

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



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء.
تخصص: الفيزياء الطاقوية و
الطاقات المتجددة

كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.

رقم: 2020/PH/ENR/03/2020

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): والي زينب اشواق

تحت عنوان

دراسة نظرية لخصائص الفيزيائية لسبائك ذات أهمية تكنولوجية

تمت المناقشة يوم 21 / 10 / 2020 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة المسيلة	د.ا. ابرير ميلود
مشرفا و مقررا	جامعة المسيلة	د.ا. فتاح صباح
مناقشا	جامعة المسيلة	د.م. مزارق فضيلة

السنة الجامعية: 2020/2019

شكر

أشكر الله عزو جَل على توفيقه لنا بإتمام هذا العمل المتواضع.

اتوجه بجزيل الشكر للأستاذة المتواضعة فتاح صباح على كل ما قدمته لي من نصائح وتوجيهات قيمة.

واتقدم بالشكر الجزيل الى اعضاء اللجنة.

لقبولهم تقييم هذا العمل.

الاهداء

ابي لا أستطيع ان أقول لك شكرا، فهي لا تقال الا في نهاية الاحداث وانا أرى نفسي دائما في البداية، انهل من خيرك وعطائك الذي لا ينتهي واصل في كل لحظة اقضيها معك انهل واتعلم الكثير. فمن غيرك زرع في الميول العلمية وشجعني على ممارستها.

ادامك الله ورعاك لتكون منارة دائمة في حياتي.

امي ربما لا تتاح الفرصة دائما لي لأقول لك شكرا وربما لا املك دائما جرأة التعبير عن الامتنان والعرفان ولكن يكفي ان تعرفي يا نور العين وبهجة الفؤاد ان لك ولابي ابنة تنتظر فرصة واحدة تقدم لكما القلب والعين هدية رخيصة لكل ما قدمتماه حماك الله وادامكعصفورا مغردا يملأ حياتنا بأعذب الالحان.

إلى إخوتي؛ رائد، اية، هدى، حميد و الكتكوتة الصغيرة تسنيم اللذين كان لهم بالغ الأثر في كثير من العقبات والصعاب.

والى أروع من جسد الحب بكل معانيه ... الى زوجي الذي كان السند والعتاء.....قدم لي الكثير في صور من صبر وامل ومحبة لن أقول شكرابل سأعيش الشكر معك في حياتي

الفهرس

شكر الاهداء

الجداول والاشكال

مقدمة عامة

الفصل الاول

نظرية دالية الكثافة DFT

- I. 1. مقدمة..... 3
- I. 2. معادلة شرودنغر..... 3
- I. 3- تقريب بورن ابنهايمر..... 5
- I. 4. -تقريب هرتري-فوك..... 5
- I. 5- نظرية دالية الكثافة..... 7
- I. 1.5 -نظرية هوهنبارغ-كوهن..... 7
- I. 2.5- معادلات كوهن-شام..... 8
- I. 3.5- الكمون الفعال..... 9
- I. 4.5- دالية تبادل-ارتباط..... 10
- I. 6 - تقريبات دالية الكثافة..... 10
- I. 1.6 - تقريب كثافة الموضع LDA..... 10
- I. 2.6 - تقريب التدرج المعمم GGA..... 11
- I. 1.2.6. تقريب التدرج المعمم GGAPBESOL..... 12
- I. 3.6- تقريب TB-mbj..... 13

الفصل الثاني

طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW-FP

- II. 1-مقدمة..... 16
- II. 1.2- بعض نظريات المستند اليها..... 16
- II. 1.2- نظرية بلوخ Bloch..... 16
- II. 2.2- تقريب الحالة القلبية..... 17
- II. 3.2- الكمون الزائف..... 18
- II. 4.2- طريقة الامواج المستوية المتزايدة APW..... 19

- 20.....LAPW المزايدة خطيا 3-مبدا طريقة الأمواج المستوية المزايدة خطيا 20.....LAPW
- 21..... FP-LAP الكامل الكمون والمون المزايدة خطيا والمستوية المزايدة خطيا 4. مبدأ طريقة الامواج المستوية المزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAP..... 21
- 22..... E_f الخبية الخبية 5. دور الطاقات الخبية E_f 22.....
- 22..... Wien2k برنامج 6. برنامج Wien2k 22.....
- 23..... wien2k خوارزمية 1.6. خوارزمية wien2k 23.....
- 24..... wien2k استخدامات برنامج 2.6. استخدامات برنامج wien2k 24.....
- 26..... المراجع 26.....

الفصل الثالث

دراسة الخصائص الفيزيائية للمركبات $TiX_2(S, Se, Te)$

- 28..... 1-1. عموميات على المواد 28.....
- 28..... 2.1- مقدمة 28.....
- 28..... 3.1- الكالكوجينات 28.....
- 28..... 4.1- مركبات الديكالكوجينيد انتقالي MX_2 28.....
- 29..... 5.1- مركبات التيتانيوم ديكالكوجينيد TiX_2 29.....
- 30..... 6.1- مجالات تطبيقاتها 30.....
- 32..... 2- النتائج و المناقشة 32.....
- 32..... 1.2- البنية البلورية لمركبات 32.....
- 33..... 2.2- تفاصيل الحساب 33.....
- 34..... 3.2- الخصائص البنوية 34.....
- 34..... 1.3.2- معادلات الحالة 34.....
- 40..... 5.2- الخصائص الالكترونية 40.....
- 40..... 1.5.2- بنية الحزم 40.....
- 43..... 2.5.2- بنية عصابة الطاقة 43.....
- 43..... 1.2.5.2- بنية عصابة الطاقة للسيكة TiS_2 43.....
- 44..... 2.2.5.2- بنية عصابة الطاقة للسيكة $TiSe_2$ 44.....
- 45..... 3.2.5.2.IV- بنية عصابة الطاقة للسيكة $TiTe_2$ 45.....
- 47..... 3.5.2.V- كثافة الحالات الجزئية والكلية DOS 47.....
- 52..... 6.2.VI- الخصائص الضوئية 52.....

58.....المراجع

الخلاصة العامة

الملخص

قائمة الأشكال

- الشكل (1.I) : خوارزمية كوهن -شام
- الشكل (1. II) : أنواع مختلفة من الكمونات الزائفة
- الشكل (2. II) : شكل كمون MT
- الشكل (3.II) : بنية برنامج wien2k
- الشكل (1.III) : جدول الدوري يوضح عائلة الديكالكوغينيدات
- الشكل (2.III) : هيكل TMDs ، X هي كالكوجينيد و M معدن انتقالي
- الشكل (3.III) : بطارية الليثيوم من أصل كاثود TiS_2
- الشكل (III.4) : (أ،ب،ج) التمثيل البلوري للمركبات TiS_2 ، $TiSe_2$ ، $TiTe_2$ على التوالي
- الشكل (III.5) : تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم (أ) والنسبة c/a (ب) للمركب TiS_2 بطريقة GGAPBESol
- الشكل (III.6) : تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم (أ) والنسبة c/a (ب) للمركب $TiSe_2$ بطريقة GGAPBESol
- الشكل (III.7) : تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم (أ) والنسبة c/a (ب) للمركب $TiTe_2$ بطريقة GGAPBESol
- الشكل (III.8) : مخطط حزم الطاقة
- الشكل (III.9) : مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل.
- الشكل (III.10) : بنية الاولية لمنطقة بريليون مرفقة بنقاط عالية التناظر
- الشكل (III.11) : الانتقالات الالكترونية المباشرة وغير المباشرة.
- الشكل (III.12) : بنية عصابة الطاقة للمركب TiS_2 بالتقريب PBEsol-GGA (أ) وبتقريب mBJ-TB (ب)
- الشكل (III.13) : بنية عصابة الطاقة للمركب $TiSe_2$ بالتقريب PBEsol-GGA (أ) وبتقريب mBJ-TB (ب)
- الشكل (14.III) : بنية عصابة الطاقة للمركب $TiTe_2$ بالتقريب PBEsol-GGA (أ) و بتقريب mBJ-TB (ب)
- الشكل (III.15) : منحى الكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب TiS_2 بالتقريب PBEsol-GGA (أ) و بتقريب mBJ-TB (ب)
- الشكل (III.16) : منحى الكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب $TiSe_2$ بالتقريب PBEsol-GGA (أ) وبتقريب mBJ-TB (ب)
- الشكل (17.III) : منحى الكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب $TiTe_2$ بالتقريب PBEsol-GGA (أ) و بتقريب mBJ-TB (ب)
- الشكل (18.III) : الجزء الحقيقي والجزء التخيلي على الترتيب للمركب TiS_2

الشكل (19.III): يمثل الشكل (ا.ب) الجزء الحقيقي والجزء التخيلي على الترتيب للمركب $TiSe_2$

الشكل (20.III): (ا) و (ب) مؤشر الانكسار للمركبين TiS_2 و $TiSe_2$

الشكل (21.III) (ا) و (ب) مؤشر الانعكاس للمركبين TiS_2 و $TiSe_2$

قائمة الجداول

الجدول(1.iii): التوزيعات الالكترونية للعناصر

الجدول (2.iii): مواقع الذرات للمركب TiX_2

الجدول (3.iii): ثوابت الحساب

الجدول (4.iii): حساب $V(ua^3)$ ، ومعامل الانضغاطية β والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية β .

الجدول(5.iii): الخصائص البنيوية لـ TiX_2 ($X = S, Se, Te$)، معامل الشبكة $a \cdot a / c$ ، ونسبة الخطأ.

الجدول(6.iii): يمثل قيم الحاجز الطاقوي للسبائك

الجدول(7.iii): قيم ثابت العزل الساكن $\epsilon_1(0)$ للمركب TiS_2

الجدول(8.iii): قيم ثابت العزل الساكن $\epsilon_1(0)$ للمركب $TiSe_2$

الجدول(9.iii): موقع الذرات للمركب $TiSe_2$

الجدول(10.iii): موقع الذرات للمركب TiS_2

المقدمة العامة

مقدمة

ان الاستخدام المكثف للوقود الاحفوري يهدد نظام البيئي العالمي أي احتراق المواد يؤدي الى إطلاق غاز ثاني أكسيد الكربون CO2 المسؤول عن الاحتباس الحراري. ولهذا السبب أصبحت حماية البيئة مصدر قلق كبير في العالم، لذلك تم التوجه مباشرة البحث عن الطاقات المتجددة النظيفة. ان تطوير الطاقات المتجددة لا يستجيب لقضية بيئية فقط بل يتوافق مع الحاجة الى تنوع مصادر طاقة لدينا وبالتالي يتم الإبقاء على تطوير مصادر طاقة جديدة غير ملوثة كاستراتيجية أساسية لمواجهة تحديات الطاقة. وذلك بواسطة البحث عن وسائل فعالة لتخزينها في بطاريات. يعد عمر البطاريات عنصر أساسي في الوقت الحالي لاستهلاكنا للطاقة كثير وذلك بتوزيع المكونات الالكترونية المصغرة بشروط تتمثل في الطاقة والسلامة والتكلفة، والمفتاح الرئيسي لتلبية حاجيات هذه التقنيات يكمن في اختيار مواد جديدة لتصميم هذه البطاريات. فبطاريات الليثيوم هي مرشح جيد جدًا لتخزين الطاقة الكهربائية فهذا الصدد ومن خلال هذه المذكرة، سنهتم بدراسة وبصفة خاصة المادة الفعالة الموجودة في القطب السالب. تعد مركبات الكالوجينيد لتيتانيوم مرشح جيد ومحل عدة دراسات نظرية و تجريبية.

ترتبط الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه المركبات ارتباطا وثيقا ببنيتها الالكترونية ولذلك فان تحديد البنية الالكترونية لها هي هدف رئيسي في دراستنا الحالية وان معرفة البنية الالكترونية ضروري لفهم و تفسير النتائج التجريبية المتحصل عليها ولمعرفة طبيعة خواصها الفيزيائية والكيميائية. ومن بين الطرق الاكثر دقة لحساب البنية الالكترونية للمواد الصلبة في الوقت الحالي التي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من الخواص المواد البلورية نجد طريقة الحسابات في اطار نظرية دالية الكثافة DFT .

هدف هذه الاطروحة هو دراسة الخصائص البنوية والالكترونية والضوئية لفهم ادخال الليثيوم في السبائك TiX2 وترتكز هذه الدراسة على طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل (FP-LAPW) المدمجة في برنامج wien2k وتم اجراء هذه باستخدام تقريب GGAPBESol و TB-mbj. هذه الاطروحة تحوي أربعة فصول؛ الفصل الأول، فقد نظرنا إلى الجانب النظري المتعلق بهذا العمل، وجاء فيه ملخص حول نظرية دالية الكثافة DFT وتقريباتها. وفي الفصل الثاني، قمنا بعرض طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا وفي الفصل الثالث تعرفنا الى المواد المدروسة اما في الفصل الرابع والأخير تناولنا مختلف النتائج المتحصل عليها ومناقشتها وفي الأخير قدمنا خلاصة عامة لهذا العمل .

الفصل الأول

نظرية دالية الكثافة DFT

(densityfunctionnal theory)

الفصل الاول

نظرية دالية الكثافة DFT

1. مقدمة :

المواد التي تمت دراستها في هذا العمل هي السبائك ثنائية. تبدأ دراسة هذه المواد الصلبة التي هي مجموعة من الذرات أو الأيونات التي تتخذ مواقف دقيقة والتي يتم تكرارها بشكل دوري لتشكيل المادة. تعتمد الدراسة على التفاعل بين الإلكترونات مع بعضها البعض ومع النوى. تتطلب دراسة المواد الصلبة التي تحتوي على انوية موجبة والإلكترونات سالبة التي تتفاعل كهربائياً بواسطة شحناتها (تفاعل نواة - نواة، إلكترون - إلكترون، إلكترون - نواة) ، استخدام ميكانيكا الكم ، أي حل معادلة شرودنغر من أجل تحديد الطاقة الإجمالية للنظام. يمكن أن تكون جميع خصائص المواد التي تم الحصول عليها من خلال الحصول على أدوات تكنولوجيا المعلومات المناسبة لحل مشكلة ميكانيكا الكم. يتحكم هذا الأخير في الهيكل الإلكتروني المسؤول عن الخصائص الأخرى للمادة الصلبة: بنوية، كهربائية، ضوئية إلخ. تشكل الإلكترونات والأنوية نظاماً معقداً للغاية للجسم N ، مما يجعل حل معادلة شرودنغر مستحيلاً. تم اقتراح طرق مختلفة لحل هذه المشكلة.

تعتبر نظرية دالية الكثافة DFT هي الحل الأكثر استخداماً لهذه المشكلة، والهدف منها هو إعادة صياغة لمشكلة الكم مع N particles في مشكلة تؤثر فقط على الكثافة الإلكترونية، ويمكن التقليل من المشكلة الوصول الى حساب الحالة الأساسية لنظام يضم عدداً كبيراً من الإلكترونات، و مع إدخال نظرية دالية الكثافة DFT من الممكن وصف نظام الجسيمات (الانوية والإلكترونات) من البيانات الأساسية: معامل الشبكة والعدد الذري للعناصر.

تم تقديم هذه الفكرة في الأصل من قبل توماس و فيمري وطورت من طرف هوهنبارغ و كوهن وشام سنتطرق في هذا الفصل على الأساس الذي بنيت عليه نظرية دالية الكثافة DFT التي تعتمد على نظرية كوهنبارغ و كوهن التي قمنا بالتعقيب عليها كجانب نظري، ثم قمنا بتقديم معادلات كوهن - شام مع طرح مختلف التقريبات المستعملة من أجل إيجاد حل لمعادلة شرودنغر وتحديد قيمة الطاقة الكامنة للتبادل -ارتباط.

I. 2-معادلة شرودنغر (Schrödinger):

لفهم الخصائص المواد علينا دراسة نظام الإلكترونات والنوى المتفاعلة بشدة التي تشكلها. ومع ذلك، فإن حل معادلة شرودنغر [1] لمثل هذا النظام أمر صعب للغاية، وفقاً لـ Dirac في عام 1929 [2]

$$\psi H = E\psi \quad (1. I)$$

ψ : دالة موجبة

H : هاملتون

E : طاقة الجملة

نكتب هاملتون [3] هذا النظام كالتالي:

$$(2.I) \quad H = T_n + T_e + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n}$$

بحيث:

$$T_e = \sum \frac{p^2}{2m_i} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2_i) \quad \text{هي } T_e \text{ طاقة الحركية الالكترونات}$$

$$T_n = \sum \frac{p^2}{2M_\alpha} = \frac{\hbar^2}{2M} (\nabla^2_\alpha) \quad \text{هي } T_n \text{ طاقة الحركية الانوية}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{هي } V_{e-e} \text{ طاقة تفاعل الكترون-الكترون}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad \text{هي } V_{n-n} \text{ طاقة تفاعل نواة -نواة}$$

$$\sum \frac{e^2 Z_e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} V_{e-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad \text{هي } V_{e-n} \text{ طاقة تفاعل الكترون -نواة}$$

المعاملات i و j خاصة بالإلكترونات.

المعاملات α و β خاصة بالانوية.

M, m كتل الإلكترونات و الأنوية على الترتيب.

$Z_\alpha e$ شحنة الأنوية.

$|R_\alpha - R_\beta|$ المسافة بين النواتين α و β

$|r_i - r_j|$ المسافة بين الالكترنين أ و ج

$|r_i - R_\alpha|$ المسافة بين النواة α و الالكترن أ

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

في حالة السكون معادلة شرود ينغر تكون مستقلة عن الزمن.

$$(3.I) \quad H\psi(r, R) = E\psi(r, R)$$

بحيث ψ تمثل دالة الموجة وتتعلق بكل إحداثيات الجسيمات (إلكترونات + أنوية)، E تمثل القيم الذاتية المرافقة.

الفصل الاول نظرية دالية الكثافة DFT

معادلة شرود ينغرل N تحوي N $3(Z+1)$ متغير، مثلا $Z=14$ في $1cm^3$ يصبح لدينا 2.10^{24} مجهول تقريبا أي أن معادلة شرود ينغرل بهذه الكيفية مستحيلة الحل كما قال [4] Dirac, 1929 لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها.

- تقريب بورن ابنهايمر Born-Oppenheimer
- تقريب هارترى-فوك Hartree-Fock
- نظرية الكثافة التابعة DFT

I. 3- تقريب بورن ابنهايمر Born-Oppenheimer.

يعتمد هذا التقريب [5] على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الإلكترونات وكتلة النواة، حيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [6]، معناه إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة امام الإلكترونات و يؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت أي:

$$V_{n-n} = cte \text{ و } T_n = 0$$

أي يصبح الهاملتونية الكلي للجملة مؤلف من هاملتوني الكروني وهاملتونينوي على الشكل:

$$(4.I) \quad H_e = H_e + V_{e-e} + V_{e-n}$$

بحيث

$$(5.I) \quad H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n}$$

ويسمى H_e بهاهيلتونيان الإلكترونات.

اذن معادلة شرود نغر للإلكترونات هي:

$$(6.I) \quad H_e \Psi_e(r, R) = [T_e + V_{e-e} + V_{e-n}] \Psi_e(r, R)$$

هذه المسألة الأخيرة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى تقريب هرتري-فوك.

I. 4- تقريب هرتري-فوك Hartree-Fock.

في عام 1928 وضع هذا التقريب من طرف العالمين هارتريوفوك [7] حيث وضع العالم الإنجليزي هارتري اول نموذج كمي لوصف الذرة متعددة الإلكترونات وبعد سنوات قام العالم فوك بتطوير نموذج هارتري وكان ذلك عام 1930 وهو نموذج الإلكترون المستقل، أي أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى، أي يتغير الشكل لدينا من عدد كبير من الإلكترونات إلى إلكترون وحيد وتكتب دالة الموجة الكلية للجملة كجداء دوال الحالة لكل الإلكترونات على الشكل :

$$(7.I) \quad \psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^{N_e} \psi_e(r_i)$$

وتكتب الطاقة الكلية للجملة كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية:

$$(8.I) \quad E = \sum E_i$$

$$(9.I) \quad H = \sum_i H_i$$

وتكتب معادلة شرودينغر في الذرات أحادية الإلكترون كالتالي:

$$(10.I) \quad H_i \psi_i = E_i \psi_i$$

H_i يمثل الهاملتوني الخاص بالذرة أحادية الإلكترون حيث:

$$(11.I) \quad H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{ext}(r_i) + V_i(r_i)$$

حيث :

$$(12.I) \quad V_i(r_i) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|r - \vec{r}'|} d^3r'$$

$\rho(r)$ يمثل كثافة الإلكترون

$$(13.I) \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_e} |\Psi_j(\vec{r})|^2$$

ف نجد معادلة تسمى معادلة هارترى عبارتها كالتالي:

$$(14.I) \quad \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_i(r) + V_{ext}(r) \Psi_i(r) + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_e} \int \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|r - \vec{r}'|} d^3r' \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r)$$

فتصبح دالة الموجة هي مجموع الحدود لتكون على شكل محدد سلتر [8]:

$$(15.I) \quad \Psi_e(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_{N_e}\sigma_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1\sigma_1)\Psi_1(r_2\sigma_2) \dots \Psi_1(r_{N_e}\sigma_{N_e}) \\ \Psi_2(r_1\sigma_1)\Psi_2(r_2\sigma_2) \dots \Psi_2(r_{N_e}\sigma_{N_e}) \\ \vdots \\ \Psi_{N_e}(r_1\sigma_1)\Psi_{N_e}(r_2\sigma_2)\Psi_{N_e}(r_{N_e}\sigma_{N_e}) \end{vmatrix}$$

$$(16.I) \quad \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) \dots \Psi_n(r_1) \\ \Psi_1(r_N) \dots \Psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

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

و من بين الصعوبات التي تصادف حساب بنية عصابات الطاقة هو تحديد الكمون داخل البلورة.

