

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



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء.
تخصص: فيزياء المواد

كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.
رقم: PH MAT/ 04/ 2022

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي
إعداد الطالبة: مساعدي سلمى
تحت عنوان

دراسة ومقارنة الخواص الكهروضوئية لأشباه الموصلات
ذات أساس نتروجيني

تمت المناقشة يوم / / 2022 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف	بن يطو سامية
مشرفا و مقررا	جامعة محمد بوضياف	سايب سليمة
ممتحنا	جامعة محمد بوضياف	فراحتية سامية

السنة الجامعية: 2022/2021

تشكرات

تكمل سعادتي وأنا أضع آخر لمسات البحث،
أن أشكر الله عز وجل توفيقه لي بإتمام هذا
العمل المتواضع، كما أتوجه بخالص الشكر الى
الأستاذة المشرفة : **سايب سليمة** لما قدمته من

متابعة ونصح وتوجيه

كما أشكر أعضاء لجنة التحكيم المكونة من
الأستاذة الفاضلة : **بن يطو سامية** والأستاذة
الكريمة : **فراحتية سامية** أستاذتين محاضرتين
بجامعة محمد بوضياف لقبولهم تقييم العمل

الطالبة: **مساعدي سلمى**

تشكرات

تكمل سعادتني وأنا أضع أحر لمسات البحث،
أن أشكر الله عز وجل توفيقه لي بإتمام هذا
العمل المتواضع، كما أتوجه بخاص الشكر الى
الأستاذة المشرفة : **سايب سليمة** لما قدمته من
متابعة ونصح وتوجيه

كما أشكر أعضاء لجنة التحكيم المكونة من
الأستاذة الفاضلة : **بن يطو سامية** والأستاذة
الكريمة : **فراحتية سامية** أستاذتين محاضرتين
بجامعة محمد بوضياف لقبولهم تقييم العمل

الطالبة: مساعدي سلمى

A decorative rectangular border with a black line and ornate floral and scrollwork patterns at the corners and midpoints of each side.

المقدمة العامة

المقدمة العامة:

أصبحت الخصائص الفيزيائية للمواد ذات أهمية متزايدة لدى الباحثين للعثور على مواد جديدة تلبي الحاجة للتطوير التكنولوجي بغية الراحة وتطوير الحضارة الإنسانية، خاصة المتخصصين الصناعيين في مجال المواد والتقنيات المتقدمة، وقد برز ذلك في العديد من مجالات الإلكترونيات الدقيقة والنانوية. إن المعرفة الجيدة لخصائص المواد أمر بالغ الأهمية، من ناحية التحكم في التصنيع ومن ناحية أخرى اكتشاف مواد جديدة ذات خصائص مثيرة للاهتمام.

إن الخواص الفيزيائية للمواد ترتبط ارتباطا وثيقا ببنيتها الإلكترونية، وتعتبر هدفا رئيسيا لفيزياء المواد الصلبة ومعرفة البنية الإلكترونية للمواد ضروري لفهم وتفسير النتائج التجريبية المتحصل عليها، والتنبؤ بخواصها التي يتم تخصيصها تجريبيا بعد، لأنه قبل استعمال اي مادة في أي تطبيق تكنولوجي يجب التأكد من ملاءمة خواصها الفيزيائية والكيميائية (الخواص الهيكلية، الخواص الإلكترونية، الضوئية) مع تطبيقاتها المرغوبة [1].

تنقسم طرق دراسة المواد الى ثلاثة أقسام متنوعة، أولها هي الدراسة التجريبية والتي تعتمد على مواد ومعطيات ومخبر عمل، وهي طريقة في غالب مدمرة حيث يتم تسليط تجارب ومواد مختلفة لاستخلاص اهم المميزات وتتطلب دقة كبيرة للحفاظ على صحة النتائج، والطريقة الثانية هي نصف تجريبية وتعتمد على معطيات قبلية مع القيام ببعض التجارب، وأخيرا الطريقة النظرية وهي من أهم الدراسات في العصر الحديث وذلك لأنها تعتمد على الجانب النظري بحت، وتتم فيه الدراسة عن طريق جهاز الكمبيوتر وبرنامج مخصص (تجربة خيالية)، وقد أظهر هذا النوع فعاليته في محاكاة الخصائص المميزة للمادة بصفة دقيقة في حدود أخطاء صغيرة . [2]

أنصاف النواقل هي مواد أعطت بعدا للتطور التكنولوجي. فهي تمتلك دورا هاما في تطبيقات عديدة من أشهرها الترونزستور [3]، غالبا ما تكون أشباه الموصلات هي أكثر استخداما في التكنولوجيا

المتقدمة وهي الأكثر دراسة وخاصة عن طريق المحاكاة بفضل التقدم التكنولوجي لأدوات الكمبيوتر، ولها دور مهم في الأبحاث المستقبلية المتعلقة بتصغير حجم الأجهزة مع الزيادة في قدراتها الكهربائية، وذلك لما تتمتع به من خصائص تجعل منها أساسا لصناعة المركبات الإلكترونية والإلكتروضوئية.

أنصاف النواقل هي مواد تقع بين النواقل والعوازل من حيث الناقلية الكهربائية، تعتبر مواد عازلة عند درجات الحرارة المنخفضة ولكنها تصبح جيدة التوصيل نوعا ما عند رفع درجة حرارتها، وبالتالي فناقليه أشباه الموصلات تتأثر بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي ووجود كميات ضئيلة من الشوائب. [4]

مع مرور الوقت دفع التقدم العلمي علماء الفيزياء إلى التركيز على أنصاف النواقل (V - III) القائمة على النيتروجين التي تتكون من عنصر فلزي من العمود الثالث (B، Al، Ga أو In) والنيتروجين N والذي هو عنصر من عناصر المجموعة V. وتعتبر أقوى أنصاف النواقل وأشهرها بعد السيليكون (Si). هذه المواد نصف الموصلة فتحت آفاقا علمية واعدة لعقود من الزمن بسبب تطبيقاتها التكنولوجية في الأجهزة الإلكترونية عالية الجودة مثل: صمامات الليزر التي تعمل في المجال الطيفي الأزرق فوق البنفسجي والخلايا الشمسية بالأحرى، الأيونية العالية لهذه المركبات تجعلها الأكثر ترشيحا للتطبيقات الإلكترونية والإلكتروميكانيكية [5,6,7].

استعملنا في عملنا هذا برنامج ABINIT وهو عبارة عن مجموعة متكاملة من رموز الحساب، الهدف منها هو إجراء عمليات حسابية للبنية الإلكترونية للمواد، وهو قائم على النظرية الدالية للكثافة DFT وذلك باستخدام طريقة الأمواج المستوية والكمون الزائف PW-PP وهو برنامج مجاني مفتوح المصدر. [8]

من اجل دراسة الخصائص الهيكلية والكهروضوئية لأنصاف النواقل BN و AIN في طور (Zinc – blende) وعالجنا تأثير تفاعل إلكترون التكافؤ مع النواة ، في اطار تقريب التدرج معمم (GGA) .

يتكون العمل المقدم في هذه الأطروحة من ثلاثة فصول:

✚ الفصل الأول تناولنا الجانب النظري فيه ملخص عن معادلة شرودينغر والتقريبات المختلفة من بينها تقريب اوبنهايمر وتقريب هارترى - فوك وتطرقنا أيضا إلى نظرية دالية الكثافة (DFT) بتقريباته المختلفة بما فيها: تقريب التدرج الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) .

✚ بالنسبة للفصل الثاني مخصص لطريقة الأمواج المستوية والكمون الزائف (PW- PP) مع ذكر أمثلة، ووصف كود abinit.

✚ والفصل أخيرا مكرس للنتائج المتحصل عليها وتفسيراتها حيث قمنا بمناقشة النتائج المتحصل عليها ومقارنتها بأعمال نظرية وتجريه المتوفرة وختمنا البحث بخلاصة عامة.

قائمة المراجع:

- [1] مولود أم الرتم : دراسة نظرية للخواص الهيكلية والإلكترونية والديناميكية الحرارية للمراحل التكعيبية الحالية لمركبات $(Ba, Sr, Ca)ZrS_3$ أطروحة مقدمة لنيل شهادة الدكتوراه بكلية العلوم ، التخصص : فيزياء المواد جامعة فرحات عباس سطيف ، 2020 .
- [2] زينات حليلة: دراسة الخصائص التركيبية والإلكترونية لمركب مهم في البصريات الخطية. أطروحة لنيل الماجستير جامعة محمد بوضياف - المسيلة.
- [3] هنلي أسماء: حساب المبدأ الأول لبعض الخصائص الفيزيائية لأشباه الموصلات ($Inx = X =$ Sb ، P). اطروحة لنيل الماجستير جامعة محمد بوضياف - المسيلة.
- [4] دكتورعزيز داخل ، مقدمة في فيزياء الجسد الصلب (الجزء الثاني) ديوان المطبوعات الجامعية (1988).
- [5] I. Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys, 89 (2001)5815.
- [6] S. Bhrgava, H-R. Blank, E. Hall, M. A. Chin, H.Kroemer and V.Narayanamurti, Appl. Phys. Lett, 74 (1999) 1135 .
- [7] H.-R. Blank, S. Mathis, E. Hall, S. Bhargava, A. Behres, M. Heuken, H. Kroeme rand | V.Narayanamurti, J.Cryst.Growth, 187 (1998) 18.
- [8] X Gonze et al Comput. Mater. Sci. 25 (2002) 478e49



الفصل |

مفاهيم أساسية لنظرية الدالية للكثافة

1.1. المقدمة :

في عشرينيات القرن الماضي تم التعبير عن حركة مجموعة من الإلكترونات والأنوية بعبارة رياضية عن طريق العالم اروين شرودنجر (Erwin Schrödinger)، هذه العبارة تعرف بدالة الموجة وهي أساس الفيزياء الكمية، لكن للأسف هذه المعادلة تمتلك حلا مضبوطا فقط في حالة واحدة وهي نظام نووي أو جزيئي يحتوي على إلكترون وحيد، لهذا السبب فإن إيجاد حل لهذه المعادلة في أغلب الحالات هي مهمة جد معقدة. ويكون حلها مجرد تقريب.

الهدف الأساسي في الفيزياء الكمية هو الفهم الدقيق لانتظام الجزيئات المشكلة للبلورات [1]، لذلك نقوم بتبسيطها إلى نظام معادلات أحادية الإلكترونات، ليسهل حلها عدديا نستعمل نظرية الدالية للكثافة (DFT)، أي يتم فيها تعويض دالة الموجة متعددة الإلكترونات بدالة موجية معرفة بكثافة إلكترونية على أساس مكم من أجل الحسابات ومحاولة إيجاد حل لمعادلة شرودينجر، وتعتبر من أهم نظريات الحساب المطبقة في برامج المحاكاة.

في هذا الفصل سنقوم بطرح مختلف التقريبات المستعملة من أجل إيجاد حل لمعادلة شرودينجر، كما نقوم بتقديم مجموعة من الطرق والتقريبات المختلفة لحساب الخصائص الإلكترونية في الأجسام الصلبة، بعد إظهار حدود التقريبات المعتمدة بشكل مباشر على دالة الموجة ب N جسيم. سنتطرق إلى الأساس التي بنيت عليه نظرية الدالية للكثافة، التي تعتمد على نظرية هوهنبارغ وكون (Kohn-Hohenberg) التي سنقوم بالتعقيب عليها، ثم نقوم بتقديم شرح خاص لمعادلات كوهن- شام المستعملة في العمل وكذلك أهمية تأثير التبادل والارتباط مع مختلف أنواع الداليات (GGA , LDA ,

2.1. معادلة شرودنجر (Schrödinger) :

معادلة شرودنجر منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات [3]، وبحل معادلة شرودنجر المستقلة عن الزمن، يمكننا وصف أي نظام مجهري وصفا دقيقا انطلاقا من سلوك مكوناته (الإلكترونات والأنوية).

معادلة شرودنغر المستقلة عن الزمن تكتب بالشكل التالي:

$$H \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (1.I)$$

حيث :

H: يمثل المؤثر الهاملتوني للنظام.

ψ : دالة الموجة للنظام وهي عبارة عن دالة متعلقة بإحداثيات الأنوية والإلكترونات.

E: الطاقة الكلية للنظام.

الهاملتونيان الكلي للجملة يكون مؤلفا من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها وعند

الاقتران طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي. عند غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتونيان:

$$H = T + V \quad (2.I)$$

أي :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (3.I)$$

حيث : الحدين الأولين (T_e و T_N) هما مؤثرا الطاقة الحركية والإلكترونية والأنوية على التوالي ، أما الحدود

الثلاثة الأخيرة هي مؤثرات الطاقة الكامنة: إلكترون- إلكترون (V_{ee}) ، نواة - نواة (V_{NN}) ، إلكترون - نواة

(V_{eN}) وتعطى معادلة كل مؤثر كالتالي :

$$T_e = \sum_i T_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (4.I)$$

$$T_N = \sum_k T_k = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (5.I)$$

حيث m هي كتلة الإلكترون و M كتلة النواة؛ \hbar هو ثابت بلانك ؛ $\Delta_i = \nabla_i^2$ هو مؤثر لابلاس للإلكترون i:

$$\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \quad (6.I)$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (7.I)$$

$$V_{e-N} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} U_{ik} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (8.I)$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (9.I)$$

e: الشحنة العنصرية ، المعاملات i و j خاصة بالإلكترونات ، المعاملات k و l خاصة بالانوية (الذرات) ،
 $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ، المسافة بين النواتين k و l ، $|\vec{r}_i - \vec{R}_k|$ المسافة بين النواة k والإلكترون i ، $|\vec{R}_k - \vec{R}_l|$ المسافة بين الإلكترون أ و ج .

في حالة السكون معادلة شرودنغر مستقلة عن الزمن.

$$(T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN})\psi(\vec{r}_1 + \vec{r}_2 \dots \vec{R}_1 + \vec{R}_2 \dots) = E\psi(\vec{r}_1 + \vec{r}_2 \dots \vec{R}_1 + \vec{R}_2 \dots) \quad (10.I)$$

الحل العام لمعادلة شرودنغر غير واضح و مستحيل لأنها تحتوي على $3(Z+1)N$ متغيرا ، حيث

N عدد الذرات مثال : في 1cm^3 من البلورة التي تحتوي حوالي 5×10^{22} و $Z=14$ فان عدد المتغيرات

يصبح 2×10^{24} تقريبا ومن المستحيل إيجاد حل عام تحليلي أو رقمي كان لهكذا معادلة. لذا يتطلب

استخدام عدد من التقريبات على مستويات مختلفة لتبسيطها [2].

3.1. تقريب بورن أوبنهايمر (Boron_Oppenheimer) :

يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، حيث ان كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة حيث أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [4]. معناه إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات ويؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها أي:

$$T_n = 0$$

$$V_{nn} = cte$$

أي يصبح الهاملتونيان الكلي للجملة المؤلفة من هاميلتونيان إلكتروني وهاملتونيان نووي على الشكل التالي:

$$H = V_{nn} + H_e \quad (11.I)$$

حيث :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (12.I)$$

ويسمى H_e الهاملتونيان الإلكترونات ويعطى بالعلاقة :

$$H_e = \sum \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_K - \vec{r}_i|} \quad (13.I)$$

إن تكتب معادلة شرودنغر في تقريب بورن_أوبنهايمر بالشكل التالي:

$$H_e \psi(r, R) = E_e$$

$$(14.I)$$

بفضل تقريب الاديباتيكي تم تبسيط المسألة من جملة 3 (Z + 1) N إلى مسألة ZN جسيما [5]، لكن

هذا التقريب لا يكفي في حد ذاته لحل معادلة شرودنغر بسبب تعقيد تفاعل إلكترون-إلكترون وبالتالي

أصبح تطوير تقريبات أخرى أمر ضروري لحل هذه المشكلة كتقريب هارترى- فوك .

4.1. تقريب هارترى _ فوك (Hartre – Fock):

في عام 1928 كان هارترى أول من اقترح تقريبا [6] يعتمد فيه على نموذج الإلكترون المستقل، أي أن كل إلكترون يتحرك منفردا في الحقل المتوسط المتولد على الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى، وبالتالي يحول هذا التقريب من مشكلة العدد الكبير للإلكترونات إلى مشكلة إلكترون وحيد.

يمكن كتابة هاميلتونيان كمجموع من هاميلتونيات :

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

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (16.I)$$

حيث :

يمثل H_i هاميلتونيان الإلكترون i

$U_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i + \vec{R}_k^0|}$: تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الانوية k , \vec{R}_k^0 يمثل موضع الأنوية.

$V_i(\vec{r}_i) = V_H(\vec{r}_i) = -\int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|}$ الكمون الفعال لهارترى .

تصبح معادلة شرودنغر كالتالي :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_k \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i + \vec{R}_k^0|} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i + \vec{r}_j|} \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (17.I)$$

اضافة فوك لمسة جديدة على تقريب هارترى سنة 1930، وذلك من خلال قيامه ببعض التعديلات المتمثلة في إدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونوني، أي أنه يوجد N ! احتمال لوضع N إلكترونات على N موضع [7] وبالتالي يتم استبدال دالة الموجة الكلية بمحدد سلايتر.

