

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

ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء
تخصص: فيزياء تطبيقية



كلية العلوم
قسم الفيزياء
رقم:

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): زينات حليلة

تحت عنوان

دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية لمركب ذو أهمية في
البصريات غير الخطية

تمت المناقشة يوم 13 / 06 / 2017 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة المسيلة	محمد سالم
مشرفا و مقررا	جامعة المسيلة	صباح فتاح
مساعد المشرف	جامعة برج بوعريريج	عبد الوهاب بن ثابت
مناقشا	جامعة المسيلة	حكيم بعزیز
مناقشا	جامعة المسيلة	جمال علالي

السنة الجامعية: 2017/2016

تشكرات

تكمل سعادتني وأنا أضع آخر لمسات البحث، أن اشكر الله عز وجل على توفيقه لنا بإتمام هذا العمل المتواضع، وإن أسدي الشكر لمستحقيه فلولاهم ما اكتمل هذا البحث.

أتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى الأستاذة المشرفة صباح فتاح التي لم تبخل علينا بتوجيهاتها ونصائحها التي كانت عوناً لنا.

ولأستاذنا الكريم الدكتور بن ثابت الذي كان ملجأنا لكل إشكال ومرشدنا في كل عويصة.

واشكر كل من ساعدني على إتمام هذه المذكرة وقدم لي العون ومد لي يد المساعدة وخص بالذكر الصديقتين "إيمان بركات و فاطمة أرفيس".

كما لا أنسى الأساتذة أعضاء اللجنة على تفضلهم لقبول مناقشة هذا العمل المتواضع وتقييمه.

إلى جميع أفراد أسرتي.

إلى زملاء الدفعة تخصص فيزياء المواد الذكية 2016 / 2017.

وأسأل الله التوفيق لكل ما يحبه ويرضاه.

الإهداء

...إلى والدي العزيزين اللذين

حرسا فيا حب العلم والمعرفة.

إلى من تمنيت أن تراني في هذا الموقف لكن مشيئة الله سبقت جدتي رحمة

الله.

إلى من تحملتني وتحملتها فكان نتاج ذلك هذا العمل.

إلى فلسطين الحبيبة والقدس الحرة عاصمتها الأبدية.

إلى شهداء الوطن العربي والأسرى خلف القضبان.

إلى رفيقاتي الدرب وفرشات القلب أخواتي وصديقاتي كل باسمها.

إلى طلاب العلم وهواة المعرفة في كل مكان.

...والى من ساند في إتمام هذا البحث.

...نهدي هذا الجهد المتواضع.

حليمة

01مقدمة عامة
الفصل 1: نظرية دالية الكثافة	
031.1 مقدمة
032.1 معادلة شرودينغر (Schrödinger) للبلورة
043.1 تقريب بورن-اوبنهايمر Born-Oppenheimer
054.1 تقريب هارتري-فوك Hartee-Fock
075.1 نظرية دالية الكثافة (DFT)
081.5.1 هوهنبارغ-كوهن (Hohenberg-Kohn)
092.5.1 معادلة كوهن-شام (Kohn-Sham)
116.1 التقريبات
111.6.1 تقريب كثافة الموضوع LDA
122.6.1 تقريب التدرج المعمم GGA
127.1 الكمون الزائف والأمواج المستوية
121.7.1 طريقة الكمون الزائف
132.7.1 إنشاء كمون زائف
143.7.1 نظرية بلوخ (Bloch)
154.7.1 الكمون الزائف بمعيار محفوظ
165.7.1 الكمون الزائف الفائق الليونة لفاندريلت
166.7.1 طريقة الأمواج المستوية (PAW) مع الكمون الزائف
178.1 البرنامج الحسائي (CASTEP)
20قائمة مراجع الفصل الأول

الفصل 2: عموميات حول أنصاف النواقل

211.2 مقدمة
212.2 تصنيف المواد الصلبة

22	3.2. تعريف أنصاف النواقل
23	4.2. أنواع أنصاف النواقل
23	أ. نصف ناقل ذاتي
23	ب. نصف ناقل غير ذاتي
23	5.2. الانتقالات الإلكترونية
23	1.5.2. الانتقالات الإلكترونية المباشرة (Gap direct)
23	2.5.2. الانتقالات الإلكترونية الغير مباشرة (Gap indirect)
24	6.2. الناقلية إلكترون - ثقب
25	7.2. البنية البلورية
26	1.7.2. البنيات الماسية (Diamant)
27	2.7.2. بنية كبريت الزنك (zinc blende)
28	3.7.2. البنية السداسية (hexagonal)
29	4.7.2. البنية NaCl
30	8.2. البنى الطباقية
31	9.2. تكامل منطقة بريليون والنقاط k
31	1.9.2. نقاط التناظر العليا
32	2.9.2. خطوط التناظر العليا
32	10.2. الزمرة الفراغية (Spacegroup)
33	قائمة مراجع الفصل الثاني

الفصل 3: النتائج والمناقشة

34	1.3. مقدمة
34	2.3. البنية البلورية للعناصر
35	أولا: التوزيع الإلكتروني

35.....	ثانيا :البنية البلورية.....
37	3.3 طريقة الحساب.....
38	4.3. الخصائص البنيوية.....
39	5.3. الخصائص الالكترونية.....
40	عصابة الطاقة.....
42	كثافة الحالات الالكترونية.....
44.....	قائمة مراجع الفصل الثالث.....
46	الخاتمة.....

مقدمة عامة

تعتبر فيزياء الجسم الصلب من أهم المجالات التي تختص في دراسة الأجسام وتحديد طبيعتها سواء كانت ناقلة، نصف ناقلة أو معدنية أو غير ذلك، وترتبط دراسة المواد ووصفها وتحديد خصائصها بالتطور التكنولوجي وذلك لاهتمام الباحثين بنوع المادة وأهميتها قبل إدراجها في تكنولوجيا معينة، حيث أن كل خاصية أو ميزة لمركب معين تمتلك أهمية في مجال ما عن غيرها.

تنقسم طرق دراسة المواد إلى ثلاث أقسام متنوعة، أولها هي الدراسة التجريبية والتي تعتمد على مواد ومعطيات ومخبر عمل، وهي طريقة في الغالب مدمرة حيث يتم تسليط تجارب ومواد وطرق مختلفة لاستخلاص أهم المميزات وتتطلب دقة كبيرة للمحافظة على نقاوة النتائج، أما الطريقة الثانية فهي طريقة نصف تجريبية وتعتمد على معطيات قبلية مع القيام ببعض التجارب، وأخيرا الطريقة النظرية وهي من أهم الدراسات في العصر الحديث وذلك لأنها تعتمد على جانب نظري بحت، وتتم فيه الدراسة عن طريق جهاز الكمبيوتر وبرنامج متخصص أي أنها تجربة خيالية، وقد اظهر هذا النوع من الدراسات فعاليته في محاكاة الخصائص المميزة للمادة بصفة دقيقة في حدود أخطاء معتبرة.

من أهم المواد التي أعطت بعدا آخر للتطور التكنولوجي هي المواد الكالوجينية الثلاثية ذات الصيغة الكيميائية (ABQ_2) التي جذبت الباحثين لامتلاكها بنية كيميائية غنية وخصائص فيزيائية مهمة حيث احتلت أهمية كبيرة نظرا لتطبيقاتها في المجالات التكنولوجية المختلفة.

في هذا السياق، المركبات الثلاثية ذات الصيغة العامة (ABQ_2) والتي تعرف عموما باسم أنصاف النواقل مع وجود فجوة تتراوح بين 0.9 فولت و 4 فولت أظهرت مجموعة واسعة من التطبيقات في مختلف الاجهزة البصرية الالكترونية نذكر منها محولات الطاقة الشمسية والصمامات الثنائية الباعثة للضوء (LED)، كما تستخدم هذه المواد أيضا على نطاق واسع كمواد للبصريات غير الخطية (ONL) وأجهزه الكشف.

في هذا العمل قمنا بمساهمة نظرية لدراسة المركب ($KAITE_2$) باستعمال طريقة الكمون الزائف المدرجة في برنامج الكاستاب ($CASTEP$) في إطار نظرية دالية الكثافة، وهو مركب ذو بنية أحادية

الميل "مونوكليينيك" وله خصائص بنيوية والكترونية مهمة، ولقد تم الحساب في جامعة البشير الإبراهيمي ببحر بوعريبريج تحت اشراف و مساعدة الأستاذ عبدالوهاب بن ثابت.

تم تقسيم هذه الدراسة إلى ثلاث فصول:

الفصل الأول فقد تطرقنا إلى الجانب النظري المتعلق بهذا العمل، وجاء فيه ملخص حول نظرية دالية الكثافة (DFT) وكذلك طريقة الكمونات الزائفة المدرجة في برنامج الكاستاب.

بالنسبة للفصل الثاني فقد عرفنا عائلة المواد التي ينتمي إليها المركب المدروس ($KAlTe_2$) حيث تعتبر من أهم المواد التكنولوجية والتقنية، وذلك لما تتمتع به من خصائص تجعل منها أساس لصناعة المركبات (الالكترونية، الالكتروضوئية، الالكتروسبينية...).