I. 5 نظرية دالية الكثافة (DFT- DensityFunctionalTheory):

في مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة يتم التركيز على اختيار شكل كمون دالة الموجة ، وذلك لحساب الطاقة الكلية للنظام E ، فيما يلي نستخدم في كتابة كل المؤثرات شكل الكمون و دالة موجة لتحديد الطاقة E وعنصر الكثافة الالكترونية $\rho(r)$ ، التي تكون كدالة للإحداثيات (x, y, z) .

أي تكتب الطاقة الكلية E ، لنظام الإلكترونات بالشكل:

$$(17.I) \quad E = E(\rho)$$

ظهرت الفكرة الأساسية لهذه النظرية عام 1927 على يد العالمان توماس و فيرمي ، حيث تعتمد طريقة توماس فيرمي على نموذج احصائي لتقريب التوزيع الالكتروني حول الذرات، هذا النموذج اعطى صورة عن إمكانية الاعتماد على الكثافة الالكترونية لحساب الطاقة الحركية ، لكن هذا النموذج اعطى نتائج ضعيفة لانهما اهملا الارتباط بين الالكترونات . وفي عام 1964 قام العالمان هوهنبارغ وكوهن بوضع القاعدة الأساسية للنظرية حيث قاما بإثبات إمكانية استغلال الكثافة في حساب خصائص النظام، لكنها بقيت غير مجسدة إلى ان أكمل كوهن عمله ووجد تطبيقا لها.

I. 1.5- نظرية هوهنبارغ-كوهن [9].

وهي نظرية قابلة للتطبيق على أي نظام منا لجسيمات المتفاعلة وهي عبارة عن دالة لكثافة الالكترونات وتقوم على نظريتين:

النظرية الأولى: هناك علاقة بين الكمون الخارجي و الكثافة في الحالة الدنيا لنظام متعدد الالكترونات.

$$E = E(\rho)$$

النظرية الثانية: هي برهان ان الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات فقط، وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالة لكثافة الالكترونات كالتالي:

$$(18.I) \quad E = \min E(\rho)$$

بحيث يعبر عن دالية الطاقة بـ:

$$(19.1) \quad E = \langle \Psi[\rho] | \hat{H} | \Psi[\rho] \rangle$$

من اجل نظام يحتوي على الكترونات متفاعلة يكتب الهاملتون كالتالي:

$$(20.1) \quad \hat{H} = T_e + V_{e-e} + V_{ext}$$

ومنه :

$$(21.1) \quad E = E[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \psi[\rho] \rangle + \langle \psi[\rho] | \hat{V}_{ext} | \psi[\rho] \rangle$$

وتكتب العبارة :

$$(22.1) \quad E[\rho] = F[\rho] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)dr$$

مع:

$$(23.1) \quad F[\rho] = T_e[\rho] + V_{e-e}[\rho]$$

1. 2.5 - معادلات كوهن-شام-Kohn-Shan:

في 1265 وضع كوهن-شام [10] كثافة الإلكترونات كمجموع كثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغير للحصول على طاقة الحالة الأساسية، بحيث تعطى بدلالة كثافة احتمال تواجد الشحنة حيث افترض العالم كوهن -شام العبارة التالية:

$$(24.1) \quad T_e[\rho] = T_s[\rho] + (T_e[\rho] - T_s[\rho])$$

هي الطاقة الحركية للإلكترونات بدون تأثيرات خارجية وفي نفس الكثافة تعرف بالعبارة التالية:

$$(25.1) \quad T_s = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \Psi_i \left| \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i \right| \Psi_i \right\rangle$$

و تكتب عبارة الكمون $V_{e-e}[\rho]$:

$$(26.1) \quad V_{e-e}[\rho] = E_H[\rho] + (V_{e-e}[\rho] - E_H[\rho])$$

$E_H[\rho]$ هي طاقة هارثري اي طاقة التأثير الكترون-الكترون معرفة بالمعادلة التالية:

$$(27.1) \quad E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(\acute{r})}{|r-\acute{r}|} d^3r d^3\acute{r}$$

تكتب $F[\rho]$ بثلاث اجزاء:

$$(28.1) \quad F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

الفصل الاول نظرية دالية الكثافة DFT

$E_{xc}[\rho]$ تعرف بطاقة تبادل-ارتباط تكتب بالشكل :

$$(29.1) \quad E_{xc}[\rho] = (T_e[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{e-e}[\rho] - E_H[\rho])$$

والمعادلة المعبرة عن الكثافة تعرف كالتالي:

$$(30.1) \quad E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r$$

اذن:

$$(31.1) \quad \frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_s}{\delta \Psi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \right]$$

ومنه تكتب معادلة كوهن-شام لاكترون:

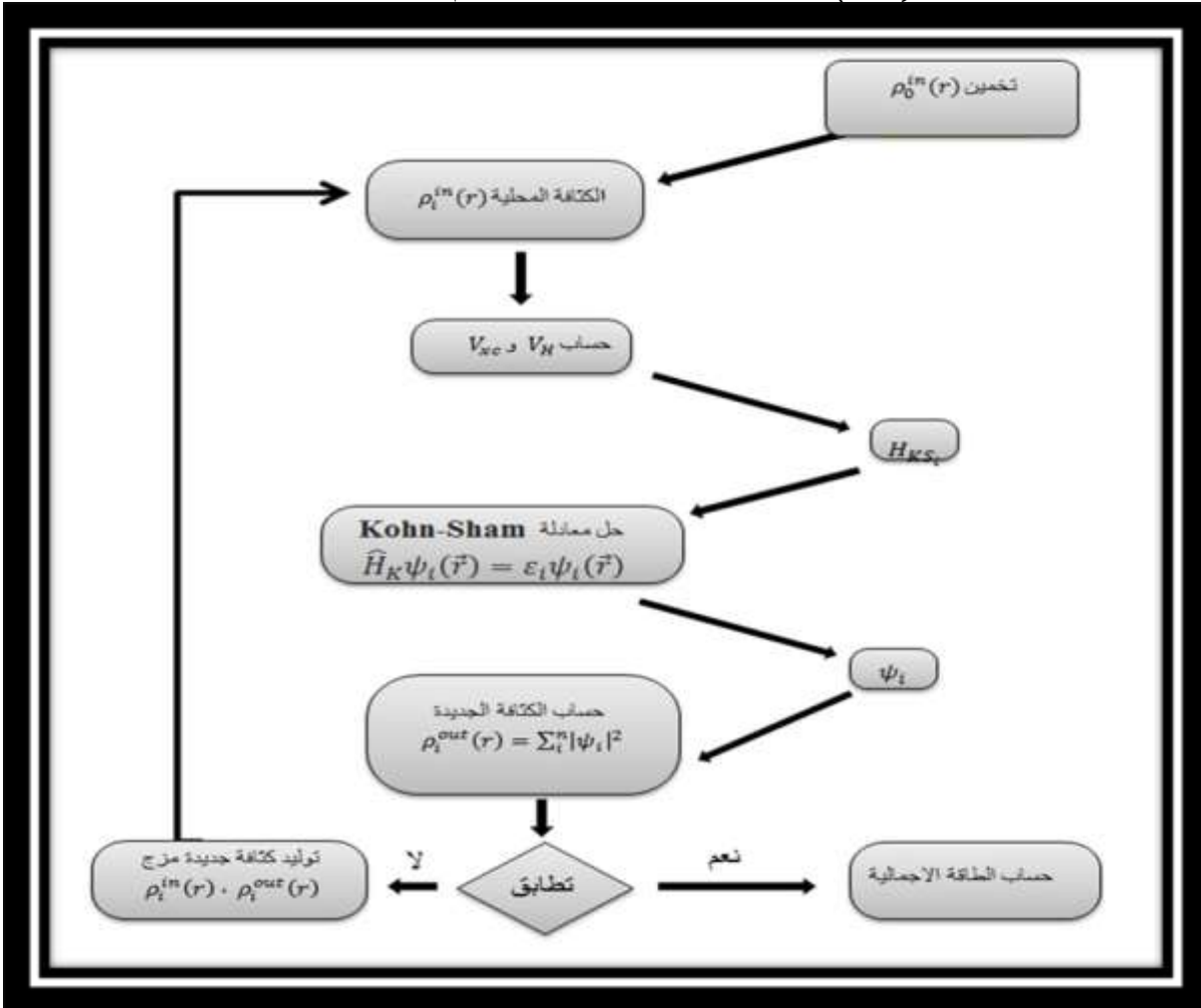
$$(32.1) \quad H_{KS}\Psi_i(r) = (T_s + V_{eff}(r))\Psi_i(r) = \epsilon_i\Psi_i(r)$$

الكثافة في هذه الحالة تكتب كالتالي:

$$(33.1) \quad \rho(r) = \sum_{i=1}^{occ} |\Psi_i(r)|^2$$

اي المجموع هو عبارة عن الحالات المشغولة في مخطط العنصر.

الشكل (1. I) خوارزمية حل معادلة كوهن-شام



3.5. ا. الكمون الفعال V_{eff} : هو الكمون الذي يحتوي على كمون خارجي V_{ext} في التوزيع

الكلاسيكي الطاقة الكامنة لجزيئة بدون كمون تأثيري وكمون تبادل-ارتباط V_{XC} [11]

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

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

بحيث: V_{XC} هو كمون تبادل-ارتباط

اين تعتبر معادلة كوهن-شام اكثر فاعلية لأنها بدلالة E_{xc} حيث اذا كانت قيمة الطاقة-تبادل ارتباط محددة فان الكثافة والطاقة الكلية تصبح بقيمة دقيقة، وهذا يعني ان في الحالة العامة غير معروفة القيمة مما يجبرنا على الانتقال إلى تقريب آخر.

4.5-دالية تبادل-ارتباط:

الدالة تطبق في المجال القريب من تقريب كوهن وشام ولكن تبقى غير قابلة للتطبيق لان دالية تبادل-ارتباط $E_{xc}[\rho]$ غير معلومة القيمة او العبارة .

من اجل تكلمة الحساب يجب الانتقال الى تقريب اخر من اجل معرفة عبارة تبادل-ارتباط $E_{xc}[\rho]$ حيث اذا كانت قيمة الطاقة تبادل-ارتباط محددة فان الكثافة E_{xc} تعتبر معادلة كوهن-شام اكثر فاعلية لانها تصبح بقيمة دقيقة، وهذا يعني ان قيمة طاقة تبادل-ارتباط في الحالة العامة غير E والطاقة الكلية ρ معروفة القيمة مما يجبرنا على الانتقال الى تقريب اخر.

5.1- تقريبات دالية الكثافة :

تعتبر نظرية DFT هامة جدا أساسها معادلات كوهن شام، عند حساب الكثافة الالكترونية فهي تمثل بدقة كثافة نظام مكون من N الكترون في حالة تفاعل. ومع ذلك تبقى DFT غير قابلة للتطبيق لان كمون تبادل-ارتباط (الذي يحتوي أيضا على تصحيح للطاقة الحركية) مازال مجهولا .ولذلك من الضروري إيجاد احسن تقريب لكمون تبادل-ارتباط لكي نستطيع العمل .
يوجد بشكل عام نوعين من التقريب:

6.1- 1- تقريب كثافة الموضع LDA (The Local Density Approximation):

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانس باعتباره موضعيا متجانس [12] بمعنى هي النظر في إمكانية التبادل والارتباط على أنها كمية محلية، محددة عند نقطة r ، وتعتمد بشكل ضعيف على الاختلافات في الكثافة حول هذه النقطة [13.14]. وبالتالي عند النقطة r التي تتوافق مع الكثافة $\rho(r)$ ، سيكون هناك امكانية التبادل وعلاقة مماثلة لتلك خاصة بغاز إلكترون متجانس من نفس

الفصل الاول نظرية دالية الكثافة DFT

الكثافة $\rho(r)$. بمعنى آخر ، يعتمد على افتراض أن شروط الارتباط – تبادل تعتمد فقط على القيمة المحلية لـ $\rho(r)$ ؛ أي أنه يتعامل مع النظام غير المتجانس على أنه متجانس محلياً . بحيث يتم التعبير عن طاقة تبادل -ارتباط في هذا التقريب الشكل:

$$(36.I) \quad E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(r)d^3r$$

مع ε_{XC} هو عبارة عن مجموع طاقة تبادل ε_C طاقة الارتباط ε_x .

$$(37.I) \quad \varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$$

طاقة تبادل هي $\varepsilon_c = \frac{-0.44}{r_s + 7.8}$ وذلك باستخدام الوحدات الذرية $\rho = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$

طاقة ارتباط هي $\varepsilon_x = \frac{-0.4582}{r_s}$.

توزيع تبادل يعطى بمعادلة ديراك [13] للغازات المتجانسة:

$$(36.I) \quad \varepsilon_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{4\pi\rho}{3}\right)^{-1/3} \frac{1}{r_s}$$

حيث $r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3}\right)^{-1/3}$ الذي هو نصف قطر [13] Wigner-Seitz (نصف قطر الدائرة التي تحتوي على الكتلون واحد).

وجد ان الكمون غير معلوم لهذا يمكن كتابته بمتغير بالمعادلة التالية:

$$(37.I) \quad V_{xc}^{LDA}(r) \frac{\delta(\rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)}$$

مصدر الخطأ في LDA يكمن في حساب تبادل الطاقة. يتم المبالغة في تقدير طاقة الارتباط، ولكن نظراً لأنها تساهم بكمية صغيرة فقط في إجمالي الطاقة، فإن الخطأ صغير. تعتبر كثافة الإلكترون موحدة محلياً، ولا يمكن وصف الأنظمة التي تختلف فيها كثافتها بشكل مفاجئ كما هو الحال بالنسبة للتركيبات الأيونية أو الجزيئية على سبيل المثال بشكل صحيح.

فإن LDA يعطي تقديراً ضعيفاً جداً للفجوة في العوازل وأشباه الموصلات، وهو ليس مفاجئاً للغاية، لأن هذا الحجم من الحالة الأرضية جزئياً. لوحظ أيضاً أن الطاقات المتماثلة للمواد الصلبة مبالغ فيها بشكل منهجي، وأن الخطأ يزداد كلما قل حجم و / أو أبعاد النظام.

2.6.1 تقريب التدرج المعمم (Generalized Gradient Approximation) GGA

التحسين في LDA هو تقريب التدرج المعمم GGA. ه وتقريبه أخذ عين الاعتبار عدما لتجانس في الكثافة الإلكتروني $\rho(r)$ عبر التدرج $\nabla\rho(r)$ حيث في طاقة تبادل-ارتباط لاتتعلق فقط بالكثافة الإلكترونيية الموضعية بل تتعلق كذلك بتدرج الكثافة الإلكترونيية العبارة المتحصل عليها نعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم، اذن في هذا التقريب، يتم دج تدرج الكثافة في طاقة ارتباط التبادل:

$$(38.I) \quad E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r)] |\nabla \rho(r)| dr^3$$

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

تم تحسين في عدد من الخصائص، ولاسيما فيما يتعلق بالطاقات الإجمالية وطاقات التماسك وذلك في زيادة دقة الحسابات بشكل كبير.

هناك عدد من العبارات المقترحة لتقريب GGA ومن ابرز العبارات الأكثر استعمالا تلك التي اقترحت من طرف كل من Perdew-wang [16] Perdew- Burk .Ernzerhof(PW91) على شكل [17]PBE .

غالبا عند حساب ثابت الشبكة في الحالات الفيزيائية الصلبة تكون القيم المتحصل عليها اكبر من التجريبية باخطاء من رتبة 1%-2% فتظهر تصحيحات أخرى ل GGA من أهمها [18]PBEsol التي هي تصحيح لل GGA-PBE تطبق على الاجسام الصلبة والتي أعطت قيم مقارنة للتجربة بامتياز.

1.2.6 . ا. تقريب التدرج المعمم (GGA-PBEPerdew-Burke-Ernzerh)

تقريب [19]PBE هو الإصدار الجديد لتقريب GGA الذي يمكن تحديد تبادل الطاقة باعتباره جزءا لا يتجزأ من كثافة التبادل :

$$E_x^{PBE}(\vec{r}) = \int dr \rho(r) \varepsilon_x^{PBE}(\rho(\vec{r}), s(\vec{r})) \quad (39. I)$$

$$\varepsilon_x^{PBE}(\rho(r), s(r)) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) \times F_x^{PBE}(s(\vec{r})) \quad (40.I)$$

$$F_x^{PBE}(x) = -\frac{8}{9} \int_0^\infty y dy J^{PBE}(s.y) \quad (41.I)$$

مع $J^{PBE}(s.y)$ هو جزء التبادل اللوظيفي ل [20] PBE.

إذا كانت القيم المتحصل عليها بمشتقات دالية الكثافة GGA-PBEsol, GGA-PBE, LDA قريبة من القيم التجريبية سواء بالزيادة او النقصان نقوم بتصحيح TB-mbj الخاصة بالعالم تران وبلاها المعدلة من طرف بيك-جونسون.

3.6. تقريب بيك و جونسون (TB-*mbj*)

تقريب Trans و Blaha[21] هو نسخة معدلة من تقريب بيك و جونسون الذي اثبتت فعاليته من خلال المقارنة بالتقريبات الأكثر استخداما في الحساب مثل LDA و GGA. التي تكتب بالشكل:

$$(39.) \quad v_{X,\sigma}^{mbj}(r) = c v_{X,\sigma}^{BR} (3C - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{2}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}}$$

مع

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

الكثافة الالكترونية

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

$$v_{X,\sigma}^{mbj} \text{ كمون بيك روسيل}$$

التغيير بين التقريبات وجد في شكل العبارة 39 بحيث اذا اخذنا $C=1$ فاننا نعود الى تقريب بيك و جونسون

[22]

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

وذلك بالاعتماد خطيا مع الجذر التربيعي

$$c = \alpha + \beta \left[\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r')} d^3 r' \right]^{\frac{1}{2}}$$

بوضع

مع α و β معاملات حرة ، V_{cell} حجم الخلية في وحدة النظام.

المراجع

- [1] E. Schrodinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem* (Dritte Mitteilung), Ann. Phys. (Leipzig) 385, 437-490, (1926); E. Schrodinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem* (Vierte Mitteilung), Ann. Phys. (Leipzig) 386, 109-139 (1926).
- [2] P.M.A. Dirac, —Quantum Mechanics of Many-Electron SystemsII, Proc. Roy. Soc (Londres) 123 (1929), 714-733.
- [3] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurset des composants électroniques*, 5th edition, Dunod, Paris, 2004.
- [4] P.M.A. Dirac, —Quantum Mechanics of Many-Electron SystemII, Proc. Roy. Soc(Londres) 123 (1929), 714-733.
- [5] M. Born, R. Oppenheim, *Quantum theory of the molecules*. Ann. d. Physik 84, 457-484 (1927).
- [6] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [7] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 24, 89-110- 1928
- [8] J. C. Slater, *A Simplification of theHartree-Fock Method*, Phys, Rev. 81, 385-390 (1951). [9] P. Hohenberg, W. Kohn, PhyRev.B 136, 864 (1964)
- [10] L.J. Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145 (1966) 561.

- [11] A. Benmakhlouf, Doctoral thesis (University of A. MIRA Bejaia, 2017).
- [12] P.J. Webster, *J. Phys. Chem. Solids* 32, 1221 (1971).
- [13] J.P. Perdew, Y. Wang; *Phys. Rev. B* **45** 13-244 (1992)
- [14] D.M. Ceperley et B.J. Alder; *Phys. Rev. Lett.* **45** 566–569 (1980)
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, *self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems*, *Phys. Rev. B* 23, 5048-5079 (1981).
- [17] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868 (1996).
- [18] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces*, *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406:(2008)
- [19] E. Wigner, *On the interaction of electrons in Metals*, *Phys. Rev.* 46, 1002- 2011(1934).
- [19] Jinhua Li, Ningyi Yuan, TaibinXie, Didi Dan, *Adv. Opt. Manuf. Technol.* 61490 B (2006).
- [20] HAMIDI Nawal, « Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué AIP dopé aux différents métaux de transition ». Master thesis .University of Medea (2016).
- [21] F. Tran, P. Blaha, *PhysRev.Lett* 102 (2009) 226401.
- [22] A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101.