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1^{\rightarrow})\psi_1(r_2^{\rightarrow}) \dots \dots \dots \psi_1(r_N^{\rightarrow}) \\ \psi_2(r_1^{\rightarrow})\psi_2(r_2^{\rightarrow}) \dots \dots \dots \psi_2(r_N^{\rightarrow}) \\ \psi_N(r_1^{\rightarrow})\psi_N(r_2^{\rightarrow}) \dots \dots \dots \psi_N(r_N^{\rightarrow}) \end{vmatrix} \quad (18.I)$$

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

إن تحديد الكمون داخل البلورة هي من بين الصعوبات التي تصادف حساب بنية عصابات الطاقة ولذلك وجدت طريقة جديدة وحديثة سنكتفي بإعطاء المبادئ الأساسية للنظرية الدالية للكثافة التي تم استعمالها في دراسة الاطروحة .

5.1. نظرية دالية الكثافة (DFT): (Density Functional Theory)

المفهوم الأساسي لنظرية الكثافة الوظيفية هو أنه يمكن التعبير عن الطاقة نظام إلكتروني بدلالة الكثافة

$$E = E(\rho) \quad (19.I)$$

دالية الكثافة (DFT) : هي طريقة حساب كمية تسمح بدراسة البنية الإلكترونية وتكون دقيقة ، حيث

كانت بداية القرن الحادي والعشرين تعد واحدة من أكثر الطرق المستخدمة على نطاق واسع في فيزياء المواد

المكثفة وكيمياء الكم. [2]

❖ **مبدأ النظرية:** هو إعادة صياغة المسألة الكمونية وتحويلها من مسألة نظام متعدد الجسيمات إلى مسألة

أحادية الجسيمة عن طريق التخلي عن التعامل مع دالة الموجة والاستعانة بدالية الكثافة الإلكترونية التي

يمكن قياسها مخبريا ذات 3 متغيرات فقط وجعلها كقاعدة للحساب، والدافع وراء هذا هو تقليل عدد

المتغيرات الداخلة في الحساب

❖ **الهدف الرئيسي لنظرية دالية الكثافة :** هو التنبؤ بطاقات الارتباط الموجودة بين الذرات بالاعتماد على

مبادئ ميكانيك الكم [8]

ظهرت الفكرة الأساسية لهذه النظرية في عام 1927 على يد العالمين (توماس وفيرمي) [9] اللذان اثبتا أن طاقة الغاز المتجانس للإلكترونات هو دالية كثافة. في عام 1964 قام كل من العالمين هوهنبارغ (Hohenberg) و كوهن (Kohn) بوضع القاعدة الأساسية للنظرية من خلال نظريتهما التي أثبتت إمكانية استغلال الكثافة في حساب خصائص النظام، لكنها بقيت غير مستعملة إلى أن أكمل العالم كوهن ما بدا به ووجد تطبيقاً لها باعتبار الكثافة على أنها المقدار الأساسي [10]. ويمكن تلخيص هذه النظريات التي شهدتها نظرية الكثافة الدالية في ما يلي:

1.5.1. نظريتي هوهنبارغ - كوهن (Hohenberd – Khon) :

تم تأسيس النظرية الدالية الكثافة على أساس نظري متين في نظريتي لهوهنبارغ وكوهن [11]. هاتان النظريتان قابلتين للتطبيق على $3N$ من الإلكترونات المتفاعلة في وجود كمون خارجي ناتج عن الانوية

$$(V_{ext})$$

• النظرية الأولى:

الطاقة الكلية للنظام من الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي V_{ext} (كمون الانوية) هي تابع وحيد لكثافة

$$\rho(r)$$

تتكون هذه النظرية من تبرير نظري للعلاقة بين الكمون والكثافة الإلكترونية، ومنه يكفي معرفة الكثافة

الإلكترونية فقط لتحديد جميع الدوال الموجة، وبالتالي فإن الطاقة الكلية للنظام ستكون تابعا للكثافة

$$E[r]$$

• النظرية الثانية :

Principe تابع الطاقة الكلية لأي نظام متعدد الجسيمات له حد يتوافق مع الحالة الأساسية (مبدأ التغيرات : variational)

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (20.I)$$

تم كتابة تابع الطاقة الكلية للحالة الأساسية على النحو التالي:

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (21.I)$$

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

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

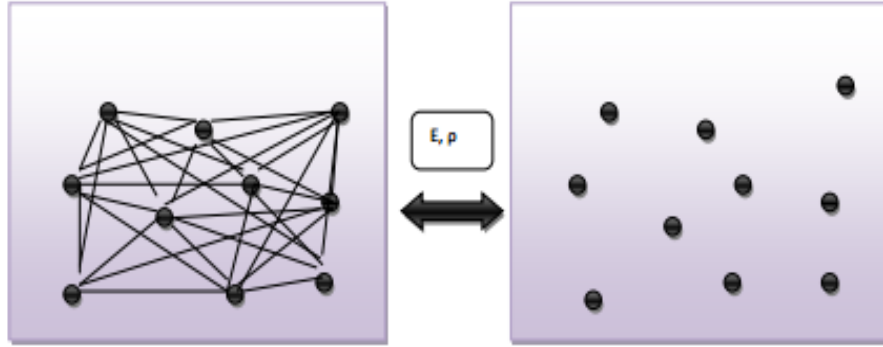
$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (22.I)$$

تمثل $T[\rho(r)]$: الطاقة الحركية لنظام إلكتروني و $V_{ee}[\rho(r)]$ طاقة التفاعل إلكترون - إلكترون ، لكن لم تعرف هذه النظرية العبارة التحليلة للمقدراتين .

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

2.5.1 . معادلة كوهن - شام (Kohn - Sham) :

في عام 1965 درس كوهن وشام [12] تغير الكثافة النظرية بطريقة علمية للحصول على كثافة الحالة الأساسية وفق العالمين هارترتي - فوك



الشكل 1.1. : مخطط يعطي العلاقة بين عدد كبير من العناصر لنظام في الحقيقة المطبقة على نظام كوهن -

شام

حيث إفترض العالم كوهن - شام العبارة التالية :

$$T_e[\rho] = T_S[\rho] + (T_e[\rho] - T_S[\rho]) \quad (23.I)$$

حيث: $T_e[\rho]$ هي الطاقة الحركية لغاز الإلكترونات دون تفاعلات ولها نفس الكثافة الإلكترونية.

$$T_S[\rho] = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i | \left| \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i \right| \psi_i \rangle \quad (24.I)$$

أين تكتب عبارة الكمون $V_{e-e}[\rho]$

$$V_{e-e}[\rho] = E_H[\rho] + (V_{e-e}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (25.I)$$

هي طاقة هارثري أو طاقة الكترون الكترون المعرفة بالمعادلة التالية :

$$E_H[(r)] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (26.I)$$

في الأخير $F[\rho]$ تكتب بثلاث أجزاء :

$$F[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (27.I)$$

أين تعرف طاقة تبادل - الارتباط :

$$E_{XC}[\rho] = (T_e[\rho] - T_S[\rho]) + (V_{e-e}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (28.I)$$

المعادلة المعبرة عن الكثافة تكتب بالشكل :

$$E_{KS}[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (29.I)$$

إذن :

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \psi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_H}{\delta(\rho)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta(\rho)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta(\rho)} \right] \frac{\delta(\rho)}{\delta \psi_i^*(r)} \quad (30.I)$$

ومنه في الأخير تكتب معادلة كوهن - شام للإلكترون:

$$H_{KS}\psi_i(r) = (T_S + V_{eff}(r))\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (31.I)$$

الكثافة في هذه الحالة تكتب كالتالي :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{occ} |\psi_i(r)|^2 \quad (32.I)$$

أين المجموع هو عبارة عن الحالات المشغولة ف [10]

العيب الرئيسي في نهج كوهن - شام هو غموض عبارة الكمون (تبادل الارتباط) في المعادلة ،

مما يجعل حل المعادلة صعبا ، ولكي نكون قادرين على القيام بالحساب نحتاج الان الى تقريبات

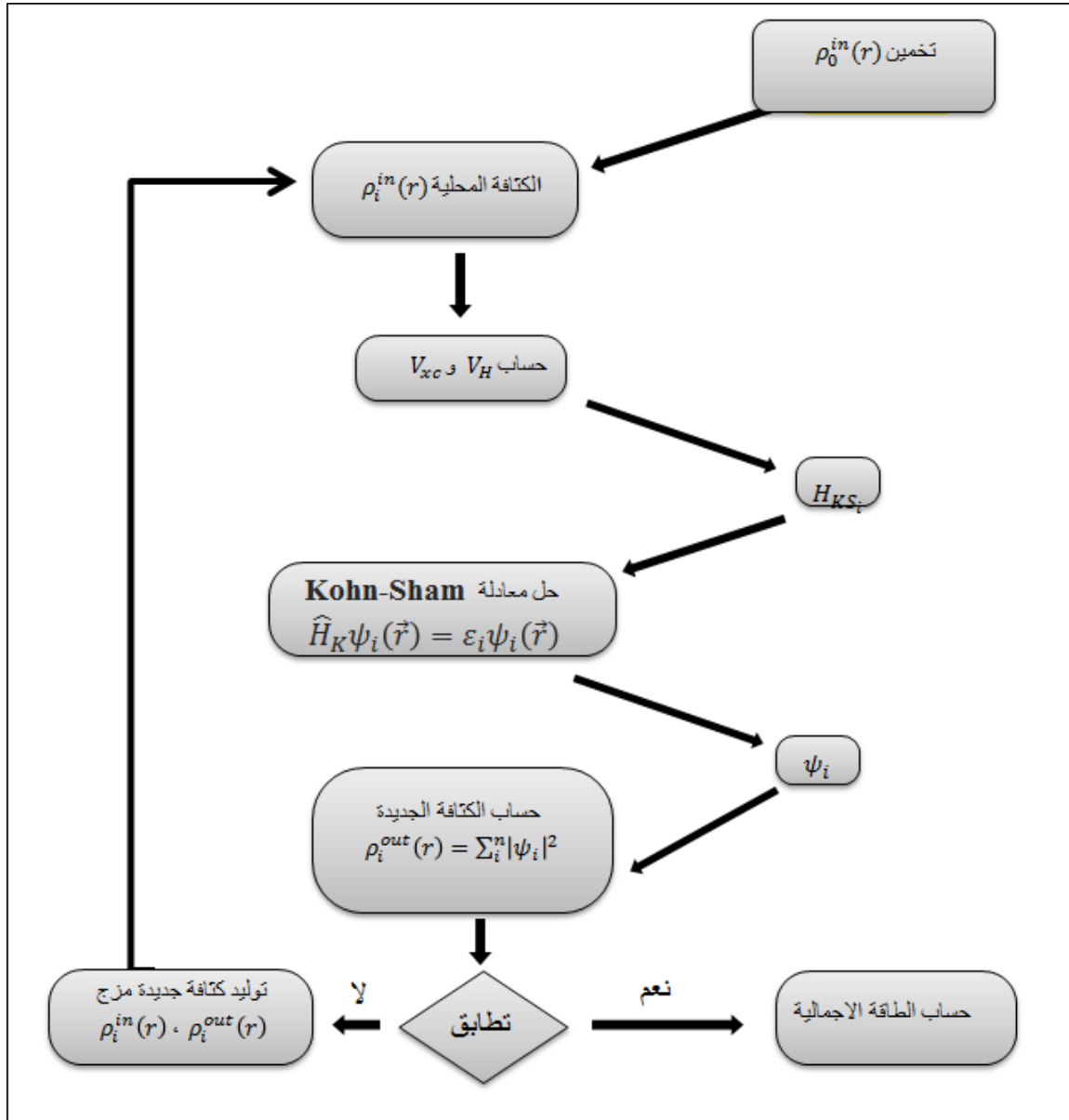
$$\epsilon_{XC} = \epsilon_X + \epsilon_C \quad (33.I)$$

لهذا تم الاعتماد على العديد من كمونات التبادل - الارتباط التقريبية ، ولحد الآن لم يتم التوصل الى

الشكل المضبوط لهذا الكمون .

3.5.1. حلول معادلة كون-شام :

يتم حل معادلات Khon و Sham بشكل متكرر باستخدام حلقة تراجعية (*un cyle auto coherent*) موضحة في الشكل (1.I) وذلك من أجل النقاط العالية التناظر في منطقة بريليون الأولى التي تسمح بتبسيط الحساب. نبدأ بالكثافة الابتدائية ρ_{in} لتكرار الأول ، ثم نحل معادلة Kohn-Sham في هذه المرحلة يتم حساب الكثافة الجديدة ρ_{out} ، إذا تغيرت الكثافة او الطاقة كثيرا (معيار التقارب) نعود إلى المرحلة الأولى من خلال مزج كثافتي الشحن ρ_{in} و ρ_{out} .



الشكل 2.1. خوارومية حل معادلة كوهن-شام

4.5.1. الكمون الفعال : $potentie I effectif$

هو الكمون الذي يحتوي على كمون خارجي V_{ext} في التوزيع الكلاسيكي الطاقة الكامنة الجزئية بدون

كمون تاثير وكمون تبادل - الارتباط V_{XC} [11]

$$V_{eff}(r) = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (34.I)$$

$$V_{eff}(r) = \frac{\delta E_H}{\delta(\rho)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta(\rho)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta(\rho)} \quad (35.I)$$

$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)}$ هو كمون تبادل -إرتباط أين نعتبر معادلة كوهن- شام أكثر فاعلية لأنها تتعلق ب E_{XC}

حيث كانت قيمة الطاقة تبادل - إرتباط محددة فإن الكثافة والطاقة الكلية تصبح بقيمة دقيقة ، أي ان في

الحالة العامة هي غير معروفة القيمة وهذا يجبرنا على الإنتقال الى تقريبا آخر

5.5.1 . تابع تبادل -إرتباط (*Functional exchange_correlation*) :

إن مشكلة DFT وفقا لمعادلة كون - شام : هي إيجاد تقريب جيد لتابع طاقة التبادل -إرتباط فهناك العديد من

التقريبات كمون التبادل- إرتباط ولكي نكون قادرين على القيام بالحساب نحتاج الآن إلى تقريبات

6.1 . تقريبات دالية الكثافة :

1.6.1 . تقريب كثافة الموضع (*Local Density Approximation*) (LDA) :

طرح هذا التقريب من طرف كوهن وشام 1965. وقد إعتبر نظام الإلكترونات اللا متجانس كنظام متجانس

محليا [4]. ويمكن تعريف تابع طاقة تبادل -إرتباط بالشكل التالي:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(\rho(r)dr \quad (36.I)$$

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

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (37.1)$$

يمكن حساب طاقة التبادل تحليليا :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (38.1)$$

2.6.1. تقريب التدرج المعمم (GGA: Gradient Genralized Approximation):

هذا التقريب من نوع GGA هو تصحيح لتقريب كثافة الموضع حيث يتجاوزه في الدقة ، في إعتبرته تغيرات الكثافة $\rho(r)$ عبر تدرج الكثافة الإلكترونية $\nabla\rho(r)$ [14]. تكتب عبارة تابع الطاقة بالشكل التالي :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \rho(r) dr \quad (39.1)$$

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] \rho(r) dr \quad (40.1)$$

بشكل عام تعمل GGA على تحسين LDA بعدد من الخصائص: مثل الطاقة الكلية او طاقة

الإرتباط ، ولكنها لا تؤدي الى وصف دقيق لجميع خصائص أنصاف النواقل (Semiconducteurs) كمعرفة خصائصها الإلكترونية.

قائمة المراجع :

- [1] زنات حليلة : دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لمركب ذو أهمية في البصريات غير الخطية ، مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي 2017 .
- [2] ديلمي سعاد : تحليل المبدأ الأول للخصائص الفيزيائية للمواد فائقة التوصيل ، أطروحة مقدمة لنيل شهادة الدكتوراه الطور الثالث (LMD) 2020.
- [3] بري السعدي : مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ X_2GdIn ($X = Au, Ag, Cu$) أطروحة للحصول على شهادة الدكتوراه التخصص : فيزياء الصلبة ، 2013 .
- [4] Max Born, J. Robert Oppenheimer, *Annalen der Physik* . 389 (20) (1927) 457.
- [5] علالي جمال : مساهمة في دراسة الخواص البنيوية ، الإلكترونية ، الضوئية ، المرنة ، والترموديناميكية للمواد السبينية SnX_2O_4 ($X = Mg, Zn, Cd$) أطروحة للحصول على شهادة الدكتوراه التخصص فيزياء الصلبة ، 2017 .
- [6] D. R. Hartree , Proc. Combridge. philos. 24 (1928) 89
- [7] K. Soni, et al., Bull. Mater. Sci. 426 (2019) 275
- [8] M.H.Cohen ,D .Frydel ,K. BrukeandE .Engel ,J. Chem. Phys. 113, (2000) 2990.
- [9] والي زينب اشواق ، دراسة نظرية لخصائص الفيزيائية لسباتك ذات أهمية تكنولوجية ، مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر جامعة محمد بوضياف المسيلة ، 2020 .

