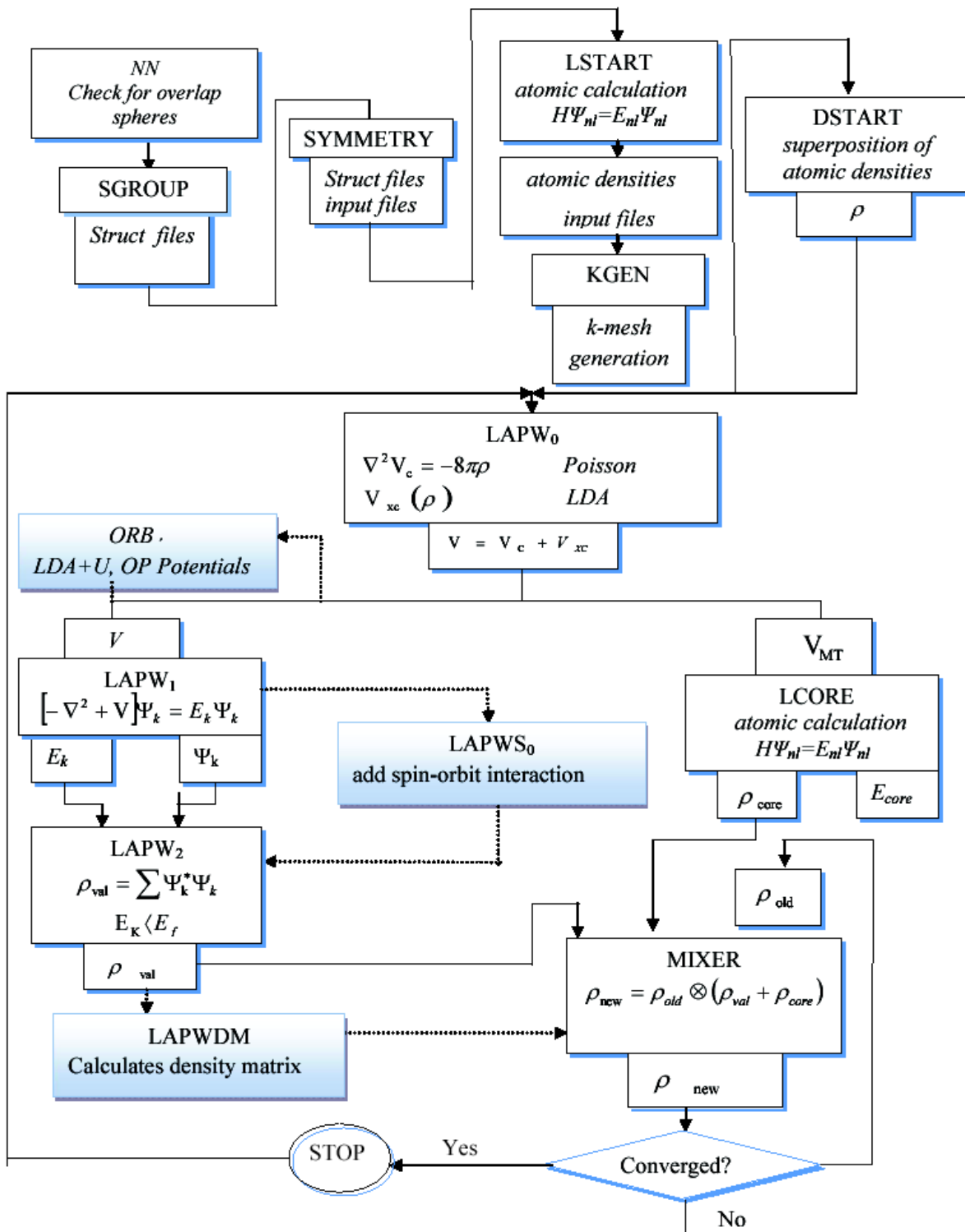
LAPW0 : يولد كمون انطلاقا من الكثافة.

LAPW1 : حساب عصابة التكافؤ ، القيم الذاتية والأشعة الذاتية.

LAPW2 : حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

LCORE : حساب الحالات القلبية و الكثافة.

MIXER : يخلط الكثافة الداخلية و الخارجة.



الشكل (3.1): بنية برنامج Wien2k

مراجع الفصل الأول:

- [1] P. Kireev, la physique des semi-conducteurs, 2^{ème} édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. (leipzig) . 84, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree. Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 8 9 (1928).
- [4] w.pauli jr, Z. Physik. 61, 126 (1930) 795
- [5] V.z. Fock, Z.Phys. (1930) ,61,126
- [6] J.C.Slaters, phys .Rev,1929, 34, 1293
- [7] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [8] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930).
- [9] d.j.singh, plane waves, pseudo-potentials, and lapw méthode, kluwer academic publisher, boston, 1994.
- [10] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step by step introduction Belgium August 6, 2004.
- [11] J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B 45 (13) (1992) 244; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, Chem. Phys. Lett. (1990) 399.
- [12] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [13] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [14] F. tran and P. Blaha, Phys Rev. Lett 102, 226401 (2009).
- [15] A.D. Beacke and E.R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 226401 (2006).
- [16] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [17] C. Herring, a new method for calculating wave functions in crystals, Phys. Rev. 57, 1169-1177 (1940).
- [18] J.C. Slater, wave functions in periodic potential, Phys. Rev. 51, 846-851 (1937).
- [19] O.K. Anderson, linear methods in band theory, Phys. Rev. B 12, 3060-3083 (1975).
- [20] D.R. Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, Phys. Rev. Lett. 42, 662-665 (1979).
- [21] J.C. Slater, Advances in Quantum chemistry 1, 35 (1964)
- [22] T.L. Loucks, «The Augmented plane wave method», Benjamin, New York (1937)..
- [23] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [24] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)
- [25] M.B. Kanoun, these de doctorat, université de Tlemcen (2004).
- [26] S. Cottenier. ISBN 807215 (2002) 90.
- [27] D. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. Lett. B 43 (1991) 1441
- [28] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys. 64, 19, 1951341 (2001)
- [29] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-950131-1-2.

الفصل الثاني

عموميات على مواد

الكوكويريت

II-1. مقدمة :

في مثل هذه التطبيقات، مركبات أشباه الموصلات الثلاثية لكلوبيريت:

II-IV-V₂ (تمثل عناصر في الأعمدة المقابلة من الجدول الدوري) تعتمد بشكل أساسي على بنية (GaP) (Zinc-blende) ، والتي أثارت في الآونة الأخيرة الكثير من الاهتمام بسبب تطبيقاتها في مجالات نذكر منها :

حساسات ضوئية، الخلايا الشمسية، الصمامات الباعثة للضوء و الإلكترونيات الضوئية [1-4]

II-2. مواد ثلاثية الكلوبيريت :

المركبات II-IV-V₂ (IV=Si،II=Cd ، Ge، Sn ، V₂=P ، CdSnP₂ ، CdGeP₂ ، CdSiP₂... عادة ما تتبلور في درجة حرارة الغرفة في شكل كلوبيريت.

الشكل (II.1) : جزء من الجدول الدوري يوضح عائلة نصف موصلة في مرحلة الكلوبيريت.

في عام 2009 أجريت دراسة إحصائية أظهرت أن هناك 240 من أشباه الموصلات التي تتبلور في مرحلة الكلوبيريت منها 30 محقق تجريبيا .

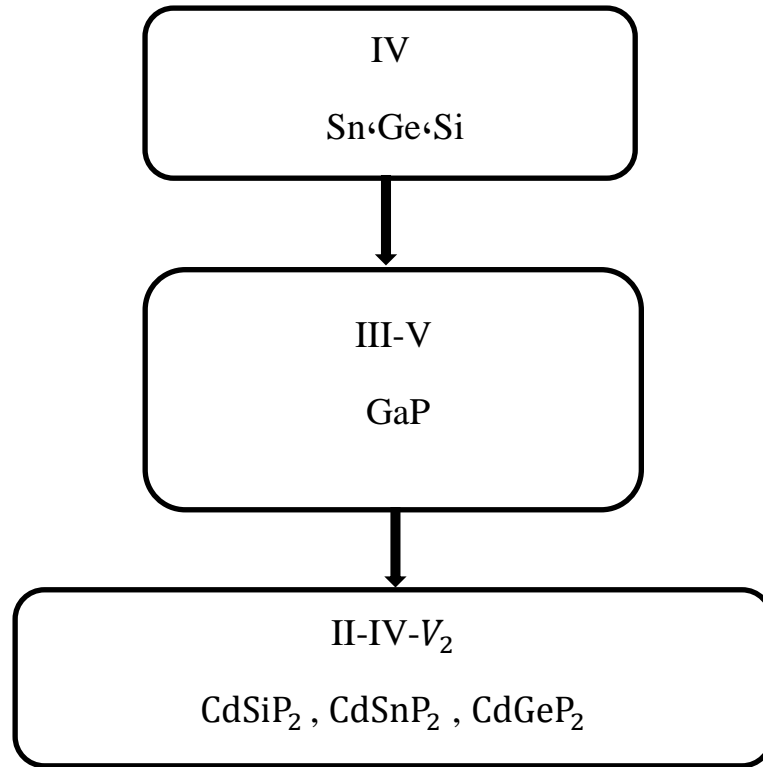
تمثل 12.5% من أشباه الموصلات النظرية: 7.5% ينتمون إلى عائلة (II-III-V₂) و 5% ينتمون إلى عائلة (II-IV-V₂) [5]

II-3. بنية مواد الكلوبيريت :

أشباه الموصلات الثلاثية من نوع الكلوبيريت (II-IV-V₂) تتبلور في النظام البلوري رباعي الزوايا $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ و $a = b \neq c$ ، والمجموعة الفضائية ($I\bar{4}2d$). تتكون من ثلاثة عناصر: معدن الانتقال (Cu, Ga..) و عنصر من العمود الثالث مثل (In...)، من الكلوجين ، (Se...).

عادة ما يتألف الكلوبيريت (II-IV-V₂) من بنيتين من بنية (zinc-Blende) (GaP). نوع المركبات الثنائية (III-V) الشكل (2.II) ، يقدم تغيير مجموعة التناظر ($F\bar{4}3m$) إلى ($I\bar{4}2d$) وبالتالي تميزت بنية الكلوبيريت لهذه الأنواع من البلورات من خلال مضاعفة مكعب الوحدة على طول المحور z الذي يصبح المحور c لبنية الكلوبيريت. في معظم بلورات الكلوبيريت الفعلية ، تساوي النسبة c/a تقريبا 2. بالنسبة لبنية الكلوبيريت المثالية $c=2a$.

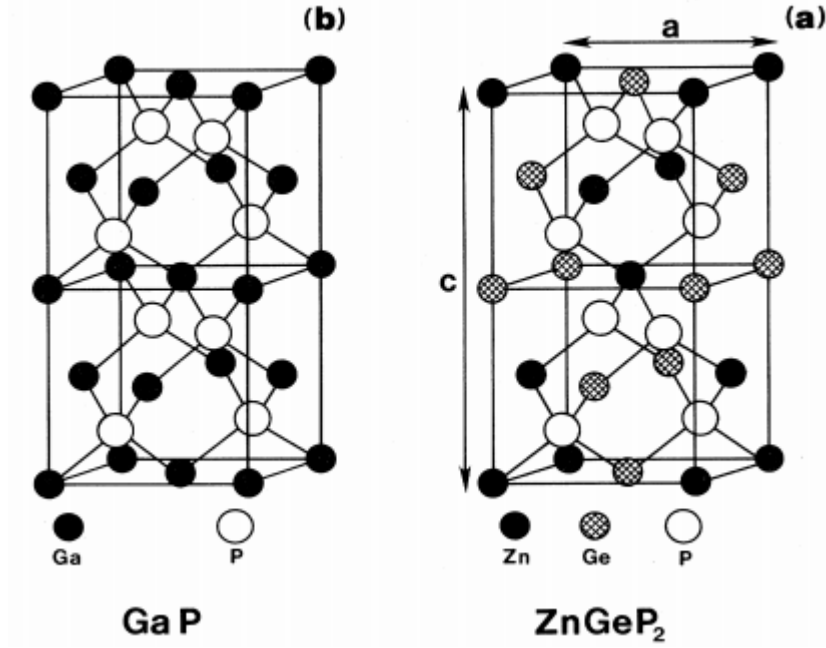
[7][6]



الشكل (2.II) : أصل بنية الكلوبيريت

4-II. نوع الكلوبيريت (II-IV-V₂) :

في الآونة الأخيرة، تم إعطاء قدر كبير من الاهتمام لدراسة الخواص الضوئية لمركبات ثلاثية لكلوبيريت، وما زالت موضوع الكثير من العمل. حيث تشكل امتدادا طبيعيا لمركبات بنية (zinc-Blende) (GaP) (III-V) الموضحة في الشكل (3.II) (b). يمثل الكلوبيريت الموضح في الشكل (3.II) (a) يتميز عن (zinc-Blende) بامتداده على طول المحور «c» مما يمنحه بنية رباعية.



الشكل (3.II) : يمثل بنية مقارنة لبنية (zinc-Blende) (GaP)

مع بنية الكلوبيريت (ZnGeP₂). [8]

5-II. التركيب البلوري لبعض أنواع الكلوبيريت (II-IV-V₂) :

في الجدول (1.II) ، نقدم قيم معاملات شبكة الكلوبيريت حيث تم الحصول عليها من خلال

حسابات GGA :

الجدول (1.II) : معاملات شبكة الكلوبيريت

المرجع	u	c/a	c(A°)	a=b(A°)	المركب
[9]	0.297	1.837	10.431	5.679	CdSiP ₂
[9]	0.283	1.877	10.776	5.740	CdGeP ₂
[9]	0.257	1.951	11.514	5.901	CdSnP ₂

في الجدول (2.II) : نقدم إحداثيات الذرات من النوع (II-IV-V₂) لشبكة الكلوبيريت.