الفصل الثاني

طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا و الكمون الكامل

FP-LAPW

الفصل الثاني

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

II. 1. مقدمة :

هناك عدة طرق تستعمل في إيجاد خصائص الجسم الصلب تعتمد على طريقة نظرية دالية الكثافة، تختلف هذه الطرق في تمثيل الكمون وكثافة الشحنة للدوال الموجبة. وتختلف أيضا في كيفية معالجة الإلكترونات فهي تقسم الحالات الإلكترونية الى قسمين: الإلكترونات القلبية القريبة من النواة، أي شديدة الارتباط والإلكترونات التكافؤ. فمهما كان التقريب المستعمل فإنه يتم معالجة الحالتين بشكل منفصل. ان معظم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد تتعلق بشكل كبير بالإلكترونات التكافؤ أكثر منها من الإلكترونات القلبية ، حيث ان هذه الأخيرة لا تشارك بشكل مباشر في الروابط الكيميائية ومن بين الطرق التي تعتمد على اهمال الإلكترونات القلبية طريقة الكمون الكاذب (pseudo potential) اما طريقة كمون كل الإلكترونات (full potential) فإنها تأخذ بعين الاعتبار الإلكترونات القلبية اثناء الحساب حيث تتم مساهمتها ككمون فعال ، واستخدمت مع طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا، وتسمى هذه الطريقة بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW [1].

II. 2 - بعض نظريات المستند اليها:

II. 1.2 نظرية بلوخ Bloch:

تعبّر عن الخصائص الأساسية للبلورة والتي تتمثل في التناظر والدورية أين تكون الشوارد على شكل منظم وكمون

البلورة $V_{ext}(r)$ متأثر بالإلكترونات التي تعبّر عن الدورية والتي تتمثل عبارتها فيما يلي:

$$V_{ext}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (1. II)$$

بحيث:

$$\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$$

هو شعاع يترجم شبكة مباشرة لـ Bravais.

تعتبر نظرية Bloch [2] عن دالة الموجة لإلكترون أحادي لكوهن-شام $\Psi_i(\vec{r})$ ومن الشكل الناتج لدالة موجة $exp(i\vec{k}\vec{r})$ لدالة $u_i(r)$ التي تحتوي على التناظر والدورية في الشبكة البلورية M .

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (2. II)$$

حيث:

$$u_i(\vec{r}) = u_i(r + \vec{R}) \quad (3. II)$$

\vec{k} : هو شعاع الموجة المحدودة في المنطقة الاولى لبريلون.

ا: هو معامل القطاع.

\vec{R} : شعاع الشبكة المباشرة .

الدالة الدورية $U_i(\vec{r})$ يمكن نشرها باستعمال سلاسل فوري فنجد :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (4. II)$$

\vec{G} هو شعاع الشبكة المعكوسة المعرفة بـ: $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$ حيث m عدد صحيح

$$\Psi_{i,K}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{K}+\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} \quad (5. II)$$

$C_{i,\vec{K}+\vec{G}}$: تمثل معاملات النشر من اجل المدارات المشغولة.

تتعلق دوال الموجة بالنقاط K وهذا يؤكد القدرة على رسم دوال الموجة الالكترونية في حيز الفضاء K بدلالة

بدلالة الموجة بنقطة وهي K ، نظرية Bloch تحدد الدراسة لدوال الموجة لوحدة الخلية الخاصة بالبلورة.

اذن جزء هو عبارة عن جزء محدود من الشبكة المعكوسة [3].

II. 2.2. تقريب الحالة القلبية (Frozen-core approximation) :

برهن العالم هيرينغ Herring [4] في 1940 على ان النواة لا تؤثر على الكترولونات التكافؤ، حيث اعتبر ان الطاقة الكلية للإلكترونات المقاربة للنواة معدومة من جهة، ومن جهة أخرى شرح تأثير النواة على الكترولونات التكافؤ في فيزياء المواد، معظم الخصائص الفيزيائية والكيميائية تتعلق بالإلكترونات التكافؤ، إضافة على ان الإلكترونات القريبة من النواة لا تؤثر على الروابط الكيميائية، إذن يشرح هذا التقريب ان التوزيع

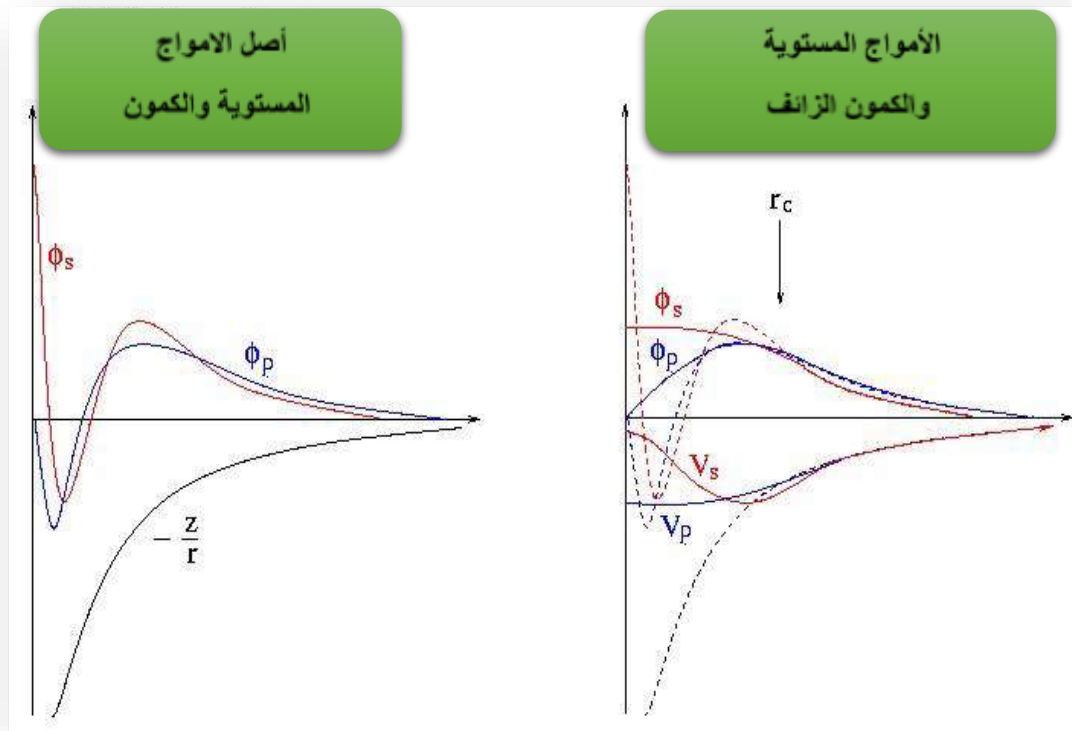
الإلكتروني للإلكترونات القريبة من من النواة في جسم صلب معزولة حيث تصنف هذه الإلكترونات على أنها من النواة ويسمى هذا التقريب بتقريب الحالة القلبية (**Frozen-core approximation**) [5].

II. 3.2. الكمون الزائف والكمون الكامل (full potential-pseudo potential) :

الأساس الذي يبنى عليه الكمون الزائف هو تقريب الحالة القلبية التي تفرض ان حالات الإلكترونية الخاصة بالإلكترونات القريبة من النواة غير معنية بالتوزيع الإلكتروني، إذن طريقة الكمون الزائف هي تقريب يعوض الكمون الكهربائي للنواة مع الإلكترونات الداخلية وطاقة الربط بالكمون الفعال الذي يتفاعل مع الكثرونات المدار الخارجي فقط (الشكل II. 1).

لإنشاء للكمون الزائف يجب ان يحقق الخصائص التالية:

- ✓ ان يكون تجميعي (تكميلي) أي مجموع الكمونات الكاذبة فردية هو الكمون الكاذب الكلي للذرات.
- ✓ ان يكون تحويلي أي يمكن استعمال نفس الكمون الزائف في الأوساط الكيميائية المختلفة.
- ✓ ينتج من التغيرات المنخفضة للكمون كما في حالة الكمون الباطني الحقيقي.

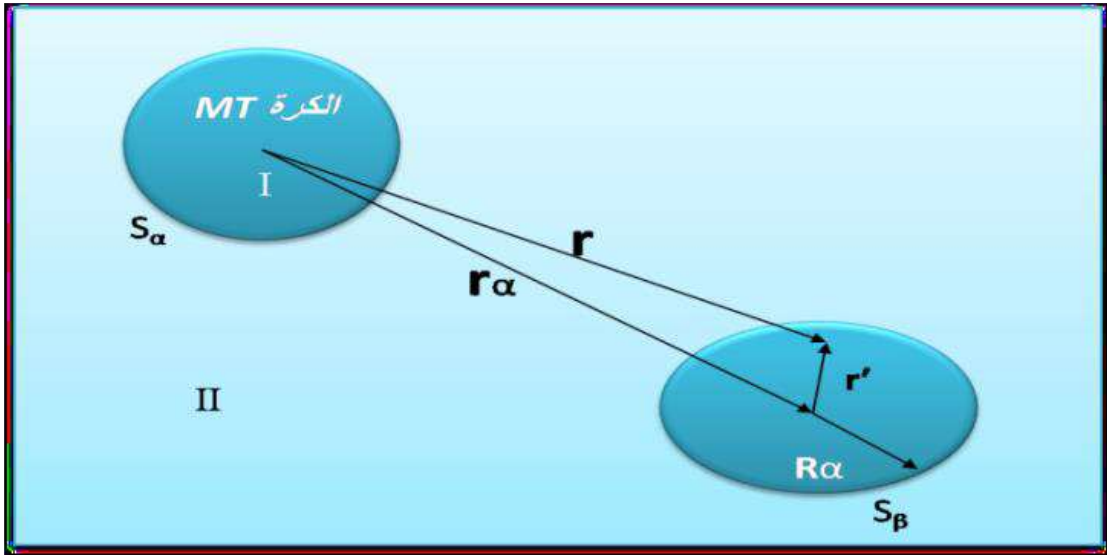


الشكل (II. 1) أنواع مختلفة من الكمونات الزائفة

4.2. II. طريقة الأمواج المستوية (Augmented Plane Wave) APW :

في 1937 م نشر سلتر [7-6] طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW، حيث قام بكتابة دالة الموجة على شكل دالة الالكترونات الخاصة بكمون M.T او ما يسمى بكمون (خلية النحل) والذي يقسم فضاء المحيط بالذرات الى منطقتين الشكل (1.II) [10-8] .

$$(6. II) \quad \phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}^{n,k} \phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r})$$



الشكل: 2. II شكل كمون MT

r_α يمثل نصف قطر كرة MT

المنطقة الأولى: تشمل كل من الانوية والالكترونات شديدة الارتباط بها داخل كرة MT

المنطقة الثانية: المنطقة البيئية (الاقحامية) تحيط. بالكرة وتشمل الالكترونات ضعيفة الارتباط بالانوية.

وبالتالي يعبر عن الدالة وحيدة الموجة بالعبارة:

اين

$$(7.II) \quad \phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = f(x) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} e^{i(\vec{k}+\vec{G})r} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\vec{K}+\vec{G}} u_l(r) Y_m^l(\hat{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}$$

Ω : يمثل حجم الخلية الموحدة .

Y_m^l : الدالة التوافقية (الهرمونية) الكروية

C_G : معاملات النشر.

حلول معادلة شرودنغر تكون:

أولاً: حلول شعاعية داخل الكرة M.T.

ثانياً: موجة مستوية في المنطقة الإقحامية.

حلول معادلة شرودنغر في الأخير تكون كالتالي:

$$(8. II) \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m^2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) ru_l(r) = 0$$

$V(\mathbb{R})$: الجزء الخاص بالكمون الكروي.

E_l : تمثل الطاقة الخطية.

II. 3. مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW :

طور (Anderson) طريقة LAPW استناداً على طريقة APW [11] الخاصة بالعالم سلتر. تتميز طريقة LAPW بان دالة الكرة MT تكون على شكل ترتيبات خطية لدالة الشعاعية $U_l(r)Y_m^l(\hat{r})$ ومشتقاتها $U_l(r)Y_m^l(\hat{r})$ بالنسبة للطاقة E_l .

$U_l(r)$ مماثلة الصيغة وشبيهة الدالة طريقة APW حيث تخضع الدوال $U_r(r)$ للشرط التالي:

$$(9. II) \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m^2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) ru_l(r) = ru_l(r)$$

وتعطى عبرات الدوال الأساسية كالتالي:

$$(10. II) \quad \varphi_{\vec{G}}^{\vec{k}} = f(x) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}} U_l(r) + B_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}} u_l(r) Y_m^l(\hat{r})], r \in S_\alpha \end{cases}$$

أين المعاملات $B_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}}$ الموافقة الدالة $U_l(r)$ لها نفس طبيعة المعاملات $A_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}}$.

إذا حسبت الدالة القطرية $u_l(r)$ من اجل الطاقة E_l التي تختلف قليلا عن طاقة العصابة ϵ يمكن استعمال نشر تايلر لإيجاد الطاقة المجاورة ليا حيث تكتب العبارة من الشكل:

$$(11. II) \quad u_l(r, \epsilon) = u_l(r, E_l) + (\epsilon - E_l)\dot{u}_l(r, \epsilon) + 0 (\epsilon - E_l)^2$$

اين:

$$\dot{u}_l(r, \epsilon) = \frac{\partial u_l(r, \epsilon = E_l)}{\partial \epsilon}$$

هو الخطأ الرباعي الطاقوي. $0 (\epsilon - E_l)^2$

II. 4 - مبدأ طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW :

طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW [12 – 13] وهي دمج بين طريقة LAPW والكمون الكامل FP وكثافة الشحنات الالكترونية, بدون أي تقريبات في المجال البيني (المنطقة الاقحامية) او داخل الكرة MT هذه العلاقة العامة ترتبط بكمون المنطقة البينية V_l والعلاقة الخاصة بالكرة $V_{MT}(MT)$.

تنشر المعادلة بدالة توافقية داخل الكرة MT وباستعمال سلاسل فوري في المنطقة البينية :

$$(12. II) \quad V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{G}} V_I^{\vec{G}} e^{\vec{G}\vec{r}} & , \quad \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{MT}^{lm}(\vec{r}) Y_m^l(\hat{r}) & , \quad \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases}$$

و بالمثل يمكن التعبير عن ρ باستعمال العبارة (12.II) وذلك باستبدال ρ ب v :

$$(13. II) \quad \rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{G}} \rho_I^{\vec{G}} e^{\vec{G}\vec{r}} & , \quad \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} \rho_{MT}^{lm}(\vec{r}) Y_m^l(\hat{r}) & , \quad \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases}$$

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW تضمن استمرارية الدالة الموجة داخل الكرة MT

II. 5 - دور الطاقات الخطية E_I :

الدوال U و \dot{U} متعامدتان مع الحالات القلبية بدقة متناهية على سطح كرة M.T, لكن هذه الشروط ليست كافية عندما تكون الحالات القلبية موافقة لنفس القيمة $|$, ومن جهة أخرى نجد ان الخلط بين الحالات نصف القلبية مع حالة التكافؤ غير معالج في الطريقة APW, اذن الدوال الغير معامدة لأي حالة من الحالات القلبية في طريقة FP-LAPW يلزم اختيار دقيق للطاقة E_I , في هذه الحالة من غير الممكن اجراء الحسابات دون تغيير E_I , احسن حل يكون باستخدام النشر على مدارات الموضع فقط ويختار اكبر نصف قطر ممكن للكرة مع العلم ان هذه الخاصية غير واردة في كل البرامج.

مع انه يجب ملاحظة ان مختلف الطاقات الخطية يجب ان تعرف على انها مستقلة عن بعضها البعض. لإجراء حساب دقيق جدا للبنية الالكترونية ,

يمكن ان نختار عصابة الطاقة الموافقة لنفس العصابة I.

II. 6 . برنامج Wien2k:

تم تطوير برنامج محاكاة wien2k في معهد الكيمياء بالجامعة التقنية في فيني وتم نشرها من طرف

(P.Blaha , S Trickey .P.K Schwarz) [14] ويعتمد على نظرية دالية الكثافة بدمج طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW وهو احسن برنامج لمعرفة خصائص البلورات , تم تطبيقه بنجاح لتدرج مجال كهربائي. [15 – 16] SYSTEME supraconducteurs haut temperature اسطح المعادن الانتقالية [17] وحتى الجزيئات [18]

وكان اول اصدار سنة 1990, وهو يشهد تطورا سريعا في السنوات الأخيرة حيث أجريت عدة تحديثات على برنامج Wien نذكر منها (WIEN93, WIEN95, WIEN97,.....WIEN2000) وعملنا سيكون على (Wien2k 14) يعمل هذا البرنامج في نظام تشغيل Linux.

ويتكون هذا البرنامج من عدة برامج مستقلة لاجراء عمليات حسابية للبنية الالكترونية في المواد الصلبة حيث يمكن خلاله حساب:

- حساب الخصائص البنيوية, الخصائص الالكترونية .
- الطاقة الكلية
- الخصائص المغناطيسية
- الخصائص البصرية

- تدرج الحقل الكهربائي
- الخصائص الديناميكية
- انبعاث وامتصاص الأشعة X

II. 1.6 خوارزمية Wien2k:

قبل ان ينتقل الى حساب خصائص المواد المختلفة، يجب حساب كميات الأساسية مثل كثافة الإلكترونات، وظائف محددة المحتملة والطاقة النظيفة. ولهذا الحساب الأول يقام في ثلاث خطوات:

❖ الخطوة الأولى: تحضير ملف البنية (structure generator):

يتم اعداد بنية الملف الذي يحوي جميع المعلومات الأساسية المتعلقة بالبنية منها:

- مواضع الذرات
- اعدادات الشبكة (ثابت الشبكة، الزمرة الفضائية (space groupe))

❖ الخطوة الثانية: برنامج الاعداد (التهيئة والتمهيد) (Initialisation)

يقوم هذا البرنامج بوضع جميع المعطيات لحل معادلة كوهن-شام:

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

SGROUP : يحدد المجموعات الفضائية للبنية

LSTART : ينتج الكثافة الإلكترونية للذرات الحرة ويحدد كيفية التعامل مع الذرات المختلفة في حساب عصابة الطاقة حيث ان هذا البرنامج ينتج الكثافات الذرية التي يستخدمها **dstrat** حتى يجد كثافة الحالات الذرية الأولية من خلال حسابات **scf** , والتي لها مجموعة من الملفات من اجل ادارتها والتي هي **in0** , **in1**, **in2**, **inm** , **inc** كما يستطيع حساب ثابت الطاقة للذرات المتجاورة في الخلية بالإضافة الى ذلك يحدد الكمونات الذرية ويختار كثافة تكافؤ الذرات التي يستخدمها **lapw5** من اجل مقارنة الكثافات. حيث ان الطاقة الكلية للعنصر تكون محددة فنستطيع من خلالها حساب الطاقة المشتركة كما ان المعالجة المختلفة تكون في **lapws** و **lstrat**.

KGEN : وهو برنامج ينتج شبكة نقاط ل **k** في منطقة بريموين **k** الغير قابلة للاختزال.

SYMMETRY : يولد عمليات التناظر في الجملة و يحسب المجموعة النقطية لمواقع الخاصة بالذرات :

يولد المعامل الأساسي لهرمونية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضوعي.