- [10] هدى غربي : مساهمة في دراسة النظرية لبعض الخصائص الفيزيائية للسبائك $HfX_2 (X = S, Se, Te)$ مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر اكايمي جامعة محمد بوضياف المسيلة ، 2020
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [12] A. Benmakhlouf, thèse de Doctorat (Université A. MIRA Bejaia, 2017
- [13] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett, 77 (1996) 3865.



الفصل II

طريقة الأمواج المستوية والكمون الزائف

1.1. المقدمة:

تعتبر الكمونات الزائفة عنصرا أساسيا للعمليات الحسابية في فيزياء الجسم الصلب، بسبب التبسيط الكبير الذي أوجدته، وقابليتها للنقل، والنتائج الجيدة التي قدمتها. يمكن استخدامها في العديد من الأنظمة بتطبيق قاعدة من الأمواج المستوية، وهي أساسية من أجل تسريع العمليات الحسابية، بالإضافة إلى ذلك توفرها على نموذج بسيط للتفاعلات بين الأيون المتكون من النواة وإلكترونات القلب الخاملة (الجامدة) وإلكترونات التكافؤ التي تشارك بفعالية في التفاعلات الكيميائية.

تمثل الكمونات الزائفة جزءا مهما من الطرق الحسابية لارتباطها بنظرية دالية الكثافة DFT، وهي نظرية تم تطويرها على مدار الخمسين عاما الماضية، قدمت بعد ذلك نتائج ممتازة مقارنة بطرق أخرى مثلا: Hartree-Fock، كما أحدثت هذه التقنية ثورة حقيقة في نظرية بنية عصابات الطاقة (الفجوة) وأثبتت فعاليتها في البحث عن الخواص الإلكترونية للمواد الصلبة وفهمها، والتنبؤ بخصائص الحالة الأساسية لها [1].

تلخص طرق دالية الكثافة لكوهن - شام في نهجين: الأول نعالج إلكترونات القلب و التكافؤ، وتسمى طريقة الكمون الكامل **(All Electrons) AE**، في حين الطريقة الثانية تسمى تقريب الكمون الزائف الذي يهمل إلكترونات القلب وهما مرتبطان ارتباطا وثيقا [2]

الشرط الرئيسي لتقريب الكمونات الزائفة هو أنه يعوض كثافة شحنة التكافؤ المتعلقة بالروابط الكيميائية ويلعب دورا كبيرا في الحساب النظري للبنية الإلكترونية للمادة، لأنه يسمح بمعالجة إلكترونات التكافؤ فقط، لتحقيق مكاسب كبيرة في موارد الحوسبة اللازمة لإجراء العمليات الحسابية [3]. يعتمد هذا النهج على حقيقة أن الغالبية العظمى من الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد تعتمد فقط على إلكترونات التكافؤ في الذرة (إلكترونات المدارات الخارجية) تساهم في تكوين الروابط الكيميائية، في حين أن إلكترونات القلب (بأعداد كبيرة) مرتبطة بشدة مع

النواة الذرية وبالتالي فهي غير حساسة لما يحدث بجوار الذرة [4]. إن تقريب القلب المتجمد يأتي بحقيقة أن الإلكترونات القريبة من النواة تبقى خاملة نسبيا عند تغير البيئة الكيميائية للذرة ولا تغير من حالتها [5]. الميزة الخاصة لهذا التقريب، هو تقليل عدد الإلكترونات التي تظهر في الحسابات، وبالتالي التقليل من عدد المعادلات التي يتعين حلها، وهذا يعني أن إلكترونات التكافؤ هي التي تجعل من الأنسب استبدال المكونات الأيونية الحقيقية للنواة بمكونات أيونية فعالة مرتبطة بدالة الموجة الناعمة (أي دون عقدة).

2. II. طريقة الكمون الزائف:

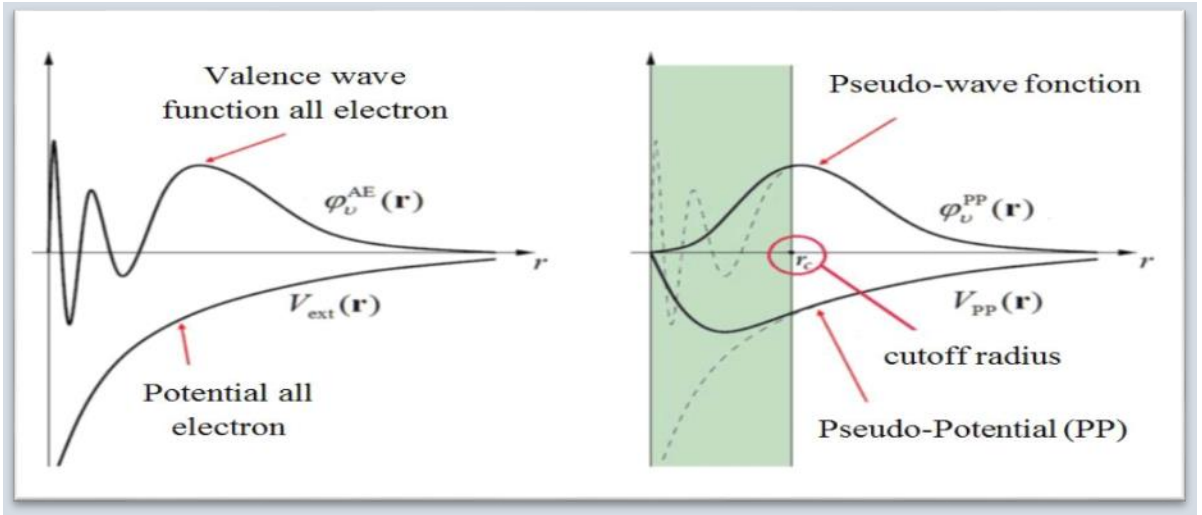
قام فرمي (*Fermi*) بعرض الطريقة في سنة (1934) وذلك في معرض تناوله لدراسة الحالة الذرية للمدارات السطحية ، والتي استعان بها فيما بعد هيلمان (*Hellman*) سنة 1950 عند دراسته للمستويات الطاقية للألكانات [6] ومن ثم إيجاد خواص أنصاف النواقل، والتي تعتبر امتدادا لطريقة الأمواج المستوية المتعامدة (*OPW*). [8,7]

الفكرة الأساسية لطريقة الكمونات الزائفة هي الحصول على حالات التكافؤ لنظام (ذرة، جزيء، بلورة) دون الحاجة إلى حساب حالات القلب غيرالضرورية لوصف الخواص الفيزيائية. أي تقريب القلب المتجمد الذي يفترض ان الحالات الإلكترونية لإلكترونات القلب غير حساسة للتكوين أو الترتيب الإلكتروني المجاور.

من الناحية العملية يتم إستبدال دوال الموجة $\psi_v^{AE}(r)$ لجميع الإلكترونات (*AE(All Elctrons)* التي تمثل إلكترونات التكافؤ بدالة الموجة الزائفة $\psi_v^{PP}(r)$ (الشكل 1.2) . وتكونا متطابقتين ويتم فرض المساواة $\psi_v^{AE}(r) = \psi_v^{PP}(r) \quad V_{PP}(r) = V_{ext}(r)$ حيث يفرض خارج نصف كرة نصف قطرها r_c حول الذرة ، وداخل هذا المجال يتم إختيار شكل $\psi_v^{PP}(r)$ لازالة العقدة ، والذبذبات الناتجة عن تعامد دوال الموجة ، ويكون لدوال الموجة الزائفة ودوال الموجة التكافؤ نفس الطاقة الخاصة . يمكن تمثيل الكمونات

الزائفة بشكل صحيح بإستخدام عدد من النقاط k التي تكون أصغر بكثير من اللازمة في حالة موجة التكافؤ، وجميع إلكترونات ذات نصف قطر الاكثر من r_c التي تحدد من منطقة القلب.

تقدم دوال الموجة الزائفة التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة ميزة التمثيل في فضاء فورييه بعدد صغير جدا من الموجات المستوية، وهذا يقلل بشكل كبير من الحسابات العددية، ويكون التفاعل كولومبيا للإلكترونات التكافؤ مع الأيونات حيث إلكترونات التكافؤ و القلب تتنافر بسبب مبدأ باولي وظاهرة التبادل والإرتباط.



الشكل (1.2) التمثيل التخطيطي لبناء دالة الموجة الزائفة والكمون الزائف

من بين أهم البرامج التي تستند لتقريب الكمون شبه الكمون نذكر منها : [9]

1. ABINIT

2. VASP

3. SIESTA

4. QUANTUM ESPRESSO

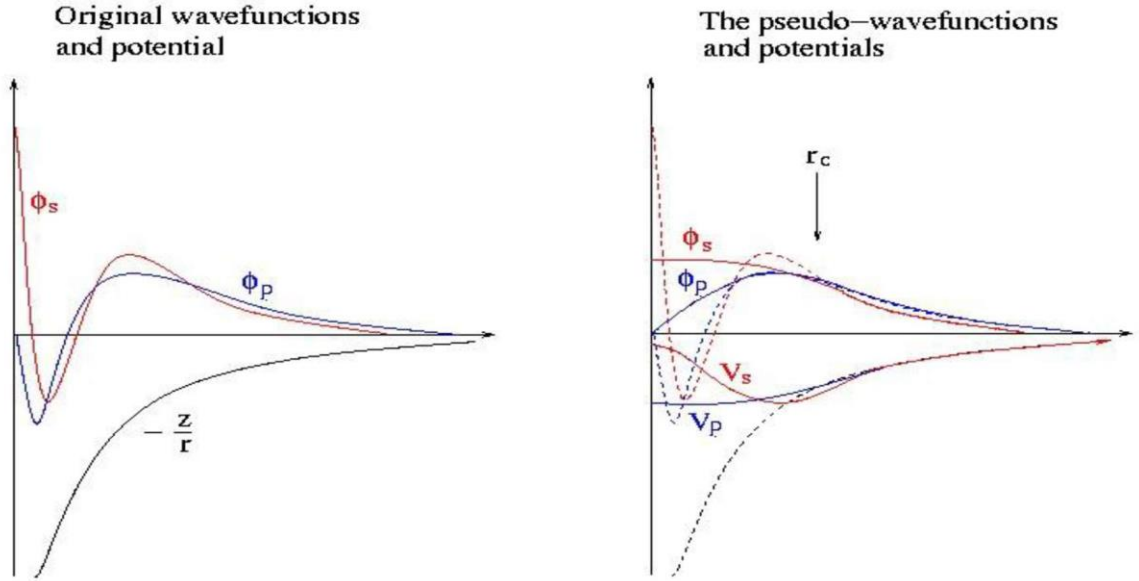
5. CASTEP

3. II. بناء الكمونات الزائفة :

يستخدم الفيزيائيون ما يسمى بالكمونات الزائفة **ab – initio** ، ويشير هذا المصطلح إلى "المبادئ الأولى" ، وهذا يعني دون أن يتم أي تعديل للمعطيات وفقا للتجربة ، و هناك عدة طرق للحصول على الكمونات الزائفة لكن يتبع قواعد تفي بالمتطلبات .

تعد "قابلية التحويل" الميزة الرئيسية لتقنية الكمونات الزائفة في إطار دالية الكثافة ، وتشكل عنصرا أساسيا يجب أخذه في الاعتبار أثناء توليدها ، كما يجب أن تكون لها القدرة على حساب جميع الإلكترونات في البيئة التي تم إنشاؤها فيها ، مع إعطاء أفضل تقريب ممكن للنظام المصمم أي أن الكمون الزائف يجب أن يحقق الخصائص التالية [11, 10]:

- يجب أن يكون تجميعي (تكميلي) مما يعني أن الكمون الزائف الكلي لعدة ذرات هو مجموع كمون كاذب لذرات فردية .
- يجب أن يكون تحويلي مما يعني أنه في الأوساط الكيميائية المختلفة يمكن إستعمال نفس الكمون الزائف.
- ينتج من التغيرات المنخفضة للكمون كما في حالة الكمون الباطني الحقيقي .
- من الضرورة استعمال كمونات زائفة مختلفة من أجل المدارات (s . p . d) بمعنى أن الكمون الزائف يتعلق بالعزم الزاوي (كمون كاذب غير محلي) ، وهو ما تم إدراجه في الصورة.



الشكل (2.2): أنواع الكمونات الزائفة

II. 4. نظرية بلوخ:

تعتبر نظرية بلوخ مهمة [12] ، حيث تقدم حولا لمعادلة شرودينغر المستقلة عن الزمن من اجل كمون دوري معين .

نعتبر نظام بلوري يعتمد على تكرار الخلية الاساسية حجمها ويتميز هذا لتكرار بشعاع شبكة في \vec{R} ، تتعلق كل الدوال الموجة الإلكترونية $\psi_i(\vec{r})$ بالموجات المستوية المتمثلة في الدالة $u_i(\vec{r})$:

$$\psi_i(\vec{r}) = (\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (1.II)$$

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.II)$$

\vec{k} شعاع الموجة \vec{R} شعاع الشبكة المباشرة.

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

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,(\vec{G}+\vec{k})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad (3.II)$$

من أجل تمثيل دالة الموجة بشكل جيد هناك الحاجة الى عدد كبير للغاية من الموجات المستوية ، ومع ذلك فإن

المعاملات $C_{i,(\vec{G}+\vec{K})}$ للموجات المستوية ذات الطاقة الحركية الصغيرة $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}|^2$ مهمة جدا

مقارنة بالمعاملات المرتبطة بالموجات المستوية ذات الطاقة العالية [13] ومنه تكون الأمواج المستوية محدودة

حيث تقتصر على الموجات المستوية التي لها طاقة حركية أقل من القيمة الحرجة E_{cut}

(*cut – coff energy*) ، لكن الحد من الأمواج المستوية يؤدي الى أخطاء في حساب الطاقة الكلية ،

يمكن تقليل مقدار هذا الخطأ عن طريق زيادة القيمة الطاقة الحرجة ، حتى تتقارب للطاقة الكلية وهذا يعني أن

إختيار E_{cut} يحدد درجة دقة الحساب .

تمثيل دالة الموجة في قاعدة من الأمواج المستوية يطرح مشكلتين رئيسيتين، حتى مع إستخدام الطاقة الحرجة.

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

ثانياً: تكون مدارات كوهان-شام متعامدة مع بعضها البعض، مما يؤدي الى زيادة كبيرة في الطاقة الحركية

القصوى ، وفي هذه الحالة بعض عناصر الجدول الدوري يمكن محاكتها بفعالية

في حين أن العناصر الأخرى مثل العناصر الثقيلة أو المعادن الانتقالية سوف تتطلب وسائل حساب مهمة

للعناية.

5. II. أمثلة عن شبه الكمون:

1.5. II. الكمون ذو الطويلة المحفوظة:

في عام 1979 قام Hamann و Schluter و Chaing (*HSC*) [14] بثورة في هذا المجال ، عندما

إقترحوا طريقة لإستخراج أ حسن شبه كمون من المبدأ الأول للحساب **ab – initio** ، حيث كان لإنشاء "

كمون ذو الطويلة المحفوظة "مكان خاصا في تطوير شبه الكمونات في حساب المبدأ الأول **ab – initio** ،

لأنه يبسط تطبيقها ، ويجعلها أكثر دقة ، ويمكن تحويلها، حيث يجب أن تكون دالة الموجة ودوال الموجة

الحقيقة متطابقة خارج منطقة القلب ، وأن تتقارب الشحنة الموجودة في منطقة القلب مع الشحنة الحقيقية في تلك المنطقة ، لهذا السبب يقال أن هذا النوع من شبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة.

II.5.2. الكمون فائق النعومة لفاندريليت (*Ultra – Soft*):

في عام 1990 قام فاندريليت بإنشاء شبه كمون جديد سمي بالكمون الفائق النعومة *Ultra – Soft* [15] بحيث تكون شبه دوال الموجة سلسلة في داخل منطقة القلب، الهدف منه تقليص طاقة القطع، وذلك عن طريق استعمال قطر قطع أكبر من المستعمل في شبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة. بالمقارنة مع الكمون ذو الطويلة المحفوظة فإن الكمون فائق النعومة حقق تحسنا واضحا من حيث الدقة والنعومة لدوال الموجة، ولكن هذه الطريقة تزيد من تعقيد المشكلة وكذلك زمن الحساب.

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

في الدراسة الفيزيائية لنظام سواء من وجهة نظر كلاسيكية أو كمية فإن الطاقة الكلية هي كمية أساسية، ومنه في فيزياء الجسم الصلب، يلعب هذا المقدار دورا مهما للغاية، لأنه يسمح بإستنتاج كل الخصائص البنوية للمادة الصلبة المدروسة، على سبيل المثال: ثابت الشبكة البلورية، معامل الصلابة ، إنتقالات الطور ، لكن حساب هذه الكميات الفيزيائية شديدة التعقيد عندما يتعلق بعدد كبير من الإلكترونات التي تشكل المادة الصلبة . لحل هذه المشكلة إستخدمت العديد من الطرق التقريبية، لكننا إستخدمنا طريقة واحدة، وهي تلك التي تجمع نظرية DFT مع طريقة شبه الكمون والامواج المستوية (*PP – PW*) التعبير عن الطاقة الكلية . يأخذ شكل بسيطاً عندما يتم إستخدام فضاء الشبكة المعكوسة أو فضاء فورييه .