تمتلك أنصاف النواقل دورا هاما في تطبيقات عديدة من أشهرها الترانزيستور، وهو تطبيق لنصف ناقل مهجن (جهاز رغم صغر حجمه إلا أن له فاعلية كبيرة في تكبير الإشارات الالكترونية). يمكن أن يكون لها دور هام في الأبحاث المستقبلية المتعلقة بتصغير حجم الأجهزة مع الزيادة في قدرتها الكهربائية وهذا هو محور اهتمام علم النانو الحديث.

بالنسبة للفصل الثالث فقد تم التعريف بالمركب وطريقة الحساب ثم ترتيب ومناقشة النتائج

المتحصل عليها.

وأخيرا نختم هذا العمل بملخص عامة ووجهة نظر.

الفصل الأول

الفصل 1: نظرية دالية الكثافة

1.1. مقدمة:

في عشرينيات القرن الماضي تم التعبير عن حركة مجموعة من الالكترونات والانوية بعبارة رياضية عن طريق العالم اروبين شرودينغر (Erwin Schrödinger)، هذه العبارة تعرف بدالة الموجة و هي أساس الفيزياء الكمية، لكن للأسف هذه المعادلة تمتلك حل مضبوط فقط في حالة واحدة وهي نظام نووي أو جزيئي يحتوي على إلكترون واحد، لهذا السبب فان إيجاد حل لهذه المعادلة في اغلب الحالات هي مهمة جد معقدة ويكون حلها مجرد تقريب.

الهدف الأساسي في الفيزياء الكمية هو إيجاد حل لمعادلة شرودينغر بحيث يقترب قدر الإمكان من القيمة التي تعبر عن نظام فيزيائي حقيقي، من العوائق الفيزيائية التي تشكل تحديا بالنسبة للفيزيائيين في مجال المادة هو الفهم الدقيق لانتظام الجزيئات المشكلة للبلورات.

في هذا الفصل سنقوم بتقديم مجموعة من الطرق أو التقريبات المختلفة المستعملة في حساب الخصائص الالكترونية في الأجسام الصلبة، بعد إظهار حدود التقريبات المعتمد بشكل مباشر على دالة الموجة ب N جسم سنقوم بتقديم نظرية دالية الكثافة (DFT) التي تعتمد على نظرية هوهنبارغ وكوهن (Hohenberg-Kohn) والتي سيتم استخدامها كجانب نظري في هذا العمل، بعد هذا سنقوم بتقديم شرح خاص بمعادلات كوهن وشام المستعملة في العمل وكذلك أهمية ترميز التبادل والارتباط مع مختلف أنواع الداليات مثل (GGA, LDA, ...).

2.1. معادلة شرودينغر (Schrödinger) للبلورة :

تعتبر معادلة شرودينغر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات، يوصف نظام الجسيمات (أيونات + الكترونات) المتفاعلة بمعادلة شرودينغر التالية [1]:

$$H \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (1.1)$$

حيث H: يمثل المؤثر الهاملتوني. Ψ دالة الموجة. E طاقة النظام.

الهاملتوني الكلي للجسملة مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها وعند الاقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، عند غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتوني:

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n} \quad (1.2)$$

الحدين الأولين (T_e, T_n) هما مؤثرا الطاقة الحركية للإلكترونات والانبوية على الترتيب، أما الحدود الثلاثة الأخيرة هي مؤثرات الطاقة الكامنة لتفاعل إلكترون-إلكترون (V_{e-e}) ، نواة - نواة (V_{n-n}) و إلكترون-نواة (V_{e-n})

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (1.3)$$

أين :

المعاملات i و j خاصة بالإلكترونات، المعاملات α و β خاصة بالانبوية (الذرات).

m, M كتل الإلكترونات و الانبوية على الترتيب، $Z_\alpha e$ شحنة الانبوية.

$|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$ المسافة بين النواتين α و β ، المسافة بين النواة α والإلكترون i .

$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ المسافة بين الإلكترونين i و j .

في حالة السكون معادلة شرودينغر تكون مستقلة عن الزمن.

$$(T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n}) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (1.4)$$

بحيث Ψ تمثل دالة الموجة وتتعلق بكل إحداثيات الجسيمات (الإلكترونات + أنبوية)، E القيم الذاتية الموافقة

معادلة شرودينغر ل N ذرة تحتوي $N(Z+1)$ متغير، أي أن معادلة شرودينغر بهذه الكيفية مستحيلة الحل، لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها:

3.1. تقريب بورن-أوبنهايمر (Born-Oppenheimer):

من اجل تبسيط الحل للمعادلة السابقة نستعمل تقريب بورن-أوبنهايمر، حيث يفترض هذا التقريب أن النواة ساكنة بالنسبة للإلكترون وذلك نظرا لحركة الإلكترونات السريعة جدا بالنسبة لحركة الانبوية، أي أن

الطاقة الحركية للأنوية معدومة أمام حركة الإلكترونات $T_N \cong 0$ وطاقة التفاعل بين الأنوية ثابتة $V_{NN}=cte$ [2].

أي يصبح الهاملتوني الكلي بالصيغة التالية:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (1.5)$$

ويسمى H_e بهاملتوني الإلكترونات.

$$H_e = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (1.6)$$

إذن معادلة شرودينغر للإلكترونات هي:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (1.7)$$

هذه الأخيرة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى تقريب هارترى فوك، يستخدم هذا الأخير بكثرة في الكيمياء الكمية لدراسة الجزيئات والذرات، بينما في الجسم الصلب فتستعمل عدة طرق حديثة وأكثر دقة وفعالية مثل نظرية دالية الكثافة (DFT) [3].

4. 1. تقريب هارترى فوك (Hartee-Fock) :

يعتمد هذا التقريب على نموذج الإلكترون المستقل، حيث افترض هارترى أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى (نموذج الإلكترونات الحرة)، وبالتالي يصبح المشكل لدينا يتغير من عدد كبير من الإلكترونات إلى إلكترون وحيد، و يكتب الهاملتوني للجمللة بـ [4][5] :

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (1.8)$$

حيث:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (1.9)$$

يمثل H_i هاميلتونيان الإلكترون i

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (1.10)$$

حيث:

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

R_k^0 يمثل موضع الانوية k .

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

ونكتب المعادلة (I. 9) بـ:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{eff}(\vec{r}_i) \quad (1.11)$$

يمكن التعبير على الكمون الفعال على انه مجموع لهذه التوزيعات بالعلاقة:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (1.12)$$

إذن بإضافة الكمون الفعال لمعادلة شرودينغر للإلكترونات نجد:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (1.13)$$

حيث:

$\Psi_i(\vec{r})$ دالة الموجة للإلكترون المستقل.

تكتب دالة الموجة الكلية للحملة كجداء دوال الحالة لكل الالكترونات على الشكل:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (1.14)$$

وتكتب الطاقة الكلية للحملة كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية:

$$E = \sum E_i \quad (1.15)$$

في عام 1930 بين فوك أن الدالة الموجية لهارترتي لا تحترم مبدأ استبعاد باولي، فقام بتحسين نموذج هارترتي

وذلك بإدخال مبدأ السبين لنظام الالكترونات بحيث توجد $N!$ احتمال لوضع N إلكترون على N موضع

$$\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N: [6]$$

مثلا أول إمكانية هي:

$$\Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \Psi_3(\vec{r}_3) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (1.16)$$

وثاني إمكانية هي:

$$\Psi_1(r_1)\Psi_2(r_3)\Psi_3(r_2) \dots \dots \dots \Psi_N(r_N) \quad (1.17)$$

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

دالة الموجة هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الاعتبار الإشارتين (+) و (-) لتصبح بشكل محدد يدعى محدد سلاتر .

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2)\dots\psi_1(\vec{r}_n) \\ \psi_2(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ \psi_n(\vec{r}_1)\psi_n(\vec{r}_2)\dots\psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (1.18)$$

والمعامل $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ هو معامل التقنين.

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

معادلة شرودينغر بعد تصحيح فوك تكتب بالعلاقة التالية:

$$\begin{aligned} & \frac{-\nabla^2}{2m} \psi_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r})\psi(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')\psi_j(\vec{r}) \\ = & E_i \psi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (1.19)$$

الحد الذي أحدث الفرق بين تقريب هارترى وتقريب هارترى فوك هو كمون التبادل الذي يعطى بالعلاقة:

$$V_x = - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')\psi_j(\vec{r}) \quad (1.20)$$

5.1. نظرية دالية الكثافة (Density functional theory) DFT:

المفهوم الأساسي لنظرية الكثافة الوظيفية هو انه يمكن التعبير عن طاقة نظام الكتروني بدلالة كثافته.

$$E = E(\rho) \quad (1.21)$$

❖ مبدأ نظرية DFT هو إعادة صياغة المسألة الكمومية وتحويلها من مسألة نظام متعدد الجسيمات إلى

مسألة أحادية الجسيمة عن طريق التخلي عن التعامل مع دالة الموجة والاستعانة بدالية الكثافة الالكترونية

التي يمكن قياسها مخبريا ذات 3 متغيرات فقط وجعلها كقاعدة للحساب، والدافع وراء هذا هو تقليل عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب [7].

❖ الهدف الرئيسي لنظرية دالية الكثافة هو التنبؤ بطاقات الارتباط الموجودة بين الذرات بالاعتماد على مبادئ ميكانيكا الكم [7].

ظهرت الفكرة الأساسية لهذه النظرية عام 1927 على يد العالمان (توماس وفيرمي)، حيث تعتمد طريقة توماس فيرمي على نموذج إحصائي لتقريب التوزيع الإلكتروني حول الذرات، هذا النموذج أعطى صورة عن إمكانية الاعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية، لكن هذا النموذج أعطى نتائج ضعيفة لأنهما أهملتا الارتباط بين الإلكترونات [4].