الجدول (2.II) : موضع ذرات شبكة الكلوبيريت (II-IV-V₂)

(0, 1/2, 1/4)	(0, 0, 0)	II
(0, 1/2, 3/4)	(0, 0, 1/2)	IV
(-u, 3/4, 1/8)	(u, 1/4, 1/8)	V ₂
(1/4, -u, 7/8)	(3/4, u, 1/8)	

6-II. الخصائص الفيزيائية لمواد الكلوبيريت :

1-6-II. الخصائص الإلكترونية:

نقطة الانطلاق مفيدة لوصف الخصائص الإلكترونية للمركبات التي تتبلور في الكلوبيريت هي البنية الطاقوية لـ (Zinc-blende).

منطقة بريليون لـ (Zinc-blende) تمثل المنطقة الأصغر لمنطقة بريليون الثلاثي الشكل (5-II) التناظر الرباعي لشبكة الكلوبيريت يؤدي إلى تغير في البنية الطاقوية حتى في وسط منطقة بريليون (Γ) بالنسبة لبنية (Zinc-blende).

تتشكل عصابات الطاقة غير المنحطة Γ (Γ₁ ... Γ₄) وبقال : [5]

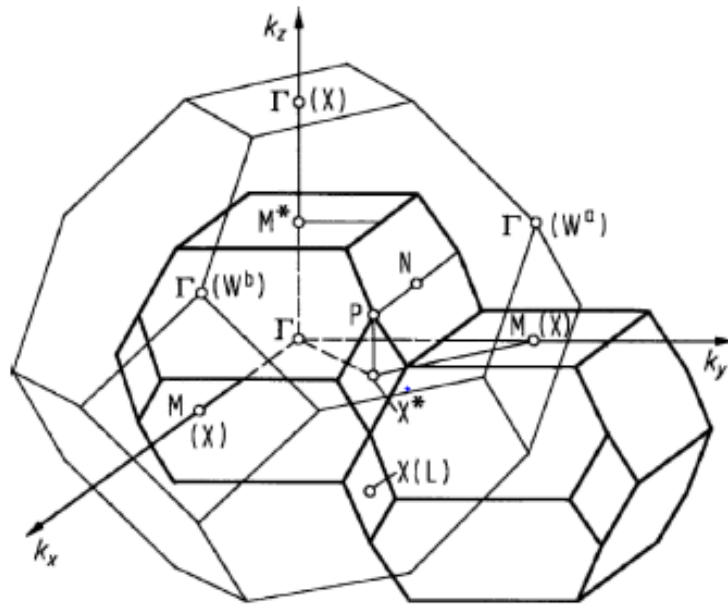
$$E(k) = E(\Gamma) + \left(\frac{\hbar^2}{2}\right) \left(\frac{K_z^2}{m_{\parallel}} + \frac{(k_x^2 + k_y^2)}{m_{\perp}}\right) \quad \mathbf{1-II}$$

الوظيفة E(K) تمثل عصابة الطاقة لشعاع الموجة K في منطقة بريليون.

k_x, k_y, k_z هي مركبات لشعاع الموجة في إطار مرجعي متعامد من المحور z الموازي للمحور .c

وبالتالي تتميز الكتلة الطولية والعرضية الفعالة بإلكترونات الكتلتين الفعالتين : m_{\perp} و m_{\parallel} . ومن هاتين الكتلتين الفعالتين يتم تعريف كثافة الكتلة الفعالة للحالات ب :

$$m_{ds}^3 = m_{\perp}^2 m_{\parallel} \quad (3-II)$$



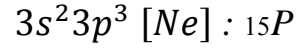
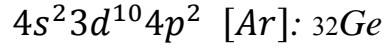
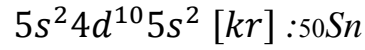
الشكل (4.II) : منطقتان بريليون من شبكة الكوبيريت متداخلة في منطقة

برليون من شبكة (zinc-Blende).

التوزيع الإلكتروني لـ الكاديوم و السليسيوم و الصنديوم و الجرمانيوم و الفوسفور :

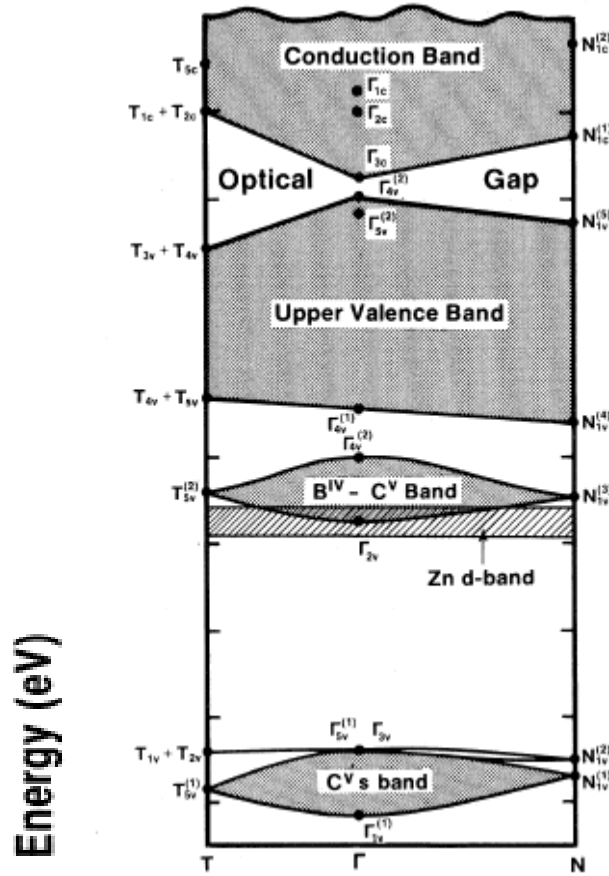
$$4d^{10}5s^2 [kr] : 48Cd$$

$$3s^23p^2 [Ne] : 14Si$$



II-6-2. عصابة الطاقة لكلوبيريت نوع II-IV-V2:

عصابة الطاقة لكلوبيريت نوع II-IV-V2 بالشكل العام تعطى على النحو التالي :



الشكل (5.II) : مخطط بنية الطاقة من نوع II-IV-V2 ، [5]

II-6-3. الخصائص الضوئية :

الطرق المختلفة التي يتفاعل بها الضوء مع المادة هي الامتصاص، الانعكاس،

معامل الانكسار ، الانعراج او الانبعث .

هذه الخصائص تعتمد على الطاقة . حيث دراسة الخصائص الضوئية للمادة الصلبة هي أداة قوية لفهم الخصائص الإلكترونية للمواد لأن اعتماد الخصائص الضوئية على الطاقة مرتبط ببنية

الطاقوية. وبالتالي، فإن المعلومات عن القيم الذاتية للطاقة والقدرة الذاتية للطاقة ضرورية لحساب الخصائص الضوئية المعتمدة على تردد الطاقة.

تتم مقارنة الخصائص الضوئية لبعض مواد الكلوبيريت من النوع II-IV-V₂ في الجدول(II.3):

الجدول (3.II) : بعض الخصائص لمواد الكلوبيريت الثلاثي الملاحظ في درجة حرارة الغرفة.

المراجع	$R_{\alpha \pm b \parallel}$	$n_{\alpha \pm b \parallel}$	$E_g(eV)$	المركب
[10] [11]	0.2559-0.2521	3.017-3.047	mBJ 2.05 GGA 1.42 EXP 2.2-4.5	CdSiP ₂
[10] [11]	0.2704-0.2735	3.193-3.167	mBJ 1.49 GGA 0.59 EXP 1.72	CdGeP ₂
[10] [11]	0.2507-0.2555	3.040-3.060	mBJ 1.05 GGA 0.23 EXP 1.71	CdSnP ₂

حيث:

$n_{\alpha \pm b \parallel}$ قرينة الانكسار

$R_{\alpha \pm b \parallel}$ معامل الانعكاس

II-6. الاستنتاج :

الكلوبيريت هي مواد واعدة في العديد من المجالات والتطبيقات، ومفيدة بشكل خاص في التطبيقات الضوئية و الإلكترونيات الضوئية.

لقد ناقشنا في هذا الفصل بعض العموميات المتعلقة بمواد الكلوبيريت ، وبنياتها البلورية.

مراجع الفصل الثاني:

- [1] S. Francoeur, G. A. Seryogin, S. A. Nikishin and H. Temkin, "Quantitative determination of the order parameter in epitaxial layers of ZnSnP₂" Appl. Phys. Lett. **76**, 2017 (2000).
- [2] J. E. Jaffe and A. Zunger, "Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, and CuInSe₂" Phys. Rev. B **28**, 5822 (1983).
- [3] A. G. Jackson, M. C. Ohmer and S. R. LeClair, "Relationship of the second order nonlinear optical coefficient to energy gap in inorganic non-centrosymmetric crystals" Infrared Phys. Technol. **38**, 233 (1997).
- [4] S. Sharma, A. S. Verma R. Bhandari. S. Kumari and V. K. Jindal "First principles study of the structural, electronic, optical, elastic and thermodynamic properties of CdXAs₂ (X=Si, Ge and Sn)" Mat. Sci. Semi. Proce. **27**, 79 (2014)
- [5] Benzaghrou H. Mostefa kara S. (2009), "Matériaux chalcopyrites élaboration, application photovoltaïque et classification" , Mémoire de DES, université de telemcen.
- [6] David L. Jones, (1974). "the leaching of chalcopyrite", these de doctorat, University of British Columbia, Vancouver 8, Canada.
- [7] Ditez, N. and F. L. Madarsazb. (2007). "Confined nonlinear II-IV-V₂ Waveguide structures for compact chemical and biological sensors." 207-232.
- [8] Jaffe, J. and A. Zunger (1984). "Electronic Structure of the ternary pnictide Semiconductors ZnSiP₂, ZnGeP₂, ZnSnP₂, ZnSiAs₂, and MgSiP₂." physical Review B 30(2):741.
- [9] J.-L. Lazzari and F. Arnaud d'Avitaya. "Ab initio modeling of the structural, electronic, and optical properties of AIBIVCV₂ semiconductors" PHYSICAL REVIEW B **85**(205201):205201-3.
- [10] C. Ambrosch-Draxl, J. Sofo, Comp. Phys. Comm 175 (2006) 1.
- [11] E. N. Nikitin, V. G. Bazanov, V. I. Tarasov, Sov Phys Solid State (1962) 3 2648.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

III-1. مقدمة :

الهدف من هذا الفصل هو دراسة الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة $a(\text{\AA})$ ، معامل الانضغاطية B والمشتقة الأولى لهذا المعامل B')، الخصائص الإلكترونية (بنية عصابات الطاقة، كثافة الحالات الكلية و الجزئية)، الخصائص الضوئية لمواد الكلوبيريت CdGeP_2 ، CdSnP_2 و CdSiP_2 .

تم الحصول على النتائج في سياق نظرية دالية الكثافة DFT وذلك باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW) [1] والمدمجة في برنامج Wien2k [2]. حيث أنه لحساب كمون تبادل - ارتباط استخدمنا تقريب (LDA) وتقريب TB-mBJ [3]. و مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع الأعمال النظرية والتجريبية الأخرى.

III-2. تفاصيل الحساب :

الخطوة الأولى في هذا الحساب هي تحديد قيم المعاملات ($\mathbf{k}_{\text{point}}$, \mathbf{R}_{mt} , \mathbf{R}_{max}). في طريقة FP-LAPW، يتم تطوير كثافة الشحنة والكمون من حيث التوافقيات الكروية داخل كرة (MT) للحصول على قيمة قصوى تبلغ $L_{\text{max}} = 12$ و الموجة المستوية في المنطقة الحدودية

$$G_{\text{max}} = 12$$

لكل عملية حسابية، نحدد قيم المعاملات الهامة التالية :

- اختيار قيمة \mathbf{R}_{mt} (نصف قطر كرة MT) لذرات Cd , Si , Ge , Sn و p (وحدتها

ذرة أو \AA)، يعتمد على شرطين أساسيان :

1- تجنب تداخل كرة (MT).

2- يجب ان تكون أغلبية الإلكترونات القلبية داخل الكرة (MT).

- معامل R_{max} يعطى بالعلاقة التالية :

$$R_{k_{max}} = R_{MT}^{min} * K_{max} \quad -$$

R_{MT}^{min} : أصغر قطر للكرة MT.

k_{max} : الشعاع النظامي للموجة المستوية .

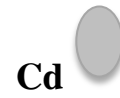
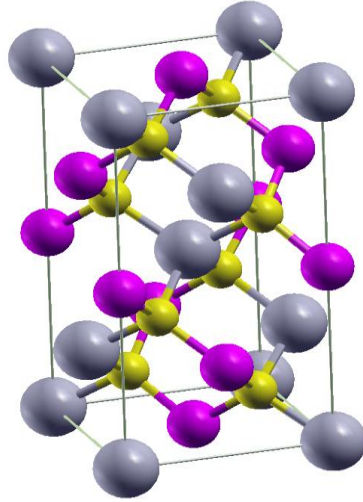
k_{point} : تعرف على أنها عدد النقاط في منطقة بريليون الأولى.

تم إجراء الحساب بطريقة منسقة ذاتياً، في مراحل الكلوبيريت باستخدام تقريب (LDA) [4]. المعاملات المستخدمة معطاة في الجدول (1.III).

الجدول (1.III): قيم R_{mt} , R_{MT}^{min} , k_{point} , k_{point} (optique) لـ Ge, Sn, Si و Cd, P في مرحلة الكلوبيريت.

R_{mt} P	R_{mt} Cd	R_{mt} Ge, Si و Sn	k_{point} (optique)	k_{point}	R_{MT}^{min} * K_{max}	المركب
1.8	2.25	1.75	2000	750	8	CdSiP ₂
1.85	2.4	2.2	2000	750	8	CdGeP ₂
2.07	2.5	2.5	2000	750	8	CdSnP ₂

يظهر الشكل التخطيطي لبنية الكلوبيريت Cd(Si,Sn,Ge)P₂ في الشكل (2.III) :



الشكل (1.III) : التركيب البلوري رباعي الزوايا لمركب الكلوبيريت $Cd(Ge·Si·Sn)P_2$

3-III. الخصائص البنيوية :

لحساب الخاصية البنيوية لمركبات الكلوبيريت $CdGeP_2$ ، $CdSiP_2$ و $CdSnP_2$ (أي معامل الشبكة $a(\text{Å})$ ، معامل u ، معامل الانضغاط B و مشتقتها B' بالنسبة للضغط) تم تطبيق حساب منسق ذاتيا من الطاقة الكلية لعدة معاملات من الشبكة « c/a » و « a » تكون متقاربة من المعاملات التجريبية a_0 من الشبكة البدائية، ثم القيم التي يتم الحصول عليها من معادلة الحالة Murnaghan [5] والتي يتم التعبير عنها كالتالي :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'+1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad \text{1-III}$$

حيث:

E_0, B_0, V_0 و B' على التوالي : إجمالي الطاقة، معامل الانضغاط و الحجم في التوازن.