II.6.1. منطقة بريليون الأولى:

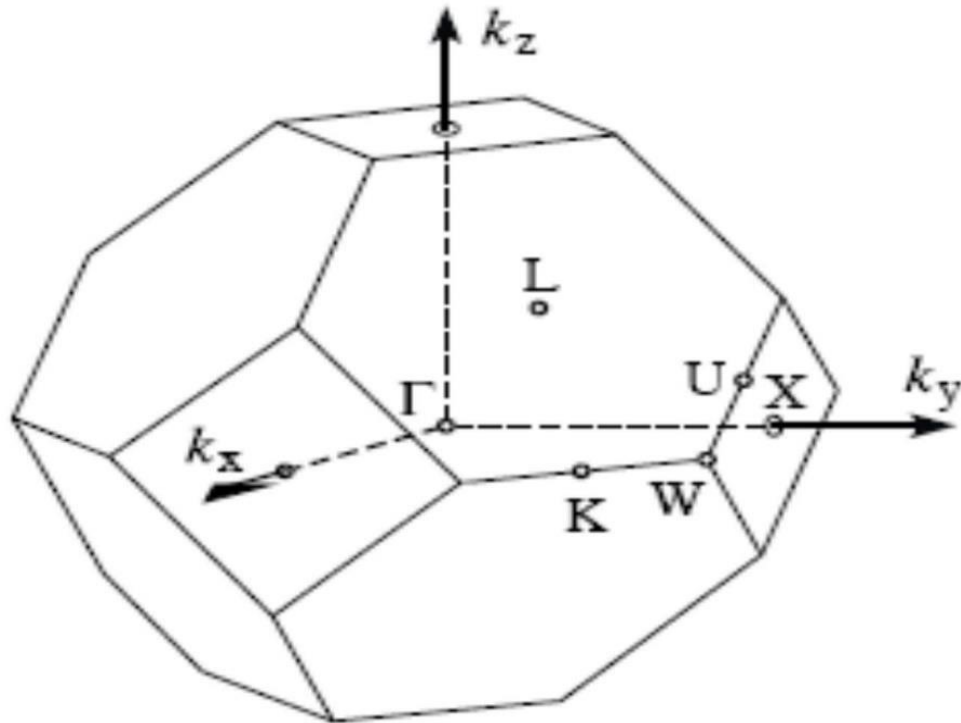
منطقة بريليون الأولى هي خلية أولية محددة بشكل فريد في الفضاء المعكوس ، حيث يتم تقسيم مناطق بريليون بنفس طريقة تقسيم شبكة Bravais إلى خلايا Seitz – Winger في الشبكة الحقيقية . منطقة بريليون لها

أهمية في وصف موجات بلوخ (Bloch) للنظام الدوري حيث وجد أن الحلول يمكن وصفها بالكامل بسلوكها في أحد مناطق بريليون الأولى فقط. وعند إجراء عملية حسابية، يمكننا إستبدال التكامل على منطقة بريليون بمجموع منفصل من نقاط N_k بالشكل التالي:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} dz \rightarrow \frac{1}{N_k} \sum_K \quad (4.II)$$

مع الأخذ بعين الإعتبار التناظرات في النظام المدروس ، الذي يقلل من عدد الحدود الواجب حسابها في المجموع السابق ، وبالتالي نكسب زمن في الحساب ، وهذا راجع الى تقليل عدد النقاط k فيقتصر على منطقة بريليون الأولى غير قابلة للاختزال (Brillouin Zone Irreducible (ZBI) [16].

يمثل الشكل منطقة بريليون الأولى مرفقة بنقاط عالية التناظر للشبكة CFC



الشكل (4.II): منطقة بريليون الأولى المرفقة بنقاط عالية التناظر للشبكة CFC

Abinit : هو برنامج لإيجاد الطاقة الإجمالية وكثافة الشحن والبنية الإلكترونية للأنظمة التي تتكون من الإلكترونات والنوى (الجزيئات والمواد الصلبة الدوري) في نظرية الدالية للكثافة (DFT) ، بإستخدام الكمونات الزائفة أو (البيانات الذرية PAW) وقاعدة من الأمواج المستوية [17].

قائمة المراجع :

- [1] مولود أم الرتم : دراسة نظرية للخواص الهيكلية والإلكترونية والديناميكية الحرارية للمراحل التكميبيية الحالية لمركبات $(Ba, Sr, Ca)ZrS_3$ أطروحة مقدمة لنيل شهادة الكتوراء بكلية العلوم ، التخصص : فيزياء المواد جامعة فرحات عباس سطيف ، 2020 .
- ckard and M. C. Payne, Phys. B 54 (1996)M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pi [2] 16317.
- [3] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 1045.
- [4] N. Troullier, J. L. Martins. Phys. B 43. 1991 (1993)2006.
- [5] M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J. Clark, Mineral. Mag. 62 (1998) 585.
- [6] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera and P. Ordejón, D. Sánchez Portal, J. Phys. Condens. Matter, 14 (11) (2002) 2745.
- [7] H. Hellmann and W. Kassatotschkin, Acta. Physico. chim, 5 (1936) 23.
- [8] M. Fuchs, M. Scheffler, Computer Physics Communications, 119(1) (1999) 67.
- [9] A. REGGAD. Etude calcul Abinito des propriétés structurales et optoelectronique de Bismuthinite Bi_2S_3 ،université Ibn khaldoun, Tiaret (2013) .
- [10] Troullier, N, Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. Physical review, B 43(3) (1991) 1993.

- [11] D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett, 43 (1981) 1494.
- [12] A. Garcia and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 47 (1993) 4215.
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, (1964) 864.
- [14] D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43 (1981) 1494.
- [15] G. Bastard , "wave mechanics applied to semiconductor heterostructures", les Editions de physique, Paris,(1988).
- [16] ديلمي سعاد تحليل المبدأ الأول للخصائص الفيزيائية للمواد فائقة التوصيل أطروحة مقدمة لنيل شهادة الدكتوراء الطور الثالث (LMD) ، جامعة محمد بوضياف المسيلة .
- [17] <https://www.abinit.org/package/8.10.37>

A decorative border with intricate floral and scrollwork patterns in black ink, framing the central text. The border consists of four corners with elaborate designs, connected by straight lines on the top and bottom.

الفصل III

النتائج والمناقشة

1.1.1. المقدمة :

أحدث اكتشاف أنصاف النواقل ثورة في عالم الأجهزة الإلكترونية وبالتالي أصبحت جزءاً مهماً من حياتنا، فهي تعتبر وحدة أساس معظم الأجهزة التي نستخدمها يومياً، وذلك بفضل السعة للتكيف والتحكم في مقدار موصلية التيار الكهربائي حيث بفضل ذلك يمكن إنشاء وظائف نماذج مختلفة من المعدات الإلكترونية مع خصائص مختلفة.

في الجدول الدوري لماندليف، تنقسم أنصاف النواقل إلى ثلاثة أنواع. تم تحديد العائلات الكبيرة بعدد

الأعمدة التي تنتمي إليها العناصر المكونة للمادة. يتم الإشارة إلى أنصاف النواقل

. III-V ($AlN, GaN, BN, InN, GaAs, InAs$)، II – VI ($CdTe, ZnTe$) ، IV (Ge, Si)

أنصاف النواقل III-V القائمة على النيتروجين وتتكون من عنصر فلزي من العمود الثالث (B ، Al ، Ga أو In) والنيتروجين N والذي هو عنصر من عناصر المجموعة V. وتعتبر أهم أنصاف النواقل بعد السيليكون (Si) [1].

إن نتريد البورون (*Boron Nitride*) هو مركب كيميائي بلوري منتج صناعياً يتكون من عنصر البورون والنيتروجين، له الصيغة الكيميائية BN. ينتمي المركب إلى مجموعة النتريدات، وهو عبارة عن مادة خزفية صناعية ذات استعمال محدود لكنه مهم، وبشكل رئيسي يستعمل في العوازل الكهربائية وفي أدوات القطع، ويوجد شكلان أساسيان من نتريد البورون وهما الشكل ألفا ($\alpha - BN$) له بنية سداسية ويرمز له بالرمز h- BN أما الشكل الثاني فهو الشكل بيتا ($\beta - BN$) له بنية مكعبة ويرمز له بالرمز c-BN، يعد الشكل المكعب من نتريد البورون من أكثر المواد الاصطناعية من حيث القساوة والصلابة، وذلك بشكل مقارب لصلابة الألماس. في عام 1957، نجح Wentorf [2] في إنتاج BN مناظر للماس في درجات حرارة والضغط

العالي، وبالتالي تصنيع نتريد البورون المكعب (c-BN) لأول مرة والذي يعتبر منذ ذلك الحين ثاني أفسى مادة بعد الماس. بدأ التسويق لها في عام 1969 على وجه الخصوص كمادة كاشطة.

أما بالنسبة نتريد الألمنيوم (*Aluminum Nitride*) ذو الصيغة الكيميائية هي AIN، عبارة عن أحدث مادة في عائلة السيراميك، يظهر نتريد الألمنيوم عالي النقاء موصلية حرارية ممتازة كما يظهر معدل عالي من العزل الكهربائي بالإضافة إلى خصائص تمدد حراري مشابهة لأنواع مختلفة من أنصاف النواقل، مما يجعلها مادة مثالية للأجسام الملبدة وعلى الرغم من عملية اكتشافه من أكثر من 100 عام فقد تم تطويره إلى منتج قابل للتسويق تجارياً بخصائص خاضعة للرقابة وقابلة للتكرار خلال العشرين عاماً الماضية.

يتم تصنيع نتريد الألمنيوم وهو عبارة عن سيراميك مرتبط تساهمياً من العناصر الوفيرة مثل عنصر الألمنيوم والنتروجين، وهو مركب لا يحدث بشكل طبيعي، يتميز بأنه مستقر عند درجات الحرارة العادية. يعد عازلاً قوياً، وهذا المزيج غير العادي من الخصائص يجعل من نتريد الألمنيوم مادة صالحة للعديد من التطبيقات المستقبلية في كل من البصريات والإضاءة بالإضافة إلى الإلكترونيات والطاقات المتجددة [3].

من بين تطبيقات هذا المركب: يستخدم في تكوين معدات أنصاف النواقل، صمامات إلكترونية (*LED*)، الإلكترونيات الضوئية، الطبقات العازلة في أوساط التخزين، التطبيقات العسكرية، صناعة الفولاذ وأنصاف النواقل... الخ.

الهدف من هذا الفصل هو دراسة الخصائص الهيكلية (ثابت الشبكة a ، معامل الانضغاط B ، والمشتقة الأولى لهذا المعامل B')، الخصائص الإلكترونية (بنية عصابات الطاقة، كثافة الحالات الكلية والجزئية)، الخصائص الضوئية لأنصاف النواقل الثنائية BN و AIN في بنية مكعب كبريت الزنك (*Zinc - blende*)

2.III. طريقة الحساب:

تم إجراء حسابات ab-initio باستخدام الكود ABINIT الذي يعتمد على نظرية DFT و طريقة الأمواج المستوية والكمون الزائف (PP - PW). تعتمد هذه الأخيرة على الافتراض أن الخصائص الفيزيائية والكيميائية لنظام تحكمها أساسًا إلكترونات التكافؤ، بينما يمكن اعتبار النوى الأيونية مجمدة في ذراتها الأصلية، استخدمنا كذلك تقريب التدرج المعمم لطاقة التبادل والارتباط GGA.

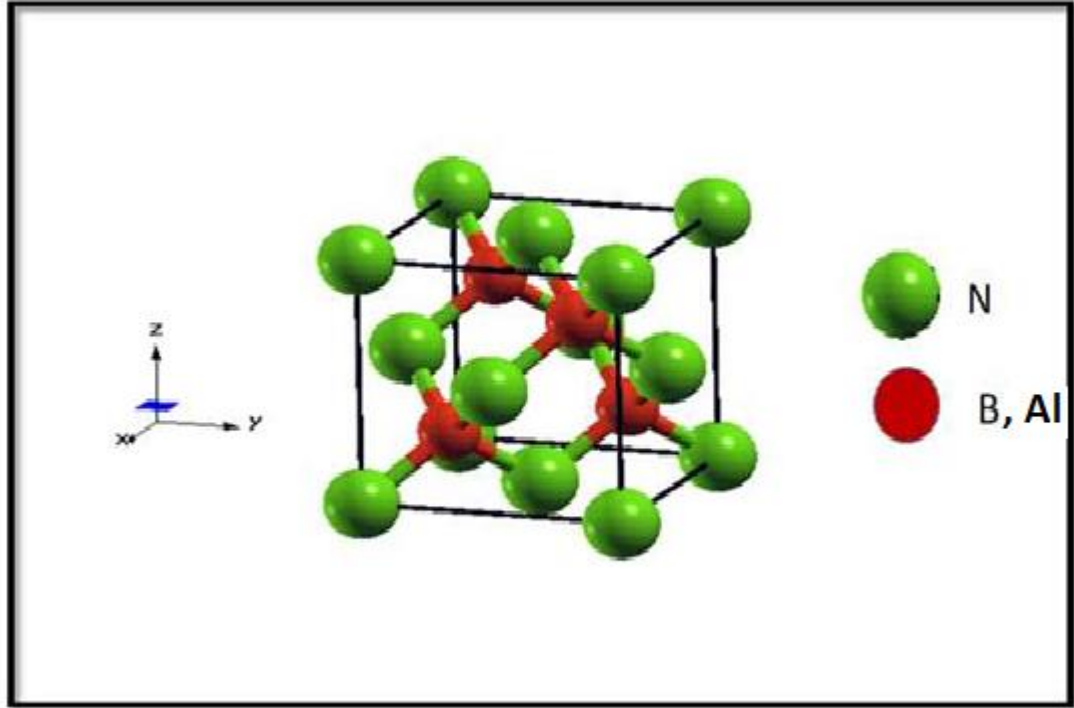
قبل البدء في حسابات ab-initio ، يجب أن نقوم بدراسة تقارب لوسائط حسابية معينة مثل: طاقة القطع E_{cut} وعدد النقاط في المنطقة الأولى من Brillouin (nkpt). اختبارات التقارب هذه مهمة بقدر ما أنها تتيح لنا توفير قدر كبير من وقت الحساب. تم استبدال التكامل في منطقة Brillouin بجمع منفصل على مجموعة خاصة من النقاط k باستخدام الطريقة Monkhorst and Pack [4] . بعد إجراء اختبارات التقارب ، شبكة نقاط k الخاصة المستخدمة هي (4x4x4) وطاقة القطع (E_{cut}) المستخدمة تساوي 80 هارترى للمركبين BN و AlN . التوزيعات الإلكترونية للعناصر B و Al و N هي :

$N(1s^2 2s^2 2p^3)$ ، $Al(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1)$ B ($1s^2 2s^2 2p^1$)
المأخوذة في عملنا: $N(2s^2 2p^3)$ ، $Al(3s^2 3p^1)$ ، $B(2s^2 2p^1)$.

3.III. الخصائص البنيوية للمركبين BN و AlN :

دراسة الخصائص الهيكلية هي نقطة انطلاق لأهميتها في فهم الخواص الأخرى [5] . في هذا العمل تم أخذ المركبات : نيتريد البورون (BN) و نيتريد الألمنيوم (AlN) وهي عبارة عن مركبات ثنائية من أنصاف النواقل من المجموعة III-V. تتبلور النيتريدات في شكلين : مكعب سداسي ، في الطور ZnS (ZB) أو سداسية (WZ) ، على الترتيب . في هذا الفصل، سوف سنتناول المركبات في البنية ZnS (ZB) . يتكون هذا الهيكل من شبكتين مكعبتين (CFC) تبعد الأولى عن الثانية ب $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ، تحتوي الشبكة الأولى على

ذرات من العمود III والشبكة الثانية على ذرات من العمود V ، تشغل الذرات (Al و B) و N للمركبين مواضع (0 ، 0 ، 0) و (a / 4 ، a / 4 ، a / 4) على التوالي ، حيث a هي ثابت الشبكة المكعبة الاصطلاحية .



الشكل (1.III): بنية نتريد البورون (BN) و نتريد الألمنيوم (AlN) في الطور (كبريت الزنك) ZnS

لتحديد الخصائص الهيكلية في حالة التوازن مثل: ثابت شبكة "a" ، معامل الانضغاط "B" ومشتقته "B'" ، قمنا بحساب الطاقة الاجمالية E_{tot} كدالة للحجم V ، ثم نقوم باستقطاب المعطيات (الحجم بدلالة الطاقة) الى الدالة نصف التجريبية لميرنغان (Munaghan) [6] والتي تكتب كالتالي :

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

حيث E_0 ، V_0 ، B ، B' هي على التوالي :الطاقة الكلية في حالة التوازن ، الحجم في حالة التوازن ، معامل الانضغاط ، والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاط بالنسبة للضغط ، ويعطى معامل الانضغاط ب :

$$B = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (2.III)$$

والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاط بالعلاقة:

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \quad (3.III)$$

يتم تحديد معامل الانضغاط B ومشتقه من خلال استقطاب المنحني E (V)، يستخدم B بشكل عام لوصف تباين الصلابة وفقاً لتغيير الضغط المعطى (ΔP). النتائج التي تم الحصول عليها للثوابت الهيكلية عند التوازن

معطاة في الجدول (1.III) و (2.III)

يمثل الشكل (2.III) والشكل (3.III) تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركبين BN و AlN في بنية مكعب كبريت زنك (Zinc Blende).