في عام 1964 قام كل من العالمان هوهنبارغ (Hohenberg) وكوهن (Kohn) بوضع القاعدة الأساسية للنظرية من خلال نظريتهما التي أثبتت إمكانية استغلال الكثافة في حساب خصائص النظام، لكنها بقيت من غير تطبيق إلى أن أكمل العالم كوهن ما بدا به واوجد تطبيقا لها.

1.5.1. هوهنبارغ- كوهن (Hohenberg-Kohn):

نظرية هوهنبارغ- كوهن قابلة للتطبيق على أي نظام من الجسيمات المتفاعلة و تتلخص في نظريتين

هما:

✓ النظرية الأولى : تعتمد على اخذ الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي

V_{ext} (كمون الانوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ بحيث :

$$E(\rho) = F[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (1.22)$$

أين:

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

$F[\rho]$ هي دالة هوهنبرغ- كوهن وتعرف هلى انها دالة وحيدة من اجل اي نظام متعدد الإلكترونات ويمكن

كتابتها على الشكل:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (1.23)$$

اين:

$T[(\rho)]$ الطاقة الحركية للنظام الالكتروني، $V_{e-e}[(\rho)]$ طاقة التفاعل الكترون الكترون، لكن لم تعرف هذه النظرية العبارة التحليلية لهذين المقدارين.

✓ النظرية الثانية: تنص على أن الكثافة الالكترونية للحالة الأساسية توافق اقل قيمة للطاقة، وكل

خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات كالتالي:

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (1.24)$$

ρ_0 كثافة الحالة الأساسية.

تحديد دالة هوهنبارغ- كوهن يمكننا من تحديد الطاقة الكلية وكثافة الشحنة للحالة الأساسية من اجل كمون خارجي معطى لكن للأسف هذا ما عجزت عنه النظرية .

2.5.1. معادلة كوهن- شام (Kohn-Sham):

قام كل من (كوهن وشام) بتطوير نظرية (DFT) من خلال وضع معادلات محاكية لمعادلة شرودينغر بهدف تحديد الدوال الموجية التي توافق اقل قيمة للطاقة الكلية .

✓ حيث تلخصت فكرتهما بتحويل جملة الالكترونات المتفاعلة ضمن الكمون الحقيقي إلى جملة افتراضية غير

متفاعلة تتحرك الالكترونات فيها ضمن كمون (Kohn-Sham) الناشئ عن جميع الانوية والالكترونات

الأخرى $V_{\text{eff}}(r)$ ولها نفس الكثافة $\rho(r)$ والتي يتم ايجادها عن طريق حل متسق ذاتيا لمجموعة من معادلات

شرودينغر للجسيم [7] ، ولخصنا هذا في المعادلة (I. 22) التي اخذت اسمها:

$$H_{\text{KS}}\psi_i = E_i\psi_i \quad (1.25)$$

وبالتالي:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ion}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{XC}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.26)$$

أين:

$\psi_i(\vec{r})$: دالة الموجة للالكترون i

$V_{\text{ion}}(\vec{r})$: كمون الانوية

$V_{\text{H}}(\vec{r})$: كمون هارترى يعطى بـ:

$$V_{\text{H}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.27)$$

النظام الفعال للاكترونات الغير متفاعلة في كمون فعال الذي هو كمون النظام الحقيقي يكون:

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{H}} + V_{\text{XC}} + V_{\text{ext}} \quad (1.28)$$

حيث:

$$V_{\text{H}} : \text{كمون هارترى يعطى بـ} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$$

V_{ext} أو V_{ion} : كمون الانوية.

V_{XC} : كمون التبادل والترابط يعطى بـ :

$$V_{\text{XC}} = V_{\text{C}} + V_{\text{X}} \quad (1.29)$$

حيث:

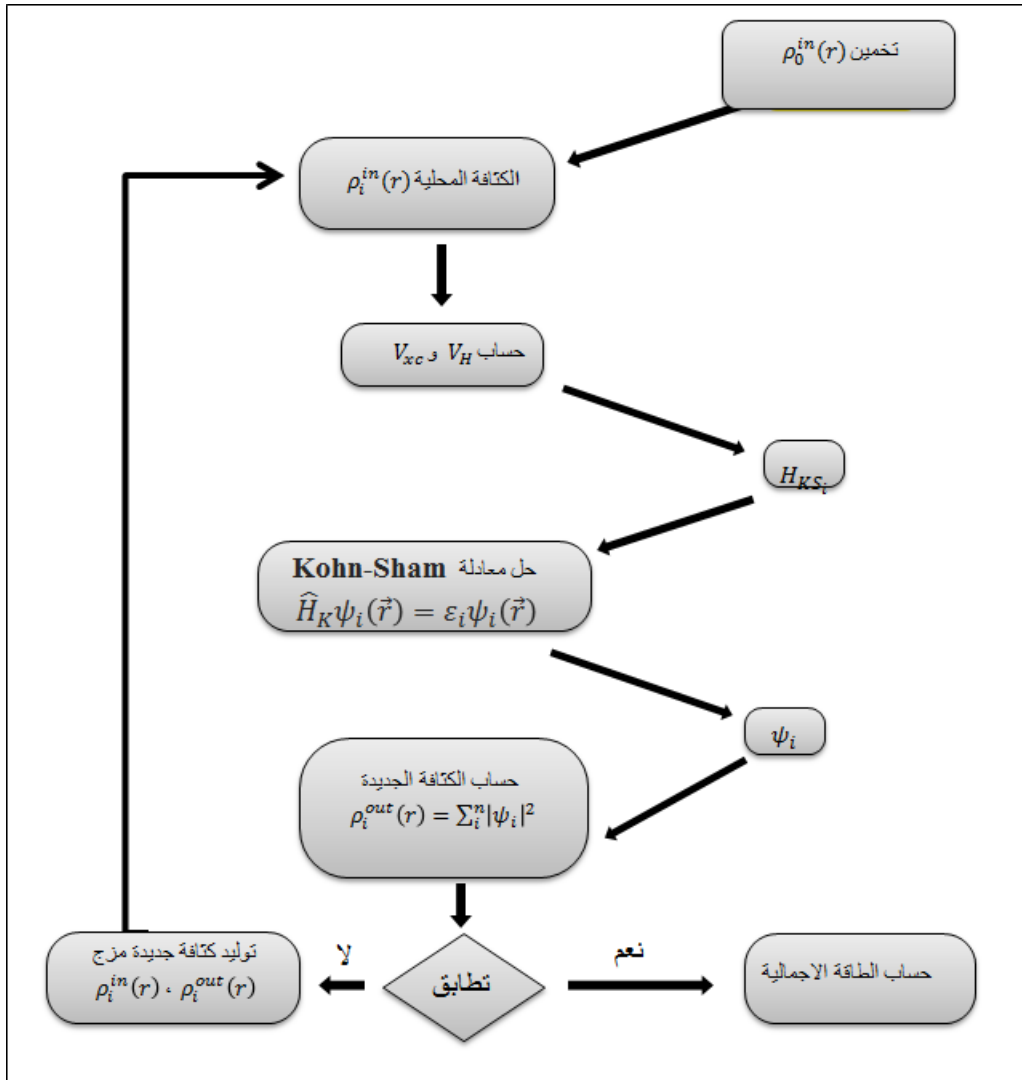
$$V_{\text{XC}}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (1.30)$$

وبالتالي يمكن كتابة معادلة كوهن شان كالتالي :

$$H\psi_i(\vec{r}) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.31)$$

حيث:

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i + \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{\text{XC}}(\vec{r}) \quad (1.32)$$



البيان 1.1 : خوارزمية حل معادلة كوهن-شام.

6.1. التقريبات :

1.6.1. تقريب كثافة الموضع LDA (The Local Density Approximation)

طرح هذا التقريب من طرف كوهن وشام في 1965، وقد اعتبرا نظام الالكترونات اللامتجانس

كنظام متجانس محليا [8]، وتكتب طاقة تبادل-ارتباط بالمعادلة التالية :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) dr^3 \quad (1.33)$$

مع العلم أن طاقة تبادل-ارتباط تقسم إلى قسمين:

$$\epsilon_{xc}^{LDA}(\rho) = \epsilon_x^{LDA}(\rho) + \epsilon_c^{LDA}(\rho) \quad (1.34)$$

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

هذا التقريب هو تصحيح لتقريب كثافة الموضع حيث يتجاوز في الدقة ويضيف في اعتباراته تغيرات كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر تدرج الكثافة الالكترونية $\nabla\rho(r)$. [9] تكتب عبارة الطاقة على الشكل التالي :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)) = \int f_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})) dr^3 \quad (1.35)$$

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

f_{xc}^{GGA} يعتمد أساسا على GGA المستعملة.

7.1. الكمون الزائف والأمواج المستوية:

يستعمل الكمون الزائف وصفا كيميا للتفاعلات الالكترونية وذلك في إطار نظرية دالية الكثافة الوظيفية DFT، وتعتمد أساسا على الاقتران الناتج بين الأمواج المستوية والكمون الزائف، عبر الطريقة التحويلية ل فوربي، تعتبر هذه الطريقة جد دقيقة وسريعة إلى حد ما(اختصار الإلكترونات الباطنية) في تجسيد المواد [10].