يتم تحديد معامل الانضغاط و مشتقتها بالنسبة لضغط من منحنى الحد الأدنى $E(V)$ من خلال

الشكل (2.III و 3.III)

الانضغاطية B تعطى بـ :

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) \quad \text{2-III}$$

P الضغط و V الحجم.

حيث P يتحدد بـ :

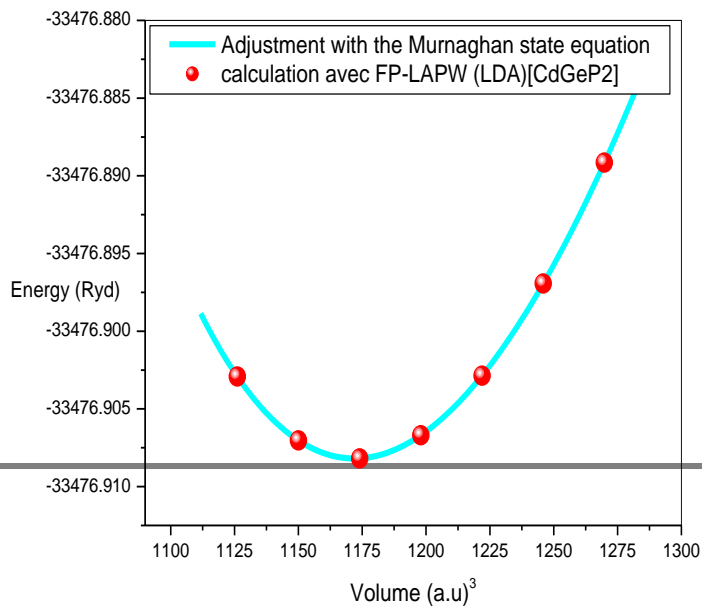
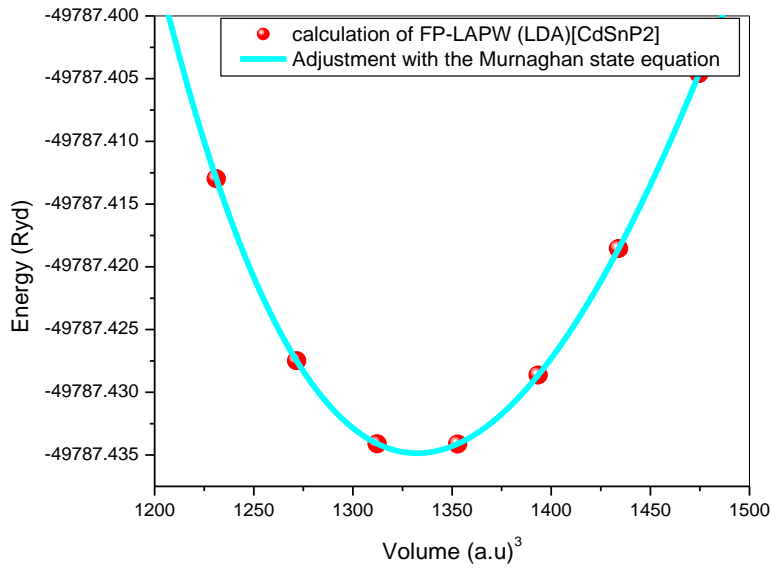
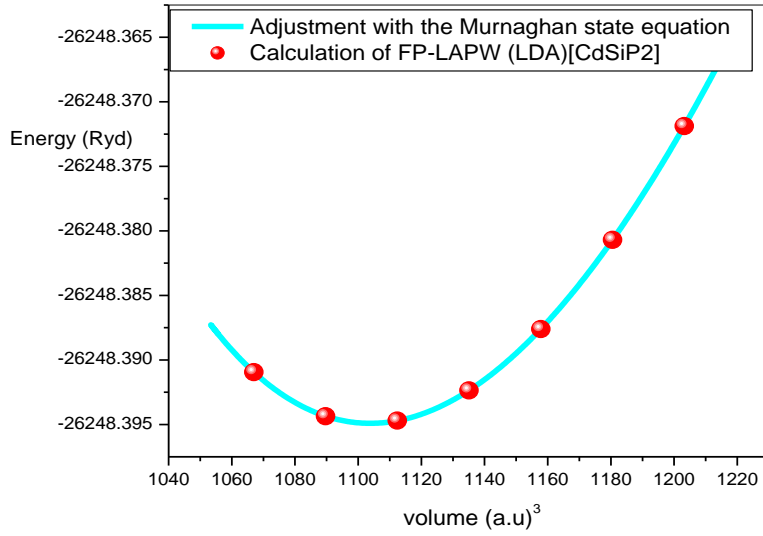
$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) \quad \text{3-III}$$

إذا:

$$B = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad \text{4-III}$$

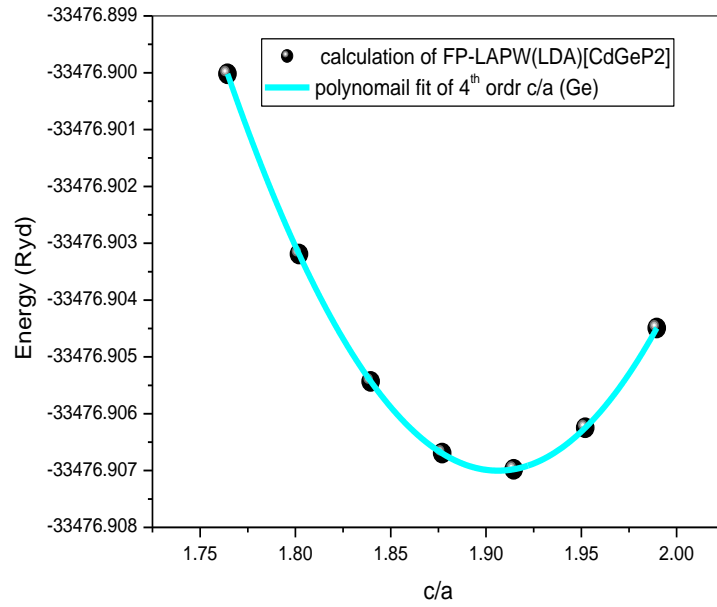
مشتق معامل الانضغاطية B' :

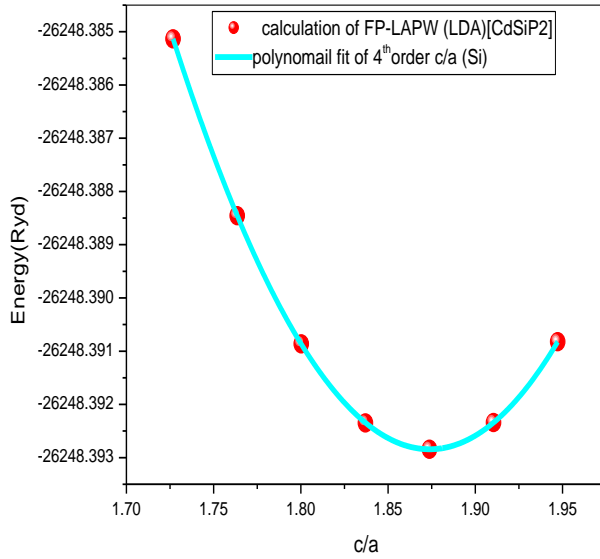
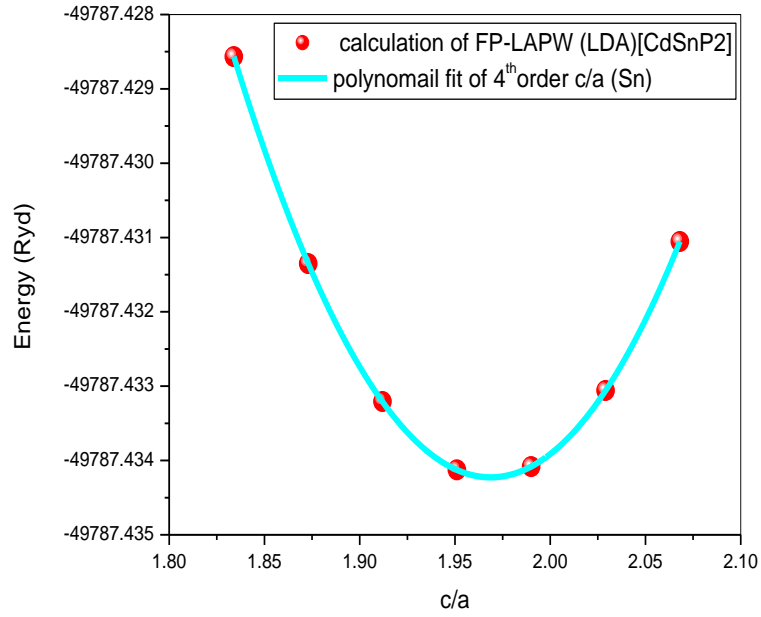
$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right) \quad \text{5-III}$$



الشكل (2.III) : الطاقة الكلية بدلالة الحجم لمركبات CdSnP_2 و CdGeP_2 ، CdSiP_2 باستخدام تقريب LDA

باستخدام تقريب LDA





الشكل (3.III) : الطاقة الكلية بدلالة النسبة c/a لمركبات $CdSnP_2$ و $CdSiP_2$ ، $CdGeP_2$

النتائج المتحصل عليها لتأثير الشبكة $a(\text{Å})$ و c/a ، معامل الانضغاطية B و المشتقة الأولى

لمعامل الانضغاطية B' و الحد الأدنى من الطاقة E_{\min} (Ryd) مسجلة في الجدول (2.III).

الجدول (2.III) : قيم كل من ثابت الشبكة a (\AA) و c/a ، معامل الانضغاطية B و المشتقة

الأولى لمعامل الانضغاطية B' و الحد الأدنى من الطاقة $E_{\min}[\text{Ry}]$ لمركبات الكلوبيريت

CdSnP₂ و CdSiP₂، CdGeP₂

المركب	معامل	LDA	القيم التجريبية	القيم النظرية	نسبة الخطأ
CdSiP₂	$a(\text{\AA})$	5.589	[7]5.679	[6]5.731	-1.58%
	$c(\text{\AA})$	10.468	[7]10.431	[6]10.554	0.35%
	c/a	1.873	[7]1.837	[6]1.842	1.95%
	u	0.29	-	[6]0.297	-
	$B(\text{GPa})$	89.0081	-	[8]97	-
	B'	4.6036	-	-	-
	$E_{\min}(\text{Ryd})$	-26248.3949	-	-	-
CdGeP₂	$a(\text{\AA})$	5.670	[7]5.740	[6]5.811	-1.22%
	$c(\text{\AA})$	10.807	[7]10.776	[6]10.976	0.28%
	c/a	1.906	[7]1.877	[6]1.889	1.55%
	u	0.279	-	[6]0.283	-
	$B(\text{GPa})$	79.8956	-	[9]83	-
	B'	4.6829	-	-	-
	$E_{\min}(\text{Ryd})$	-33476.908119	-	-	-

-0.79%	[6]5.986	[7]5.901	5.854	a(Å)	CdSnP₂
0.78%	[6]11.714	[7]11.514	11.523	c(Å)	
0.87%	[6]1.957	[7]1.951	1.968	c(Å)	
-	[6]0.254	-	0.253	u	
-	[9]65	-	71.6664	B(GPa)	
-	-	-	4.8567	B'	
-	-	-	-4978.4348	E _{min} (Ryd)	

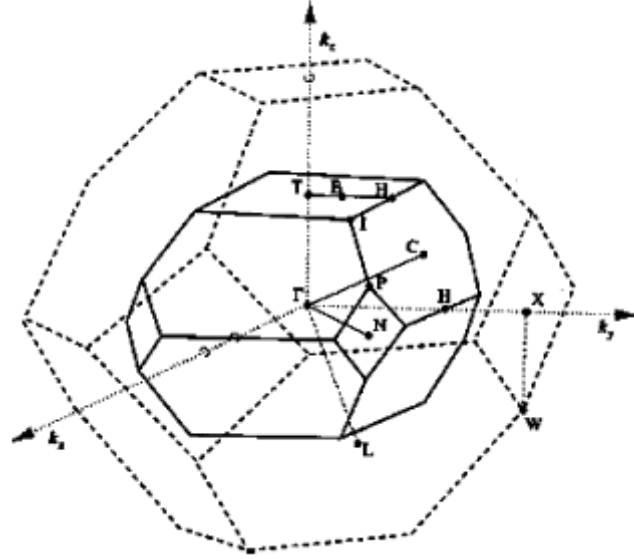
يتم عرض القيم المثلى a، c و u في الجدول (2.III). المعاملات البنيوية التي تم الحصول عليها متقاربة جدا مع القيم النظرية والتجريبية. نلاحظ ان التقريب يستخدم LDA [4]، وهذا التقريب يقلل من القيم المحسوبة بالنسبة للقيم التجريبية. بالإضافة إلى أن بنية هذه المركبات متشابهة لتلك التي في هيكليين مثاليين متراكبين جيدا من (zinc-Blende)، يتميزان بنسبة $c/a=2$ و معامل $u=0.25$ ، وهما كلاهما يصفان مواقع ذرات الفوسفور (P).

4-III. الخصائص الإلكترونية:

أهمية الخصائص الإلكترونية في المادة، تسمح لنا بتحليل و فهم طبيعة الروابط التي تتشكل بين العناصر المختلفة للمادة، وتشمل هذه الخصائص (عصابات الطاقة، كثافة الشحنة و كثافة الحالة).