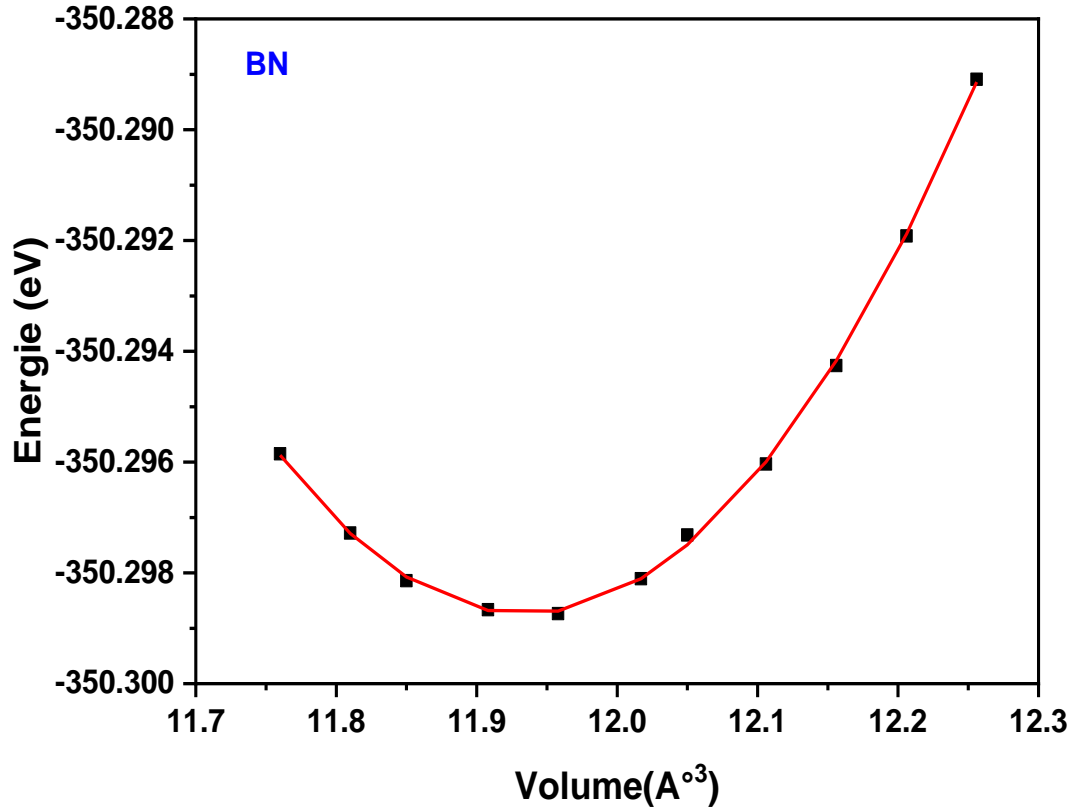
المركب : BN	a(A°)	B(GPa)	E ₀ (eV)
عملنا	3.636	356.29	-11.93437
حسابات اخرى	3.612[1]	372.50[1]	————
	3.63[8]	372.49[7]	
		371[8]	
القيم التجريبية	3.636[9]	354.043[9]	

(الجدول 1.III): ثابت الشبكة a ومعامل الإنضغاط B لمركب BN

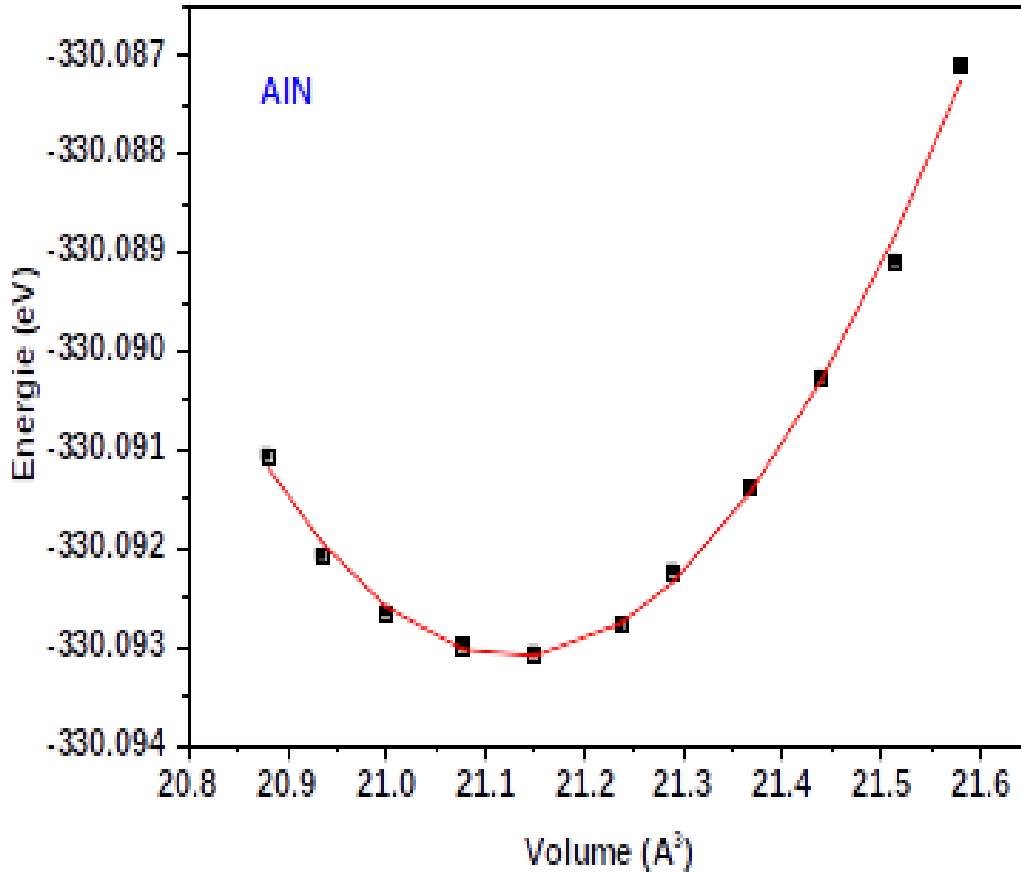
المركب : AlN	a(A°)	B(GPa)	E ₀ (eV)
عملنا	4.39	202.35	-21.129
حسابات اخرى	4.396[9] , 4.37[10]	190.17[9]	————
		206[11]	
		213[12]	

		190.17[13]	4.38[13]	القيم التجريبية
--	--	------------	----------	-----------------

(الجدول 2.III): ثابت الشبكة a ومعامل الانضغاط B لمركب AIN



الشكل (2.III): الطاقة الإجمالية كدالة لحجم وحدة الخلية للمركب نيتريد البورون (BN).



الشكل (3.III) : الطاقة الإجمالية كدالة لحجم وحدة الخلية للمركب نيتريد الألمنيوم (AlN)

استنادا للجدول (1.III)(2.III): نلاحظ أن ثابت الشبكة النظري a المحسوب للمركب BN يتوافق مع

النتائج النظرية للمرجع [1,8] بخطأ نسبي قدره على التوالي (0.66% ، 0.16%) هو ينطبق تماما على

القيمة التجريبية ، أما بالنسبة للمركب AlN الخطأ في ثابت الشبكة لا يتجاوز (0.45% ، 0.13%) بالنسبة

للمراجع النظرية [10,9] على الترتيب والقيمة التجريبية قريبة جدا من القيمة النظرية للمرجع [13].

معامل الانضغاط B للمركب BN فهو يقترب من النتائج النظرية [8,7,1] بخطأ قدره

(4.34% ، 4.35% ، 3.96%) وبالنسبة للتجربة فالخطأ لا يتجاوز 0.6%. أما بالنسبة معامل الانضغاط

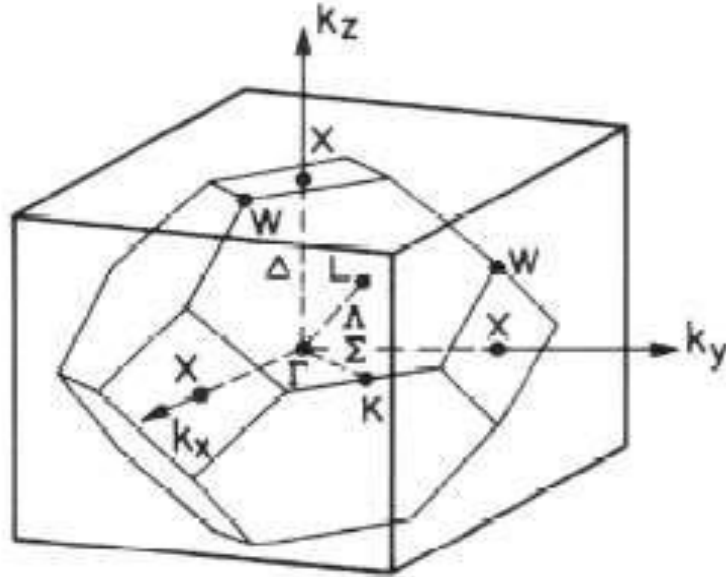
B للمركب AIN فهو يتقارب مع النتائج النظرية [12,11,9] بخطأ قدره (6.4% ، 1.77% ، 5%) وبالنسبة للتجربة خطأ قدره (6.4%) . نتائجا تتوافق بتقريب جيد جدا من النتائج النظرية والتجريبية أي ان دراستنا الحالية المعتمدة على الطريقة PP-PW موثوق بها و يمكن اعتماد المقادير المحسوبة في الخصائص الهيكلية في دراسة الخواص الالكترونية و الضوئية للمركبين قيد الدراسة.

من الدراسة النظرية نعلم أن هناك علاقة قوية بين معامل الانضغاط وصلابة المواد، وبالتالي المركبين BN و AIN لا يمتلكان نفس الدرجة من الصلابة ، وبما أن معامل الانضغاط للمركب BN أكبر من معامل الانضغاط للمركب AIN، فإن المركب BN أكثر صلابة من المركب AIN كما نلاحظ انخفاض ثابت الشبكة a يزداد معامل الانضغاط B .

4. III. الخصائص الإلكترونية لـ BN و AIN:

1. 4. III. بنية العصابات الإلكترونية:

في فيزياء الحالة الصلبة، عصابات الطاقة تعطي الطاقات الممكنة للإلكترون بالتزامن مع شعاع الموجة k . وبشكل عام لا تمتلك هذه الإلكترونات سوى إمكانية أخذ قيم الطاقة المدرجة في فواصل طاقة والتي يمكن فصلها بواسطة (عصابات) الطاقة الممنوعة (الفجوات)، والتي تنحصر في منطقة بريلوين الأولى فقط وفقا للإتجاهات التناظر العالي لهذا الفضاء ، وهي تحدد الطبيعة الفيزيائية للمواد (ناقل او عازل او نصف ناقل) . بنفس الطريقة التي تعرف بها خلية Wigner Seitz وهي الخلية الأساسية للفضاء المباشر ، نعرف منطقة بريليون في الفضاء العكسي ، بأنها أصغر حجم من الفضاء المحصور بين المستويات المنصفة لأشعة الفضاء العكسي المرسومة انطلاقا من المبدأ، وهي تمثل وسيلة أساسية لتحليل عصابات الطاقة ، وأيضا تسمح بتمثيل النقاط عالية التناظر .



الشكل (4.III) : تمثيل النقاط العالية التناظر لبينة كبريت الزنك (ZB)

لقد درسنا بنية نطاقات الطاقة للمركبات BN و AlN في طور كبريت الزنك (ZB) باستخدام تقريب GGA. تمثل المنحنيات (5.III) والشكل (6.III) بنية عصابات الطاقة للمركبين BN و AlN المحسوبة في منطقة Brillouin الأولى في الاتجاهات التي تربط نقاط التناظر العالية Γ ، X ، L في حالة التوازن ، تمثل الجدول (3.III) و(4.III) فجوات الطاقة ل BN و AlN وبعض النتائج التجريبية والنظرية .

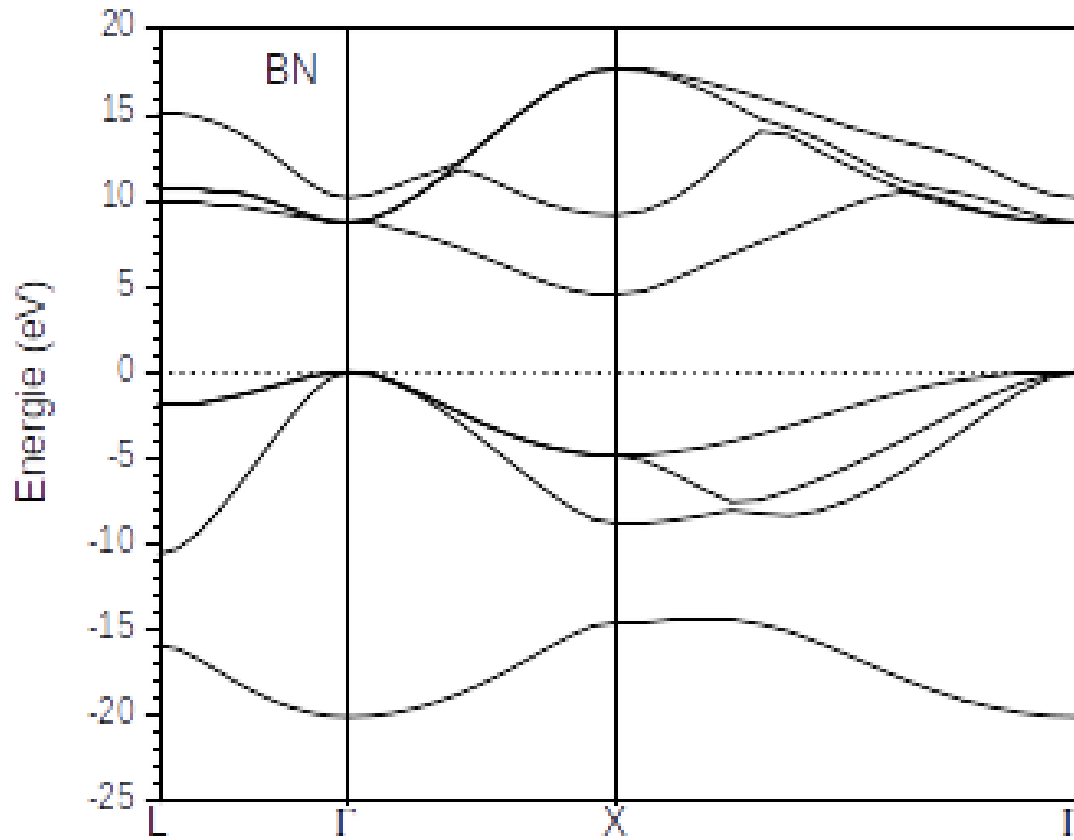
بالنسبة للمركب BN و AlN فإن القيمة العظمى لنطاق التكافؤ والقيمة الدنيا لنطاق النقل تقعان في النقطتين Γ و X على الترتيب ، وبالتالي أنصاف النواقل المدروسة في طور كبريت الزنك عبارة عن أنصاف نواقل غير مباشرة .