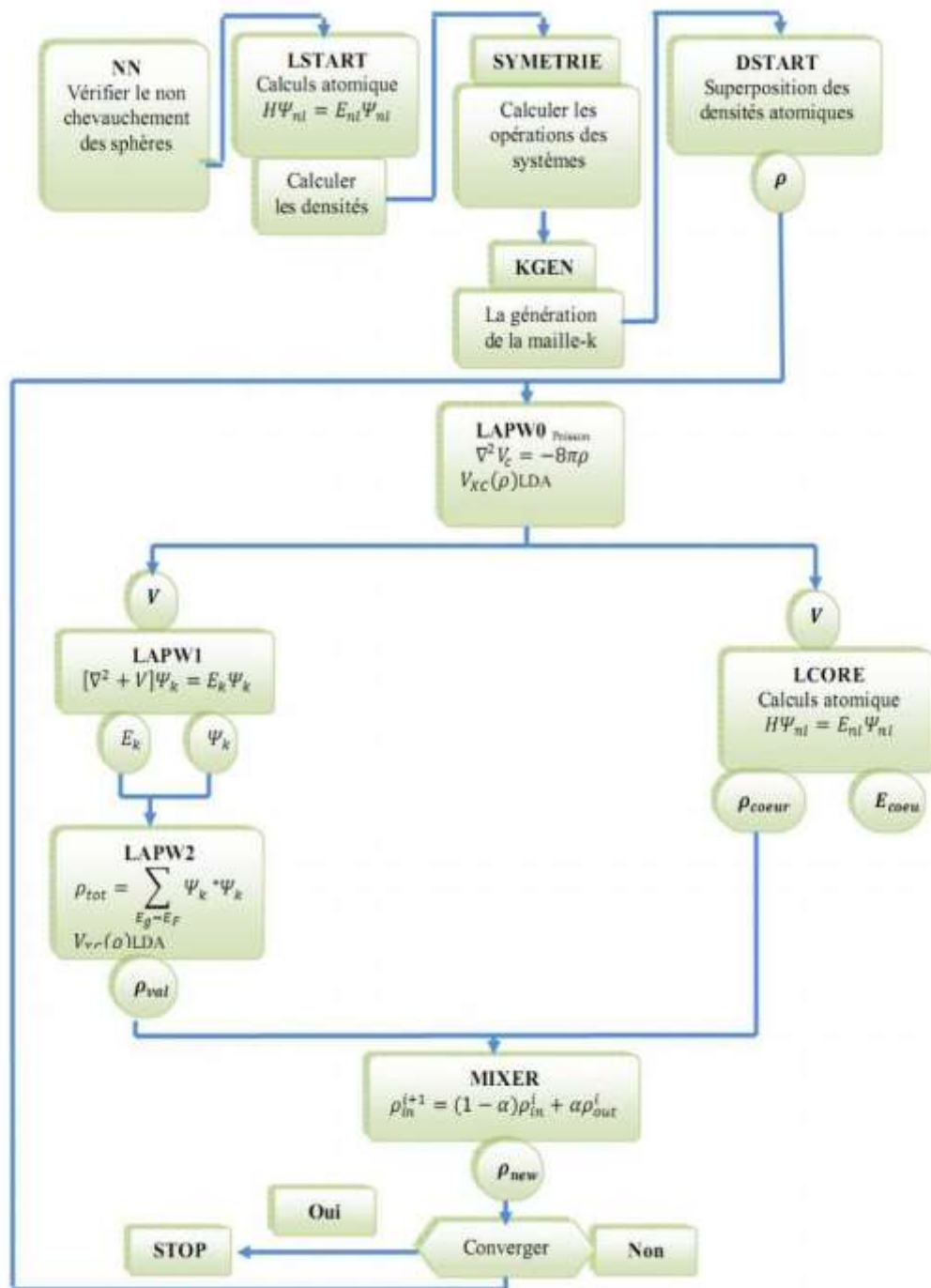
في حين ان دورات الحساب الذاتي محددة في النقاط التالية:

- LAPW0 : يولد الكمون انطلاقا من الكثافة الإلكترونية.
- LAPW1 حساب عصابات التكافؤ، القيم الذاتية والأشعة الذاتية.
- LAPW2 : حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.
- LCORE : حساب الحالات القلبية و الكثافة القلبية.
- MIXER : يخلط الكثافة الداخلة والخارجة (الكترونات التكافؤ و الالكترونات القلبية).

ii. 2.6. استخدامات برنامج Wien2k:

- ✓ حساب عصابات الطاقة وكثافة الدوال لسطح فرمي .
- ✓ إيجاد الكثافة الإلكترونية وكثافة سبين وعوامل البنية للأشعة السينية .
- ✓ معرفة معلومات حول الطاقة الإجمالية، القوى النووية ، هندسة توازن الذرات في الفضاء (التحسينات البنيوية)

- ✓ تدرج الحقل الكهربائي.
- ✓ (استقطاب سبين) في حالة ما إذا كانت البنية تتعمق بالعازل الكهربائي الشفاف
- ✓ تحديد طاقة انبعاث وامتصاص الأشعة السينية RX
- ✓ تحديد الخصائص المغناطيسية، البصرية، المرنة، ...



الشكل (3.11) : بنية برنامج wien2k

المراجع

- [1] J. Hubbard, *Prec. Roy. Soc. (London)*, A276, 238 (1963).
- [2] F. Bloch, *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*, *Z. Physic* 52,555-600 (1928).
- [3] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction*, Ghent University, Belgium, 2013.
- [4] W. C. Herring and A. G. Hill, *The theoretical constitution of metallic beryllium*, *Phys. Rev. Rep.* 9, 115-198(1989).
- [5] U. von Barth, C. D. Gelatt. Validity of the frozen-core approximation and pseudo-potential theory for cohesive energy calculation, *Phys. Rev. B* 21, 2222-2228(1980)
- [6] J. C. Slater, *Wave Functions in a Periodic Potential*, *Phys. Rev.* 51,846-851(1937).
- [7] J. C. Slater, *Energy Band Calculation by the Augmented Plane Wave Method*, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35-58 (1964)
- [8] D. J. Singh, L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*, 2nd Ed, Springer Science + Business Media, Inc., USA, 2006
- [9] T. L. Loucks, *The Augmented plane wave Method*, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1967.
- [10] S. Cottenier, *Density Functional theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, Ghent University, Belgium, 2003.
- [11] O. K. Andersen, *Linear methods in band theory*, *Phys. Rev. B* 12,3083(1975)
- Rev. B 12,3060-

- [12] D. R. Hamann, *Semiconductor Charge Densities with Hard-core and Soft-Core Pseudopotentials*, Phys. Rev. Lett. 42, 665 (1979).
- [13] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Full-potential self consistent Linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule, Phys. Rev. B 24, 864-875(1981)
- [14] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [16] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [17] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [18] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am.

الفصل الثالث

الخصائص الفيزيائية للمركبات $TiX_2(S,Se,Te)$

الفصل الثالث

الخصائص الفيزيائية للمركبات TiX₂(S,Se,Te)

III. 1- عموميات على المواد

III. 1-1- المقدمة :

تمت دراسة مركبات ديكالكوجينيد الانتقالية (Transition Metal Dichalcogenides) بشكل TMDs مكثف من قبل ويلسون، توفي في نهاية الستينات [2,1] ، وجان روكسل خلال السنوات 1970- [3]1980، تمت دراسة MX₂ لأول مرة بسبب طبيعة خواصها المرتبطة بينيتها ثنائية الأبعاد والتميز بروابط تساهمية قوية بين طبقات X-M وروابط Van Der Waals الضعيفة بين صفائح X-M-X [4]. إحدى النتائج المباشرة لمثل هذا التنظيم البنيوي هي إمكانية تنفيذ الانشقاقات (cleavage) ، الحصول على خصائص التشحيم [5] (lubrification) أو إمكانية التداخل بين الطبقات لأنواع مختلفة من الأيونات، حتى الجزيئات أكثر أو أقل تعقيداً [6] وكانت هدف معظم هذه الدراسات هو الحصول على الخصائص الفيزيائية .

III. 1-2- الكالكوجينات (chalcogens) :

هي العناصر التي توجد في المجموعة السادسة من الجدول الدوري. وتشمل الأكسجين O والكبريت S والسيلينيوم Se والتيلوريوم Te والبولونيوم Po وهي جميعها تنتمي إلى المجموعة 16 من الجدول الدوري ويطلق عليها اسم الكالكوجينات أي مشكلات الخامات تتميز هذه العائلة بمميزات منها الخاصية اللافلزية تقل في المجموعة بدءاً من الأعلى إلى الأسفل أي بازدياد العدد الذري.

حيث نلاحظ أن الكبريت S والسيلينيوم Se ضمن الأفلزات أما التيلوريوم Te فهو شبه فلز.

المستوي الأخير للذرات هذه المجموعة يمثل ستة إلكترونات (6e) وبالتالي فهي ثنائية التكافؤ وتميل لاكتساب إلكترونين (2e) [7]. وأهم التفاعلات للكالكوينات:

- التفاعل مع المعادن لتكوين مركبات ثنائية التكافؤ
- تفاعل مع الأكسجين لتكوين الأكاسيد
- التفاعل مع الهالوجينات لتكوين مركبات ثنائية
- التفاعل مع الهيدروجين

أما الديكالكوجينيد (dichalcogenure) فهي مركبات كيميائية تتكون من عنصرين كيميائيين بسيطين أحدهما هو كالكوجينيد والآخر معدن انتقالي.

III. 1-3- مركبات ديكالكوجينيد الانتقالية MX₂ (Transition Metal Dichalcogenides) :

تنتمي مركبات الديكالكوجينيد الانتقالية إلى مواد ذات الصيغة MX₂ بحيث M عبارة عن معدن انتقالي من المجموعة IV (Ti, Zr, Hf) ، المجموعة V (V, Nb, Ta) أو المجموعة VI (Mo, W) ومع X هو chalcogenid (S, Se, Te). تقع طبقة بين ذرات M وذرات X ترتبط بروابط ضعيفة تسمى روابط van der waals (M-X) أما الروابط التي بين ذرات X-X فهي روابط أيونية . تختلف الخصائص

الفصل الثالث : الخصائص الفيزيائية للمركبات TiX_2 (S,Se,Te)

الإلكترونية [8] من مركب إلى آخر فالمعادن الانتقالية من المجموعة V تعطي مركبات معدنية (metal) ومعادن المجموعة IV وVI تعطي عموماً نواقل (semi-conductor).

المواد التي تمت دراستها خلال هذا العمل تنتمي إلى المجموعة الرابعة وهي نحن نستخدم مصطلح MX_2 لتعيين مركبات الكالوجينيد المعدنية الانتقالية (حيث $M = Ti$ و $X = S, Se, Te$) لها بنية مماثلة لبنية CdI_2 التي تتميز ببنية سداسية متراسة ($\beta = \alpha = 90^\circ$; $Y = 120^\circ$) وتعد بنية نمطية للمركبات من الشكل MX_2 .

M										X2									
H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg	3											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo		

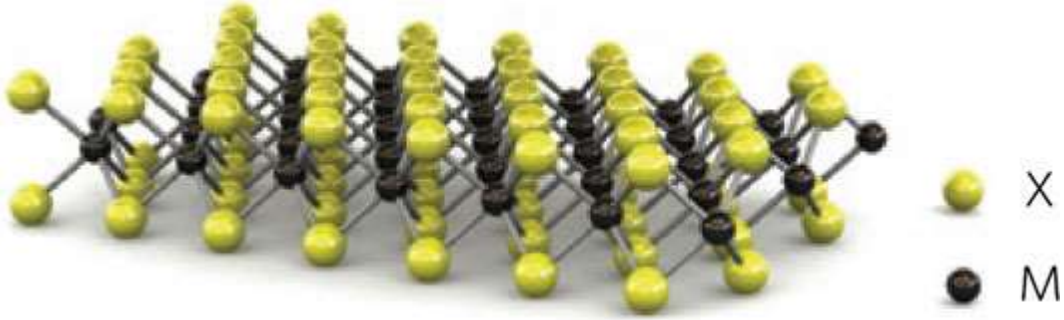
Legend: MX_2
M = Transition metal
X = Chalcogen

الشكل (1.iii): جدول الدوري يوضح عائلة الديكالوجينيدات

في دراستنا هذه اخترنا TiX_2 وهو جزء من العائلة الكالوجينيد التي تعتمد على هيكل بلورية ثنائية الأبعاد الهدف من هذا الفصل هو دراسة الخصائص البنوية والإلكترونية والضوئية للمركبات الصفائحية والتعرف على هذه المواد ومجالات استخدامها.

iii. 1-4-1 مركبات التيتانيوم ديكالوجينيد TiX_2 :

تمت دراسة مركبات التيتانيوم ديكالوجينيد TiX_2 ($X = S, Se, Te$)، على نطاق واسع بسبب خصائصها البنوية والإلكترونية المثيرة للاهتمام. تظهر مركبات TiX_2 إمكانات كبيرة لمجموعة متنوعة من التطبيقات التكنولوجية فهي عبارة عن مركبات كيميائية تتكون من عنصرين كيميائيين بسيطين بحيث $M = Ti$ معدن انتقالي و $X = S, Se, Te$ عبارة عن كالوجينيد (chalcogenid) كما في الشكل (1-3) [9]، فتتكون هذه المركبات من صفحة سداسية من ذرات Ti محصورة بين صفيحتين متشابهين من ذرات X (chalcogen)، وتشكيل طبقات (sandwich) $X-Ti-X$. ترتبط هذه الصفائح بروابط Van Der Waals الضعيفة بينما ترتبط الذرات الموجودة داخل الصفائح بروابط تساهمية قوية. لهذه المركبات خصائص فيزيائية متباينة يمكن اعتبارها سبائك ثنائية الأبعاد حيث يمكن إقحام TiX_2 مع ذرات وجزيئات أخرى مما يؤدي إلى حدوث تغييرات كبيرة في خصائصها الإلكترونية ويجعلها مفيدة من الناحية التكنولوجية.



الشكل (2.III): هيكل TMDs، X هي كالكوجينيد و M معدن انتقالي

➤ التيتانيوم هو عنصر كيميائي في الجدول الدوري رمزه Ti رقمه 22 تمت تسميته باسم العالم Titan اكتشفه عام 1795 تركيزه في القشرة الارضية بنسبة 0.6 بالمئة وترتيبها لتاسع من بين العناصر المتواجدة في القشرة الارضية ويوجد في الصخور النارية وله خصائص كخفة وزنه والمقاومة عالية ومرورته الا ان كلفته مرتفعة وصعوبة التصنيع يظهر بمظهر الافلزات الا ان له خصائص اشباه الفلزات يستخدم في تقوية الصفائح بطاريات المصنعة من الرصاص وطلائها لوقايتها من الصدا. ولدراسة فعاليتها اخترنا الكبريت S السيلينيوم Se والتيتانيوم Te وهي عناصر كيميائية تنتمي الى المجموعة السادسة في الجدول الدوري وتعرف بعائلة الاكسجين وتسمى كالكوجينيد (chalchégénire) ولها خصائص مع المعادن الانتقالية بحيث يمكنهم تكوين مجمعات وبعض هذه العناصر هي محفزات جيدة لديهم في حالات الاكسدة

III.1-5-مجالات تطبيقاتها:

اكتسبت TMDs اهتماما عالميا في السنوات الاخيرة لاستخداماتها في مجالات عديدة من الطاقات النظيفة فمركبات TiS₂ و TiSe₂ تم استخدامها في الطاقة الشمسية (Photovoltaic)، بطاريات الليثيوم (lithium-ion batteries)، ترانزستورات (transistors)، الذاكرة (memory)، أجهزة الكشف الضوئي (photodetector) و أجهزة الكشف عن الحمض النووي ADN (detection)

ثاني كبريت التيتانيوم (Titanium Disulfide) TiS₂ هو اكثر المواد TMDs استعمالا فهو يتميز بخواص فيزيائية متباينة لدرجة أنه يمكن اعتباره صلب انه شبه معدن semi metal [10] ونصف ناقل semi-conducteur [11] وهو مادة صلبة صفراء ذات ناقلية عالية وله استعمالات عدة في الطاقات النظيفة كأنايب لتخزين الهيدروجين يفترض (تخزين 2.5 بالمئة من وزن الهيدروجين في درجة حرارة 25 وضغط 4GPA) [12,13] وكذلك في بطاريات الليثيوم القابلة لإعادة الشحن حيث استخدم كمادة كاثود في البطاريات القابلة لإعادة الشحن في عام 1973 من قبل العالم Stanley Whittingham. [14]. استخدمت البطارية من أنود الليثيوم وكاثود ثاني كبريتيد التيتانيوم. كانت هذه البطارية ذات كثافة وطاقة عالية، بحيث لوحظ انتشار أيونات الليثيوم في كاثود ثاني كبريتيد التيتانيوم قابلاً للعكس مما يجعل البطارية قابلة لإعادة الشحن. [15] (الشكل 2-3).

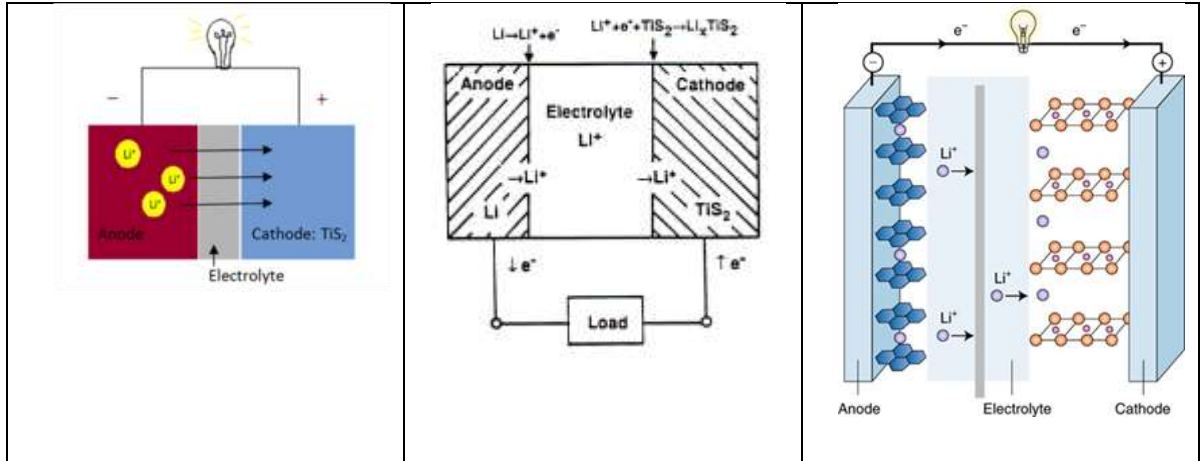
الفصل الثالث : الخصائص الفيزيائية للمركبات (TiX₂(S,Se,Te)

فهو يحتوي على أسرع معدل لانتشار أيونات الليثيوم في الشبكة البلورية. علاوة على ذلك، ثاني كبريتيد التيتانيوم هو الأخف وزناً والأرخص من بين جميع مركبات ثنائي الكالكوجينيدات الطبقة للمجموعتين الرابعة والخامسة.

يظل استخدام كاثودات TiS₂ ذا أهمية للاستخدام في بطاريات الليثيوم ذات الحالة الصلبة، على سبيل المثال للسيارات الكهربائية الهجينة والمركبات الكهربائية الموصولة بالكهرباء. [16]

تستخدم معظم بطاريات الليثيوم الأيونات السائلة، والتي تشكل مخاوف تتعلق بالسلامة بسبب قابليتها للاشتعال. فقد تم اقتراح العديد من الأيونات الصلبة المختلفة لتحل محل هذه الأيونات السائلة الخطرة. بالنسبة لمعظم بطاريات الحالة الصلبة، تقل المقاومة البينية العالية من إمكانية عكس عملية الإقحام، مما يؤدي إلى تقصير دورة الحياة. لا تمثل هذه التأثيرات البينية غير المرغوب فيها مشكلة بالنسبة لـ TiS₂.

فقد أظهرت بطارية ليثيوم كاملة الصلابة و كثافة طاقة تبلغ 1000 W / kg على مدى 50 دورة بكثافة قدرة قصوى تبلغ 1500 W / kg بالإضافة إلى ذلك ، انخفض متوسط سعة البطارية بنسبة أقل من 10٪ خلال 50 دورة. على الرغم من أن ثاني كبريتيد التيتانيوم لديه موصلية كهربائية عالية، وكثافة طاقة عالية، و طاقة عالية، فإن جهد التفريغ منخفض نسبياً مقارنة ببطاريات الليثيوم الأخرى حيث يكون للكاثودات إمكانات تخفيض أعلى.



الشكل (3.III):بطارية الليثيوم من اصل كاثود TiS₂

اما **ديسلينيد التيتانيوم** (Titanium diselenide) TiSe₂ وهو أيضا من اهم المواد فهو مركب غير عضوي يتميز بخواص فيزيائية متباينة لدرجة اختلاف الدراسات بحث هناك دراسات تبين انه شبه معدن [10] semi metal ونصف ناقل semi-conductor له العديد من الخصائص ذات القيمة المحتملة في تكنولوجيا البطاريات، مثل الإقحام والتوصيل الكهربائي، على الرغم من أن معظم التطبيقات تركز على TiS₂ أقل تكلفته وأخف وزناً. وأخيرا TiTe₂ فتستخدم على شكل اغشية رقيقة.

الفصل الثالث : الخصائص الفيزيائية للمركبات (TiX₂(S,Se,Te)

III.. النتائج و المناقشة

تم إجراء الحسابات باستخدام برنامج (WIEN2k)، بناءً على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل (FP-LAPW) كجزء من دالية الكثافة الوظيفية (DFT) ولتحديد إمكانية التبادل وللاارتباط، تم استخدام تقريبات منها GGA-PBESol و TB-mbj. وذلك لدراسة الخصائص البنيوية مثل (معامل الشبكة، معامل لانضغاط (...، الخصائص الإلكترونية مثل (بنية النطاقات، كثافة الحالات الكلية والجزئية) والخواص الضوئية للمركبات TiX₂ (X =S,Te, Se).

III.2.2. البنية البلورية لمركبات:

مركبات الكالكوجينيد الانتقالية هي عبارة عن مركبات كيميائية تكتب من الشكل MX₂ بحيث M معدن انتقالي و X عبارة عن مادة كالكوجين .