هذه العصابة تمثل في منطقة بريليون الأولى لبنية CFC بالشبكة المعكوسة وفق خطوط واصلة

بين النقاط عالية التناظر موضحة في الشكل (4.III)



الشكل (4.III) : يمثل منطقة بريليون الأولى (CFC)

III-4-1. عصابة الطاقة :

نقوم بدراسة تغيرات الطاقة للإلكترون بدلالة الشعاع الموجي K في الفضاء المعكوس، لإيجاد

المانع الطاقى الذي يمثل الفرق بين القيمة الحدية العظمى لعصابة التكافؤ و القيمة الحدية

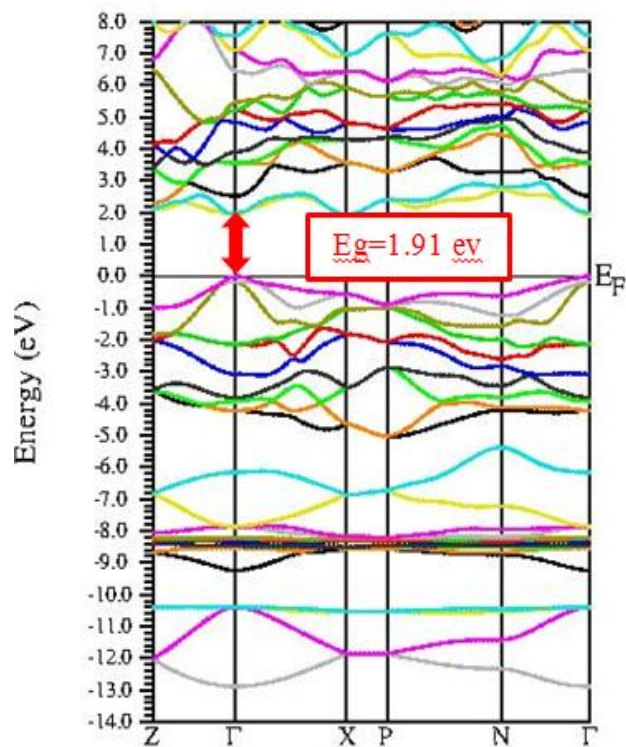
الصغرى لعصابة التوصيل في نفس النقطة (اتجاه مباشر) أو نقطتين مختلفتين (اتجاه غير

مباشر)، فإن وصف خصائص أشباه الموصلات ذات فجوة مباشرة لا يتطلب سوى معرفة

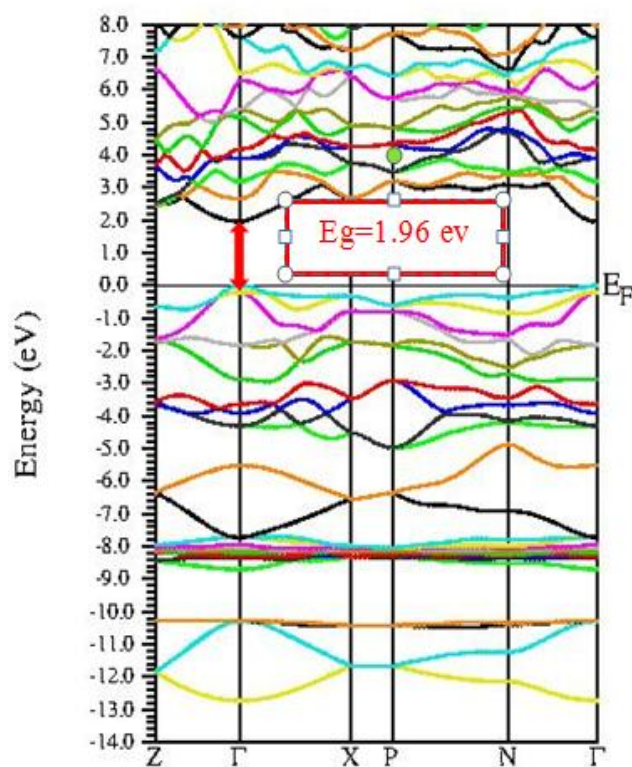
الحالات الإلكترونية في محيط مركز منطقة بريليون .

عصابة الطاقة لـ $CdSnP_2$ ، $CdSiP_2$ و $CdGeP_2$ ممثلة في الشكل (6.III)

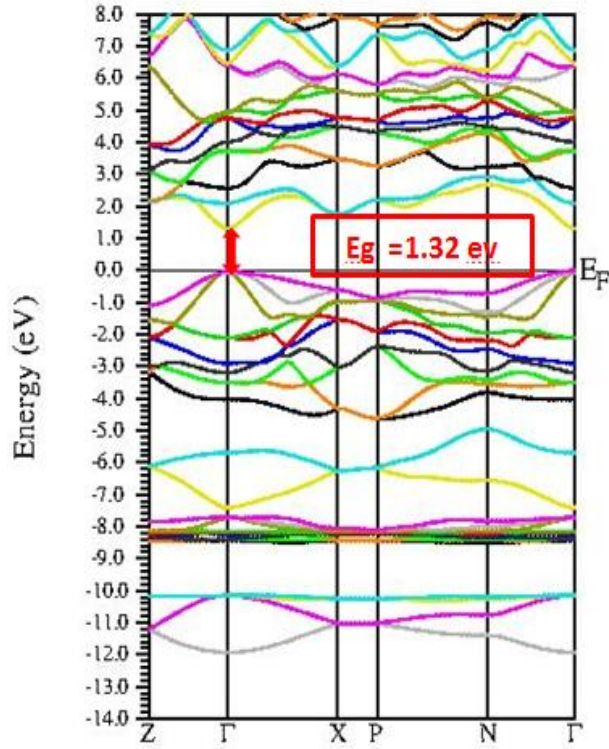
CdGeP₂



CdSiP₂



CdSnP₂



الشكل (5.III) : عصابة الطاقة للمركبات Cd (Si, Ge, Sn)P₂ باستخدام تقريب

TB-mBJ-LDA

نلاحظ أن المركبات التي تمت دراستها هي مركبات نصف ناقلة و ذات انتقال مباشر

(مانع طاقي مباشر) أي يوجد الحد الأقصى لعصابة التكافؤ عند النقطة Γ_V ويوجد الحد الأدنى

لعصابة التوصيل عند النقطة Γ_C

الجدول (3.III) : قيم الفجوة لمركبات Cd(Si, Ge, Sn)P₂ باستخدام تقريب

[4] LDA، TB-mBJ

Eg (Γ-Γ) المانع الطاقي					المركب
القيم		طريقة الحساب			
النظرية	التجريبية	TB-mBJ	LDA		
[10]2.05-1.91	[11]2.2-2.45	1.96	1.22	CdSiP ₂	
[10] 1.49-1.61	[11]1.72	1.91	0.8	CdGeP ₂	
[10] 1.05-1.10	[11]1.17	1.32	0.28	CdSnP ₂	

وفقا لنتائج التي في الجدول (3.III)، قيم المانع الطاقى المحسوبة متقاربة جدا مع القيم النظرية و التجريبية. ومع ذلك، فمن الواضح أن تقريب TB-mBJ- LDA يعطي

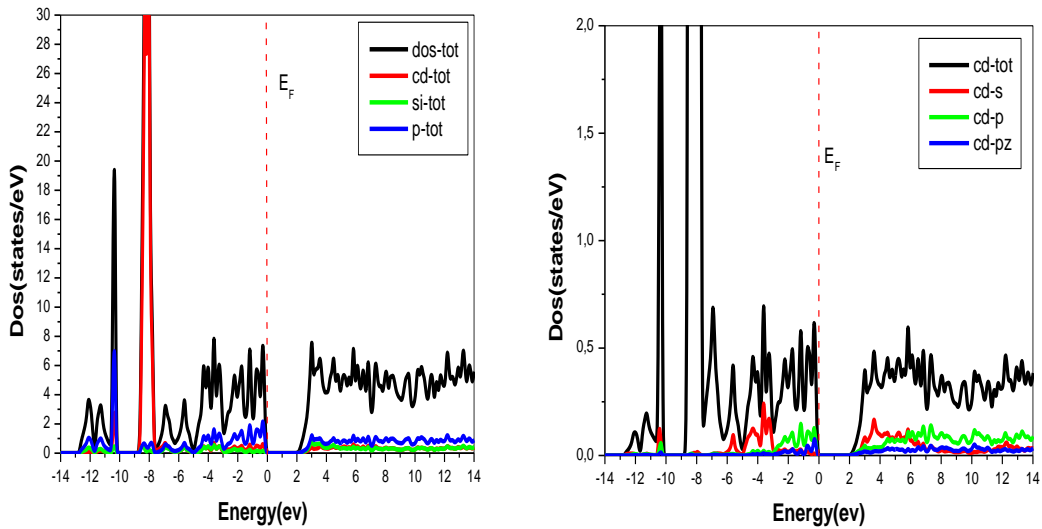
يعطي قيم المانع الطاقى الأقرب إلى القيم التجريبية أي 1.17eV ، 1.72eV و 2.2eV لـ CdSnP_2 ، CdGeP_2 و CdSiP_2 على التوالي.

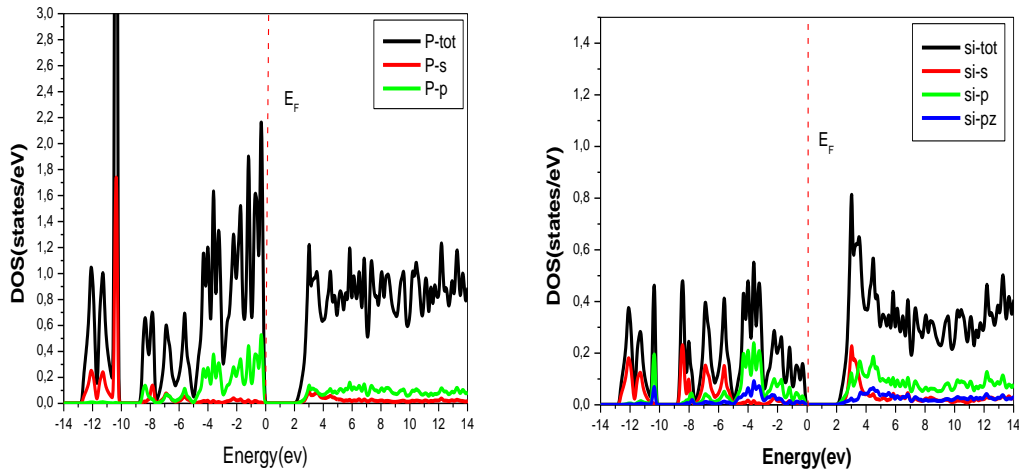
III-4-2. كثافة الحالات الإلكترونية :

منحنيات كثافة الحالة الإلكترونية تمثل عدد الحالات الإلكترونية بدلالة الطاقة. لتمثيل Dos ، أصل الطاقات ثابت بشكل عام على مستوى فارمى.

تم توضيح منحنيات كثافة الحالة الكلية (TDOS) و الجزئية (PDOS) لـ $\text{Cd}(\text{Si}, \text{Sn}, \text{Ge})\text{P}_2$

في الأشكال (6III, 7III, 8.III)





الشكل (6.III) : كثافة الحالة لمركب $CdSiP_2$ المحسوبة بتقريب TB-mBJ -LDA

يمكن تقسيم DOS (كثافة الحالة) PDOS (الكثافة الجزئية)، إلى خمسة مناطق متميزة لمركب

$CdSiP_2$.

❖ المنطقة الأولى تقع بين (-13eV و -10 eV). نلاحظ المساهمة القوية لمدار s لـ (P) و

الثانية هي مساهمة المدارات s و p و (pz) لـ (Si) والمساهمة جد ضعيفة لمدارين s و p لـ (Cd).

❖ المنطقة الثانية تقع بين (-9eV و -8.5 eV). نلاحظ المساهمة لمدار s و p لـ (P) و

الثانية هي مساهمة القوية لمدار s و المساهمة الضعيفة لمدار p لـ (Si).

❖ المنطقة الثالثة تقع بين (-8.5eV و -5eV). نلاحظ مساهمة لمدارين s و p لـ (P) و

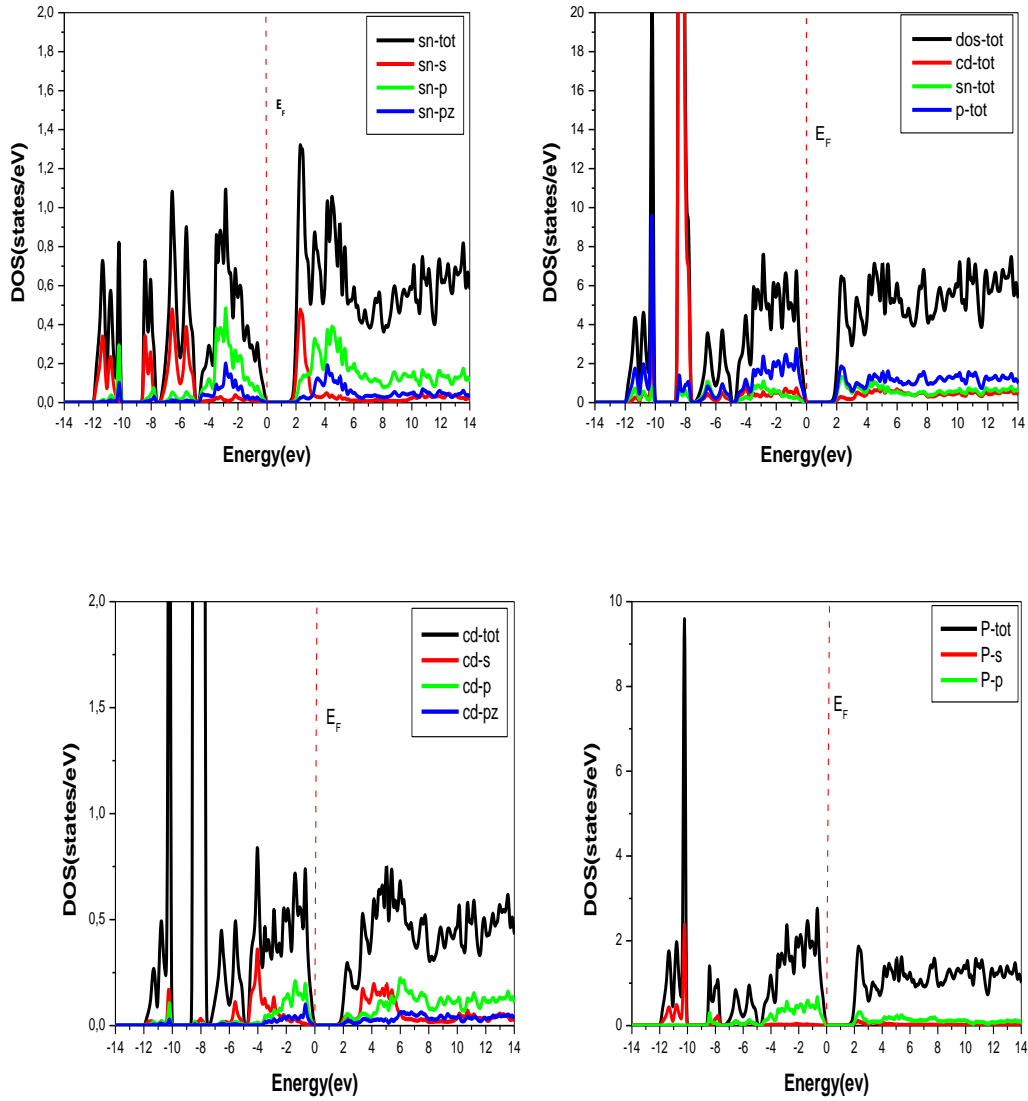
الثانية هي مساهمة القوية لمدار s و p لـ (Si) ومساهمة المدارين s و p لـ (Cd).