1.7.1. طريقة الكمون الزائف:

طريقة الكمون الزائف هي طريقة مصممة من أجل تبسيط الحسابات، تعتمد أساسا على تصغير نظام (أنويه + الإلكترونات الكلية) إلى نظام (متعلق بالإلكترونات التكافؤ وذلك في كمون زائف متكون من كمون الأنوية وكمون الإلكترونات الباطنية (شديدة الارتباط)، ومع هذا فإن الحساب يتم تحديده فقط للإلكترونات المختارة.

في الحقيقة وما يفسر بشكل جيد هذا التقريب أن المدارات الباطنية تمتلك طاقة منخفضة متموقعة قريبا من النواة، كما أنها قليلة الحساسية مع الوسط ولا تشارك في أي روابط كيميائية ومن الصعب تمثيلها في قاعدة وذلك لامتلاكها اهتزازات قوية حول النواة.

بالمقابل المدارات التكافؤية اقل تموقعا وتمتد بعيدا عن النواة. وتحدد بدرجة أولى الخصائص الفيزيائية والكيميائية.

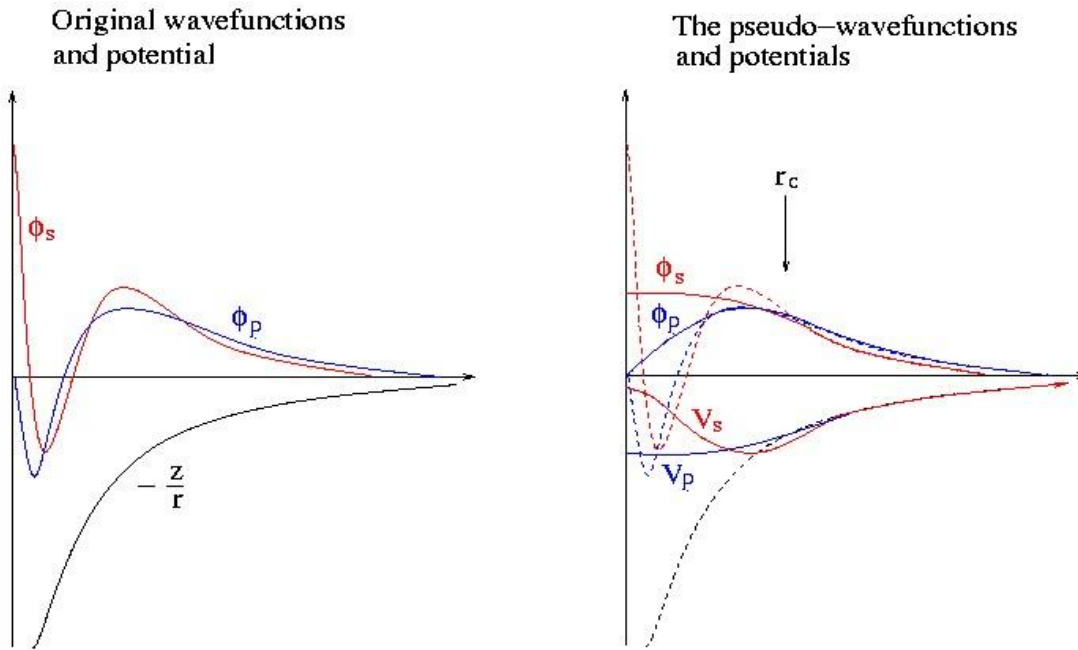
الفكرة الأساسية تم طرحها من قبل فارمي من اجل تبسيط حساب البنى الالكترونية وذلك بإلغاء الحالات الباطنية أو القلبية.

تأثير الالكترونات الباطنية تم استبداله بكمون زائف فعال وهو ما يعادل استبدال كمون خارجي (إلكترون . انويه) بكمون ضعيف جدا [11].

2.7.1. إنشاء كمون زائف :

الكمون الزائف يجب أن يحقق الخصائص التالية:

- يجب أن يكون تجميعي (تكميلي) مما يعني أن الكمون الكاذب الكلي لعدة ذرات هو مجموع كمون كاذب لذرات فردية.
- يجب أن يكون تحويلي مما يعني انه في الأوساط الكيميائية المختلفة يمكن استعمال نفس الكمون الزائف
- ينتج من التغيرات المنخفضة للكمون كما في حالة الكمون الباطني الحقيقي.
- من الضروري استعمال كمونات زائفة مختلفة من أجل الحالات (s .p .d) بمعنى الكمون الزائف يتعلق بالعزم الزاوي (كمون كاذب غير محلي) ، و هو ما تم إدراجه في الصورة (1-1).



الشكل (1-1): أنواع مختلفه من الكمونات الزائفة.

لتوليد الكمونات الزائفة توجد العديد من الطرق، كل طريقة تختلف عن الأخرى بشروط خاصة إضافية، تنقسم طرق إنشاء الكمون الزائف إلى مجموعتين: طرق حفظ المعيار و طرق أخرى غير حافظة للمعيار [11].

3.7.1. نظرية بلوخ (Bloch) :

تنص نظرية بلوخ [12] على انه في بلورة مثالية وفي درجة حرارة 0 كلفن، الذرات تكون مرتبة بطريقة دورية مثالية، بحيث انه في نقطة r يمكن كتابة $v(r)=v(r+R)$ ، مع R شعاع الشبكة المباشرة. يمكن كتابة دالة الموجة بدلالة أشعة الشبكة بالعبرة التالية:

$$\psi_i(r) = e^{ik \cdot r} f_i(r) \quad (1.36)$$

حيث k شعاع الشبكة المعكوسة. الحد الثاني في هذه المعادلة هو دالة الموجة ضمن الخلية الأولية. يمكن نشرها إلى سلسلة من الأمواج المستوية،

$$f_i(r) = \sum_G C_G(k) e^{iG \cdot r}$$

مع أشعة الأمواج للشبكة المعكوسة بالشكل التالي:

$$(1.37)$$

بدمج المعادلتين (1.36) و (1.37) نحصل على دالة الموجة وحيدة الجزيء والتي تكتب في شكل مجموع أمواج مستوية :

$$\psi_i(r) = \sum_G C_G(k) e^{i(k+G) \cdot r} \quad (1.38)$$

منطقيا، لكتابة دالة موجة وحيدة الجزيء نحتاج الى عدد لا نهائي من الأمواج المستوية.

لكن مع هذا فان هذا العدد عمليا محدود بطاقة قطع نرزم لها بالرمز E_{cut} ، هذه الطاقة تسمح بتحديد القاعدة بالنسبة للأمواج المستوية أين يحقق الشعاع $G+K$ ماييلي :

$$\frac{\hbar^2}{2m}|K + G|^2 \leq E_{cut} \quad (1.39)$$

حيث m هي كتلة الالكترتون.

الزيادة في الطاقة E_{cut} ينتج توسع في القاعدة مع زيادة في زمن الحساب.

4.7.1 الكمون الزائف بمعيار محفوظ (Pseudo-potential a norme conserve):

فعالية وتطور الكمونات الزائفة تطورت بصورة ملحوظة عن طريق الإنشاء الذي طرحه فيليبس كلاين مان (phillips-klein man) ، والذي يتم وضعه مباشرة في شكلية أو عبارة بدون السبين، تعرف كل حالة في معادلة شرودينغر بثلاث أعداد كمية هي l, n و m ، إذا يمكن كتابة دالة الموجة بالشكل:

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1.40)$$

حيث $R_{n,l}$ هو الجزء الشعاعي، $Y_{l,m}$ هو التوافقي الكروي.

باعتبار التناظر الكروي للذرة، يمكن اعتبار معادلة شرودينغر من النوع اين يكون الجزء الشعاعي R فقط لدالة الموجة.

عائلات الكمونات الزائفة من نوع معيار محفوظ تحترم الشروط التالية:

1- يجب أن تتساوى دوال الموجة للكمونات الزائفة وكل الالكترونات من اجل توزيع الكتروني مختار للذرة.

$$\epsilon_l^{PP} = \epsilon_{nl}^{AE} \quad (1.41)$$

2- دوال الموجة الزائفة لا ينبغي أن تمتلك أسطح عقدية (لا يجب أن تصادف عقد).

3- تتساوى دوال الموجة الزائفة وكل الالكترونات في نصف قطر قص r_c مختار.

$$R_l^{PP}(r) = R_{nl}^{AE}(r) \quad (1.42)$$

إذا كان $r \geq r_c$

4- داخل المجال r_c معايير دوال الموجة الزائفة وكل الالكترونات متساوية

$$\int_0^{r_c} dr |rR_l^{AE}(r)|^2 = \int_0^{r_c} dr |rR_{nl}^{AE}(r)|^2 \quad ; r < r_c \quad (1.43)$$

5- المشتقات اللوغارتمية لدوال الموجة الزائفة وكل الالكترونات تتوافق من اجل r اقل من أو يساوي r_c ($r \geq r_c$).

5.7.1. الكمون الزائف الفائق الليونة لفاندربييلت (ultra soft- Vanderbilt):

في عام 1990 استطاع فاندربييلت أن ينشأ كمونات زائفة جديدة بحيث تكون دوال الموجة الزائفة سلسلة في داخل المنطقة الباطنية [13] ، ولهذا سميت بالكمونات الزائفة الفائقة السلاسة. الهدف من هذه الكمونات هو التقليل في قيمة طاقة القص اللازمة لتحديد المدارات المتمركزة وذلك عن طريق استعمال نصف قطر قص أكبر من المستعمل في الكمون الزائف بمعيار محفوظ.