في عملنا هذا اخترنا Ti كمادة انتقالية ودراسة فعاليته مع كالكوجين X= S,Se,Te تندرج مركبات TiX₂ ذات البنية CdI₂ المعروفة بشكلها الهندسي السداسي في المجموعة الفضائية P $\bar{3}$ m1(164) وهي عبارة عن صفائح سداسية من ذرات Ti المحصورة بين صفيحتين متشابهتين من ذرات الكالكوجين X لتشكل صفائح Ti-X-Ti ترتبط بروابط Van der Waals الضعيفة نسبياً بينما ترتبط الذرات بروابط تساهمية قوية.

تعطى التوزيعات الإلكترونية للعناصر TiX₂ (X= S,Se,Te) في الجدول التالي:

الجدول(III.1): التوزيعات الإلكترونية للعناصر

اسم المركب	العدد الذري	التوزيع الإلكتروني
Ti التيتانيوم	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$
S الكبريت	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Se السيلينيوم	34	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$
Te التيلوريوم	52	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^4$

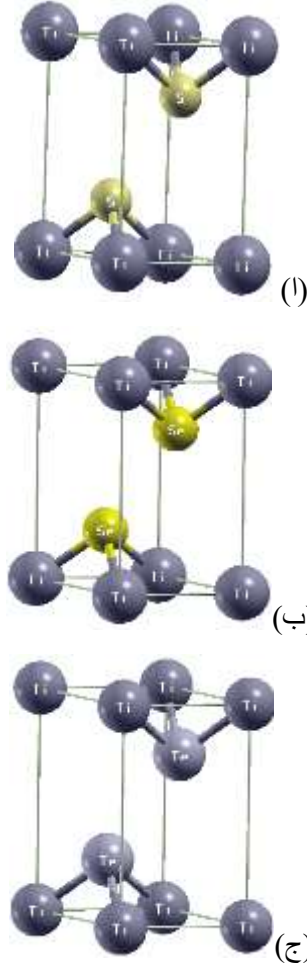
تتموضع الذرات على الشكل التالي:

الجدول (III. 2): مواقع الذرات للمركب TiX₂

المواقع	المجموعة الفضائية	الذرات
(0 . 0 . 0)	P3-m1(164)	Ti
(1/3 . 2/3 . 1/4)		X1
(2/3 . 1/3 . 3/4)		X2

الفصل الثالث : الخصائص الفيزيائية للمركبات $(\text{TiX}_2(\text{S,Se,Te}))$

التمثيل البلوري للمركبات $\text{TiX}_2(\text{X} = \text{S,Se,Te})$ موضحة في الشكل الموالي :



الشكل (4. III): (أ،ب،ج) التمثيل البلوري للمركبات TiS_2 ، TiSe_2 ، TiTe_2 على التوالي

III. 3.2. تفاصيل الحساب:

يتم حساب الخواص الفيزيائية والكيميائية استناداً إلى النظرية دالية الكثافة (DFT) باستخدام طريقة الأمواج المتزايدة خطياً والكمون الكامل (FP-LAPW) المدرجة في برنامج (Wien2k). أما بالنسبة لإمكانية التبادل والارتباط، استخدمنا التقريبات التالية:

➤ تقريب GGA-PBESol

➤ تقريب TB-mbj

وفقاً الطريقة LAPW، يتم تقسيم خلية الوحدة إلى منطقتين:

✓ **المنطقة الأولى:** تشمل كل من الانوية والالكترونات شديدة الارتباط بها داخل كرة MT.

✓ **المنطقة الثانية:** المنطقة البيئية تحيط بالكرات وتشمل الالكترونات ضعيفة الارتباط بالانوية.

ولحساب الخصائص الفيزيائية ولأجل الحصول على الدقة المرجوة التي تتأثر بالوقت والتقريب المستعمل

فإننا نركز على الخطوات التالية:

الفصل الثالث : الخصائص الفيزيائية للمركبات (TiX₂(S,Se,Te)

- نصف قطر كرة (Muffin-tin): اختيار نصف قطر RMT وهو يبني على أساسين:
 - ضمان شمولية كلا الالكترونات القلبية في كرة (Muffin-tin)
 - تجنب التداخل بين كرات (Muffin-tin)
 - معامل القطع $K_{max} * RMT$
 - RMT هو اصغر قيمة لقطر كرة
 - المعيار الأكبر لشعاع الموجة المستعمل من اجل النشر على شكل موجة مستوية للدوال الذاتية
 - G_{max} المعيار الأكبر لشعاع الموجة المستعمل من اجل النشر على شكل موجة مستوية في كثافة مموءة.
 - K Point نقاط المعتبرة من منطقة بريليون.
- مع العلم أن تقارب إجمالي الطاقة لكل خلية بلورية يعتمد على عدد نقاط K المستخدمة في الحساب ، تم أخذ عينات منطقة بريليون بعناية باستخدام تقنية النقاط الخاصة Monkhorst و Pack [18,17]
- تم تحديد ثوابت الحساب الموضحة في الجدول:

الجدول (III.3): ثوابت الحساب

السبائك	$K_{max} * RMT$	L_{max}	عدد النقاط K Point
TiX ₂ (S,Se,Te)	9	10	900

III. 4.2. الخصائص البنيوية للمركبات TiX₂:

ان حساب الخصائص البنيوية هو الخطوة الأولى والأساسية التي يجب اتخاذها في أي حساب نظري. لأنه يسمح لنا بتحسين الكميات اللازمة لحساب الخصائص الأخرى: الإلكترونية، والبصرية، وما إلى ذلك. نبدأ بحساب الطاقة الاجمالية

هناك عدة قيم لمعامل الشبكة a_0 (نأخذ القيم القريبة من القيم التجريبية) وبعد تعيين الحد الأدنى للطاقة الاجمالية (E0) عن طريق استقراء الطاقة الاجمالية كدالة الحجم.

يتم استخراج هذه العوامل البنيوية من المنحنى باستخدام معادلات الحالة المختلفة التي تصف التغيير في الطاقة الاجمالية بدلالة الحجم.

III. 1.4.2. معادلات الحالة:

✓ معادلة Murnaghan:

$$(1. III) \quad E(V) = E_0 + \frac{\beta_0 V}{\beta} \left[(V/V_0)^{-\beta} \frac{1}{\beta - 1} + 1 \right] - \frac{\beta_0 V_0}{\beta - 1}$$

، B ' هما على التوالي معاملا الانضغاط عند التوازن ومشتقاته التي تتعلق بالضغط P

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

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

V_0 يعبر عن الحجم في حالة التوازن

✓ معادلة Birch – Murnaghan :

$$(2. III) \quad E(V) = E_0 + \frac{9\beta_0 V_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right]^3 \beta + \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \right] \right\}$$

✓ معادلة Vinet-Rose :

$$(3. III) \quad E(V) = E_0 + \frac{4\beta_0 V_0}{(\beta-1)^2} \left\{ 1 - \left[\frac{3}{2} \left(1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right) (\beta - 1) \right] \cdot \exp \left[1 - \left[\frac{3}{2} \left(1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right) (\beta - 1) \right] \right] \right\}$$

✓ معادلة Poirier-Tarantola :

$$(4. III) \quad E(V) = E_0 + \left(\frac{\beta}{14703.6} \right) * \left(\frac{V_0}{2} \right) * (\ln \beta)^2 + \left(\frac{\beta}{14703.6} \right) * \left(\frac{V_0}{6} \right) * (\beta - 2) * (\ln \beta)^3$$

قمنا بحساب الطاقة الكلية بدلالة الحجم، ومعامل الانضغاطية β والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية β' فأنجزنا الحسابات باستخدام تقريب GGA-PBESol للمركبات (TiX₂ (x=S,Se,Te)). فكانت النتائج معروضة على شكل أربع معادلات حالة المذكورة أعلاه والمدرجة في الجدول رقم 3. IV.

الجدول (4.III) : حساب $V(ua^3)$ ، ومعامل الانضغاطية β والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية β' .

GGA-PBESol			
السيانك	V0(ua)	β	β'
TiS ₂	[1]377.335	[1]106.7517	[1]4.5563
	[2]377.338	[2]106.8351	[2]4.5105
	[3]377.340	[3]106.8738	[3]4.4922
	[4]377.342	[4]106.9189	[4]4.4588
TiSe ₂	[1]435.812	[1]77.3899	[1]11.4567
	[2]435.914	[2]78.4562	[2]10.6376
	[3]435.849	[3]78.0375	[3]11.1774
	[4]435.943	[4]78.9168	[4]10.3830
TiTe ₂	[1]551.694	[1]66.6488	[1]4.2036
	[2]551.691	[2]66.7069	[2]4.2225
	[3]551.689	[3]66.7340	[3]4.2330
	[4]551.684	[4]66.7670	[4]4.2660

[1] Murnaghan

الفصل الثالث : الخصائص الفيزيائية للمركبات (TiX₂(S,Se,Te

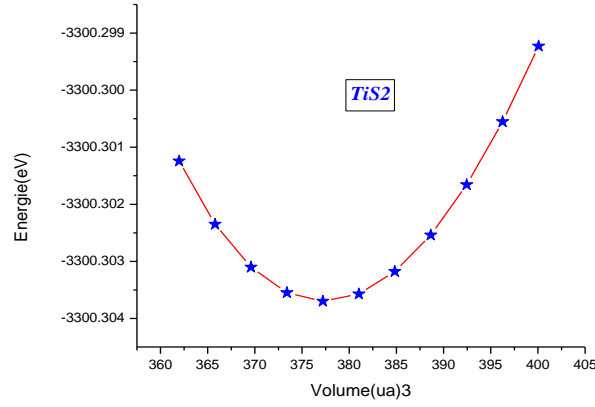
[2] Birch-Murnaghan

[3] Vinet-Rose

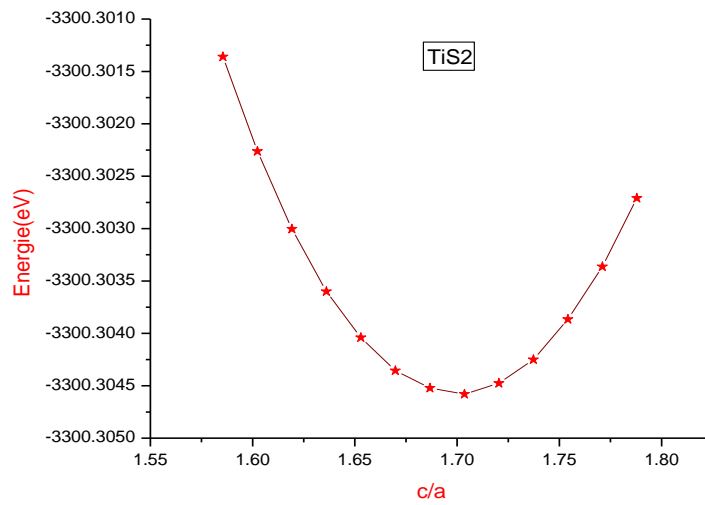
[4] Poirier-Tarantola

نلاحظ ان اختيار معادلة الحالة ليس مهما بسبب تقارب النتائج إذ كانت معظم النتائج المتحصل عليها لكل عنصر بالمعادلات الأربعة متقاربة برتبة 10^{-2} لذلك اخترنا معادلة Birch- Murnaghan لإكمال دراستنا. فمثلنا منحنيات الطاقة بدلالة الحجم والنسبة c/a وفق معادلة الحالة Birch-Murnaghan كما تبينه الأشكال رقم IV . 6.IV، 5.IV، 4.

(أ)



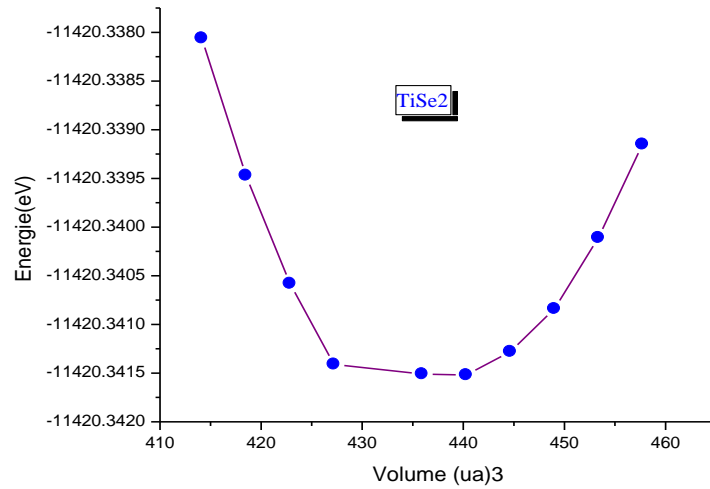
(ب)



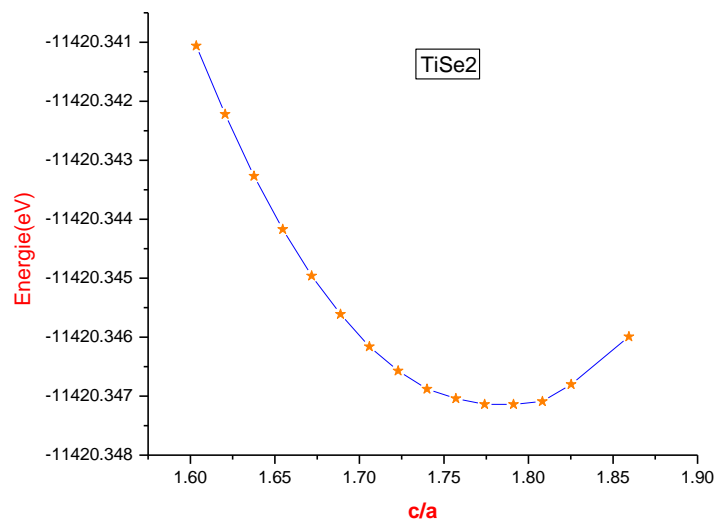
الشكل (5.III): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم (أ) والنسبة c/a (ب) للمركب TiS₂ بطريقة

GGAPBESol

(أ)



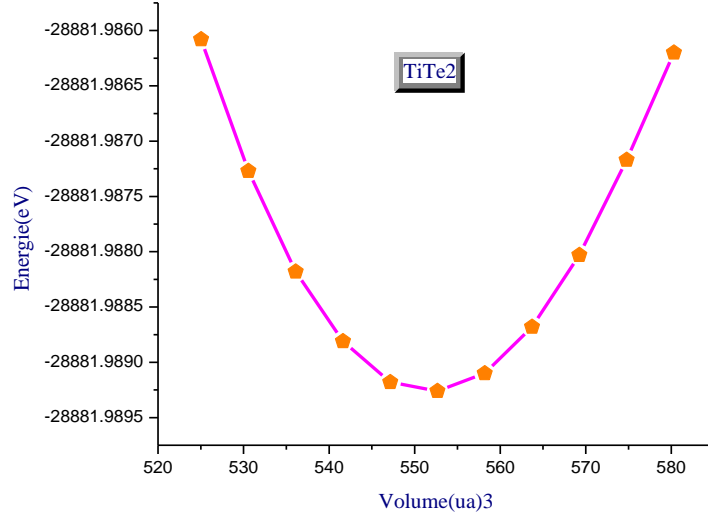
(ب)



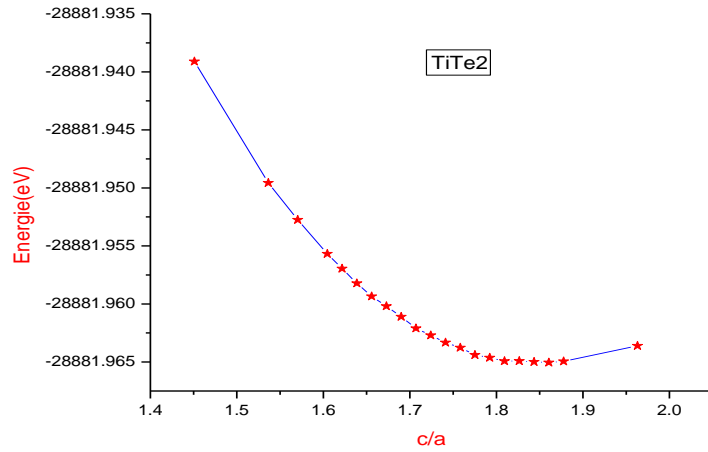
الشكل (6.III): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم (أ) والنسبة c/a (ب) للمركب TiSe₂ بطريقة

GGAPBESol

(أ)



(ب)



الشكل (7.III): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم (أ) والنسبة c/a (ب) للمركب TiTe₂ بطريقة

GGAPBESol

يتم استخراج هذه العوامل البنوية من المنحنى، انطلاقاً من القيمة الحدية الصغرى لمنحنى $E_{tot}(V)$ تمثل حالة الشبكة عند التوازن (الحالة الأساسية). النتائج المتحصل عليها مدرجة في الجدول أدناه :

مثلنا منحنيات الطاقة بدلالة الحجم وفق معادلة الحالة Birch-Murnaghan كما هو موضح في الأشكال (IV.1) (لاحظنا ان المنحنيات تغيرات الطاقة الكلية تتناقص الى غاية قيمة حدية صغرى ثم يستمر في تزايد حيث ان القيمة الحدية الصغرى الموافقة لحجم معين تربط جميع الخصائص الفيزيائية :

الفصل الثالث : الخصائص الفيزيائية للمركبات (TiX₂(S,Se,Te)

الجدول (5.III): الخصائص البنوية لـ TiX₂ (X = S ,Se,Te)، معامل الشبكة $a, a / c$ ، ونسبة الخطأ

	TiS ₂			TiSe ₂			TiTe ₂		
	عملنا	حسابات أخرى	التجريبية	عملنا	حسابات أخرى	exp	عملنا	حسابات أخرى	exp
a ₀	3.38	3.395 [19]	3.407	3.47	[20]3.400	3.5 0	3.79	[19]3.761	3.77
	0.7%			0.8%			0.5%		
c	5.70	5.699 [21]	5.74	6.18	6.004[19]	6.0 07	6.58	[21]6.51	6.59
	0.6%			2%			0.1%		
c/a	1.686	/	1.684	1.78	/	1.7 1	1.75	/	1.74
β	106.3851			78.4562			66.7079		

الفصل الثالث : الخصائص الفيزيائية للمركبات (TiX₂(S,Se,Te)

β'	4.5105	10.6375	4.2225
----------	--------	---------	--------

من خلال النتائج المتحصل عليها ومقارنتها مع نتائج لحسابات أخرى وجدنا ما يلي:

✓ قيم a و c , في تقريب GGA PBEsol جيدة مقارنة مع القيم التجريبية بالنسبة خطأ تتراوح بين [0.1% – 2%].

✓ تزايد في معامل الشبكة (A°) a عند استبدال S ب Se, Te

✓ تناقص معامل الانضغاطية أيضا عند استبدال S ب Se, Te

III. 5.2. الخصائص الإلكترونية للمركبات (X = S, Se, Te):

ترتبط معظم الخصائص الفيزيائية للمادة بالخصائص الإلكترونية. فتكمن أهميتها في الحقيقة انها تسمح لنا بتحديد السلوك الإلكتروني وفهم طبيعة الروابط بين الذرات المكونة للمادة الصلبة وطاقة الفجوة. وتشمل هذه الخصائص بنية العصابات وكثافة الشحنة وكثافة الحالة.

III. 1.5.2. بنية الحزم (bande):

المادة الصلبة هي نظام معقد يحتوي على عدد كبير من الذرات والإلكترونات. تحتوي الذرة على عدة مستويات طاقة متميزة، والإلكترون المرتبط بهذه الذرة موجود بالضرورة فيأخذ هذه المستويات. ومع ذلك، في التركيب البلوري تتجمع مستويات الطاقة للذرات المستقلة معاً في البنية البلورية الكلية لتشكيل حزم طاقة، التي هي مفصولة بمناطق "محظورة"، يوجد رسم توضيحي في الشكل (5.IV) يتم عرض مستويات الطاقة والعصابات في مخطط عمودي، بعد زيادة الطاقات. أعلى حزم طاقة هما حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل مفصولة بما يسمى فجوة طاقة. ومن أجل التبسيط، تتم معالجة نقاط عالية التناظر (point K) فقط في منطقة Brillouin الأولى.

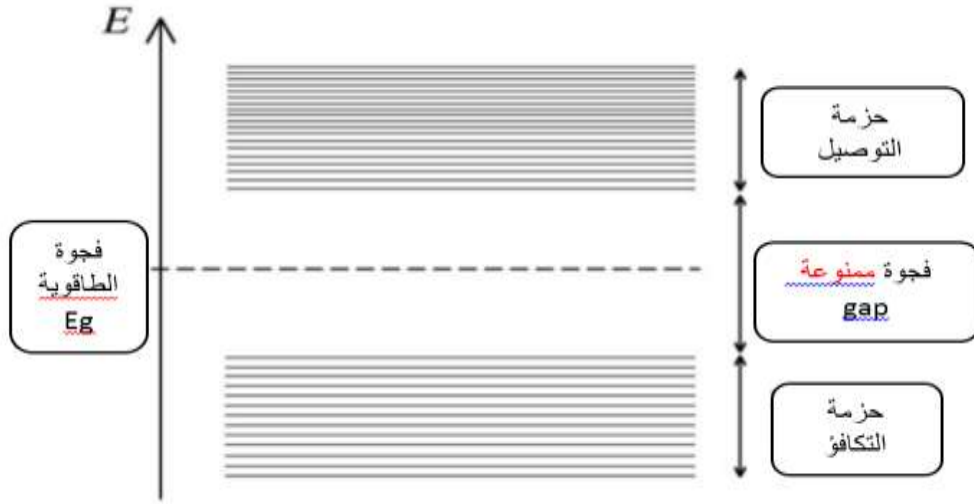
ترتبط معظم الخصائص الفيزيائية للمادة الصلبة بالخصائص الإلكترونية التي تكمن في تحديد السلوك الإلكتروني وفهم الروابط بين الذرات المكونة للمادة وطاقة الفجوة. وتوضح هذه الخواص عن طريق بنية العصابات وكثافة الحالة.