❖ المنطقة الرابعة تقع بين (-5eV و -0 eV). نلاحظ مساهمة المدارات s و p و (pz)

لـ (Cd) و الثانية هي المساهمة القوية للمدار p لـ (P) ومساهمة المدارين s و (pz) لـ

(Si).

❖ المنطقة الخامسة تقع بين (2eV و 14 eV). نلاحظ مساهمة المدارين P و s لـ (P) و الثانية هي مساهمة المدار s و p و (pz) لـ (Si) ومساهمة المدارات s و p و (PZ) لـ (Cd).

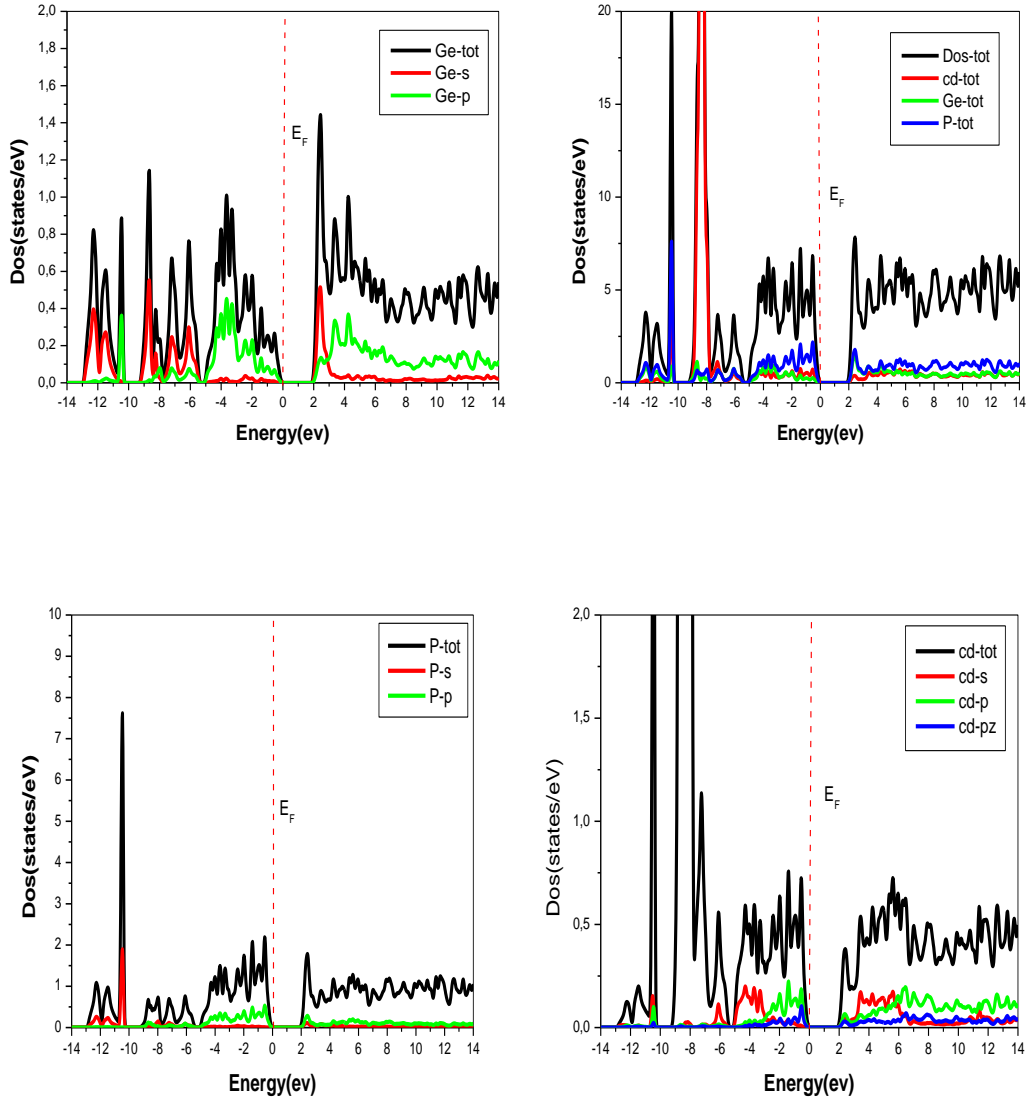


الشكل (7.III) : كثافة الحالة لمركب $CdSnP_2$ المحسوبة بتقريب TB-mBJ- LDA

يمكن تقسيم DOS (كثافة الحالة) PDOS (الكثافة الجزئية)، إلى خمسة مناطق متميزة لمركب

CdSnP_2 .

- ❖ المنطقة الأولى تقع بين (-12 eV و -10 eV). نلاحظ المساهمة القوية لمدار s لـ (P) و الثانية هي المساهمة القوية لمدارين s و p و المساهمة جد ضعيفة للمدار (PZ) لـ (Sn) والمساهمة جد ضعيفة لمدارات s و p و (PZ) لـ (Cd).
- ❖ المنطقة الثانية تقع بين (-9 eV و -8.4 eV). نلاحظ المساهمة جد ضعيفة لمدارين s و P لـ (P) و الثانية هي مساهمة المدارين s و P لـ (Sn) والمساهمة جد ضعيفة لمدارات s و p و (PZ) لـ (Cd).
- ❖ المنطقة الثالثة تقع بين (-8.5 eV و -5 eV). نلاحظ مساهمة المدار p لـ (P) و الثانية هي المساهمة القوية لمدار s و المساهمة جد ضعيفة للمدار p لـ (Sn) والمساهمة جد ضعيفة لمدار s لـ (Cd).
- ❖ المنطقة الرابعة تقع بين (-5 eV و 0 eV). نلاحظ المساهمة القوية لمدار p لـ (P) و الثانية هي مساهمة المدارات s و p و (PZ) لـ (Cd) والمساهمة القوية لمدار p والمدارين s و (PZ) لـ (Sn).
- ❖ المنطقة الخامسة تقع بين (2 eV و 14 eV). نلاحظ مساهمة كل من المدارين p و s لـ (P) و الثانية هي المساهمة كل من المدارين s و p و (PZ) لـ (Sn) ومساهمة المدارات s و p و (PZ) لـ (Cd).



الشكل (8.III) : كثافة الحالة لمركب $CdGeP_2$ المحسوبة بتقريب TB-mBJ-LDA

يمكن تقسيم DOS (كثافة الحالة) PDOS (الكثافة الجزئية)، إلى خمسة مناطق متميزة لمركب

$.CdGeP_2$

❖ المنطقة الأولى تقع بين (-13eV و -10.4 eV). نلاحظ مساهمة المدار s لـ (P) و

الثانية هي المساهمة جد ضعيفة لمدارين s لـ (Cd) و المساهمة القوية لمدارين s

و لـ (Ge).

- ❖ المنطقة الثانية تقع بين (-9.3eV و -8.2eV). نلاحظ المساهمة القوية لمدارين p و s لـ (Ge) و الثانية هي المساهمة الضعيفة جدا لمدارين s و p لـ (P)
- ❖ المنطقة الثالثة تقع بين (-8.2eV و -5eV). نلاحظ المساهمة القوية لمدارين p و s لـ (Ge) و الثانية هي المساهمة الضعيفة جدا لمدار s لـ (Cd) و المساهمة الضعيفة جدا لمدارين p و s لـ (P).
- ❖ المنطقة الرابعة تقع بين (-5eV و 0 eV). نلاحظ المساهمة القوية لمدار p لـ (P) و الثانية هي المساهمة القوية لمدار p و المساهمة جد ضعيفة للمدار s لـ (Ge) ومساهمة المدارات p و (PZ) لـ (Cd).
- ❖ المنطقة الخامسة تقع بين (2eV و 14 eV). نلاحظ المساهمة جد ضعيفة للمدارين p و s لـ (P) و الثانية هي مساهمة المدارات s و p و (PZ) لـ (Cd) و المساهمة القوية لمدارات s و p و لـ (Ge).

III-5. الخصائص الضوئية :

III-5-1. دالة العزل الكهربائي:

يمكن وصف الخصائص الضوئية للمادة بواسطة دالة العزل الكهربائي $\epsilon(\omega)$ وهي ضرورية لوصف سلوك أشباه الموصلات المعرضة للإثارة الخارجية للضوء. هذه الدالة معقدة ومكتوبة [12] كما يلي :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad \text{6-III}$$

الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ لدالة العزل الكهربائي يكتب بالشكل التالي [13]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2\pi e^2}{\Omega \epsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \psi_k^c | \vec{u} \cdot \vec{r} | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - \hbar\omega) \quad \text{7-III}$$

حيث :

e هي شحنة الإلكترون و ω تواتر فوتونات الواقعة ، Ω حجم الكريستال و \vec{r} شعاع الموضع.

\vec{u} شعاع الوحدة الذي يحدد الموجة الكهرومغناطيسية الناتجة. ψ_k^c و ψ_k^v هي وظائف الموجة

لعصابة التوصيل (CB) وعصابة التكافؤ (VB) على التوالي. يتم حساب الجزء الحقيقي

$\epsilon_1(\omega)$ من دالة العزل الكهربائي من الجزء التخيلي باستخدام تحويل kramers-kronig

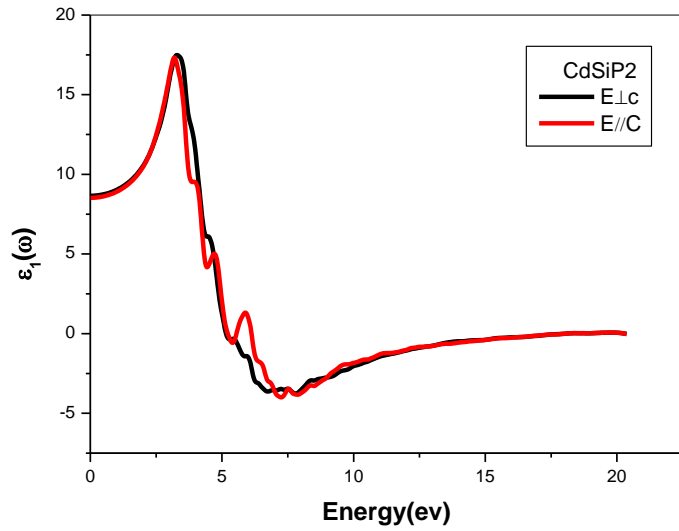
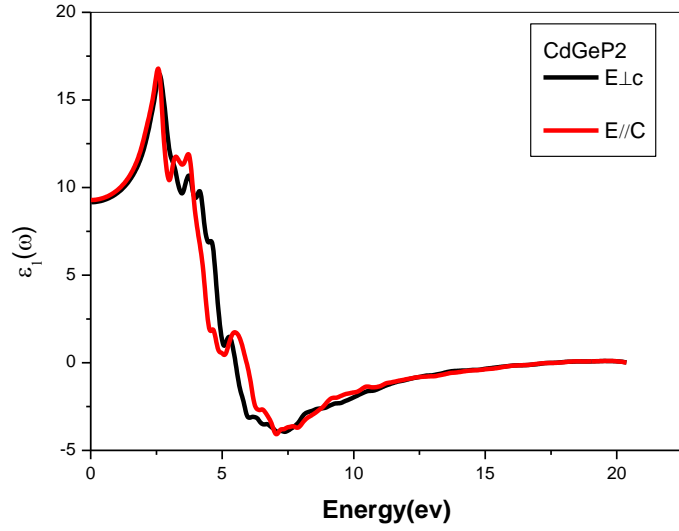
: [16-14]

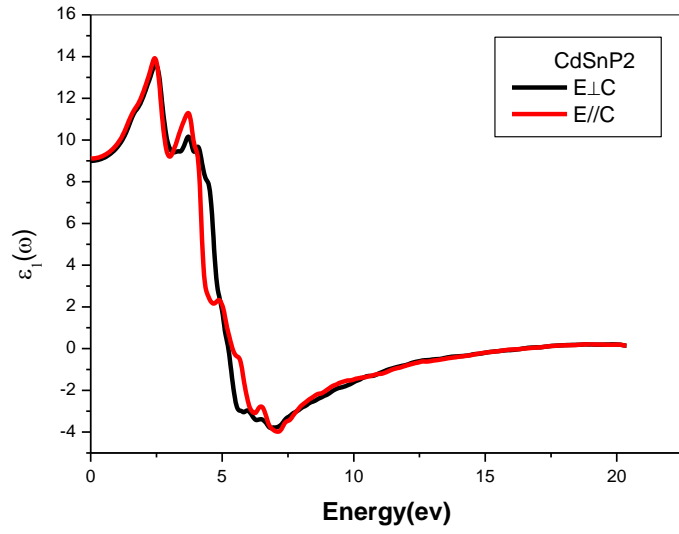
$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{8-III}$$

حيث :

P : تمثل القيمة الأساسية لتكامل.