قيم الفجوات المحسوبة ب GGA هي $(E_{\Gamma-X} = 8.734\text{eV}, E_{\Gamma-\Gamma} = 4.460\text{eV})$ للمركب BN على التوالي ، وهذه القيم في توافق جيد جدا مع تلك التي نشرها الحاج حسن وآخرون في حين أن القيمة التجريبية هي 6.4eV للفجوة غير المباشرة ، $E_{\Gamma \rightarrow X}$ و 14.5eV للفجوة المباشرة $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ [19] ومع

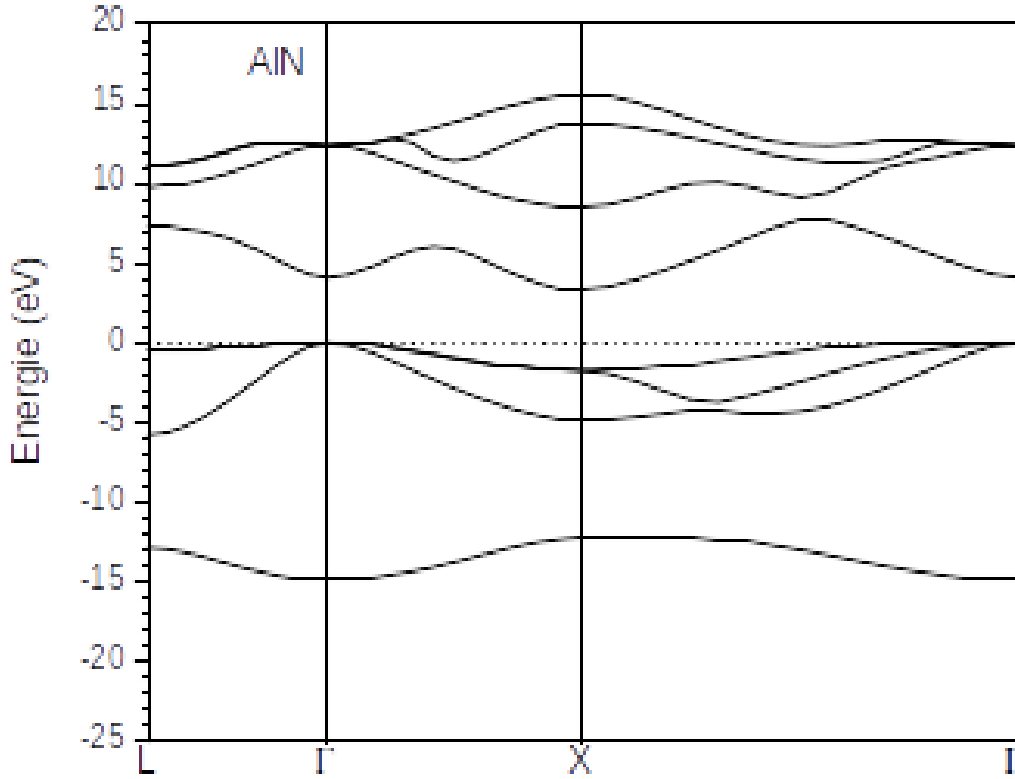
ذلك القيم النظرية $E_{\Gamma \rightarrow X}$ و $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ التي تم الحصول عليها ليست في اتفاق جيد مع تلك التي تحددها القيم التجريبية 6.4 للفجوة غير المباشرة ، $E_{\Gamma \rightarrow X}$ و 14.5 فولت للفجوة المباشرة $E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ في المرجع [16,15] على الترتيب .

أما بالنسبة للمركب AlN قيم الفجوات ($E_{\Gamma-X} = 3.327\text{eV}$ ، $E_{\Gamma-\Gamma} = 4.088\text{ eV}$) على التوالي وهي في توافق مع المرجع [18,17] ولا توجد قيم تجريبية للمقارنة بها قيم فجوات الطاقة المحسوبة.

لا تتوافق $E_{\Gamma \rightarrow X}$ مع القيم التجريبية 6.4 eV بالنسبة للبورون نتريد ، هذا راجع الى سوء تقدير الفجوات وهو عيب معروف في نظرية DFT ، والتي يجب ان تستعمل بحذر عند دراسة الحالات المثارة . وكذلك نلاحظ قيمة النطاق الطاقى الأساسية $E_{\Gamma-X}$ ل BN أكبر بكثير من قيمته في المركب AlN وهذا مما يجعل مركب BN اكثر عازليه من المركب AlN.



الشكل (5.III): بنية عصابات الطاقة للمركب BN.



الشكل (6.III): بنية عصابات الطاقة للمركب AlN

$E_{\Gamma-X}(eV)$	$E_{\Gamma-L}(eV)$	$E_{\Gamma-\Gamma}(eV)$	المركب BN
4.460	10.001	8.734	عملنا
4.45[14]	--	8.840[1]	حسابات اخرى
4.523[1]		8.79[14]	
6.4 ± 0.5 [16]	--	14.5[15]	القيمة التجريبية

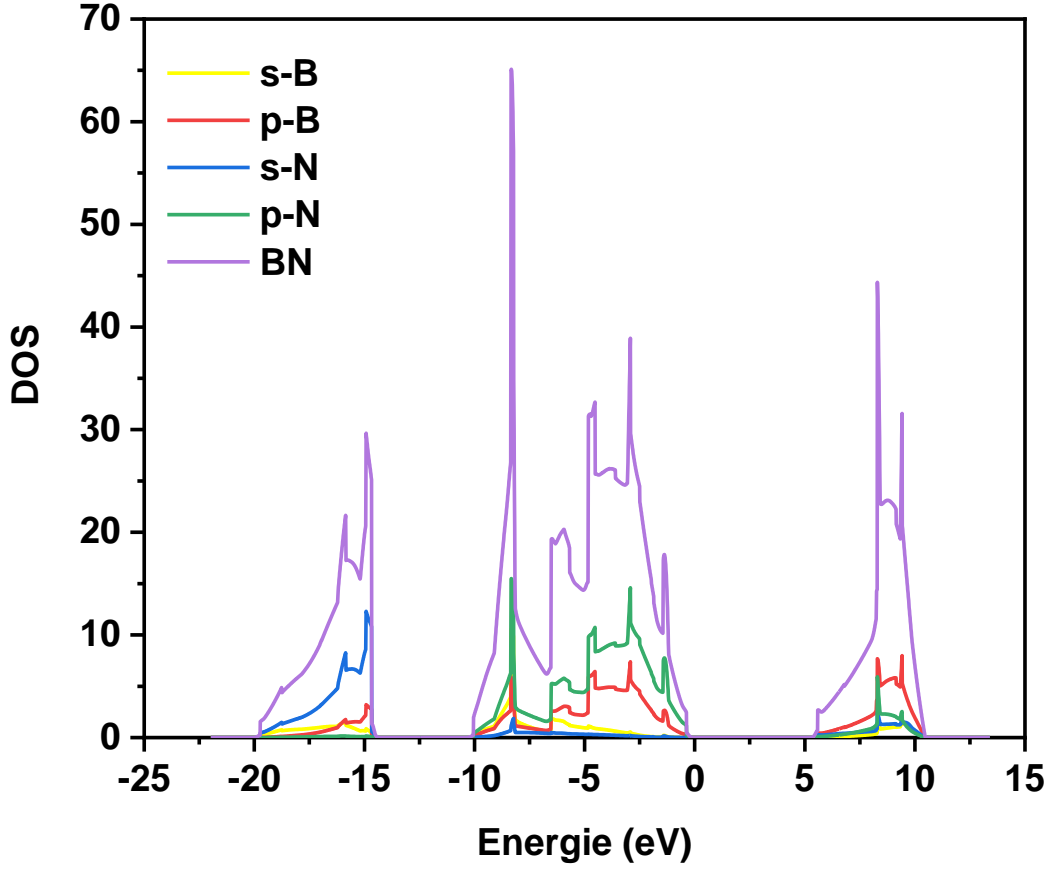
الجدول (3.III): قيم فجوات الطاقة غير المباشرة للمركب BN في طور كبريت الزنك

$E_{\Gamma-X}(eV)$	$E_{\Gamma-L}(eV)$	$E_{\Gamma-\Gamma}(eV)$	المركب AIN
3.327	7.267	4.088	عملنا
3.22[17]	--	5.4[18]	حسابات اخرى
--	--	--	القيمة التجريبية

الجدول (4.III): قيم فجوات الطاقة غير المباشرة للمركب AIN في طور كبريت الزنك.

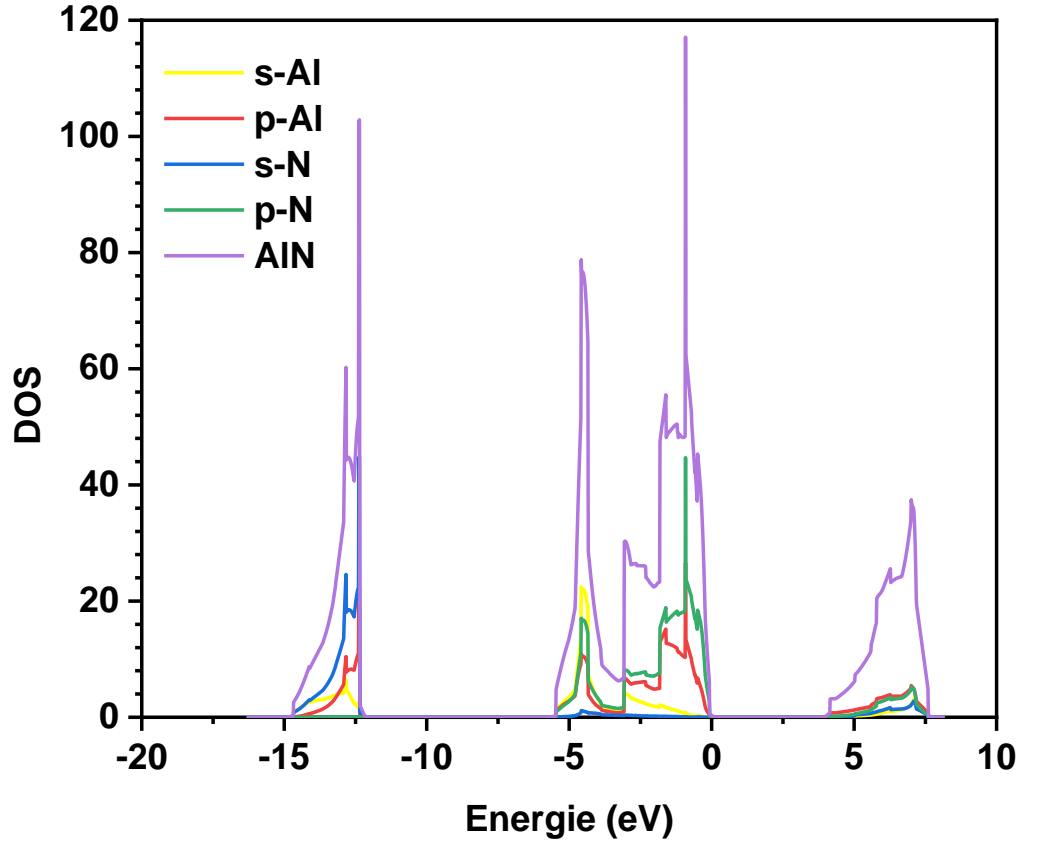
2.4.III. كثافة الحالات الإلكترونية:

تقدر كثافة الحالات الإلكترونية عدد الحالات الإلكترونية المحسوبة في وحدة الطاقة، تسمح لنا كثافة الحالات الجزئية بمعرفة طبيعة الروابط الكيميائية للمواد بين ذرات بلورة أو جزيء. من أجل التوصل إلى فهم المزيد لمساهمات المدارات الرئيسية في بنية عصابات الطاقة، حسبنا الكثافة الإلكترونية الإجمالية للحالات (TDOS: الكثافة الكلية للحالة) وكذلك كثافات الحالات الجزئية (PDOS: كثافة جزئية للحالة) للمركبين BN و AIN باستخدام تقريب GGA. الشكلان (7.III) و (8.III) يمثلان الكثافة الكلية والجزئية للمركبين BN و AIN على الترتيب .



الشكل (7.III): كثافة حالات نيتريد البورون الكلية والجزئية (BN)

بالنسبة لمركب BN لشريط لتكافؤ $[-20, -15]eV$ يكون مزيج من حالات S لذرة N مع مساهمة قليلة جزئياً للمدار P للذرة الموجبة B والمجال الثاني $[-10, 0]eV$ يتشكل من تهجين المدار P للذرة N مع B للذرة مما يوحي ان طبيعة روابط هي روابط تكافؤية .



الشكل (8.III): كثافة حالات نيتريد البورون الكلية والجزئية (AlN)

أما بالنسبة لمركب لشريط لتكافؤ $[-15, -12.5] eV$ يكون مزيج من حالات S لذرة N مع مساهمة قليلة جزئياً للمدار P للذرة Al والمجال الثاني $[-5, 0] eV$ يتشكل من تهجين المدار P للذرة N مع P للذرة Al مما يدل على طبيعة الروابط هي روابط تكافؤية أيضاً .

5.III. الخصائص البصرية:

أثبتت دراسة الخصائص الضوئية للمواد الصلبة أنها طريقة تمكننا من فهم الخصائص الإلكترونية للمواد. كفجوات الطاقة، حركة الإلكترونات بين عصابات الطاقة وذلك بتحليل الظواهر المتمثلة في دالة العزل الكهربائية $\epsilon(\omega)$ ، الإمتصاص $\alpha(\omega)$ ، الانكسار $n(\omega)$ ، الإنعكاسية $R(\omega)$. يؤدي تفاعل المادة الضوئية الى عدة ظواهر نذكر منها:

معامل الانكسار $n(\omega)$: هو نسبة سرعة الضوء في الفراغ الى سرعته في هذا الوسط ، وهو معامل يبين مدى تأثير المادة بالأمواج الكهرومغناطيسية ، يتكون معامل الانكسار من جزأين حقيقي وخيالي ، (انتشار الضوء في مادة ممتصة له يمكن ان يوصف معامل الانكسار كعدد مركب [20] الجزء التخيلي من هذا المركب يعبر عن توهين شعاع الضوء ، بينما جزء الحقيقي يعبر عن انكسار الضوء في المادة)

معامل الانعكاسية $R(\omega)$: يمكن لأي جسم يتلقى كمية معينة من الطاقة المشعة من مصدر خارجي أن يعكس بعضًا منها. نسبة الطاقة المنعكسة إلى الطاقة المستقبلة تسمى معامل الانعكاس.

معامل الإمتصاص $\alpha(\omega)$: هو قيمة تحدد نفاذية الضوء في المادة، يحدث أثناء انتشار الموجة إذا كان تردد الضوء متناغمًا مع ترددات الانتقال للذرات في المادة ، فسيتم إضعاف الشعاع أثناء تقدمه.

III.1.5. دالة العزل الكهربائي $\epsilon(\omega)$:

يتم تحديد دالة العزل الكهربائي من خلال التحولات الالكترونية بين نطاقي التوصيل والتكافؤ. وتعتبر ضرورة لوصف سلوك أنصاف النواقل التي تخضع لتأثير الإثارة الضوئية الخارجية. هذه الدالة المركبة تكتب على النحو التالي:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (4.III)$$

حيث $\epsilon_1(\omega)$ هو الجزء الحقيقي فهو يميز انتشار الضوء داخل المادة و $\epsilon_2(\omega)$ هو الجزء التخيلي يميز امتصاص المادة للضوء يحسب الجزء التخيلي نظريا باستعمال العلاقة [21] :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{m'} |\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn) \times [1 - f(kn')] \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (5.III)$$

حيث \hbar هو ثابت بلانك ω تمثل تواتر الساقط $\hbar\omega$ هي طاقة الفوتون الساقط تمثل عناصر المصفوفة لعزوم ثنائي القطب ، kn و kn' هما الحالة الابتدائية والنهائية على التوالي ، $\langle kn \rangle$ الدالة الذاتية ذات القيمة E_{nk} هي $f(kn)$ دالة التوزيع فارمي ، الجداء $\langle kn|p|kn' \rangle f(kn) (1 - f(kn'))$ يمثل احتمال الانتقال من الحالات kn لشريط نحو الحالات kn' لشريط النقل $\delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega)$ هي دالة ديراك . يحسب الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ من الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ باستعمال علاقة كرامر -كرونينغ

$$[23, 22] \text{ (Kramer - Kronig)}$$

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (6.III)$$

حيث P هي القيمة الأساسية لتكامل كوشي.

بمعرفة وظيفة العزل الكهربائي $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ يمكن حساب بقية الثوابت الضوئية

مثل الانعكاسية $R(\omega)$ ، معامل الانكسار $n(\omega)$ معامل الخمود $k(\omega)$ ، دالة الضياع الطاقة الإلكترونية

$L(\omega)$ ومعامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ باستعمال العلاقات التالية :

$$R(\omega) = \left| \frac{\varepsilon(\omega)^{0.5} - 1}{\varepsilon(\omega)^{0.5} + 1} \right| \quad (7.III)$$

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8.III)$$

$$k(\omega) = \left[\frac{-\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9.III)$$

$$L(\omega) = \left| \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right| \quad (10.III)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega) \cdot \omega}{c \cdot n} \quad (11.III)$$

$$n(0) = \varepsilon^{\frac{1}{2}}(0) \quad (12.III)$$

عند التواتر $\omega = 0$ نتحصل على العلاقة التالية :

يتطلب حساب الخواص الضوئية إدخال عدد كبير من النقاط k في منطقة بريلون. لقد تمت حسابات

الخواص الضوئية بإستعمال 3500 نقطة k في منطقة بريليون الأولى ، التي توافق 120 نقطة خاصة في

منطقة بريلون . لقد إستعملنا معامل التوسيع *(brodening coefficient)* مساويا 0.02 .