تعتمد نظرية عصابات الطاقة على تشكيل الطاقة مع اخذ الإلكترونات الداخلية لمعادلة الانتشار $E(k)$ من خلالها يمكن إيجاد قيم مهمة أهمها الطاقة E_g (الفجوة الطاقوية) الكتلة الفعال، عرض عصابة التكافؤ، انتقال الإلكترونات. بالاستعانة بقيمة الفاصل الطاقوي E_g يمكن معرفة نوعية المواد إما عازلة، معدن، شوبناقل، أو نصف معدن.... وتبرير بدراسة كثافة الحالة

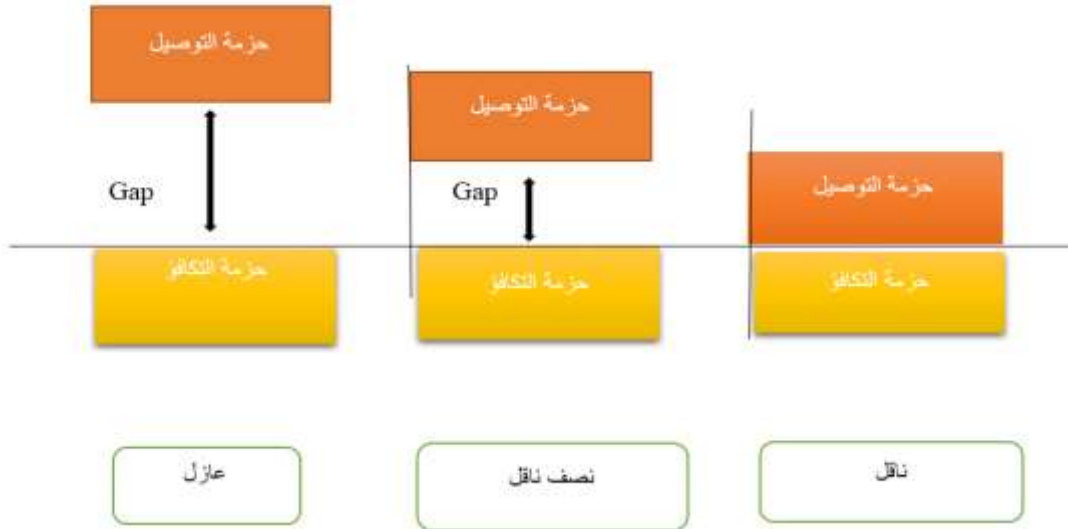
- بالنسبة لأشباه الموصلات، يتميز الطيف بوجود حزمة تكافؤ وحزمة توصيل، ويتم فصل أعلى وأدنى هذه الحزم على التوالي بفجوة ممنوعة. نحدد فجوة الطاقة على أنها الفرق بين الحد الأقصى لحزمة التكافؤ والحد الأدنى لحزمة التوصيل.
- بالنسبة للموصلات، يتميز الطيف بتداخل في الحزم التكافؤية والتوصيل في غياب فجوة الطاقة.
- اما بالنسبة للعوازل، يتم الحفاظ على شريط التكافؤ وشريط التوصيل بينهما بفجوة طاقة عالية جداً كما هي موضحة في الشكل. كما ظيرت تسميات أخرى. مثل ما بين المعادن وأنصاف المعادن..... فأما

الفصل الثالث : الخصائص الفيزيائية للمركبات $(TiX_2(S,Se,Te))$

بالنسبة لمفروق بين النصف المعدن و النصف الناقل فيمكن في ان النصف المعدن لو خاصية المعدن من جية و خاصية النصف الناقل من جية اخرى . واما بالنسبة لما بين المعادن فيبي سبائك مكونة من معادن لكن بروابط لا معدنية.

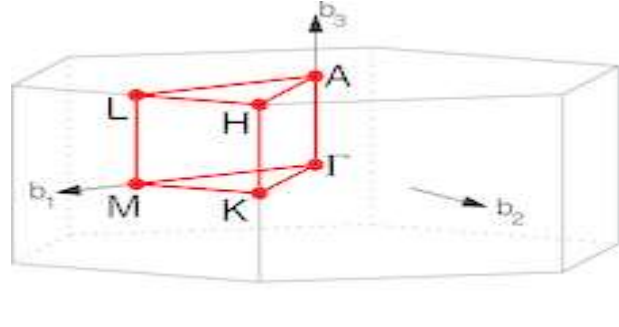


الشكل (8.iii): مخطط حزم الطاقة



الشكل (9.iii) : مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل.

الفصل الثالث : الخصائص الفيزيائية للمركبات (TiX₂(S,Se,Te)



الشكل (10.III): بنية الاولية لمنطقة بريليون مرفقة بنقاط عالية التناظر

$$M: (1/2,0,0) \quad H: (2/3,1/3,1/2) \quad , \quad K: (2/3,1/3,0) \quad , \quad A: (0,0,1/2) \quad , \quad \Gamma:(0,0,0)$$

$$L: (1/2,0,1/2)$$

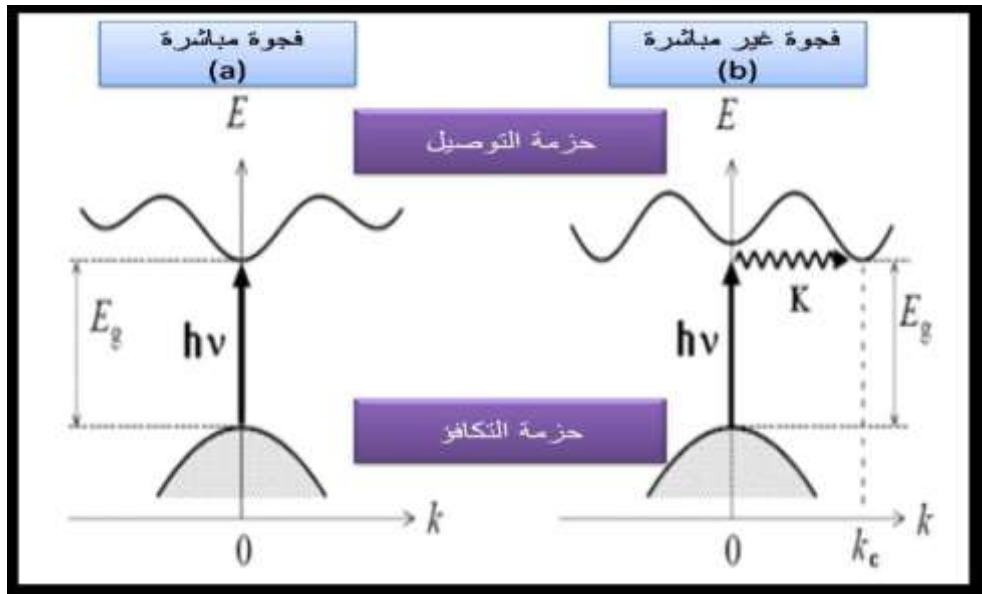
نميز نوعين من الفجوات الطاقوية:

✓ فجوة طاقوية مباشرة (Gap direct)

عند انتقال الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل عند النقطة نفسها بصورة عمودية، يسمى هذا الانتقال بالانتقال المباشر وحينئذ تكون الفجوة مباشرة.

✓ فجوة طاقوية غير مباشرة (Gap indirect)

عند انتقال الإلكترون من أعلى قمة في حزمة التكافؤ إلى أدنى قمة في حزمة التوصيل بصورة غير عمودية يسمى عندها هذا الانتقال بالانتقال غير المباشر وحينئذ تكون الفجوة غير مباشرة.



الشكل (11.III): الانتقالات الالكترونية المباشرة وغير المباشرة.

III. 2.5.2. بنية عصابة الطاقة :

حسبنا بنية العصابات للمركبات TiX₂(S,Se,Te) خطوط واصلة بين النقاط عالية التناظر في منطقة بريموين باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW) واستخدام التقريب GGAPBESol وتصحيح ب Tb-mbj.

1.2.5.2. بنية عصابة الطاقة للسبيكة TiS₂:

رسمت بنية عصابات الطاقة لسبيكة TiS₂ في الشكل (8.IV) في حدود المجال الطاقوي [-20; 20 eV]، حيث درست بالاتجاهات الأساسية في منطقة بريليون وفقا لنقاط عالية التناظر (A, Γ, k, M, Γ) وكانت النتائج في التقريبين :

✓ في التقريب GGAPBESol: في هذه الحالة يوجد تداخل بين عصابتي النقل والتكافؤ مما يؤدي الى غياب فجوة الطاقة وذلك لعبور طفيف لعصابة التكافؤ عبر مستوى فارمي للنقطة τ .

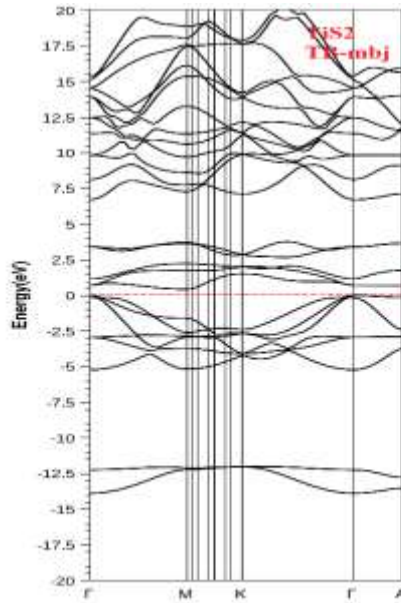
ومنه يمكننا القول ان المركب يخضع لسلك المعدن.

✓ في التقريب TB-mbj : نلاحظ في انسحاب طفيف لعصابة التكافؤ نحو الأسفل مما يؤدي الى ظهور فجوة طااقوية غير مباشرة عند قيمة حدية عضمي في النقطة τ وقيمة حدية دنيا لعصابة النقل عند النقطة M. Eg_{τ}^M ومنه نجد ان:

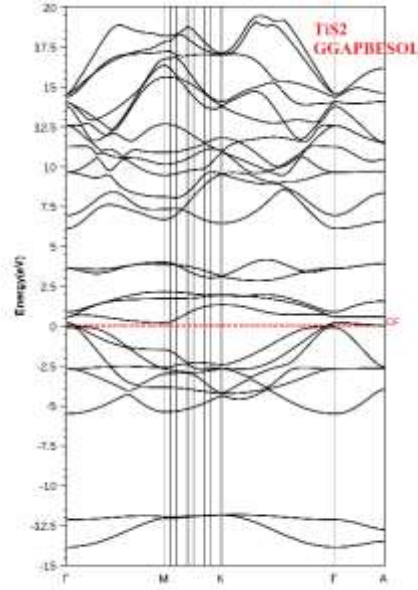
➡ TiS₂ شبه ناقل مع فجوة غير طااقوية غير مباشرة تبلغ حوالي 0.194eV

➡ التقريب TB-mbj حسن من تقريب GGAPBESol

وبذلك نكون قد اقتربنا من القيمة التجريبية 0.2 eV بنسبة خطأ 2 بالمئة وهذا يؤكد الخاصية الشبه ناقلية للسبيكة ومنه نستطيع القول ان العنصر TiS₂ هي سبيكة شبه ناقلية semi- conducteur.



(I)



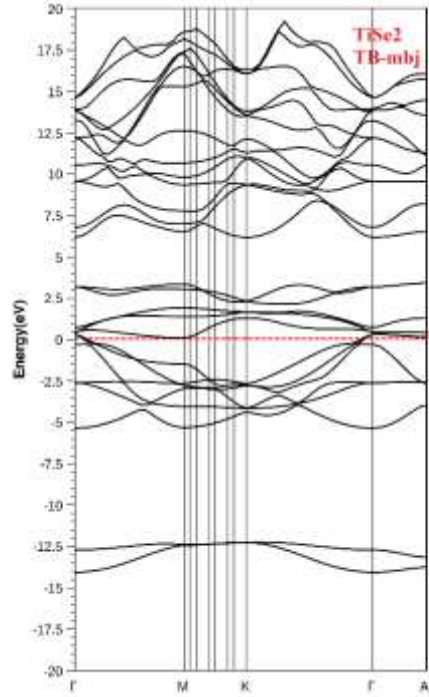
(ب)

الشكل (12.III): بنية عصابة الطاقة للمركب TiS₂ بالتقريب PBEsol-GGA (ا) و بتقريب mBJ-

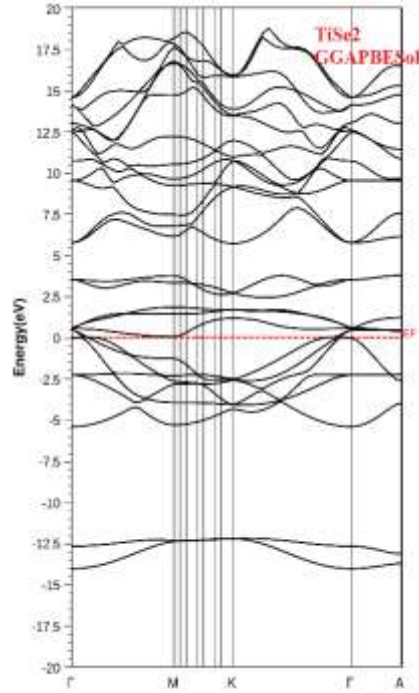
(ب)TB

2.2.5.2 . بنية عصابة الطاقة للشبيكة TiSe₂:

رسمت بنية عصابات الطاقة لشبيكة TiSe₂ كما في الشكل (9.IV) في حدود المجال الطاقوي $[-20; 20 \text{ eV}]$ ، حيث درست بالاتجاهات الأساسية في منطقة بريليون وفقاً لنقاط عالية التناظر $(\Gamma, M, k, \Gamma, A)$ حيث تقع أعلى نقطة لعصابة التكافؤ عند Γ فهيا مطابقة لمستوى فيرمي حين ادنى نقطة لعصابة النقل عند M وهيا أيضا مطابقة لمستوى فيرمي بحيث نلاحظ التهام بين عصابتي النقل والتكافؤ، اذا مهما كان التقريب PBEsol-GGA او Tb-mbj فان قيمة فجوة الطاقة معدومة (0eV) بنسبة خطأ 0% وهذا ما يؤكد الخاصية شبه المعدنية للشبيكة TiSe₂ بحيث اثبتت القيم التجريبية بانه شبه معدن (metal-semi).



(أ)



(ب)

الشكل (13.III): بنية عصابة الطاقة للمركب $TiSe_2$ بالتقريب PBEsol-GGA (أ) و بتقريب mBJ-

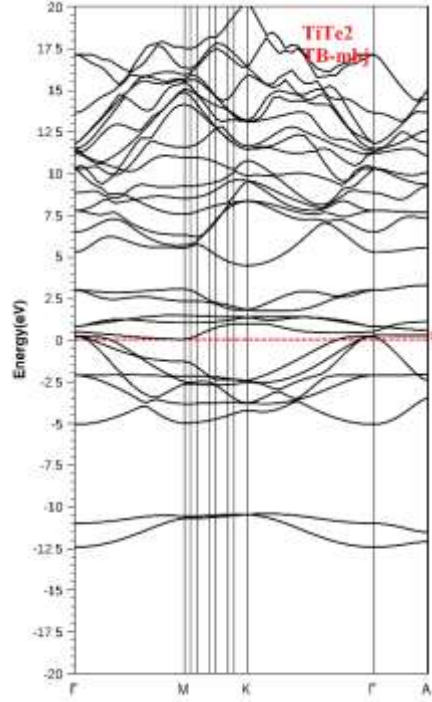
(ب)TB

3.2.5.2. بنية عصابة الطاقة للسبيكة $TiTe_2$:

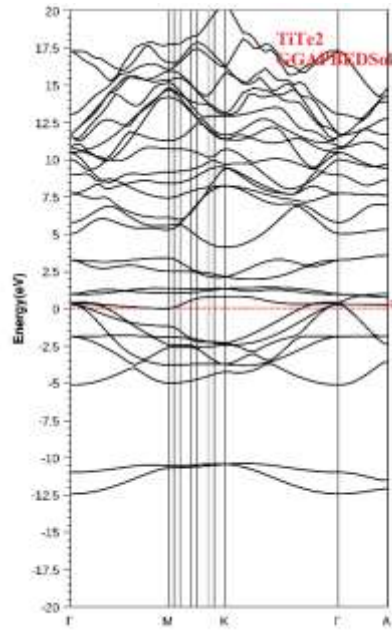
رسمت بنية عصابات الطاقة لسبيكة $TiTe_2$ كما في الشكل (10.IV) في حدود المجال الطاقوي $[-20; 20 eV]$, حيث درست بالاتجاهات الأساسية في منطقة بريليون وفقاً لنقاط التناظر $(\Gamma, M, K, \Gamma, A)$ حيث تقع أعلى نقطة

الفصل الثالث : الخصائص الفيزيائية للمركبات $(\text{TiX}_2(\text{S}, \text{Se}, \text{Te}))$

لعصابة التكافؤ عند Γ فهي مطابقة لمستوى فيرمي حين ادنى نقطة لعصابة النقل عند M و هي أيضا مطابقة لمستوى فيرمي بحيث نلاحظ التهام بين عصابتي النقل والتكافؤ, اذا مهما كان التقريب PBEsol-GGA او Tb-mbj فان قيمة فجوة الطاقة معدومة (0eV) بنسبة خطأ 0% وهذا ما يؤكد الخاصية شبه المعدنية للشبكة TiTe_2 بحيث اثبتت القيم التجريبية بانه شبه معدن (metal-semi).



(أ)



(ب)

الشكل (III . 14): بنية عصابة الطاقة للمركب TiTe_2 بالتقريب PBEsol-GGA (أ) و بتقريب mBJ-

TB(ب)

الفصل الثالث : الخصائص الفيزيائية للمركبات (TiX₂(S,Se,Te)

قمنا بتلخيص النتائج في الجدول الاتي :

الجدول (6.III): يمثل قيم الحاجز الطاقي للسبائك

المركبات	GGAPBESol	GGAPBESol- Tb-mbj	حسابات أخرى	نسبة الخطا
TiS ₂	0	0.194	[21]0.2	3%
TiSe ₂	0	0	0	%0
TiTe ₂	0	0	0	%0

III. 4.5.2. كثافة الحالات الجزئية والكلية (DOS):

تعرف كثافة الحالات بعدد الحالات الإلكترونية لطاقة معينة , فهي تسمح بتحديد الخصائص التوصيل الإلكتروني للمادة. بالإضافة من أجل كل ذرة نعرف كرة ذات قطر في الداخل بحيث نسقط الكثافة الإلكترونية على التوافقية الكروية من نوع s,p,d نحصل كذلك على كثافة الحالة الجزئية التي تسمح بتحديد بنية الروابط الكيميائية بين ذرات البلورة أو الجزيء. تعتمد إسقاطات كثافة الحالة الإجمالية على نصف قطر الكرة التي تُسقط عليها الكثافة الحالة الجزئية.

لتحديد أصل وطبيعة بنية عصابات الطاقة للسبائك TiX₂ قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية والجزئية حيث تبين الأشكال (13.12.11.IV) كثافة الحالات الكلية والجزئية بتقريب PBESol-GGA (أ) أيضا كثافة الحالات الكلية والجزئية بتقريب mBJ-TB (ب) , فكانت النتائج كما يلي:

❖ بالنسبة للسبيكة TiS₂:

يمثل الشكل (11.IV) كثافة الحالات الكلية والجزئية للسبيكة , حيث نلاحظ عدم وجود فاصل طاقي عند مستوى فارمي (Ef-E) في هذا المجال تكون المدارات الذرية متداخلة أي غياب الفجوة الطاقوية في التقريب PBESol-GGA واستخدمنا BJ m-TB للتصحيح الفجوة الطاقوية فلاحظنا ظهور فجوة طاقيّة حيث تقدر بـ 0.194eV .