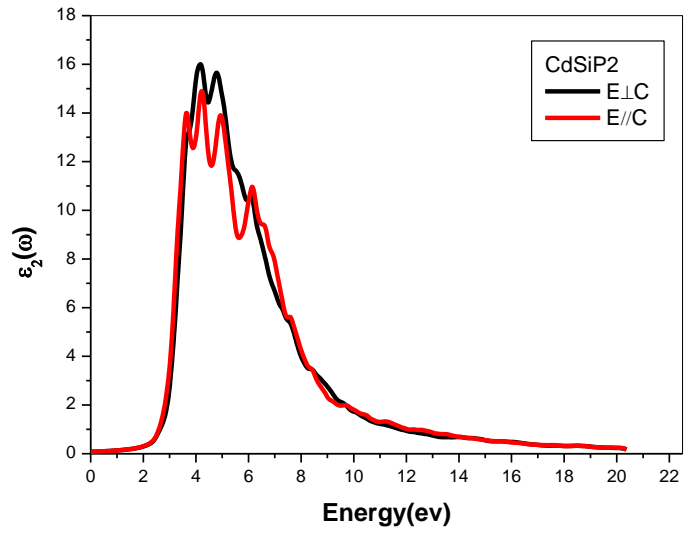
بالنسبة المواد التي تمت دراستها، يتم حل الدالة إلى مكونين، $\epsilon_x(\omega)$ الذي يمثل طيف الاستقطاب على طول الاتجاه x ($E \perp c$) و $\epsilon_x(\omega)$ و الاستقطاب على المحور z ($E \parallel c$). وقد تم رسم الجزء الحقيقي من دالة العزل الكهربائي في الشكل (7.III).

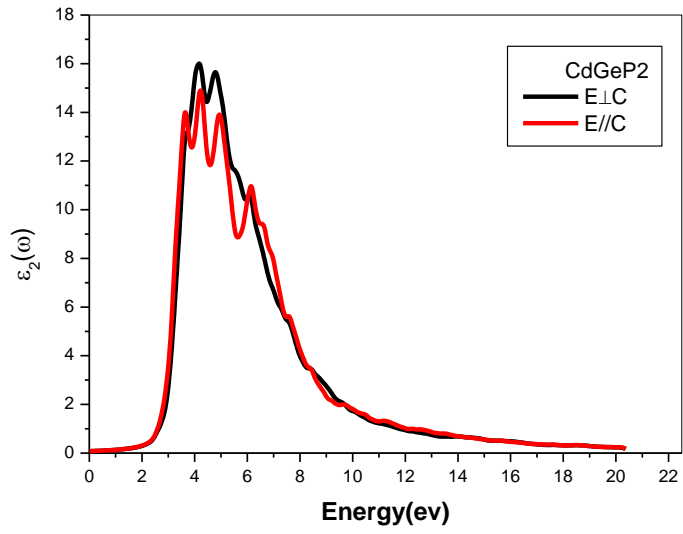
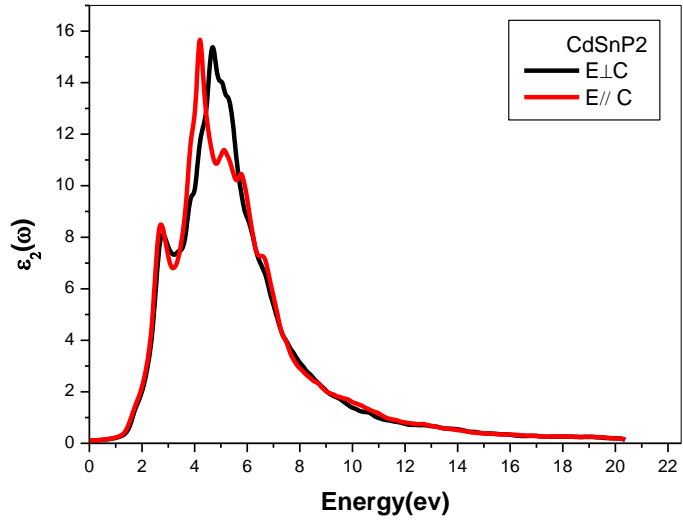




الشكل (9.III) : الجزء الحقيقي لدالة العزل الكهربائي لـ $\text{Cd}(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})\text{P}_2$

باستخدام طريقة TB-mBJ-LDA





الشكل (10.III) : الجزء التخيلي لدالة العزل الكهربائي لـ $\text{Cd}(\text{Si, Ge, Sn})\text{P}_2$

باستخدام طريقة TB-mBJ-LDA

في الشكل (7.III). نقدم الجزء الحقيقي من دالة العزل الكهربائي على طول الاتجاهين من حيث الاستقطاب العمودي ($E \perp C$) والاستقطاب الموازي ($E // C$). أكبر كمية قابلة لقياس الجزء الحقيقي ($\epsilon_{11}(\omega)$)، هي القيمة الحدية بالنسبة إلى التردد الصفري ($\epsilon_1(0)$)، وهو ثابت العزل الكهربائي الثابت الذي يعتمد بشدة على قيمة الفجوة E_g المرتبطة بمعامل الانكسار n . تظهر ثوابت العزل الكهربائي الثابت ($\epsilon_1(0)$) المحسوبة في الجدول (4.III).

في الشكل (10.III) يظهر دالة العزل الكهربائي التخيلي لـ $Cd(Si, Ge, Sn)P_2$ بدلالة الطاقة. حيث نلاحظ وجود زيادة قوية عند حوالي 1.8 eV لـ $CdSiP_2$ و 0.8 eV لـ $CdSnP_2$ و 1.2 eV لـ $CdGeP_2$ على التوالي. و النقاط التالية تمثل الإنتقالات الإلكترونية من عصابة لتكافؤ (BV) إلى عصابة التوصيل (BC)، المقابلة للفجوة الطاقة المباشرة للمواد.

الجدول (4.III): قيم ثوابت العزل الكهربائي الثابت ($\epsilon_1(0)$)

القيم النظرية	TB-mBJ	$\epsilon_1(0)$	المركب
[18]9.27	8.9	$E \perp C$	$CdSiP_2$
[18]8.82	8.8	$E // C$	
[18]9.65	8.72	$E \perp C$	$CdGeP_2$
[18]9.93	9.1	$E // C$	
[18]10.56	8.9	$E \perp C$	$CdSnP_2$
[18]9.6	9.1	$E // C$	

III-5-2. قرينة الانكسار $n(\omega)$:

توجد مجموعة من التأثيرات الجوهرية القابلة لعمليات التفاعل في المادة الضوئية في الدالة العازلة بالتساوي، وهو المعامل المركب من الجزء الحقيقي و الجزء التخيلي ويكتب كما يلي:

$$\bar{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$$

9-III

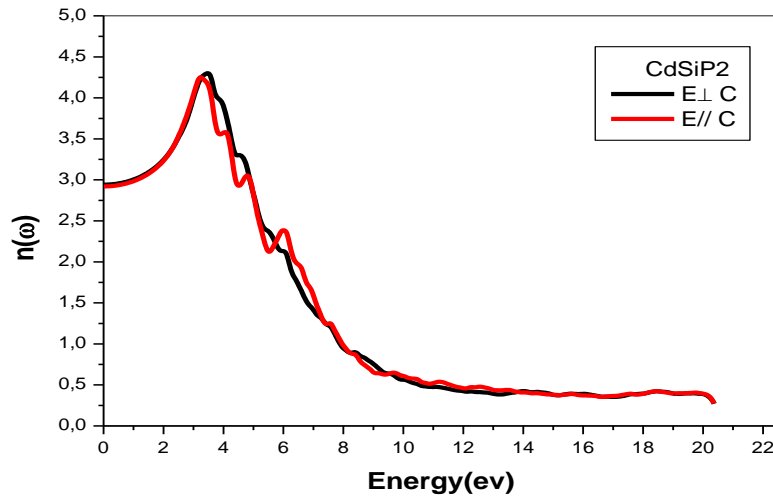
يميز معامل $k(\omega)$ شدة التفاعل في ظاهرة الانتشار.

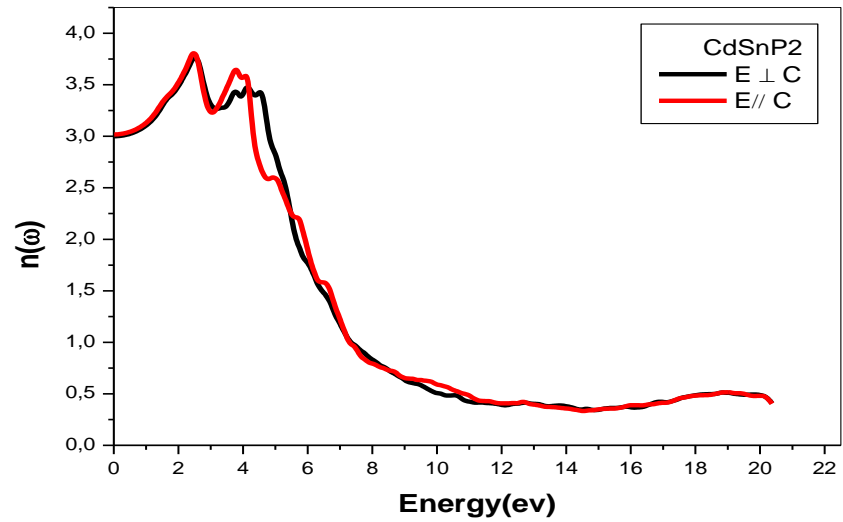
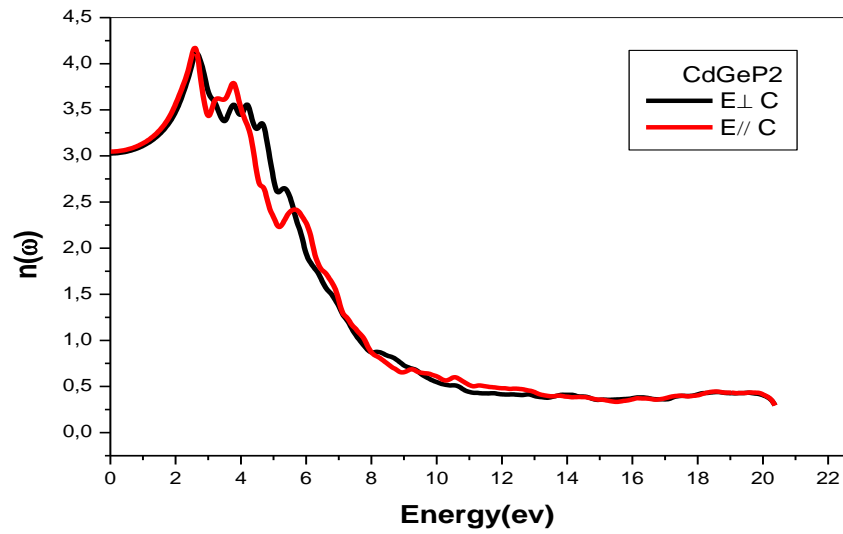
وقد تكون $\epsilon_2(\omega)$ و $\epsilon_1(\omega)$ مرتبطة بقرينة الانكسار $n(\omega)$ ، المقاس على تردد أعلى من تردد اهتزاز الشبكة .

يتم تحديد قرينة الانكسار، لما يكون الاستقطاب عمودي ($E \perp C$) و موازي ($E // C$) إلى الجزء حقيقي و الجزء تخيلي من دالة العزل الكهربائي كما يلي :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} + \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad 10-III$$

الشكل (11.III) يمثل قرينة الانكسار $n(\omega)$ لمواد الكلوبيريت $\text{Cd}(\text{Si, Ge, Sn})\text{P}_2$. يزيد قرينة الانكسار $n(\omega)$ مع وصول الطاقة قيمتها القصوى في المنطقة المرئية لجميع المركبات تقريبا . قيم ذروة CdGeP_2 ، CdSiP_2 و CdSnP_2 هي 4.1 عند 2.8 eV و 4.22 عند 3.3 eV و 3.6 عند 2.4 eV على التوالي





الشكل (11.III) قرينة الانكسار $n(\omega)$ لـ $Cd(Si, Ge, Sn)P_2$ باستخدام طريقة TB-mBJ-LDA

الجدول (5.III): قيم قرينة الانكسار عند الصفر $n(0)$

القيم النظرية	TB-mBJ	$n(0)$	المركب
[19] 3.20	2.95	$E \perp C$	$CdSiP_2$
[19]3.10	2.93	$E \parallel C$	
[19]4.20	3.00	$E \perp C$	$CdGeP_2$
[19]3.30	3.20	$E \parallel C$	
[19]3.10	3.01	$E \perp C$	$CdSnP_2$
[19]3.00	3.02	$E \parallel C$	

III-5-3. معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$:

يتميز معامل الامتصاص جزء الطاقة الذي تمتصه المادة الصلبة. يمكن تعريفه وفقاً لمعامل

$K(\omega)$ بالعلاقة التالية :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega K(\omega) \quad 11- III$$

$$K = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad 12- III$$

معاملات الامتصاص $\alpha(\omega)$ محسوبة وموضحة في الشكل (8.III).