6.7.1. طريقة الأمواج المستوية (PAW) مع الكمون الزائف:

قام بيتر بلوكل عام 1994 بتطوير خوارزمية [14] PAW وذلك بدمج المبادئ المتعلقة بطريقة الكمونات الزائفة من جهة وطريقة الأمواج المستوية خطياً LAPW، تكتب دالة الموجة في سياق طريقة PAW بتركيب عدة حدود :

1- موجة مستوية.

2- دالة موجة زائفة.

3- مدارات ذرية وذرية زائفة ممتدة.

يسمح الحد الأول بتحديد المنطقة المحاطة وكذلك أثار دالة الموجة، ولكن استعمال هذا الحد وحده فقط يتطلب قاعدة كبيرة لوصف كل هزازات دالة الموجة القريبة من النواة بصورة صحيحة. نجد هذا المفهوم الأخير في الحد الثالث أين يكون اعتبار التغيرات في درجات الحرية لهذه الآثار غير معتبرة. إذا طريقة PAW هي طريقة جامعة لكل المفاهيم السابقة في قاعدة محددة بطريقة جيدة.

لتفادي الجهد في الحسابات المزدوجة (موجة مستوية ومدار ذري) طريقة الأمواج المستوية لا تحدد معاملات المدارات الذرية في إطار التباين، بالإضافة إلى أن هذه الأخيرة يتم معالجتها على أنها معاملات لموجة مستوية. القيم الناتجة عن هذه الحسابات كالطاقة الكلية وغيرها تكون متكونة من ثلاث مساهمات متعلقة ترتيباً بالموجة المستوية مع زوج من المدارات الذرية الممتدة.

بالنسبة لمساهمة المدارات فينسب إلى كل ذرة على حدى، وهذا ما يعني تقليص الحساب لغياب الترابط بين المدارات للمواقع المختلفة.

تكتب دالة الموجة للحالات الباطنية في كموون الطريقة PAW بالشكل التالي:

$$|\psi^c\rangle = |\psi_{pseudo}^c\rangle + |\phi^c\rangle - |\phi_{pseudo}^c\rangle$$

حيث:

$|\Psi_{pseudo}^c\rangle$ هي دالة الموجة الزائفة الباطنية/القلبية.

$|\Phi^c\rangle$ دالة الموجة لكل الالكترونات في الكموون الباطني.

$|\Phi_{pseudo}^c\rangle$ دالة الموجة الزائفة الجزئية للحالات الباطنية.

تستطيع طريقة PAW أن تعالج الحالات النصف باطنية على أنها حالات تكافؤية وهذا ما يعطي نتائج أحسن من طريقة الكموون فائق السلاسة بالنسبة للأنظمة المغناطيسية [15]، بالإضافة إلى أن كموون PAW أقل سلاسة من الكموون الزائف لكمونات فائقة السلاسة.

8.1. البرنامج الحسائي (CASTEP : Cambridge Serial Total Energy Package)

هو برنامج متخصص في مجال ميكانيكا الكم ويعتمد على دراسة نظرية في إطار نظرية كثافة الدالية DFT باستعمال طريقة الكموونات الزائفة لمحاكاة خصائص الأجسام الصلبة وكذلك الأسطح لعدد كبير من المواد مثل السيراميك، أنصاف النواقل وكذلك المعادن، ويسمح باستخلاص المميزات الالكترونية، البنيوية والضوئية وغيرها دون الحاجة إلى القيام بتجربة حقيقة أو بالأحرى يمكن القول بان الكاستاب يؤدي تجارب رقمية افتراضية.

تم تطويره من قبل مجموعة CDG في مجال نظرية المواد المكثفة. يمتلك برنامج الكاستاب عدة إصدارات من سنة 2002 إلى غاية 2012، وهو مكتوب باستعمال فورترن 90. لا يمكن إيجاد نسخة كاستاب مجانية .

عموميات حول التشغيل:

الملفات المدخلة تعتمد على الرووت او ما يسمى بالجذر وكذلك لواحق التسميات :

- بالنسبة لمعلومات الخلية cell.<seed>.
- بالنسبة للثوابت او المعاملات .param.<seed>
- المعطيات التي تستخرج من البرنامج او مايسمى بـ :output files
- <seed>.castep يحتوي اساسيات المعلومات المستخلصة.
- <seed>.bands القيم الذاتية الالكترونية من عملية scf و عصابة الطاقة وكثافة الحالات.
- <seed>.orbitals القيم الذاتية للأشعة من عصابة الطاقة وكثافة الحالات.
- <seed>.den_fmt قيم الكثافة من اجل التحليل والتصوير أو الرسم.
- <seed>.geom مسار عملية تحسين الثوابت.
- <seed>.phonon فونون الأشعة الذاتية والقيم الذاتية.

يملك الكاستاب نظريات مدرجة من اجل حل معادلة شرودينغر فبالنسبة للكمونات الزائفة نجد:

- الكمون الزائف بمعيار محفوظ.
- كمون زائف مولد داخليا يعتبر قيمة تجريبية.
- التصحيح الغير خطي لبنية الشحنة.
- بالنسبة لكمون التبادل والترابط فنجد التقريبات التالية:
- تقريب الكثافة المحلية LDA.
- تقريب التدرج المعمم GGA .
- PBE : Perdew Burke Emzerhof
- RPBE تقريب PBE المراجع.
- HF-HartreeFock
- SHF تصحيح هارترتي فوك.
- EXX التبادل المضبوط.
- SX التبادل المصحح.
- ZERO غياب كمون التبادل.

- HF-LDA كمون التبادل مستبدل بهارترى فوك.
- SHF-LDA كمون التبادل مستبدل بهارترى فوك المصحح.
- EXX-LDA كمون التبادل مستبدل التبادل المضبوط.
- SX-LDA كمون التبادل مستبدل التبادل المضبوط المصحح.

قائمة مراجع الفصل الاول:

- [1] بري السعدي. أطروحة شهادة الدكتوراة في العلوم. جامعة سطيف (2013)
- [2] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, *phys.Rev.B*46, 6671 (1992).
- [3] A. MEZIANI, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba (2012).
- [4] عميرات مسعودة. دراسة الخصائص المغناطيسية بواسطة المبادئ الاولية. جامعة ورقلة 2015.
- [5] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge philos. Soc.*24(1928)89.
- [6] V. Fock, *Z. Phys.*61, 126(1930)795.
- [7] M.H. Cohen, D. Frydel, K. Bruke and E. Engel, *J. Chem. Phys.* Vol.113, (2000) p.2990.
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, *Chem. Phys. Lett.*399(1990).
- [9] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzenhot, M. *Phys. Rev. Lett.*77385.(1996).
- [10] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Université de ABOU BAKR BELKAID, Telemcen, 2013.
- [11] M. Ferhat, B. Bouhaf, A. Zaoui et al, *J. Phys.:condens-Matter.* 10 (1995) 7995.
- [12] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics.* Saunders College Publishing, Florida, 1976.
- [13] Geral Bastard, wave mechanics applied to semiconductor hetero-structures, les éditions de physique, paris, (1988).
- [14] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [15] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.

الفصل الثاني

الفصل 2: عموميات حول أنصاف النواقل

1.2. مقدمة:

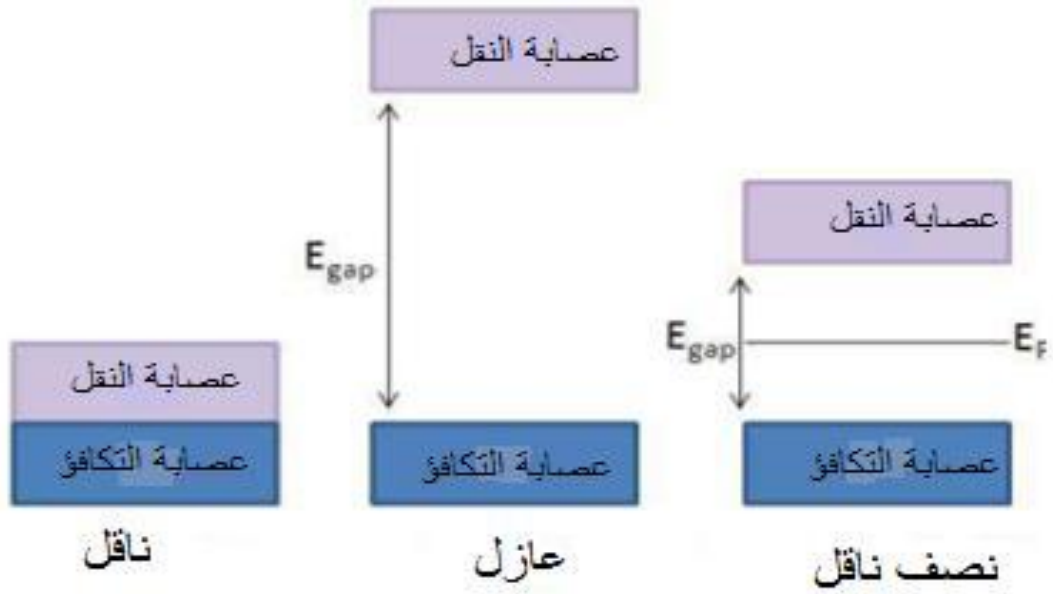
تلعب فيزياء المواد دورا مهما في التطبيقات التكنولوجية الحالية وقد طور هذا الدور في الكثير من المجالات وخاصة مجال المواد النصف ناقلة التي أصبحت من أهم المواد التكنولوجية والتقنية، وذلك لما تتمتع به من خصائص تجعل منها أساس لصناعة المركبات الإلكترونية، الالكتروضوئية، الالكتروسبينية...