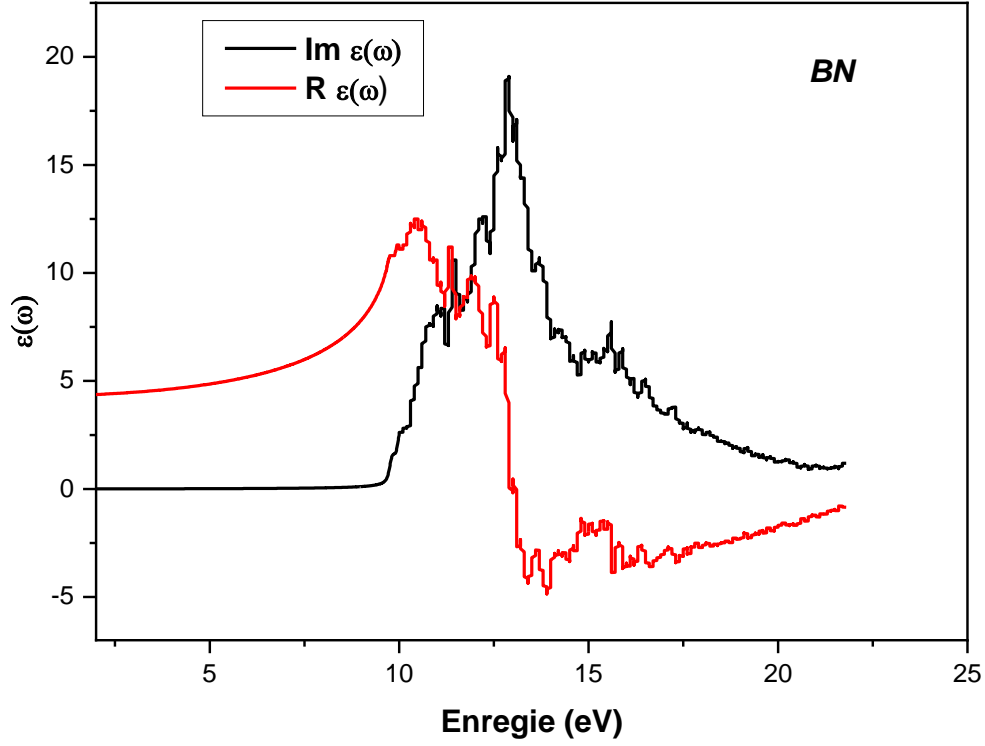
III.2.5. مناقشة النتائج

III.2.5.1. وظيفة العزل الكهربائي :

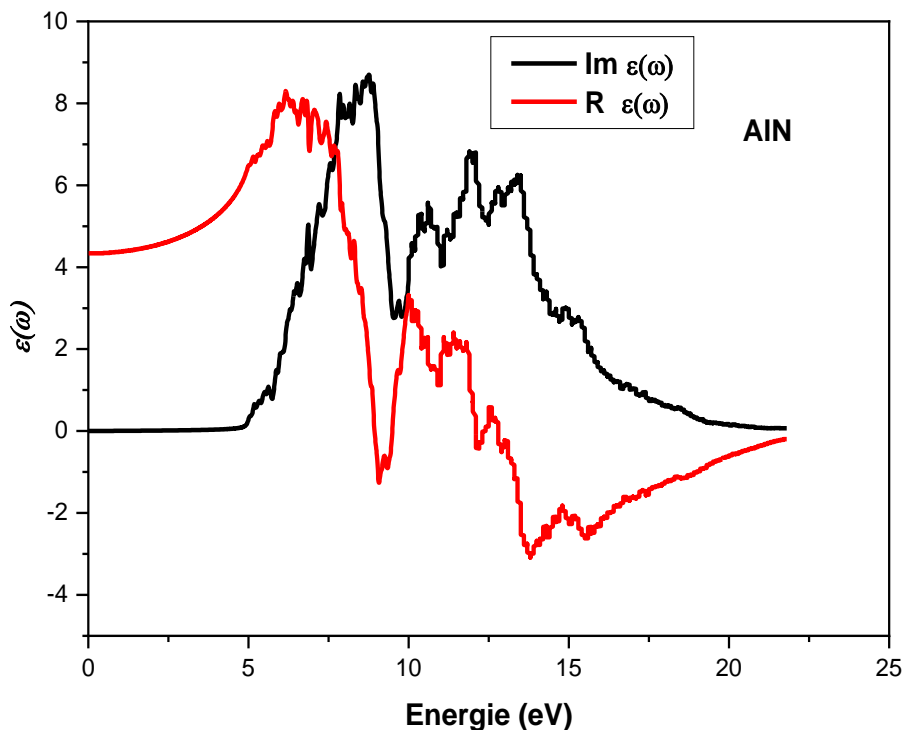
نتائجنا المحسوبة للجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ والجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ كدالة لطاقة الفوتون الساقط في أطيف للمركبين BN و AIN في مجال طاقي من 0 الى 25eV موضحة في الشكلين (9.III) و (10.III) على الترتيب. حيث يعكس الجزء التخيلي لدالة العزل الكهربائي امتصاص المادة للضوء المسلط عليها ، تشير إلى أن أول أربع نقاط حرجة لوظيفة العزل الكهربائي تحدث عند $\langle 1.45 ، 4.65 ، 6.85 ، 11.04 \rangle$ eV على التوالي بالنسبة للمركب BN والمركب AIN $\langle 5.61 ، 6.87 ، 7.84 ، 8.77 \rangle$ eV على الترتيب والتي تُنسب إلى الانتقالات الإلكترونية من عصابات التكافؤ نحو عصابات النقل غير المشغولة أثناء الإثارة البصرية. دالة العزل عند النقطة 0 تساوي $\epsilon_{BN}(0) = 4.30$ للمركب نتريد البورون $\epsilon_{AIN}(0) = 4.34$ للمركب نتريد الألمنيوم ، من المعروف أن حد التردد الصفري هي كمية مهمة تمثل استجابة عازلة للمجال الكهربائي ثابت ، القيمة التجريبية لـ $\epsilon_1(\omega)$ ليست متاحة بعد لإجراء المقارنة و يمكن استخدام نتائجنا كتقدير لهذه الكمية. علاوة على ذلك ، بداية الطيف الطاقة $\epsilon_2(\omega)$ المقابلة لانتقال قريب من الفجوة الأساسية غيرالمباشرة $E_{\Gamma-X}$ التي تعرف باسم عتبة الامتصاص.

يصبح الجزء الحقيقي من الدالة العازلة سالبا من 12.9 eV إلى 21.8 eV للمركب BN وبالنسبة للمركب AIN من 8.94 eV إلى 21.7 eV.

السماحية السلبية تعني أن متجه الإزاحة الكهربائية وشعاع الحقل الكهربائي تتجه في اتجاهين متعاكسين ولكن هذا لا يعني ذلك بالضرورة الطاقة الكهربائية المخزنة في هذا الوسط سلبية. مادة ذات ثابت عازل سلبي هو مفتاح أساسي لإنشاء مواد خارقة للطبيعة أو مواد اصطناعية ذات ثابت عزل سلبي

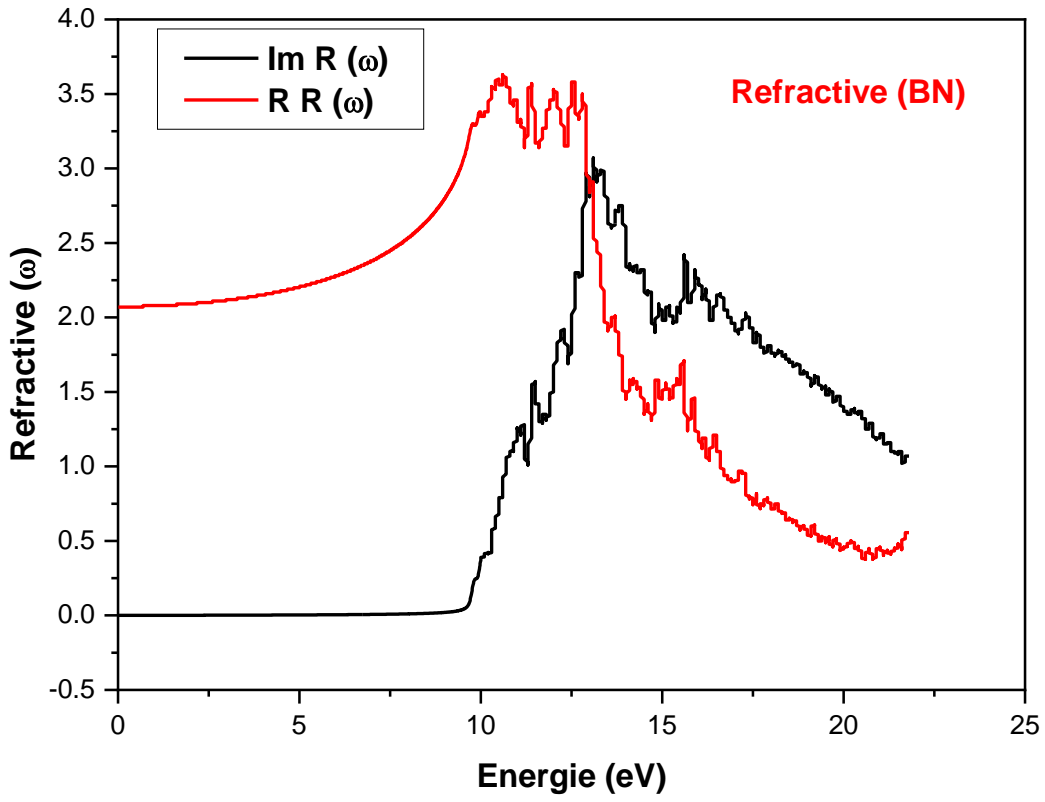


الشكل (9. III) : نتائج دالة العزل الكهربائي $\epsilon(\omega)$ لـ BN

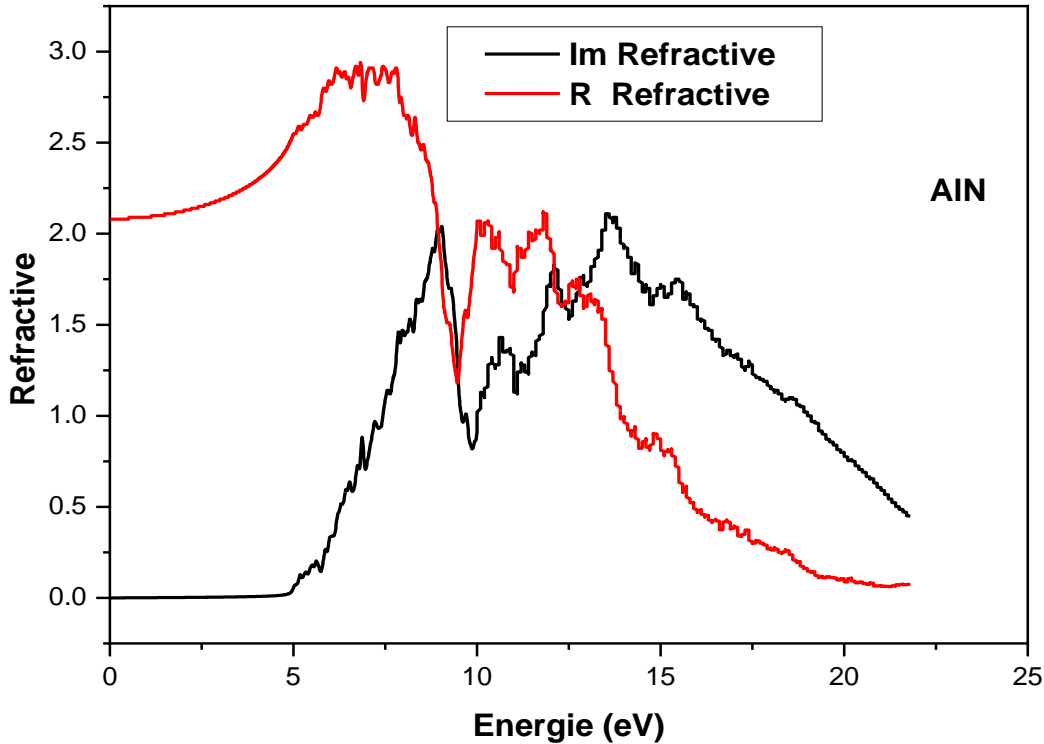


الشكل (10. III) : نتائج دالة العزل الكهربائي $\alpha(\omega)$ لـ AlN

يتم عرض معامل الانكسار $n(\omega)$ ومؤشر الاضمحلال للمركبين في الشكل (11. III) و (12. III) ، حيث يمثل معامل الانكسار $n(\omega)$ (باللون الاحمر) والانقراض $k(\omega)$ (باللون الأسود) للمركبين : BN و AlN . معامل الانكسار الساكن $n(0)$ يساوي 2.07 بالنسبة لـ BN و 2.08 بالنسبة لـ AlN ، ومع ذلك يزيد الاضمحلال $K(\omega)$ مع زيادة طاقة الفوتون في النطاق المرئي لـ الطيف المرئي ويبلغ ذروته في منطقة الأشعة فوق البنفسجية عند حوالي (12.57 eV) للمركب BN اما بالنسبة للمركب AlN تبلغ ذروته عند الطاقة (6.83 eV) .



الشكل (11.III) : نتائج معامل الانكسار $n(\omega)$ لـ BN

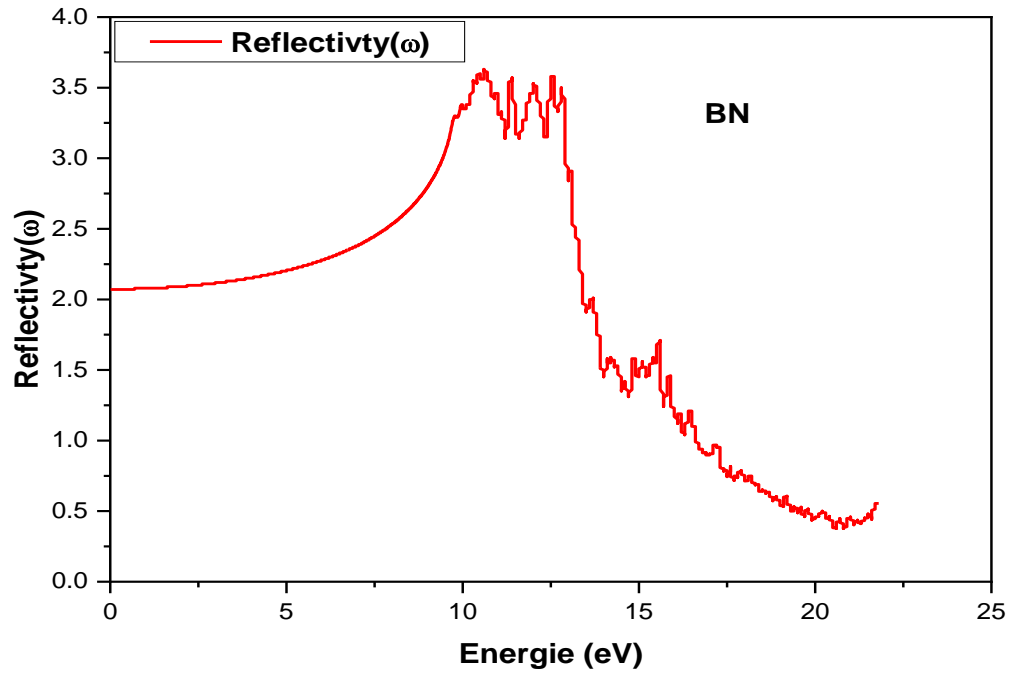


الشكل (12.III) : نتائج معامل الانعكاس $R(\omega)$ لـ AlN

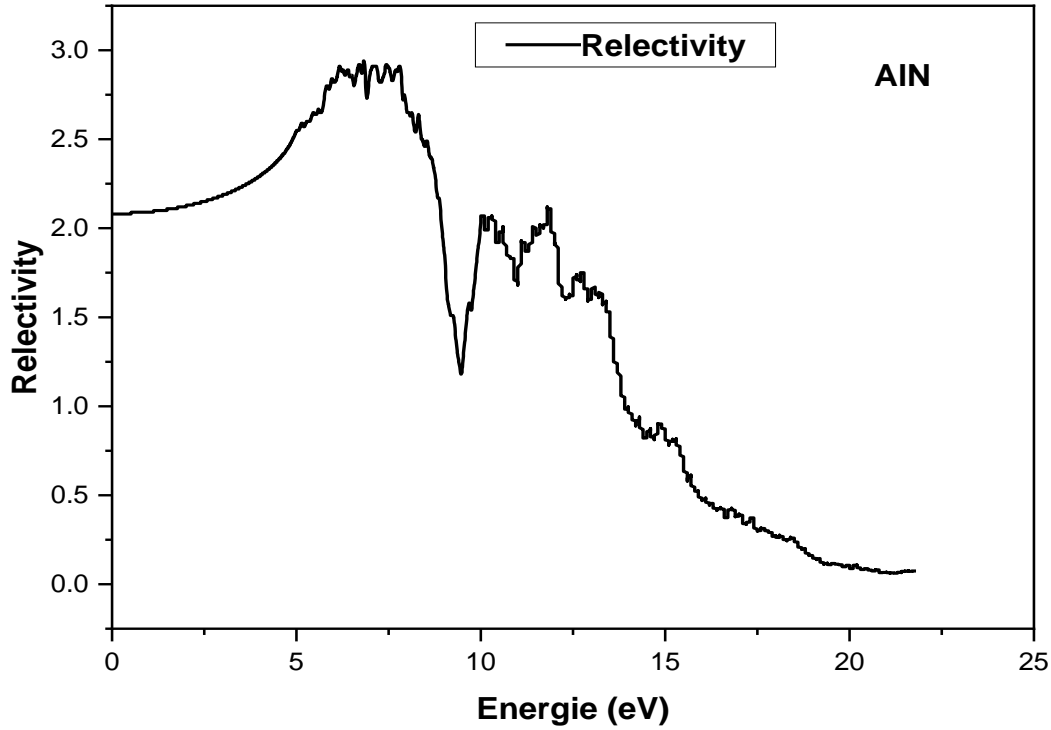
III.2.2.5.2.2.5.3 : $R(\omega)$ الانعكاسية