حيث يبدأ الامتصاص الضوئي الجيد لمركباتنا بقيمة تبلغ 1.71eV لـ CdSiP_2 و 1.36eV

لـ CdGeP_2 و 1.25eV لـ CdSnP_2 . هي نقاط مقابلة لفجوة الطاقة التي تمثل الإنتقال المباشر

بين عصابة التكافؤ (BV) وعصابة التوصيل (BC) عند النقطة $(\Gamma_V - \Gamma_C)$ الذي يعطي

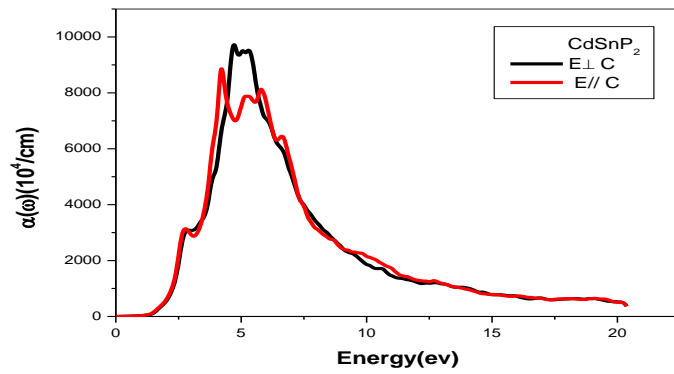
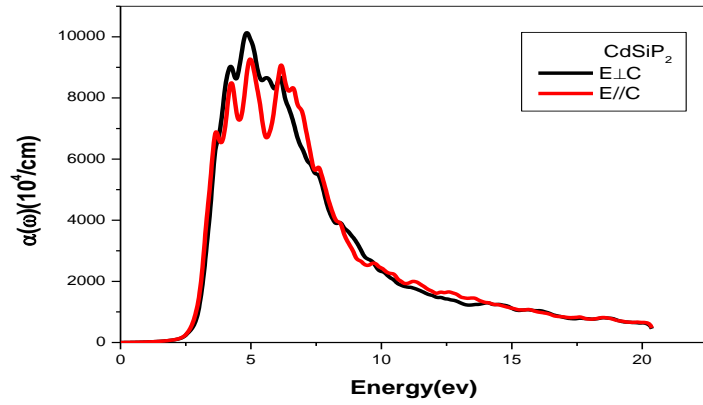
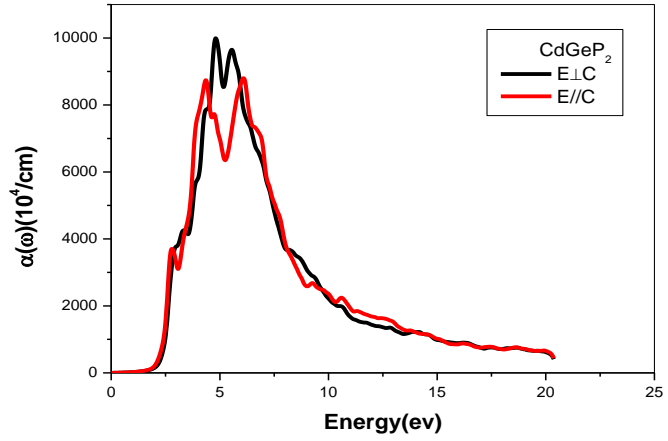
عتبة الانتقالات الضوئية بين أعلى درجة من عصابة التكافؤ (BV) نحو أضعف حالة في

عصابة التوصيل (BC). هذا هو المعروف باسم عتبة الامتصاص الأساسية .

الشكل (12.III) يوضح أن هناك امتصاصاً قوياً يتراوح ما بين 1.71eV إلى 10eV

لكلوكوبيريت الثلاثي CdSiP_2 و بين 1.36eV إلى 10eV لـ CdGeP_2 و 1.25eV إلى 10eV

eV فيما يتعلق بالمركب CdSnP_2 .



الشكل (12.III): معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ لـ $\text{Cd}(\text{Si, Ge, Sn})\text{P}_2$ باستخدام طريقة

.TB-mBJ

III-4-5. الانعكاس الضوئي $R(\omega)$:

إن الانعكاس هو معامل مهم للغاية وهو جزء الطاقة المنعكس في واجهة المادة الصلبة ، إذا افترضنا اتجاه السطح البلوري الموازي للمحور الضوئي، فإن الانعكاسية $R(\omega)$ مشتقة مباشرة من رسمي من فريسنل :

$$R(\omega) = \left| \frac{\epsilon^{1/2}(\omega)-1}{\epsilon^{1/2}(\omega)+1} \right|^2 \quad 13- III$$

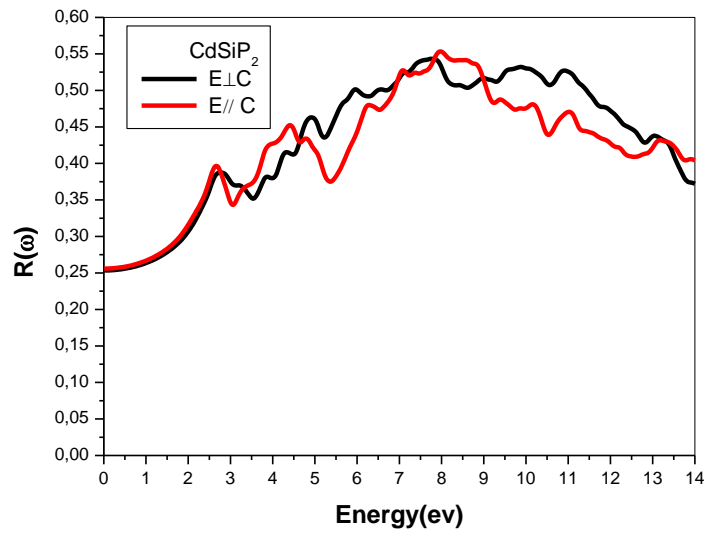
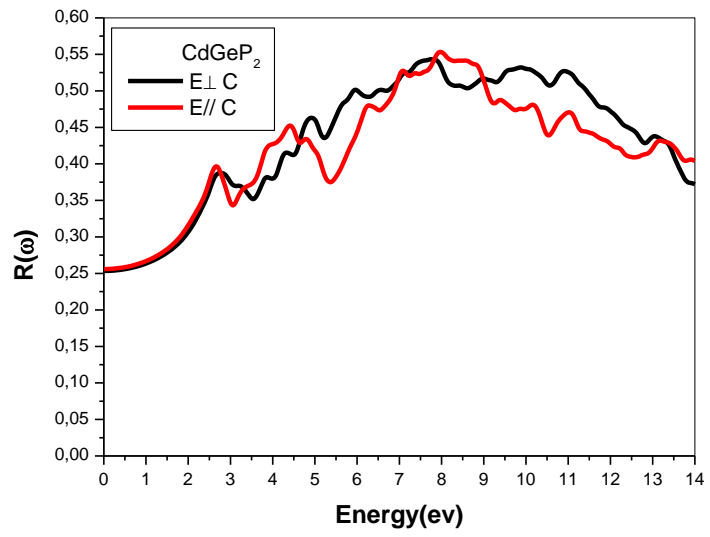
الشكل (9.III) يمثل أطيايف الانعكاسية الضوئية $R(\omega)$ لمواد الككوبيريت

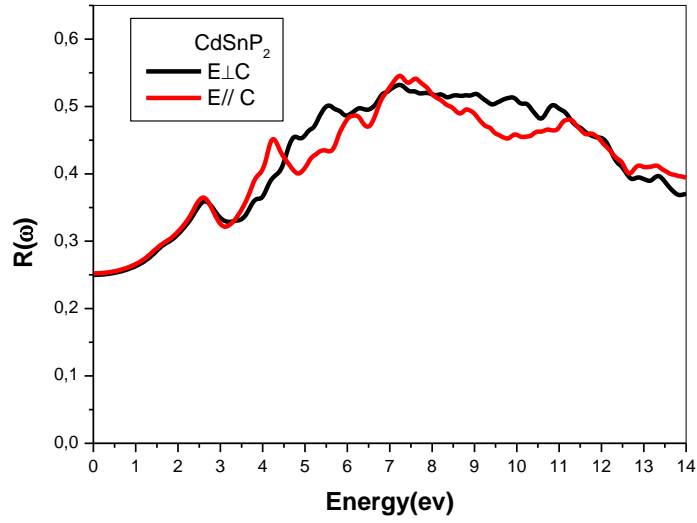
. $Cd(Si, Ge, Sn)P_2$

يحدث أقصى انعكاس لـ $CdSiP_2$ لقيمة تبلغ بـ 8.1 eV و 7.9 eV في وضعي الاستقطاب $R(\omega)^+$ و $R(\omega)^{\parallel}$ على التوالي. ومن الناحية الأخرى يقع الانعكاس لـ $CdSnP_2$ لقيمة تبلغ بـ 7.1 eV و 7 eV في $R(\omega)^+$ و $R(\omega)^{\parallel}$ على التوالي. وفي الأخير يقع الانعكاس لـ $CdGeP_2$ لقيمة تبلغ بـ 7.7 eV و 8.3 eV في $R(\omega)^+$ و $R(\omega)^{\parallel}$ على التوالي.

يتم إعطاء قيم الانعكاس الضوئي $R(0)$ لـ $R(\omega)$.

يتم حساب القيم و إعطاءها في الجدول (6.III)





الشكل (13.III): الانعكاس الضوئي $R(\omega)$ لـ $Cd(Si, Ge, Sn)P_2$ باستخدام طريقة

TB-mBJ

الجدول (6.III): قيم الانعكاس الضوئي عند الصفر $R(0)$

القيم النظرية	TB-mBJ	$R(0)$	المركب
-	0.26	$E \perp C$	CdSiP ₂
-	0.27	$E \parallel C$	
-	0.26	$E \perp C$	CdGeP ₂
-	0.27	$E \parallel C$	
-	0.25	$E \perp C$	CdSnP ₂
-	0.26	$E \parallel C$	

III-5-5. الناقلية الضوئية $k(\omega)$:

الناقلية الضوئية مشتقة من دالة العزل الكهربائي [15]. وتعطى بواسطة المعادلة التالية:

$$k(\omega) = -(\mathbf{i}\omega/4\pi)\epsilon(\omega) \quad 13- III$$

الشكل (9.III) يمثل أطراف الناقلية الضوئية $k(\omega)$ لمواد الكلوبيريت

. Cd(Si, Ge, Sn)P₂

تظهر منحنيات الناقلية الضوئية $k(\omega)$ المحسوبة بتقريب TB-mBJ في الشكل (9.III)، و

تجاوز نطاق الطاقة للفوتونات حتى 16 eV بالنسبة لثلاثية الكوبيريت $\text{Cd}(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})\text{P}_2$

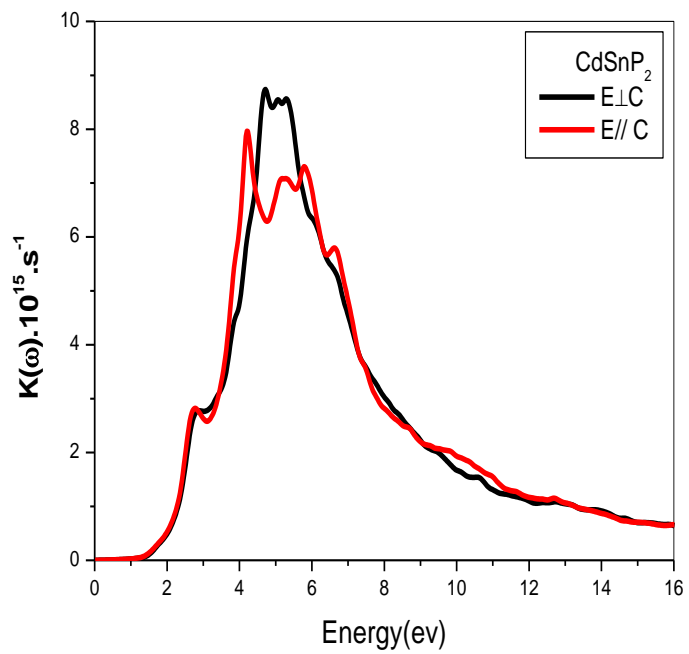
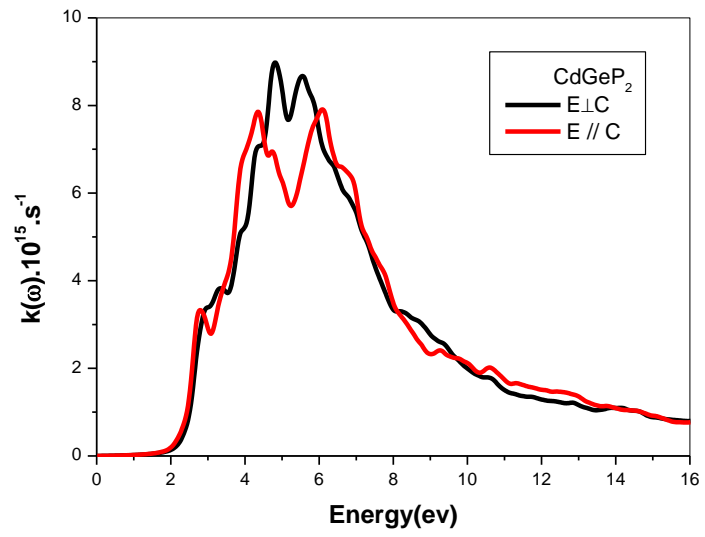
حيث تم عرض العديد من القمم الحرجة في المنحنى $k(\omega)$ و الذي يختلف وفقا لفحوة نطاق

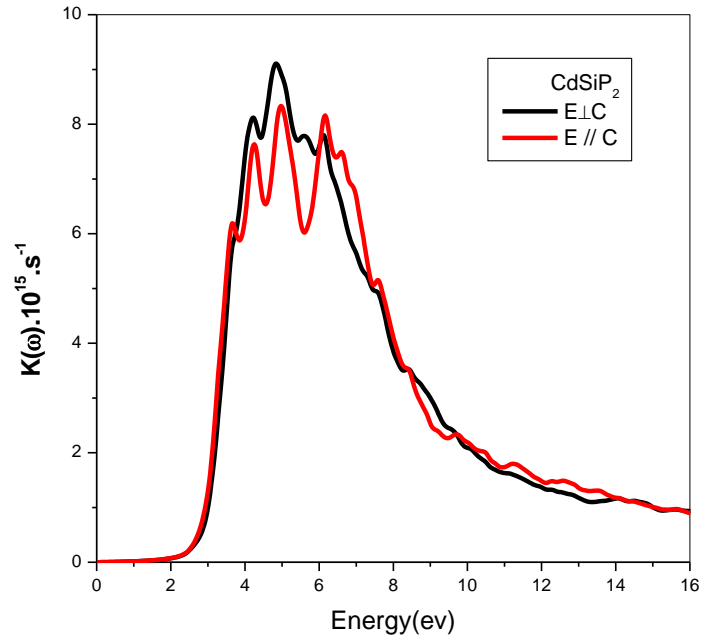
الطاقة المتوافقة مع إثارة البيزمون السائبة الناتجة عن انتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ

(BV) إلى عصابة التوصيل (BC).