2.2. تصنيف المواد الصلبة:

تصنف المواد الصلبة حسب ناقليتها إلى ثلاثة أصناف وهي مواد ناقلة، مواد عازلة ومواد نصف ناقلة، ولقد اعتمد هذا التصنيف على أساس تركيب الحزم (Bande) للمادة وعلى مقدار فجوة الطاقة (Gap) التي تفصل حزمة التوصيل (Conduction) عن حزمة التكافؤ (Valence) حيث تكون كبيرة في العوازل وأقل في أنصاف النواقل ومنعدمة في النواقل.

يتطلب التوصيل الكهربائي انتقال الإلكترون من حزمة التكافؤ المملوءة بالإلكترونات إلى حزمة التوصيل الفارغة من الالكترونات عبر الفجوة المحظورة بينهما أي انه يجب على الإلكترون أن يكتسب طاقة لكي يتمكن من الانتقال من حزمة إلى حزمة ويطلق على هذه الطاقة (Eg) بفجوة الطاقة، أما بالنسبة إلى المواد النصف ناقلة فإن الفرق الأساسي بينها وبين المواد العازلة يكمن في قيمة فجوة الطاقة التي تكون أقل بكثير من قيمة فجوة الطاقة في المواد العازلة [1].

الشكل الموالي يمثل مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل.



الشكل 1.2: مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل.

و كما هو موضح في الشكل (1.2)، فإن التوصيل الكهربائي في المواد العازلة قليل جداً، وذلك لكون فجوة الطاقة كبيرة مما يجعل عدد الإلكترونات المنقولة إلى حزمة التوصيل قليلة في درجات الحرارة الاعتيادية، أو حتى في درجات الحرارة العالية فإن قيمة فجوة الطاقة في الكثير من المواد العازلة تتراوح بين 3-10 إلكترون فولت، أما التوصيل الكهربائي في المواد النصف ناقلة فتكون معتدلة نوعاً ما عند درجات الحرارة العالية، أما عند درجات الحرارة المنخفضة فيكون التوصيل الكهربائي قليل جداً وذلك لأن حزمة التوصيل تكون فارغة عند درجة حرارة الصفر المطلق، وكلما ارتفعت درجات الحرارة ينتقل عدد كبير من الإلكترونات إلى حزمة التوصيل وترفع قيمة التوصيل الكهربائي إلى حد كبير.

3.2. تعريف أنصاف النواقل:

أنصاف النواقل هي مواد تقع بين النواقل والعوازل من حيث الناقلية الكهربائية، تتميز بوجود ثلاث عصابات وهي عصابة النقل وعصابة التكافؤ بينهما عصابة ممنوعة، وتعد أنصاف النواقل بأنها مواد عازلة عند درجات الحرارة المنخفضة لكنها تصبح جيدة التوصيل الكهربائي نوعاً ما عند رفع درجة حرارتها، هكذا تلعب

الطاقة الحرارية دوراً مهماً في مساعدة الإلكترونات على عبور فجوة الطاقة، فناقلية أنصاف النواقل تتأثر بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي ووجود كميات ضئيلة من الشوائب [2].

4.2. أنواع أنصاف النواقل:

أ- نصف ناقل ذاتي: نقول عن نصف ناقل ذاتي إذا كان عدد الإلكترونات يساوي عدد الفجوات أي أن كثافة الإلكترونات في حزمة التوصيل تساوي كثافة الفجوات في حزمة التكافؤ.

ب- نصف ناقل الغير ذاتي (مطعم): نقول عن نصف ناقل أنه غير ذاتي إذا أضفنا له بعض الشوائب فيؤدي ذلك إلى زيادة نوع من حاملات الشحنة على حساب الآخر فتتغير مختلف خواصه، وهو نوعان: نصف ناقل N ونصف ناقل P [3].

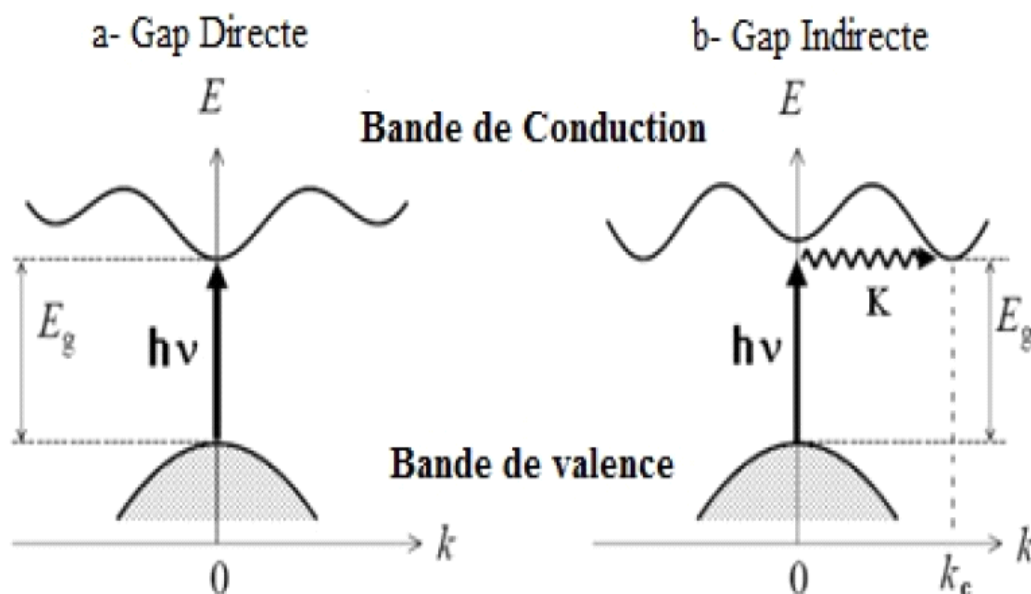
5.2. الانتقالات الإلكترونية:

1.5.2. الانتقالات الإلكترونية المباشرة (Gap direct) :

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

2.5.2. الانتقالات الإلكترونية الغير مباشرة (Gap indirect) :

عند انتقال الإلكترون بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل بصورة غير عمودية يسمى عندها هذا الانتقال بالانتقال غير المباشر [4].



الشكل 2.2: الانتقالات الالكترونية المباشرة وغير مباشرة.

6.2. الناقلية إلكترون - ثقب:

يعد نصف الناقل عازلاً مثالياً في درجة الصفر المطلق لأنه لا يحوي الإلكترونات حرة و عند ارتفاع درجة حرارته يمكن لبعض الإلكترونات التكافؤية أن تحصل على طاقة كافية لتتحرر من روابطها المشتركة و تصبح حرة الحركة داخل البلورة، و عند ترك أحد هذه الإلكترونات لمكانه يترك خلفه مكاناً فارغاً نسميه ثقباً شحنته موجبة مما يؤلف زوجاً (إلكترون - ثقب) يسبب الناقلية في نصف الناقل و يمكن للإلكترون في ذرة مجاورة أن يتحرك ليملاً هذا الثقب خلفاً وراءه ثقباً جديداً موجباً و هكذا يحدث انتقال في أمكنة الثقوب يكافئ انتقال الشحنة الموجبة بعكس جهة حركة الإلكترونات الحرة، و تبقى البلورة معتدلة لأنه يكون دوماً عدد الإلكترونات الحرة مساوياً عدد الثقوب التي تخلفها على الذرات في درجة حرارة معينة [5].

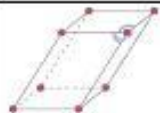

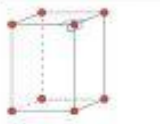

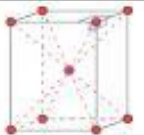
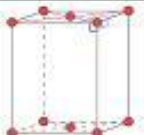
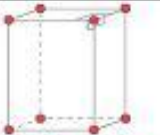
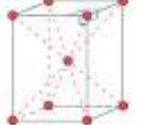
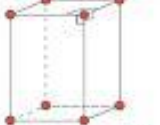
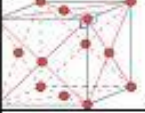

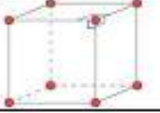

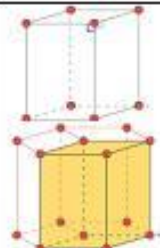
7.2. البنية البلورية:

البنية البلورية هي عبارة عن تجمع عدد لا نهائي من الوحدات الذرية المتماثلة تتكرر بشكل دوري ومنتظم (إذا كانت مثالية) في جميع اتجاهات الفضاء. تتميز البنى البلورية باستقرارها غالبا وامتلاكها لكثافة أصغرية وهذا التميز يحقق المعالم التالية: [6]

- تحافظ على الاعتدال الكهربائي في البلورة.
- تكون جميع الروابط بين الذرات محددة.
- تبقى شدة التدافع الناجمة عن (أيون - أيون) أصغرية.
- تجتمع الذرات معا لتحتل حجما أصغريا.