أما بالنسبة لعصابتي النقل والتكافؤ نلاحظ نفس النتائج لكل من التقريبن PBESol-GGA و mBJ-TB. في المجال [0.25,4] تمثل عصابة النقل إذ أن الكترونات المدار Ti-d هي المساهمة على النقل. أما المجال [-4.75,0] يمثل عصابة التكافؤ وينقسم إلى 3 مجالات: [-4.75, -3.75] نلاحظ عدم ترابط بين مدارين Ti-d و S-p قد يفسر وجود رابطة أيونية. [-3.75, -2.5] نلاحظ تطابق بين المدار Ti-d والمدار S-p يفسر ذلك بوجود رابطة تكافؤية. [-2.5,0] نلاحظ هيمنة ضعيفة للإلكترونات المدار S-p وذلك لوجود رابطة أيونية مستقطبة بين الكترونات مدارات ذرتي S-p و Ti-d . إذ أن كثافة الحالات تساوي (state/eV) 12.8 ومنه فإن العنصر TiS₂ هو سبيكة شبه ناقلة .

❖ بالنسبة للسبيكة TiSe₂:

يمثل الشكل (12.IV) كثافة الحالات الكلية والجزئية للسبيكة , حيث نلاحظ عدم وجود فاصل طاقي عند مستوى فارمي (Ef-E) في هذا المجال تكون المدارات الذرية متداخلة فيما بينها مما يثبت عدم وجود الفجوة الطاقوية في التقريبن GGAPBESol و BJ m-TB بحيث تقدر الفجوة الطاقوية 0eV

الفصل الثالث : الخصائص الفيزيائية للمركبات (TiX₂(S,Se,Te)

اما بالنسبة لعصابتي النقل والتكافؤ نلاحظ نفس النتائج لكل من التقريبن PBESol-GGA و mBJ-TB. في المجال [0 – 3,6] تمثل عصابة النقل اذ ان الكترونات المدار Ti-d هي المساهمة على النقل. اما المجال [0 – 5,4] يمثل عصابة التكافؤ وينقسم الى 3 مجالات: و [0 – 2,4] و [-3,6, -5.4] نلاحظ عدم ترابط بين مدارين Ti-d و S-p قد يفسر وجود رابطة ايونية. [-2.5,0] نلاحظ هيمنة ضعيفة للكترونات المدار S-p وذلك لوجود رابطة ايونية مستقطبة بين الكترونات مدارات ذرتي S-p و Ti-d .

اذ ان كثافة الحالات تساوي (state/eV) 11.4 ومنه فان العنصر TiSe₂ هو سبيكة شبه معدن .

❖ اما للسبيكة TiTe₂ :

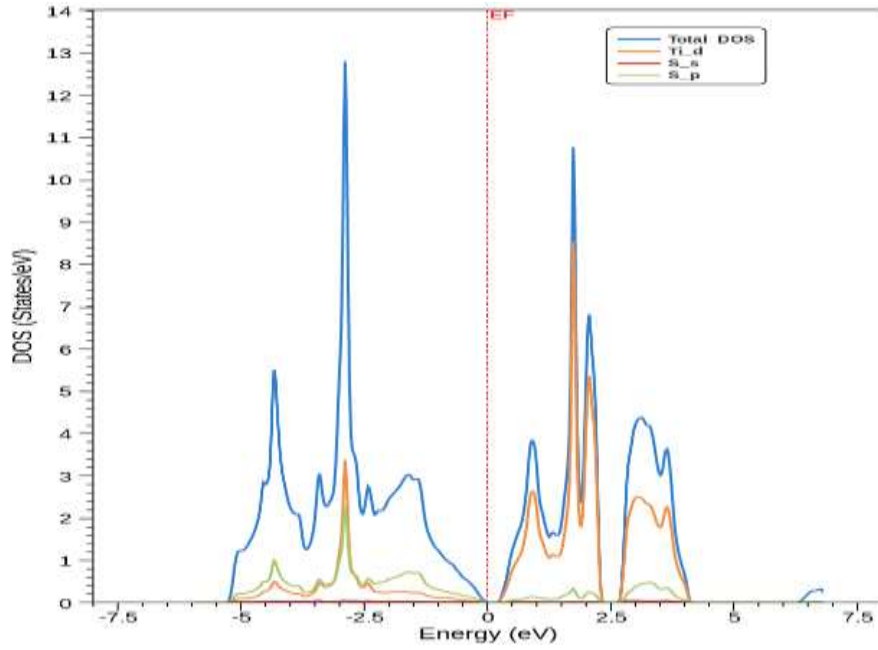
يمثل الشكل (IV. 13) كثافة الحالات الكلية والجزئية للسبيكة , حيث نلاحظ عدم وجود فاصل طاقي عند مستوي فارمي (Ef-E) في هذا المجال تكون المدارات الذرية متداخلة فيما بينها مما يثبت عدم وجود الفجوة الطاقوية في التقريبن GGAPBESol و BJ m-TB بحيث تقدر الفجوة الطاقوية 0ev

اما بالنسبة لعصابتي النقل والتكافؤ نلاحظ نفس النتائج لكل من التقريبن PBESol-GGA و mBJ-TB. في المجال [0 – 2,75] تمثل عصابة النقل اذ ان الكترونات المدار Ti-d هي المساهمة على النقل. اما المجال [0 – 5] يمثل عصابة التكافؤ وينقسم الى 3 مجالات:

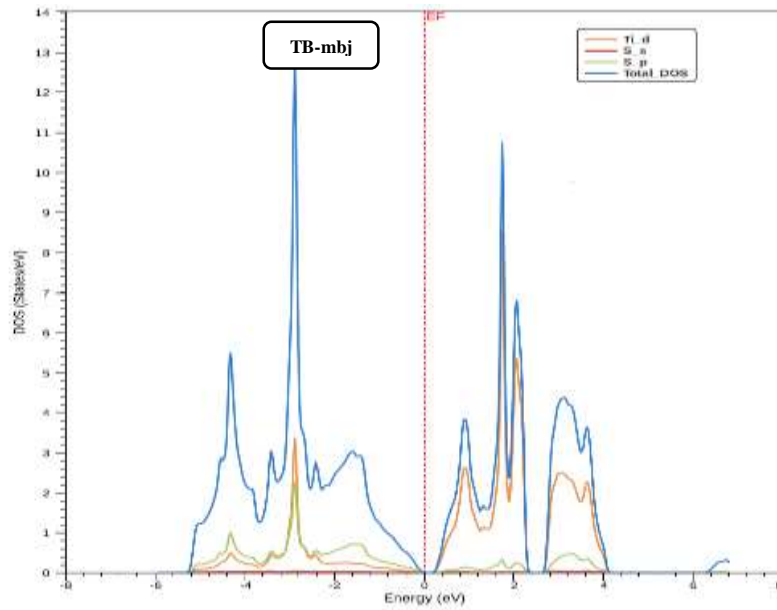
[1, -2] و المجال [5 – 3,5] نلاحظ عدم ترابط بين مدارين Ti-d و S-p قد يفسر وجود روابط ايونية. [-2, -3] نلاحظ هيمنة ضعيفة للكترونات المدار S-p وذلك لوجود رابطة ايونية مستقطبة بين الكترونات مدارات ذرتي S-p و Ti-d .

اذ ان كثافة الحالات تساوي (state/eV) 10,6 ومنه فان العنصر TiTe₂ هو سبيكة شبه معدن . وفي الأخير نستنتج ان مساهمة المدار d للذرة Ti ، في عصابة النقل ، اكبر من بقية المدارات . ومن اجل التأكد من نوع الروابط يجب دراسة الكتلة الفعالة m , ونظرا لضيق الوقت والظروف الصحية الراهنة (Covid19) تعذر علينا دراستها.

الفصل الثالث : الخصائص الفيزيائية للمركبات (TiX₂(S,Se,Te



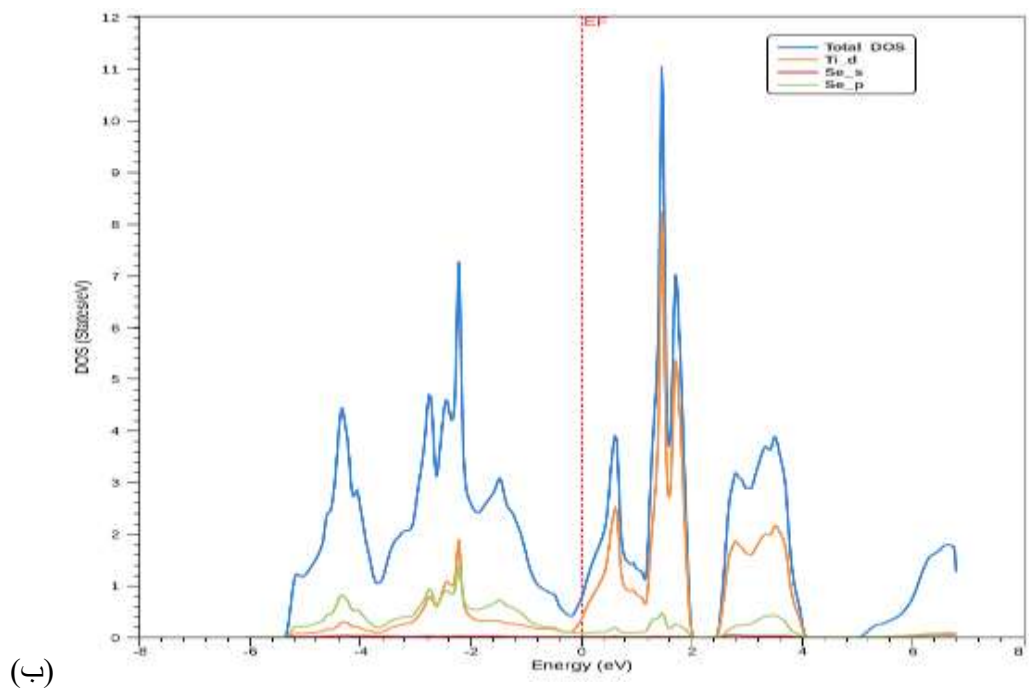
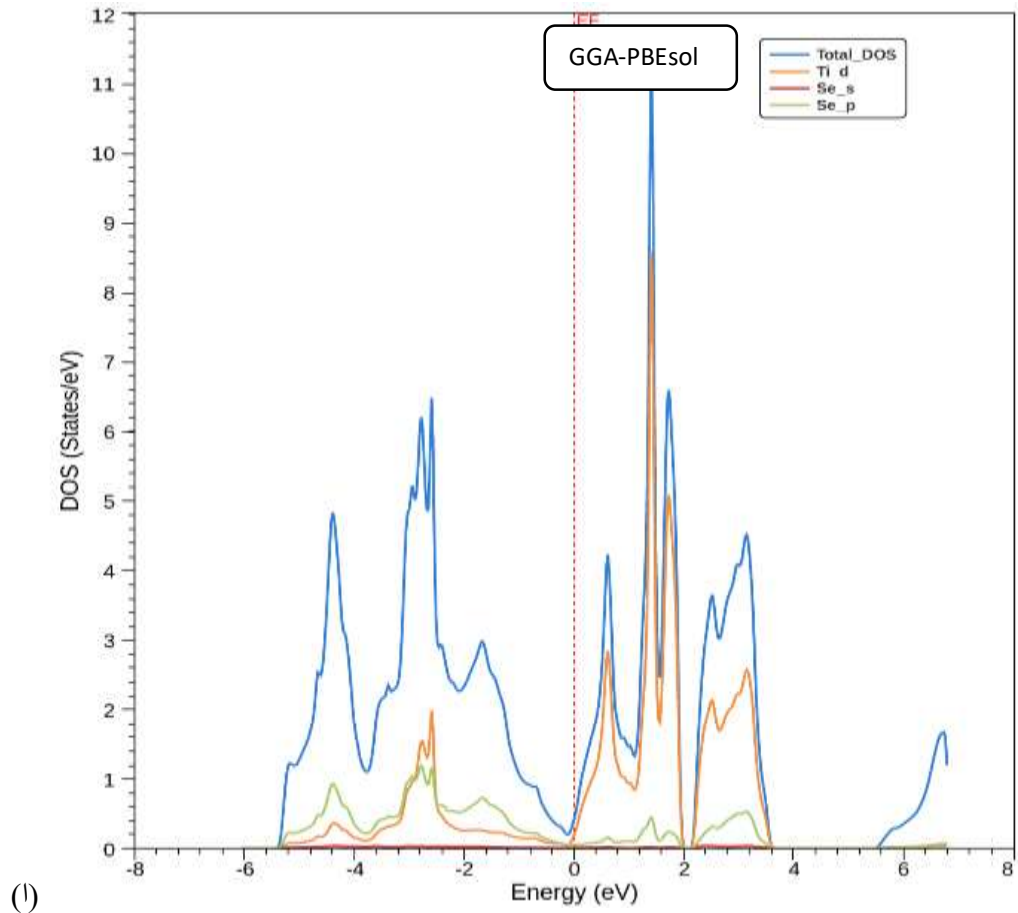
(أ)



(ب)

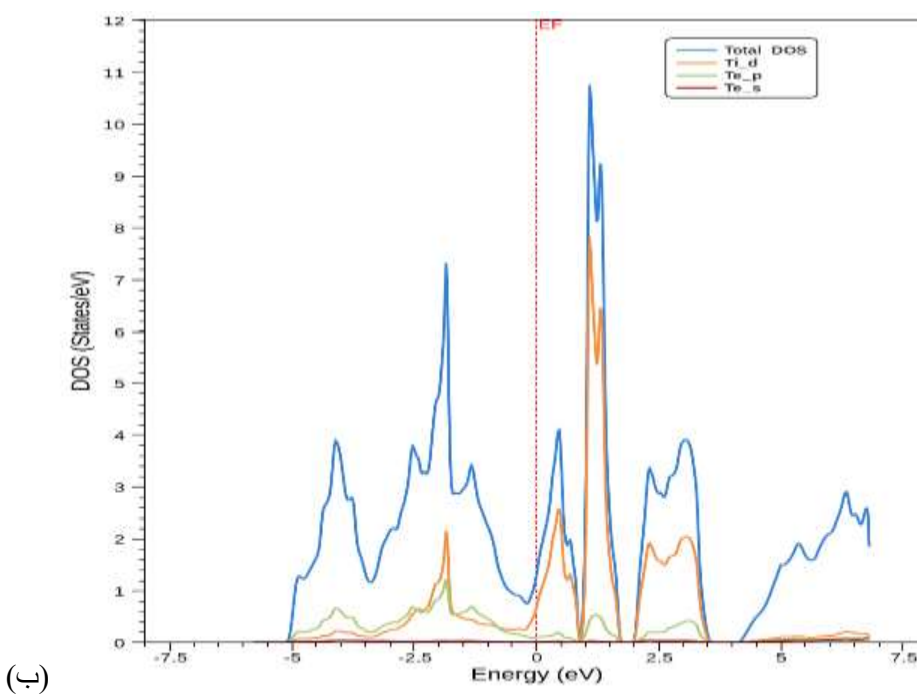
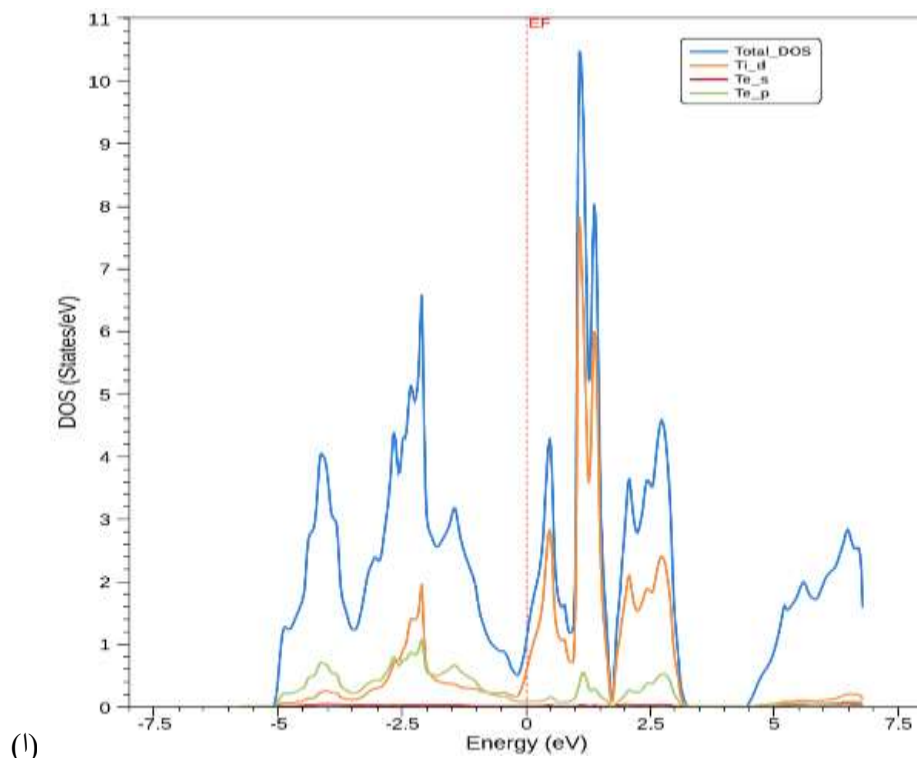
الشكل (15.111): منحى الكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب TiS₂ بالتقريب PBEsol-GGA (أ) و

بتقريب mBJ-TB (ب)



الشكل (16.III): منحى الكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب TiSe₂ بالتقريب PBEsol-GGA (أ) و بتقريب mBJ-TB (ب)

الفصل الثالث : الخصائص الفيزيائية للمركبات (TiX₂(S,Se,Te



(III.17): منحى الكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب TiTe₂ بالتقريب PBEsol-GGA (أ) و بتقريب

mBJ-TB (ب)

III. 6.2 الخصائص الضوئية:

أثبتت دراسة الخصائص الضوئية للمواد الصلبة أنها طريقة تمكننا من فهم الخصائص الإلكترونية للمواد. كفجوات الطاقة، حركة الإلكترونات بين شرائطها وذلك بتحليل الظواهر الطيفية المتمثلة في الامتصاص، الانعكاس، الانكسار والنفوذ.

يمكن معرفة الخواص الضوئية للمادة بمعرفة دالة السماحية:

$$(5. III) \quad \varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

مع $\varepsilon_1(\omega)$ الجزء الحقيقي يمثل انتشار الضوء داخل المادة.

$\varepsilon_2(\omega)$ الجزء التخيلي يمثل امتصاص المادة للضوء.

يحسب الجزء التخيلي بالعلاقة الآتية [22]:

$$(6. III) \quad \varepsilon(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3K \sum_{mn'} |\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn)[1 - f(kn')] \delta[E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega]$$

\hbar : ثابت بلانك

ω : تواتر الفوتون

$\hbar\omega$: طاقة الفوتون

$|\langle kn|p|kn' \rangle|$: عناصر المصفوفة لعزوم ثنائي القطب

kn و kn' : هما الحالة الابتدائية و النهائية

$f(kn)$ هي دالة توزيع فارمي،

$|\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn)[1 - f(kn')]$: احتمالية الانتقال من الحالات kn لشريط التكافؤ نحو الحالات kn' لشريط النقل.

$\delta[E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega]$: دالة ديراك.

اما الجزء الحقيقي يحسب عن طريق الجزء التخيلي وذلك بعلاقة كرامر-كرونينغ [24,23]:

$$(7. III) \quad \varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}$$

مع p هي القيمة الأساسية لتكامل كوشي.

نتيح معرفة الأجزاء الحقيقية والخيالية لدالة السماحية إلى إمكانية حساب الثوابت الضوئية المهمة باستخدام العلاقات

التالية [25 - 26]:

ثابت الانعكاسية $R(\omega)$

$$(8. III) \quad R(\omega) = \left| \frac{\varepsilon(\omega)^{0.5} - 1}{\varepsilon(\omega)^{0.5} + 1} \right|^2$$

الفصل الثالث : الخصائص الفيزيائية للمركبات (TiX₂(S,Se,Te))

معامل الانكسار $n(\omega)$

$$(9. III) \quad n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2}$$

معامل الخمود $k(\omega)$

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

معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$,

$$(11. III) \quad \alpha(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega) \cdot \omega}{c \cdot n}$$

دالة ضياع الطاقة الإلكترونية $L(\omega)$

$$(12. III) \quad L(\omega) = \left| \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \right|$$

2.6.2 . مناقشة النتائج :

الجدول (7. III) : قيم ثابت العزل الساكن $\epsilon_1(0)$ للمركب TiS₂

$E \parallel x$	$\epsilon_1(\omega)$	القيمة الحدية العضى ل $\epsilon_1(\omega)$	N(0)	القيمة الحدية العضى n(0)	مجال الطاقة ل $n(w) < 1$	R(0) %	القيمة الحدية العضى R(w) %
$E \parallel z$	24	28.8	4.25	4.8	E > 12 و 5.1-6	39	51
	14	17	3.2	3.6	E > 11.8 و 6.7-8	29	35

الجدول (8. III) : قيم ثابت العزل الساكن $\epsilon_2(0)$ للمركب TiSe₂

$E \parallel x$	$\epsilon_1(\omega)$	القيمة الحدية العضى ل $\epsilon_1(\omega)$	N(0)	القيمة الحدية العضى n(0)	مجال الطاقة ل $n(w) < 1$	R(0) %	القيمة الحدية العضى R(w) %
$E \parallel z$	25	30	5.25	5.60	E > 11.24 و 5.80-6.70	46	55
	12	14	4	4.30	E > 12	35	40

الفصل الثالث : الخصائص الفيزيائية للمركبات (TiX₂(S,Se,Te)

يعطي الشكل (18.III) (19.III) أطياف الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ لدالة السماحية للمركبات TiSe₂ و TiS₂ في المجال الطاقوي [0 – 14] eV باستعمال تقريب GGAPBESol.