يتم حساب الانعكاسية $R(\omega)$ للمركبين الثنائيين BN و AlN باستخدام المعادلة (7.III)، ويتم توضيحها على الشكلين (11.III) و (12.III). الحد الأقصى للانعكاسية يتوافق مع طاقة $(6.83\text{ eV}, 12.6\text{ eV})$ على الترتيب، هذه القيمة هي في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، وتصل إلى ما يقرب من 55%. لذلك هذه النتيجة يقترح أنه يمكن استخدام بنية ZB لمركبين BN و AlN على التوالي في الأجهزة البصرية مثل شاشات للأشعة فوق البنفسجية. هذه المادة عاكسة في نطاق الطاقة القيمة الأدنى

للانعكاسية هي (9.47 eV) (14.7 eV) للمركبين BN و AlN



الشكل (13.III) : نتائج معامل الانعكاس $BN \downarrow R(\omega)$



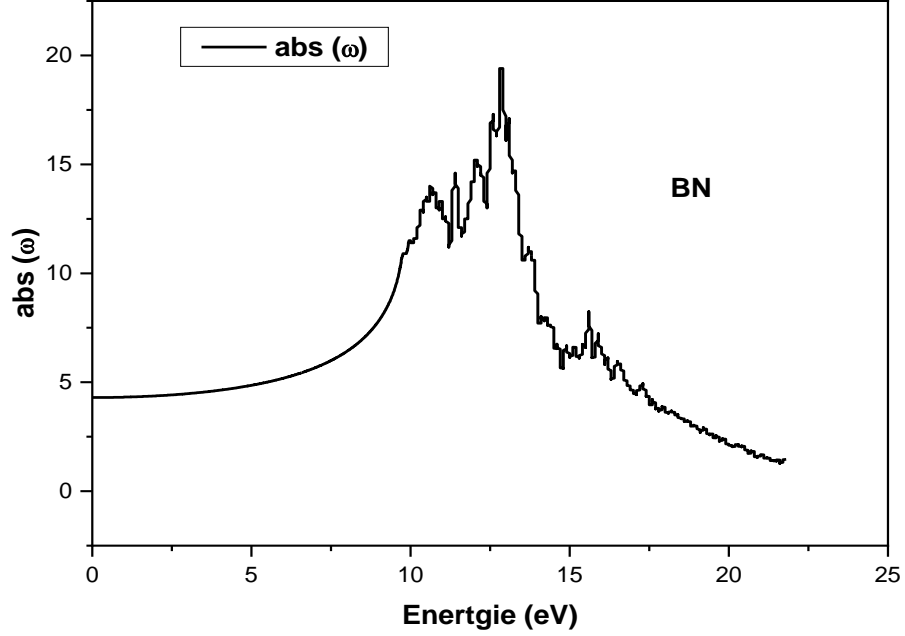
الشكل (14.III) : نتائج معامل الانعكاس $AlN \downarrow R(\omega)$

3.2.5.III. معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$:

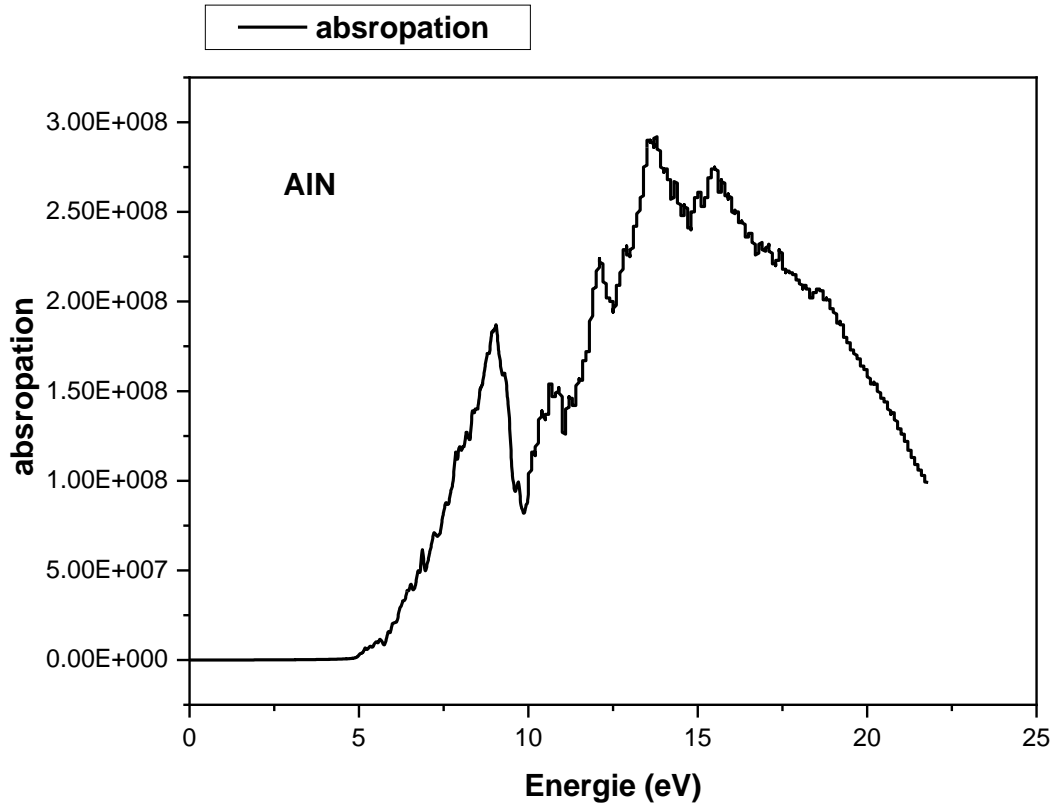
الشكل (15.III) يظهر نتائج معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ لـ BN كدالة لطاقة الضوء الساقط. يمكننا أن نرى أن حافة الامتصاص تبدأ من قيمة طاقة (4.73 eV) المقابلة للفجوة الأساسية لـ BN في بنية ZB. معامل الامتصاص جدا عالية لذلك تمتلك BN خاصية امتصاص جيدة. منطقة امتصاص لـ BN في الطور ZB يكون معامل الامتصاص مرتفعا في منطقة الأشعة فوق البنفسجية يبلغ معامل الامتصاص قيمته العظمى عند

(12.9 eV).

الطاقة

الشكل (15.III): نتائج معامل الامتصاص ω لـ BN

الشكل (16.III) يظهر نتائج معامل الامتصاص ω لـ AIN كدالة للطاقة ضوء ساقط. يمكننا أن نرى أن حافة الامتصاص تبدأ من قيمة طاقة (4.52 eV)، المقابلة للفجوة الأساسية لـ AIN في بنية ZB. معامل الامتصاص جدا عالية لذلك تمتلك AIN خاصية امتصاص جيدة. يكون امتصاص الفوتونات كبيرا في منطقة الأشعة فوق البنفسجية يبلغ معامل الامتصاص قيمته العظمى عند الطاقة (13.7 eV)



الشكل (16.III): نتائج معامل الامتصاص ω لـ AlN

قائمة المراجع:

- [1] HERIZI Hadjar: Etude théorique des propriétés fondamentales du de Bore Mémoire Master. Université de M'sila, 2020.
- [2] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B, 13 (1976) 5188.
- [3] <http://e3arbi.com/p=1093668>
- [4] Wentorf R. H., J. Chem. Phys. 26(1957) 956.
- [5] مولود أم الرتم : دراسة نظرية للخواص الهيكلية والإلكترونية والديناميكية الحرارية للمراحل التكميلية الحالية لمركبات $(Ba, Sr, Ca)ZrS_3$ أطروحة مقدمة لنيل شهادة الكتوراء بكلية العلوم ، التخصص : فيزياء المواد جامعة فرحات عباس سطيف ، 2020 .
- [6] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 382.
- [7] [6] 25Y.-N. Xu, W. Y. Ching , Phys. Rev. B 44(1991) 7787.
- [8] R . Riane , Z . Boussahl , A . Zaoui , L . Hammerelaine , S . F . Matar , Solid State Sciences 11 (2009) 200.
- [9] S. Saib, N. Bouarissa, Pramana. 96(1) (2022) 43
- [10] J. H. Edgard (Ed.), Properties of Group-III Nitrides, EMIS Data reviews Series, IEE, London (1994).
- [11] L.E. Ramos, J. Furthmüller, F. Bechstedt, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, J. Phys, Condens, Matter 14 (2002) 2577.

- [12] Bo-Ting Liou, Chieh-Wen Liu , Optics Communications 274 (2007) 361–365.
- [13] J L Pankove and T D Moustakas, in Semiconductors and semimetals gallium nitride (GaN) I, edited by R K Willardson and A C Beer (Academic Press, San Diego, 1998) Vol. 50 p. 167
- [14] Zaoui I. and F. El Haj Hassan, J. phys. condens. matter 13 (2001) 253.
- [15] H. R. Philipp and E. A. Taft, Phys. Rev. 127(1962) 159.
- [16] R. M. Chrenko, Solid State Commun. 14(1974) 511.
- [17] R. Riane, Z. Boussahl, A. Zaoui, L. Hammerelaine, S.F. Matar, Solid State Sciences 11 (2009) 200.
- [18] I. Vurgaftman and J. R. Meyer J. APP PHY. 94, N 6 (2003)
- [19] L. Bing, L. R. Feng, Y. Yong, Y. X. Dong, Chin. Phys. B. 19 (2010) 076201.
- [20] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1.
- [21] H.A. Kramers, Collected Science Papers, North. Holland, Amsterdam, (1956) 333.
- [22] R. de L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 547 .

A decorative rectangular border with ornate floral and scrollwork patterns in black ink, framing the central text.

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة:

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية للمركبين BN و AIN في بنية كبريت الزنك (ZB) عند التوازن. قمنا بتسليط الضوء على التقريبات الرئيسية المطلوبة لإجراء حسابات الخصائص المذكورة، استخدمنا طريقة الأمواج المستوية والكمون الزائف (PP -PW) المدمجة في الكود ABINIT المبني على نظرية دالية الكثافة (DFT). بالنسبة لدالية التبادل والارتباط، استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA). يمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها فيما يلي:

1 الخواص البنيوية:

✚ هناك توافق جيد بين نتائج الخصائص البنيوية لنتريد البورون و نتريد الألمنيوم عند التوازن (ثابت الشبكة a معامل الانضغاط B ومشتقته B') مع النتائج التجريبية والنظرية السابقة. ✚ يتغير ثابت الشبكة البلوري a وفق للعدد الذري ، حيث يزداد بزيادة العدد الذري للعناصر المكونة للمواد ، ومن ناحية أخرى زيادة ثابت الشبكة يؤدي إلى انخفاض معامل الانضغاط B أي توصلنا الى ان نتريد البورون اكثر صلابة من نتريد الألمنيوم من خلال مقارنة معاملات الانضغاط ($B_{BN} > B_{AIN}$)

2 الخواص الإلكترونية:

✚ تشير نتائجنا التي تم الحصول عليها من دراسة الخصائص الإلكترونية عند ضغط صفري إلى ان بنية نطاق المركبين BN و AIN ذات فجوات طاقة غير مباشرة. ✚ القيم في تقارب لفجوات الطاقة لهذه المركبات باستعمال تقريب التدرج المعمم GGA مع قيم النظرية السابقة المستعملة لنفس طرق الحسابية

✚ زدنا في حسابات كثافات الشحنة في مرحلة مزيج الزنك بمعلومات عن طبيعة الروابط الكيميائية لمركبتنا والتي هي روابط ذات طبيعة تكافؤية .

✚ أظهرت هذه النتائج تماثلا مع القيم التجريبية والنظرية السابقة والمتاحة في حدود أخطاء الحساب

3 الخواص الضوئية:

✚ تطرقنا الى دالة العزل الكهربائي، الانعكاس، الانكسار، الامتصاص، بدلالة طاقة الفوتونات الواردة. وقد بينت حساباتنا أن معامل الامتصاص ل BN و AIN جد عالية و تمتلك معامل الامتصاص قيما مرتفعة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية حيث يبلغ معامل الامتصاص قيمته العظمى.

وفي الأخير فإن النتائج النظرية المتحصل عليها في المذكرة، فيما يخص بعض الخواص الفيزيائية للمركبين BN و AIN باستخدام طريقة المحاكاة ساعدت في إعطاء نظرة أولية عن خواص هذه المواد، وكنظرة مستقبلية نأمل أن يوجه الباحثين اهتمامهم بدراسة بقية خواصها مثل الخواص الكهرومغناطيسية، الترموديناميكية ، المرونية... الخ

لذلك فسيكون من المفيد جدا دراسة خواصها لتطوير معرفتنا بها، لما لها من أهمية وآفاق واعدة

مستقبلا.

الفهرس

	شكر وعران
1	المقدمة العامة
	الفصل 1 : مفاهيم أساسية للنظرية الدالية للكثافة (DFT)
	1.1 المقدمة
	1.2 . معادلة شرودنغر : (<i>Schrödinger</i>)
	1.3 . تقريب بورن أوبنهايمر
	1.4 . تقريب هارترى فوك
	1.5 . نظرية دالية الكثافة
	1.5.1 . نظرية نظريتي هوهنبارغ - كوهن
	1.5.2 . معادلة كوهن شام
	1.5.3 . حلول معادلة كون - شام
	1.5.4 . الكمون الفعال
	1.5.5 . تابع تبادل - ارتباط
	1.6 . تقريبات دالية الكثافة
	1.6.1 . تقريب الكثافة الموضعي
	1.6.1 . تقريب التدرج المعمم
	الفصل 11 : طريقة الأمواج المستوية والكمون الزائف
	11.1 . المقدمة
	11.2 . طريقة الكمون الزائف
	11.3 . بناء الكمونات الزائفة
	11.4 . نظرية بلوخ

	II 5. أمثلة عن شبه الكمون
	II 1.5. الكمون ذو الطويلة المحفوظة
	II 2.5. الكمون فائق النعومة لفاندربيلت
	II 6. التعبير عن الطاقة الكلية في تقريب شبه الكمون:
	II 1.6. منطقة بريليون الأولى
	II 2.6. كود أبنيت
	الفصل III: النتائج والمناقشة
	III 1. المقدمة
	III 1. طريقة الحساب
	III 3. الخصائص البنيوية للمركبين BN و AIN
	III 3. الخصائص الإلكترونية للمركبين BN و AIN
	III 3. الخصائص البصرية
	الخلاصة العامة

ملخص

بواسطة طريقة الأمواج المستوية والكمون الزائف PP-PW والتي تركز على نظرية الدالية للكثافة DFT تم

استخدام برنامج abinit لدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، الضوئية لأشباه الموصلات BN وAIN باستخدام تقريب GGA في شكل مكعب كبريت الزنك، بناء على ذلك فإن بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات المتحصل عليها بينت أن BN وAIN ذو فجوات غير مباشرة، وقد تبين أن النتائج المحصل عليها للخواص الإلكترونية والضوئية تتوافق مع الحسابات النظرية السابقة. **الكلمات المفتاحية:** نظرية الكثافة الدالية (DFT)، طريقة الأمواج المستوية والكمون الزائف (PP-PW)، برنامج abinit، تقريب التدرج المعمم (GGA)، الخصائص البنيوية، الخصائص الإلكترونية، الخصائص الضوئية، AI

Résumé

En utilisant la méthode des ondes planes et du pseudo-potential PP-PW, qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), le code abinit a été utilisé pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs BN et AIN en utilisant l'approximation GGA dans la phase de sulfure de zinc. La structure des bandes d'énergie et la densité des états obtenus ont montré que BN et AIN sont des semi-conducteurs indirects, et il a été constaté que les résultats obtenus pour les propriétés électronique et optiques, sont cohérents avec les calculs théoriques antécédents.

Mots clés : théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), méthode des ondes planes pseudo-potentielle (PP-PW), code abinit, approximation généralisée du gradient (GGA), propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés optiques, AIN, BN

Abstract

Using the plane wave and pseudopotential method PP-PW, which is based on density functional theory (DFT), the abinit code was used to study the structural, electronic and optical properties of BN and AIN semi-conductors using the GGA approximation in the zinc sulfide phase. The obtained energy band structures and density of states showed that BN and AIN are indirect gap semiconductors, and it was found that the results obtained for the electronic and optical properties are consistent with previous theoretical calculations.

Key words: density functional theory (DFT), pseudo-potential plane wave method (PP-PW), abinit code, generalized gradient approximation (GGA), structural properties, electronic properties, optical properties, AIN, BN