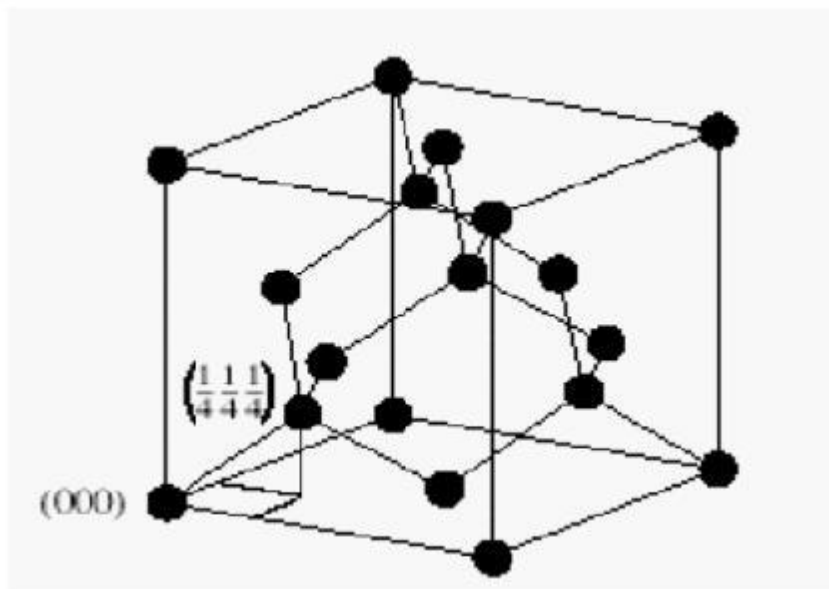
الجدول (1.2) يمثل مختلف أنواع بنيات المادة.

الجدول 1.2 : مختلف أنواع بنيات المادة.

ثوابت خلية الوحدة الاصطلاحية	مركزة الأوجه Face centrée	مركزة الجسم Corps centrée	مركزة القاعدة Base centrée	بسيطة Simple	الفئة البلورية
$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$					ثلاثية الميل Triclinique
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = \pi/2 \neq \beta$					أحادية الميل Monoclinique
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$					المعينية للمستقيمة Orthorhombique
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$					الرباعية Quadratique
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$					المكعبة Cubique
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2, < 120^\circ$					ثلاثية متساوية الأحرف Rhomboédrique
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2, \gamma = 120^\circ$					السداسية Hexagonal

1.7.2. البنيات الماسية (Diamant):

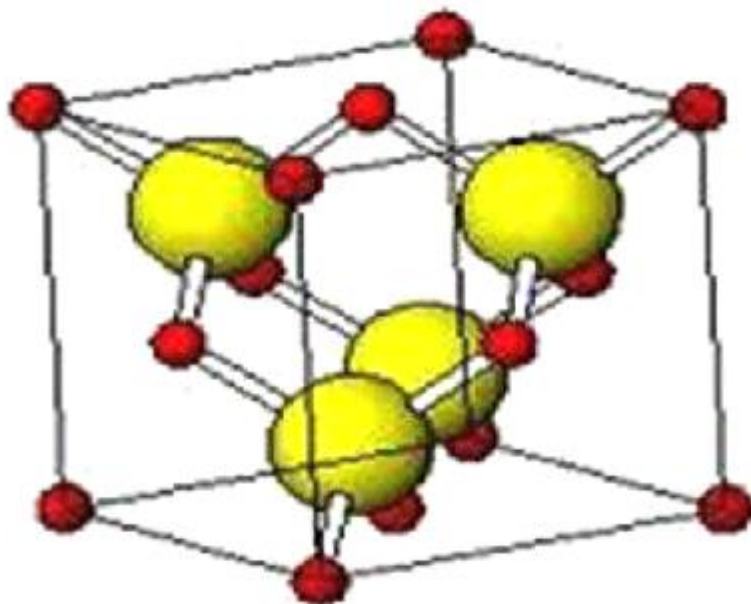
الماس هو كربون متبلور ينتمي إلى النظام المكعب متمركز الأوجه والوحدة البنائية الأساسية (القاعدة) المرافقة لكل نقطة في شبكته تتكون من ذرتي كربون إحداثيتهما هي (0, 0, 0) و (1/4, 1/4, 1/4) ويحيط بكل ذرة أربع ذرات هي أقرب جيرانها (عدد التناسق)، وتحوي الوحدة ثماني ذرات حقيقية. ويمكن اعتبار التركيب الماسي مكونا من شبكتين فرعيتين من نوع المكعب متمركز الأوجه (CFC)، ثم تداخلت هاتان الشبكتان الفرعيتان بإزاحة قدرها 1/4 طول قطر المكعب [7].



الشكل 3.2: البنية الماسية.

2.7.2. بنية كبريت الزنك (zinc blende):

إن بنية بلورة كبريت الزنك تشبه تماما بنية بلورة الماس إلا أنها تختلف عنها في أنها تتكون من نوعين من الذرات تشغل الأولى (الزنك (Zn)) المواقع (0.0.0) والثانية (الكبريت (S)) المواقع (1/4, 1/4, 1/4). [6]



الشكل 4.2: بنية كبريت الزنك.

3.7.2. البنية السداسية (hexagonal):

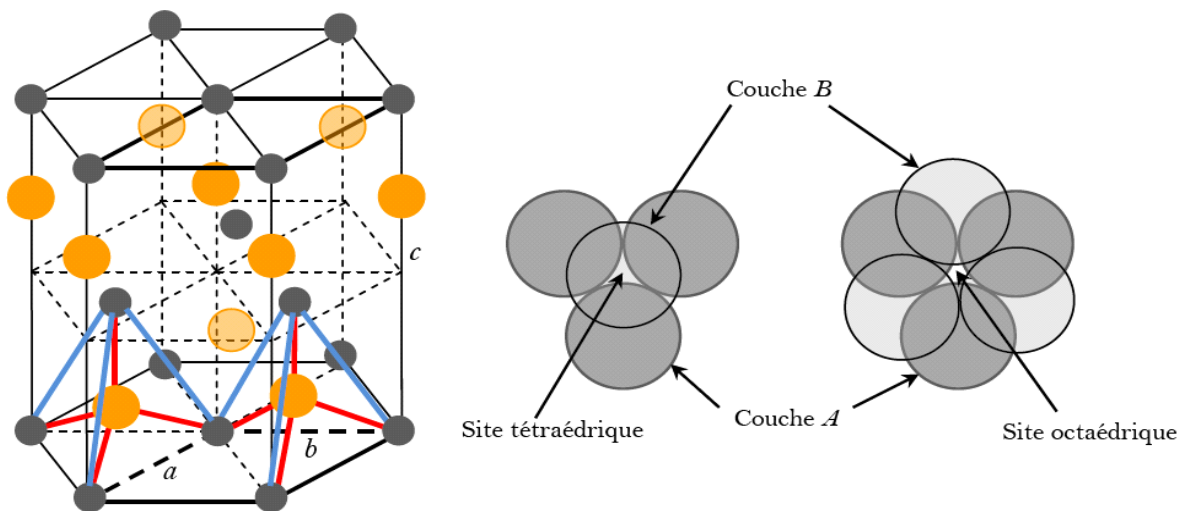
ZnS يتبلور أيضا في شكل سداسي، تسمى البنية Wurtzite، ثابت الخلية $a=b=3.81 \text{ \AA}$ ،

$$c=6.23 \text{ \AA} \text{ مع } (c/a=1.635 \text{ \AA})$$

$$\alpha=\beta=90^\circ \text{ و } \gamma=120^\circ \text{ كما هو موضح في الشكل.}$$

في هذه البنية، الوحدة تحتوي على ذرتين Zn و ذرتين S، الذرتين Zn تشغل الموضعين (000) و (3/1) كما في حالة البنية blende، كل ذرة محاطة ب 4 ذرات العنصر الآخر تشكل رباعي

الأسطح. [8]



الشكل 5.2 : البنية السداسية.

4.7.2. البنية NaCl:

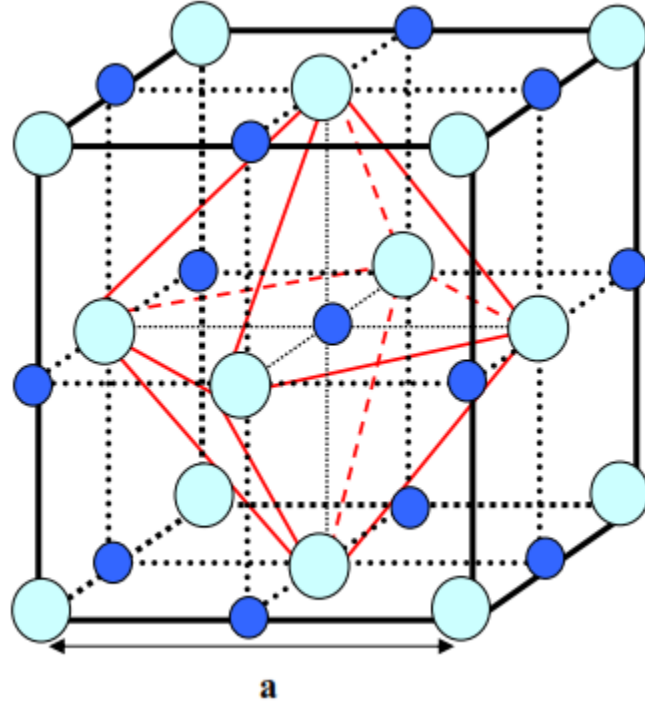
✓ الوصف:

ذرة الكلور تشغل البنية cfc.