• بالنسبة للمركب TiSe₂:

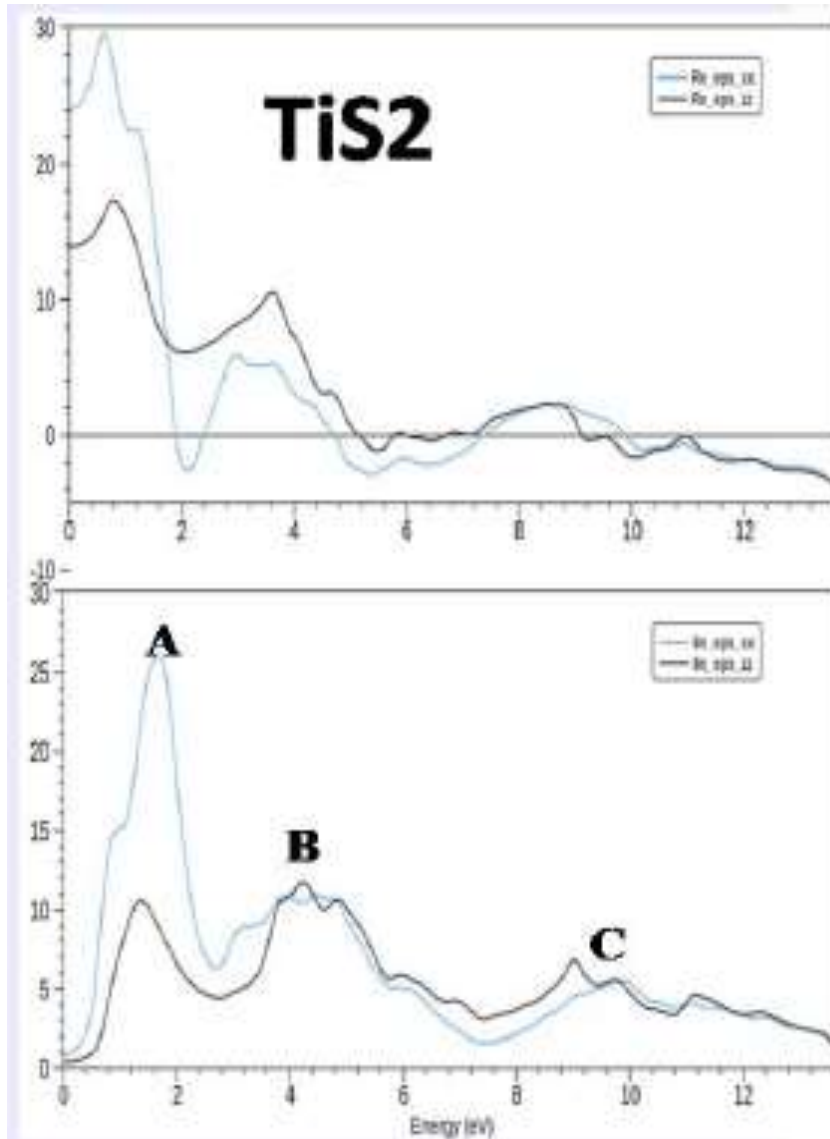
تظهر اول قيمة عند 0.6eV والثانية عند 0.9 eV وذلك من اجل $E \parallel x$ و $E \parallel z$ على التوالي للمركب TiSe₂ حيث ان ϵ_1 يصبح 0 عند قيمة طاقة معينة ثم ينخفض عند قيمة دنيا 4.7 eV و 4.85 eV ويبين الطيف ان عتبة الامتصاص الأساسي الناتجة عن الانتقال الضوئي المباشر بين اعلى نقطة في نطاق التكافؤ الى ادنى نقطة في نطاق النقل. وتتبع عتبة الامتصاص بثلاث ذروات ممرزة في A و B و C ذات القيم 1.5 و 4.2 و 9.2 بالترتيب. بحيث تهيمن الذروة A على الانتقالات المباشرة من اسفل نطاق إلى نطاق فوقه في الاتجاه اما بالنسبة ل B و C هي المسؤولة على التحولات من أعلى وأسفلحالات الكالكوجين إلى حالات Ti. يعتمد عرض منطقة الامتصاص على فجوة نطاق المادة. مما يؤكد تباين في قيمة ذروة الامتصاص مع الطاقة الملائمة للمادة المدروسة. والقيم السالبة ل $\epsilon_1(\omega)$ تظهر عند هذه المنطقة ان الموجات الكهرومغناطيسية الواردة قد انعكست كلياً على الوسط وبالتالي فان المركب شبه معدن .

الجدول (9. III) : موقع الذروات للمركب TiSe₂

A	B	C
1.84	3.80	8.9

✓ بالنسبة ل TiS₂ :

يبين الجزء التخيلي لدالة السماحية للمركب TiS₂ ان عتبة الامتصاص الأساسي الناتجة عن الانتقال الضوئي المباشر بين اعلى نطاق تكافؤ الى ادنى نقطة في شريط النقل. وتتبعه عتبة امتصاص بثلاث ذروات ممرزة في A و B و C الموضحة في الجدول (7. III) اما الجزء الحقيقي لدالة السماحية نلاحظ انعدامه تزايد في الطاقة إلى قيمة عالية تؤدي إلى ثبات $\epsilon_1(\omega)$ والسلوك المستقر بعد 10 eV يوحي بأن الدراسة المادة لا تتفاعل مع هذه الفوتونات عالية الطاقة لأنها شفافة بالنسبة لها وبالتالي فهي مناسبة لتصنيع العدسات [10] بمعنى انعدام الانتشار عند هذه الطاقات وينتج عن ذلك امتصاص اعظمي أي ان الطاقة مهمة من اجل فتونات الطاقوية في عصابة الطاقة وتزداد بسرعة لتصل الى اعلى منطقة في اشعة فوق بنفسجية حيث تؤكد ان المركب هو شبه ناقل. ويصل معامل الانكسار إلى أقصى حد له حوالي 0.61 eV و 0.97eV من أجل $E \parallel x$ و $E \parallel z$ على التوالي , يكون معامل الانكسار أكبر عندما تدخل الفوتونات إلى مادة ما، فإنها تتباطأ بسبب تفاعلها مع الإلكترونات. كلما تباطأ عدد الفوتونات أثناء انتقالها عبر مادة ما، زاد معامل انكسار المادة. بشكل عام، [27] فإن أي آلية تزيد من كثافة الإلكترون في مادة ما تزيد أيضاً من معامل الانكسار.

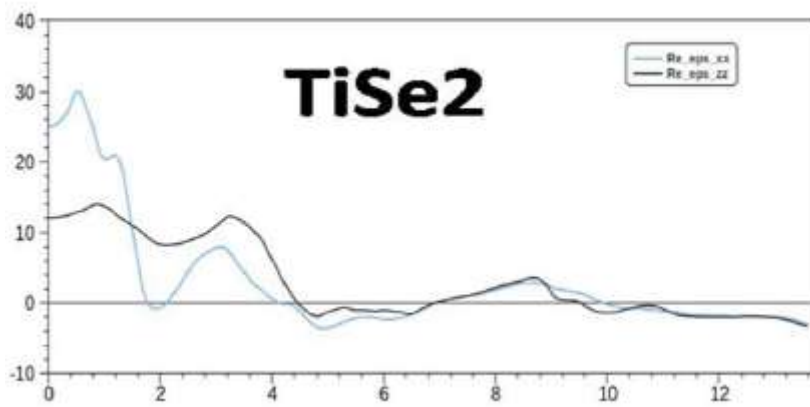


الشكل (18.III) : الجزء الحقيقي والجزء التخيلي على الترتيب للمركب TiS_2

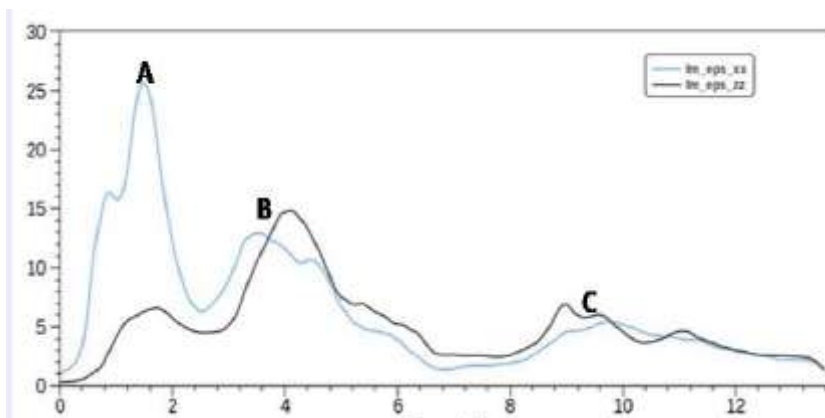
الجدول (10.III) : موقع الذرات للمركب TiS_2

A	B	C
1.5	4.2	9.2

(أ)

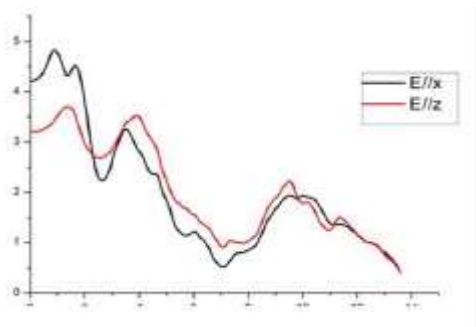


(ب)

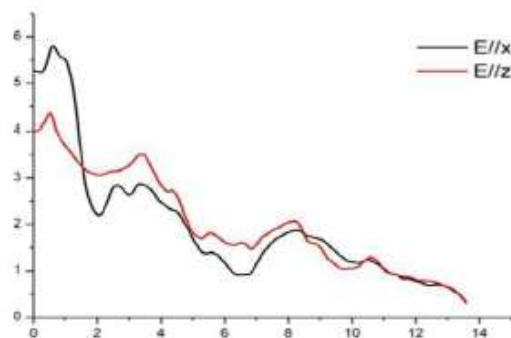


الشكل (19.III) يمثل الشكل (أ. ب) الجزء الحقيقي والجزء التخيلي على الترتيب للمركب $TiSe_2$

(ب)

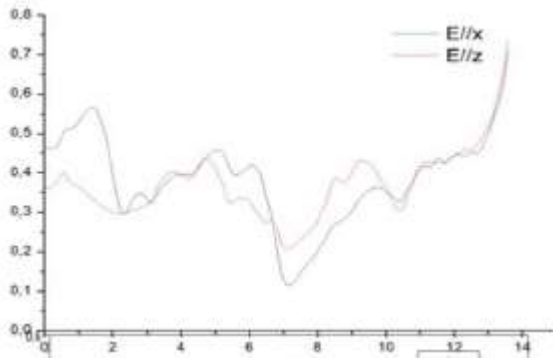


(أ)

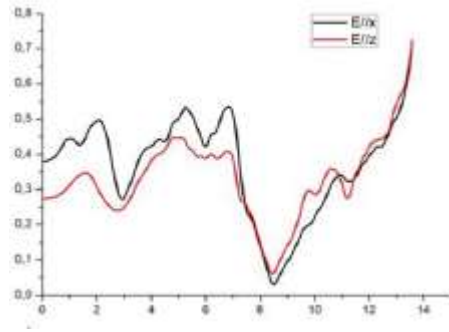


الشكل (17.III) (أ) و (ب) مؤشر الانكسار للمركبين TiS_2 و $TiSe_2$

(ب)



(ا)



الشكل (17.111) (ا) و (ب) مؤشر الانعكاس للمركبين TiS_2 و $TiSe_2$

المراجع

- [1] J.A. Wilson, A.D. Yoffe *Adv. Phys.* 28 (1969) 193–335
- [2] J.A. Wilson, A.D. Yoffe, *Adv. Phys.* 18 (1969) 193
- [3] K. Motizuki, Y. Nishio, M. Shirai, N. Suzuki, *J. Phys. Chem. Solids.* 57 (1996) 1091
- [4] J. Rouxel, *Mater. Sci. Eng.* 31 (1977) 277–280
- [5] S. Jobic, R. Brec, C. Château, J. Haines, J. M. Léger, H. J Koo, M. H. Whangbo, *Inorg Chem.*, 39 (2000) 4370
- [6] S. Jobic, R. Brec, A. Pasturel, H. –J. Koo, M.-H. Whangbo, *J. Solid State Chem.* 7162.63(2001).
- [7] NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards.
- [8] R. Lv, J. A. Robinson, R. E. Schaak, D. Sun, Y. Sun, T. E. Mallouk and M. Terrones *2D Nano materials beyond Graphene* 2014
- [10] A. H. Reshak and S. Auluck *PHYSICAL REVIEW B* **68**, 245113 (2003)
- [11] N. Glebko, I. Aleksandrova, G. C. Tewari, Maarit Karppinen, and A. J. Karttunen *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 26835–26844 (20015)
- [12] Chen, J; Li, SL, *Journal of the American Chemical Society*(2003). 125 (18): 5284–5285
- [13] R. Aksoy, R. Knudson and Y. Ma *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009)
- [14] Whittingham, M. Stanley (2004) *Chem. Rév.* **104** : 4271–430
- [15] Trevey, J; Stoldt, C; Lee, S-H (2011). *Journal of the Electrochemical Society.* 158 (12): A1282–A1289
- [16] J. C. E. Rasch, T. Stemmler, B. Müller, L. Dudy, and R. Manzke *physical review letters* 101, 237602 (2008)
- [17] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16, 1748 (1977).
- [18] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev, B* 13, 5188 (1976).
- [19] H. Ding and B. Xu , *the journal of chemical physics* **137**, 224509 (2012)

- [20] M. Doublet, N. Gallego-Planas, P. H. T. Philipsen, R. Brec, and S. Jobic, The Journal of Chemical Physics **108**, 649 (1998)
- [21] Y.arnoud, M.chevreton , journal of solid state chemistry 39,230-239 (1988)
- [22] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006)
- [23] H.A. Kramers, Collected Science Papers, North. Holland, Amsterdam, (1956).
- [24] R. de L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 54
- [25] Fox M 2001 optical properties of solids (new york: oxford university press) p 6
- [26] Delin A, Eriksson A O, Ahuja R, Johansson B, Brooks M S S, Gasche T, Auluck S and Wills J M 1996 Phys. Rev. B 54 1673.
- [27] H.El-Kouch, L. El Farh, J. Sayah, A. Challioui, CHIN. PHYS. LETT. Vol. 32, No. 9 (2015) 096102

الخلاصة العامة

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية الالكترونية والضوئية لمركبات TiX_2 ($X=S, Se, Te$) وذلك باستخدام طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW المدمجة في برنامج wien2k وذلك في اطار نظرية دالية الكثافة DFT و لتحديد كمون تبادل -ارتباط تم استخدام تقريب (GGA-PBEsol). ولتصحيح قيمة الفجوة الطاقوية إستعملنا تقريب (TB-mBJ) .

بالنسبة للخصائص البنيوية أن إختيار معادلة الحالة لم يكن مهما إذ كانت معظم النتائج المتحصل عليها لكل عنصر بمعادلات الحالة الأربعة متقاربة جدا. ولإكمال الحسابات تم إختيار معادلة الحالة Birch-Murnaghan. فكانت معظم النتائج المتحصل عليها لثابت الشبكة البلورية $a(A)$ و $c(A)$ للمركبات TiX_2 جيدة مقارنة مع القيم التجريبية بحيث وجدنا :

✓ زيادة في معامل الشبكة عند استبدال S ب Se و Te ,

✓ تناقص في معامل الانضغاطية B وتزايد في B' بشكل ملحوظ عند الانتقال من S الى Se و Te.

ان النتائج المتحصل عليها لثوابت الشبكة مقارنة للتجربة بنسبة خطأ لم تتجاوز 2% سواء بالزيادة أو بالنقصان وبهذا نستطيع القول أن تقريب (GGA-PBEsol) صالح لحساب الخصائص البنيوية .

أما بالنسبة لنتائج الخصائص الالكترونية فاستخلصنا أن المركب TiS_2 هو شبه ناقل (semiconductor) بفجوة طاقوية غير مباشرة تقدر ب 0.194 eV ، أما السبكتين $TiSe_2$ و $TiTe_2$ فهما من أنصاف المعادن. كما أكدت حسابات كثافة الحالات الإجمالية (DOS) وجود فجوة طاقوية للمركب TiS_2 و غيابها بالنسبة للمركبين $TiSe_2$ و $TiTe_2$ ، و تُظهر كثافة الحالات الجزئية لمركبات TiX_2 ($X = S, Se, Te$) أن منطقة التوصيل يسيطر عليها بشكل أساسي مساهمة المدار d لذرة Ti. وان الكترونات هذا المدار هي المسؤولة عن النقل ولذلك يستحسن دراسة خصائص النقل.

و أخيرا بالنسبة للخصائص الضوئية فوجدنا ان ، الجزء الحقيقي من الناقلية الضوئية $\sigma(\omega)$ مهمل بالنسبة لطاقة الفوتون في الفجوة الطاقوية ، ويزداد بسرعة ليصل إلى الحد الأقصى في منطقة الأشعة فوق البنفسجية ، مما يؤكد أن TiS_2 هو من أشباه موصلات. أما بالنسبة ل $TiSe_2$ فلاحظنا ظهور أول قيمة حدية عند 0.6 والثانية عند 0.9 وذلك من أجل $E \parallel x$ و $E \parallel Z$ على التوالي حيث ان ϵ_1 يصير معدوم عند قيمة معينة للطاقة ثم ينخفض إلى قيم دنيا 4.7eV ، 4.85eV. القيم السالبة ل ϵ_1 تبين ان الأمواج الكهرومغناطيسية الواردة قد انعكست كليا على المادة وبالتالي فان المركب يظهر سلوك شبه معدن.

ملخص:

في هذا العمل، قدمنا مساهمة في دراسة نظرية للخصائص البنيوية و الإلكترونية والضوئية للمركبات $(X=Te,Se,S)TiX_2$ مستخدمين حسابات المبدأ الأول في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) وذلك باستخدام طريقة الامواج المستوية المزايدة خطيا مع الكمون الكامل (LAPW-FP)، وقد تم اعتماد النسخة الجديدة لتقريب التدرج المعم من اجل معالجة كمون التبادل والارتباط (GGA-PBEsol) المدمجة في برنامج Wien2k تتوافق معاملات البنية البلورية المحسوبة للحالة الأساسية توافقا جيدا مع المعطيات التجريبية و النظرية المتوفرة. ان دراسة الخصائص الإلكترونية و الضوئية تشير إلى أن مادة $TiSe_2$ و $TiTe_2$ تُظهر سلوكاً شبه معدني. بينما يُظهر TiS_2 سلوك أشباه الموصلات بفجوة طاقة غير مباشرة تقدر ب 0.194 eV.

الكلمات المفتاحية: حسابات المبدأ الأول، الثوابت البنيوية، البنية الإلكترونية، الخواص الضوئية، $(X=Te,Se,S)TiX_2$

Abstract:

In this work, we made a contribution to a theoretical study of the structural, electronic and optical properties of TiX_2 ($X = Te, Se, S$) compounds, using first principle computations in the framework of density functional theory (DFT), using the method of augmented plane waves with full potential (FP-LAPW). The exchange-correlation effects were treated within the new version of the generalized gradient approximation Perdew –Burke –Ernzerhof for solids (GGA-PBEsol) integrated into the Wien2k software. The calculated equilibrium structural parameters agree well with the available experimental and theoretical data. Regarding the electronic and optical properties, we found that the $TiSe_2$ and $TiTe_2$ compound are semi-metallic materials while TiS_2 is semiconductor with an indirect gap of 0.194eV .

Keywords: first principle calculations, structural properties, electronic structure, optical properties, $TiX_2(X=S,Se,Te)$.

Résumé:

Dans ce travail, nous avons apporté une contribution à une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés TiX_2 ($X = Te, Se, S$), en utilisant les calculs du premiers principe dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec le potentiel complet (FP-LAPW). Les effets d'échange et de corrélation ont été traités par la nouvelle version de l'approximation généralisée du gradient généralisé Perdew –Burke –Ernzerhof modifié pour les solides (GGA-PBEsol) intégrée au logiciel Wien2k. Les paramètres structuraux d'équilibre calculés concordent bien avec les données expérimentales et théoriques disponibles. En ce qui concerne les propriétés électroniques et optiques, nous avons constaté que les composés $TiSe_2$ et $TiTe_2$ sont des matériaux semi-métalliques tandis que TiS_2 est un semi-conducteur avec un gap indirect de 0,194eV.

Mots-clefs : calcul premier principe, propriétés structurales, structure électronique, propriétés optiques, $TiX_2(X=S,Se,Te)$