يتم عرض مواضع الذروة الرئيسية و عرض الناقلية الضوئية الكلية لمركباتنا

$\text{Cd}(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})\text{P}_2$ في الجدول (6.III)





الشكل (14.III) : الناقلية الضوئية $k(\omega)$ لـ $\text{Cd}(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})\text{P}_2$ باستخدام طريقة

TB-mBJ

الجدول (7.III) : قيم الحد الأقصى و عرض الناقلية الضوئية لـ $\text{Cd}(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})\text{P}_2$

المحسوبة بتقريب TB_mBJ

العرض	قمة الحد الأقصى	$k(\omega)$	المركب
3.256	4.8	$E \perp C$	CdSiP₂
3.255	4.9	$E \parallel C$	
3.263	4.8	$E \perp C$	CdGeP₂
3.264	4.3	$E \parallel C$	
2.999	4.7	$E \perp C$	CdSnP₂
3.001	4.2	$E \parallel C$	

III-6-5. ضياع الطاقة الإلكتروني $I(\omega)$

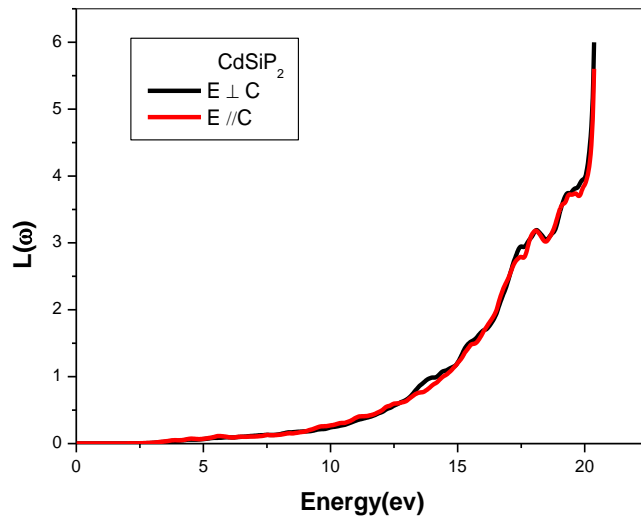
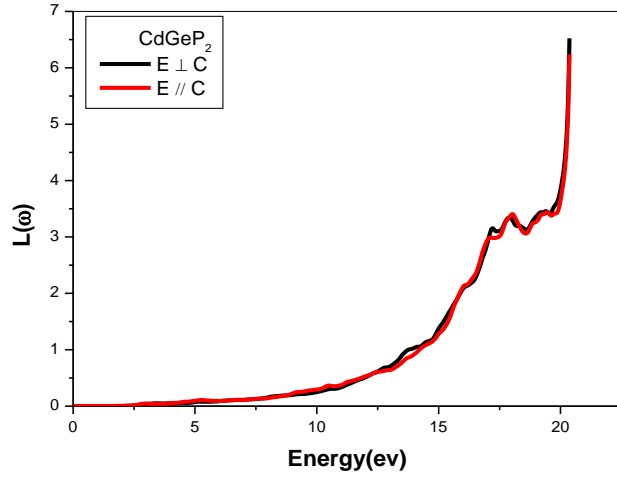
العبرة الأساسية لضياع الطاقة الإلكتروني $I(\omega)$ تكتب من الشكل التالي :

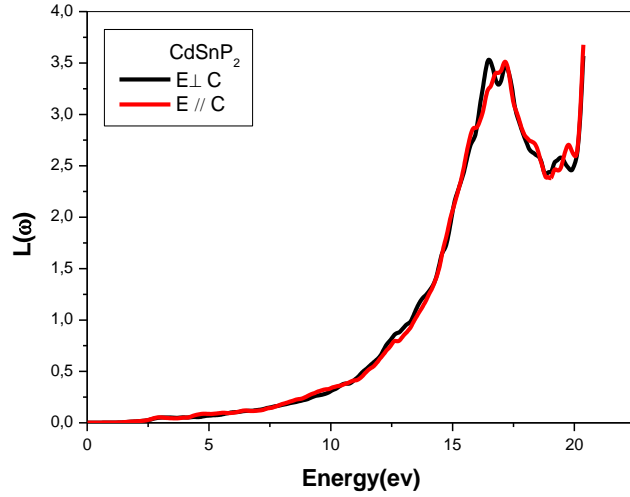
$$L(\omega) = -\text{Im}\left(\frac{1}{\epsilon(\omega)}\right) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \quad 14- \text{III}$$

الشكل (10.III) يمثل أطياف ضياع الطاقة الإلكترونية $L(\omega)$ لمواد الكلوبيريت

. $\text{Cd}(\text{Si, Ge, Sn})\text{P}_2$

تظهر منحنيات ضياع الطاقة الإلكترونية $L(\omega)$ المحسوبة بتقريب (TB-mBJ) في الشكل (10.III)، ان ذروة $L(\omega)$ الأكثر وضوحا تقع عند حوالي 19 eV لـ CdSiP_2 ، 18.5 eV لـ CdGeP_2 و 17.5 eV لـ CdSnP_2 .





الشكل (15.III) : ضياع الطاقة الإلكتروني $L(\omega)$ لـ $\text{Cd}(\text{Si, Ge, Sn})\text{P}_2$ باستخدام طريقة

.TB-mBJ

III- 6. استنتاج :

وفقا لهذه الدراسة للخصائص البنيوية، الإلكترونية والضوئية لـ $\text{Cd}(\text{Si, Ge, Sn})\text{P}_2$ نثبت أن أهمية أشباه الموصلات الخاصة بها ترجع أساسا إلى القيمة المناسبة لفجوة الطاقة. تم الحصول على نتائج جيدة من خلال التعبير عن النتائج باستخدام تقريب (LDA) و

(TB- mBJ)

وفي هذا العمل ، نحن مهتمون بدراسة بعض الخصائص الفيزيائية لمواد الكلكوبيريت. لاسيما في مجال الإلكترونيات الضوئية وفي حالات معينة مثل استخدام الطبقات الرقيقة في تطبيق الخلايا الشمسية الضوئية.

مراجع الفصل الثالث :

- [1] L. Hedin and B. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **4**, 2064 (1971).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
- [3] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-950131-1-2.
- [4] J.P. Perdew, W. Wang, *Phys. Rev. B* **45** (13) (1992) 244; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, *Chem. Phys. Lett.* (1990) 399.
- [5] Tyuterev, V. and N. Vast (2006). "Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy." *Computational materials science* **38**(2):350-353.
- [6] J.-L. Lazzari and F. Arnaud d'Avitaya, *Ab initio* modeling of the structural, electronic, and optical properties of AlBIVCV2 Semiconductors. *PHYSICAL REVIEW B* **85**, 205201-3 (2012)
- [7] J.-L. Lazzari and F. Arnaud d'Avitaya, *Ab initio* modeling of the structural, electronic, and optical properties of AlBIVCV2" *PHYSICAL REVIEW B* **85**, 205201 (2012).
- [8] A. S. Verma and S. R. Bhardwaj, "Inherent properties of complex structured solids" *Phys. Scr.* **79**, 015302 (2009).
- [9] F. Chiker, B. Abbar, A. Tadjer, H. Aourag, B. Khelifa, "Full potential calculation of structural, electronic and optical properties of CdSiP2 and CdGeP2" *Materials Science and Engineering B* **98**, 81 (2003).
- [10] J.-L. Lazzari and F. Arnaud d'Avitaya, *Ab initio* modeling of the structural, electronic, and optical properties of AlBIVCV2 Semiconductors. *PHYSICAL REVIEW B* **85**, 205201-4 (2012)
- [11] J.-L. Lazzari and F. Arnaud d'Avitaya, *Ab initio* modeling of the structural, electronic, and optical properties of AlBIVCV2" *PHYSICAL REVIEW B* **85**, 205201-5 (2012)
- [12] Zuppiroli, L., and M.-N. Bussac (2009). *Traité de la lumière*. PPUR presses polytechniques
- [13] Segall, M., P. J. Liundan, et al. (2002). "first-principles simulation. ideas, illustrations and the CASTEP code." *Journal of physics: Condensed Matter* **14**(11):2717
- [14] Kramers, H. (1927). "Atti Congr. Intern. Fisici, Como," *Como* **2**:545
- [15] Onodera, K., and Nishimura, et al. (1993) "High microwave and ultra-low noise performance of fully In-implanted GaAs MESFETs with Au/WSN T-shaped gate." *IEEE Transactions on Electron Devices* **40**(1):18-24.
- [16] Patterson, J. D. and B. C. Bailey (2007). *Solid-state physics: introduction to the theory*, partie 10 *Optique Properties of Solids*, Springer Science & Business Media.
- [17] Chahed Abbes, (2006). "Étude Ab initio des propriétés structurales, électroniques et optiques des semiconducteurs chalcopyrites AgXY2 (X=Al, Ga, In et Y=S, Se, Te)", Thèse de doctorat d'état en physique, université de Sidi Bell Abbes.
- [18] A. S. Verma and D. Sharma, "Dielectric constants of AlBIIIC2 VI and AlBIVC2 V chalcopyrite semiconductors" *Phys. Scr.* **76**, 22 (2007).
- [19] A. S. Verma, "Correlation between ionic charge and the optical properties of zinc blende and complex crystal structured solids" *Phys. Status Solidi B* **246**, 192 (2009).

خلاصة عامة :

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية و الضوئية لمركبات ثلاثية

الكلوبيريت $\text{Cd}(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})\text{P}_2$.

اعتمدنا في الحساب على طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW)،
الدمجة في برنامج (Wien2k) في الإطار العام لنظرية دالية الكثافة (DFT). لتحديد
كمون تبادل-ارتباط، استخدمنا تقريب الكثافة المحلية (LDA) و تقريب (TB-mBJ-LDA).

❖ قيم معاملات الشبكة (a، c/a) ومعامل u متوافقة جدا مع القيم النظرية و التجريبية

❖ قيم معامل الانضغاطية B_0 ، و المشتقة الأولى لهذا المعامل B' لمركبات

$\text{Cd}(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})\text{P}_2$ متوافقة جدا مع القيم النظرية و التجريبية.

❖ تشير عصابة الطاقة المحسوبة لهذه المركبات إلى وجود فجوة مباشرة عند نقطة التناظر

العالي Γ عند 1.96 eV، 1.91 eV و 1.32 eV بالنسبة لمركبات CdSiP_2 ،

CdGeP_2 و CdSnP_2 على التوالي، وباستخدام تقريب (TB-mBJ). تتوافق

النتائج المحسوبة مع القيم النظرية والتجريبية.

❖ تشابه منحنيات كثافة الحالة مع التقريب (TB-mBJ) مع وجود اختلاف بسيط فقط.

وتظهر الكثافة الكلية الجزئية لحالة الكلوبيريت أن نطاقات التكافؤ تتكون بشكل

أساسي من جميع الحالات S/P - (Cd، Si، Sn، Ge، P).

❖ كانت النتائج متقاربة جدا لمعاملات الضوئية مع التجربة و ذلك باستخدام تقريب

(TB-mBJ-LDA).

❖ في الجزء الحقيقي والتخيلي استعملنا علاقة kramers-kronig في دالة العزل

الكهربائي. و معاملات الضوئية (مؤشر الانكسار، الانعكاس الضوئي، معامل

الامتصاص، الناقلية الضوئية، فقدان الطاقة الإلكتروني) كانت نتائجها متوافقة جدا مع

النتائج النظرية و التجريبية.

❖ هذه المواد مرشحة للاستخدام في مجال الإلكترونيات الضوئية و بالخصوص الخلايا

الشمسية.

Abstract

In this work, we studied the structural, electronic and optical properties of **Cd (Si, Ge, Sn) P2** using density functional theory (**DFT**) based on the full-potential linear augmented plane wave (**FP-LAPW**) method, To treat the exchange-correlation potential for the total energy calculations, the approximation (**LDA**) by Walter Cohen was used. Additionally, the modified (**TB-mBJ**) potential approximation, which successfully corrects the band-gap problem, was used for the band structure calculations. The calculated lattice constant and band-gap values for these alloys are in good agreement with the available theoretical and experimental data. The dielectric function and absorption coefficient are calculated to investigate the optical properties. Electronic and optical properties reveal that these alloys should be very useful for application in photonics, optoelectronics and optics.

Keywords: Cd (Si, Ge, Sn) P2, FP-LAPW, DFT, Band structure, TB- mBJ, Optoelectronics.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والضوئية للمركبات **Cd(Si, Ge, Sn) P2** باستخدام نظرية دالية الكثافة (**DFT**) باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً و الكمون الكامل (**FP-LAPW**). و لمعالجة إمكانات الارتباط المتبادل لحساب إجمالي الطاقة، تم استخدام تقريب (**LDA**) بواسطة Walter Cohen. بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام تقريب (**TB-mBJ**) لتصحيح فجوة الطاقة. حساب الثوابت البلورية وقيم فجوة الطاقة لهذه المركبات تتوافق جيداً مع النتائج النظرية والتجريبية المتاحة. كما تم حساب معامل العزل الكهربائي و معامل الامتصاص الخاص بالضوئية. وقد كشفت الخصائص الإلكترونية والضوئية أن هذه المركبات مفيدة جداً لتطبيقات الضوئية، و الألكتروضوئية.

الكلمات المفتاحية: Cd (Si, Ge, Sn) P2 , FP-LAPW, DFT ، بنية النطاق، TB-mBJ، الإلكترونيات الضوئية.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés, structurales, électroniques et optique de **Cd (Si, Ge, Sn) P2** en utilisant la théorie fonctionnelle de densité (**DFT**) basée sur la méthode d'onde plane augmentée linéaire (**FP-LAPW**). Pour traiter le potentiel d'échange-corrélation pour les calculs d'énergie totale, l'approximation (**LDA**) de waler cohen a été utilisée. De plus, l'approximation potentielle de (**TB-mBJ**) modifiée, qui corrige avec succès le problème de bande interdite, a été utilisée pour les calculs de structure de bande. Les constantes de réseau calculées et les valeurs de bande interdite pour ces alliages sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles. Ainsi que fonction diélectrique et le coefficient d'absorption sont calculés pour étudier les propriétés optiques. Les propriétés électroniques et optique révèlent que ces alliages sont très utiles pour des application en photonique, optoélectronique et optique.

Mots Clés : Cd (Si, Ge, Sn) P2 , FP-LAPW, DFT , structure de bande , TB-mBJ, optoélectronique.