ذرة الصوديوم تشغل المواقع الثمانية.

✓ التناسق:

بالنسبة لذرة الصوديوم تمتلك 6 ذرات كلور كأقرب جوار في نصف حرف الخلية.
وبالنسبة لذرة الكلور فتمتلك 6 ذرات صوديوم كأقرب جوار كذلك في نصف الحرف.



الشكل 2. 6 : البنية NaCl .

8.2. البنى الطبقيّة:

هي عبارة عن بنى تتشكل من الترتيب المتعاقب للطبقات المورقة بحيث تكون المسافة بين هذه الطبقات أهم من المسافة بين الذرات في نفس الطبقة. يمكن أن نقول عن بنية أنها طبقية إذا كان:

- المسافة بين هذه الطبقات تكون بين 3 و 4 انغستروم.
 - تكون المسافة بين الذرات من نفس الطبقة من رتبة 2 انغستروم.
- إذا لدينا نوعان من الروابط:
- الروابط في نفس الطبقة تكون قوية إما أيونية، تكافؤية أو معدنية.
 - تكون الروابط ضعيفة بين طبقتين وتكون إما هيدروجينية أو فاندروالز، وبالتالي فان الانشقاق يكون سهل في اتجاهات معينة.

9.2. تكامل منطقة بريليون والنقاط k :

تسمح نظرية بلوخ بتبسيط نظام لانتهائي من المعادلات إلى آخر منتهي ولكن لعدد غير محدود من النقاط k ، لحساب طاقة التكامل للنظام يجب المكاملة داخل ZB ، من اجل تكامل دقيق يتم تعيين منطقة بريليون بأصغر حجم ممكن وهذا ما يتطلب استعمال شبكية كثيفة مما يمدد فترة الحساب قليلا. الطريقة الأكثر توسعا للتقسيم هي الطريقة المقترحة من طرف مونخوروست (Monkhorost) وبالك (Pack) [9] والتي تسمح لنا بالحصول على شبكة مرتبة من النقاط k ببعد محدد ومختار.

1.9.2. نقاط التناظر العليا :

Γ : هذه النقطة هي مركز المنطقة الاولى لبريلوان، واحداثياتها $K_{\Gamma}(0,0,0)$
 X : وهي منتصف الوجه المربع للثماني الذي ينتمي لإحدى المحاور K_x ، K_y ، او K_z ، اذا لدينا

$$K_x = \frac{2\pi}{a} (\pm 1, 0, 0)$$

$$K_y = \frac{2\pi}{a} (0, \pm 1, 0)$$

$$K_z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \pm 1)$$

L : هذه النقطة هي مركز وجه سداسي في الجسم الثماني بالإحداثيات التالية:

$$K_L = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1)$$

W : تكون هذه النقطة في احد الرؤوس للوجه الرباعي بالإحداثيات

$$K_W = \frac{2\pi}{a} (0, 1/2, 0)$$

Z : تتواجد هذه النقطة في الخط الذي يربط مركز الوجه المربع بزوايا الثماني واحداثياتها

$$K_z = \frac{2\pi}{a} (1, 1/2, 1)$$

2.9.2. خطوط التناظر العليا :

Δ : يمثل الاتجاه $\langle 100 \rangle$ ، ويربط المركز Γ بالنقطة X .

Σ : وهي نقطة تنتمي الى مستوي التناظر $K_x = K_y$ او $K_x = K_z$ او $K_y = K_z$.

A : هذا الخط هو الاتجاه $\langle 100 \rangle$ ، يربط المركز Γ بالنقطة L .

10.2. الزمرة الفراغية (Space group):

في علم البلورات، الزمرة الفراغية لبلورة هي زمرة تماثل تصف البلورة في فضاء ثلاثي الأبعاد، والذي

يمكن أن يأخذ شكلا من بين مائتين وثلاثين حالة.

قائمة مراجع الفصل الثاني:

- [1] S. M. Sze, "Semiconductors Devises Physics and Technology", Translated to Arabic by F. G. Hayaty and H. A. Ahmed, Baghdad, (1990)
- [2] مقدمة في فيزياء الجسم الصلب (الجزء الثاني)، الدكتور عزيز داخل، ديوان المطبوعات الجامعية (1988)
- [3] J. Tauc, "Amorphous and liquid Semiconductors", Plenum press, London, N. Y, (1974)
- [4] Fahrenbruch A. L. and Bube R. H. Led "Fundamentals of Solar Cells", Academic, New York, (1993)
- [5] كتاب الفيزياء العام، الصف الثالث الثانوي، الجمهورية العربية السورية، تاريخ الطبعة 2012-2013، صفحة 213.
- [6] علم البلورات والأشعة السينية، أ.د. نعيمة عبد القادر أحمد وأ.د. محمد أمين سليمان، دار الفكر العربي. الطبعة الأولى. 2005.
- [7] فيزياء الحالة الصلبة، د. صبحي الراوي، د. شاکر جابر شاکر، د. يوسف مولود حسن. جامعة الموصل (1990).
- [8] AH. Souici, « Physique des semi-conducteur », Univ Bejaia, (2013-2014)
- [9] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, On Special Points for Brillouin Zone Integrations, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.

الفصل الثالث

الفصل 3: النتائج والمناقشة

1.3. مقدمة :

تمثل المواد الكالوجينية الثلاثية ذات الصيغة الكيميائية (AMQ_2) عائلة من البلورات التي جذبت الباحثين لامتلاكها بنية كيميائية غنية وخصائص فيزيائية مهمة [1]، هذه المركبات تعتبر كمواد واعدة لاستخدامها في الأجهزة البصرية اللاخطية في نطاق الأطوال الموجية تحت الحمراء القصيرة والمتوسطة [2,3].

أغلب البحوث حول هذه المواد (AMQ_2) تتركز كثيرا على المركبات التي تحتوي على عنصر الليثيوم ($LiMQ_2$) [2-5]، من جهة أخرى لا نجد الكثير من الأبحاث حول المواد ذات عنصر البوتاسيوم (KMQ_2) بسبب صعوبة تحضيرها وحساسيتها للهواء [6]، حيث يعتبر ويس (weiss) ومعاونيه أول من قدم تقرير حول المركبات الثلاثية الكالوجينية للألمنيوم مع عنصر البوتاسيوم [7]. وفي سنة 2000 قام الباحثان كيم وهوغ بانك (Kim et al) (Hughbanks) بتحضير المركبات (KMQ_2 (M=Al, Ga)) وتحديد بنيتها البلورية [6].

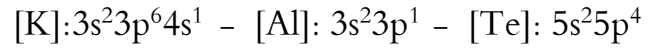
التحضير أو الوصف بطريقة (XRD) وكذلك قياس العصابة الممنوعة يكون معتمدا على دراسة نظرية لأنصاف النواقل الثلاثية ($KGaSe_2$) تم على يد الباحث فانغ ومعاونيه [1]، ولكن للأسف تعتبر المعلومات حول هذه المركبات ($KAlQ_2$) معلومات جد محدودة.

الدراسة باستعمال انعراج الأشعة اكس أثبت بان هذه المركبات ذات بنى طبقية متماثلة بنيويا ($KGaSe_2$), (A=Al, Cs) و ($RbInQ_2$, $TiGaSe_2$, $KInQ_2$) [9-1].

2.3. البنية البلورية للعناصر:

المركب المدروس في هذا العمل يتشكل من ثلاث عناصر هي على الترتيب K، Al، Te، كل عنصر من هذه العناصر يمتلك خصائص مميزة نذكر منها التوزيع الإلكتروني والبنية البلورية :

✓ أولاً: التوزيع الإلكتروني:

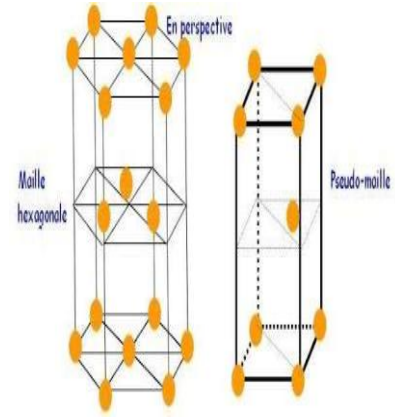
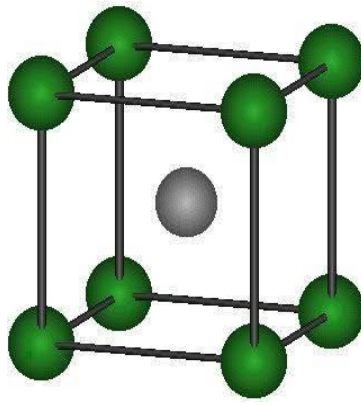
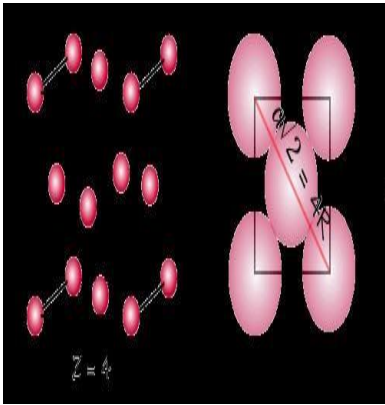


✓ ثانياً: البنية البلورية:

Al : CFC

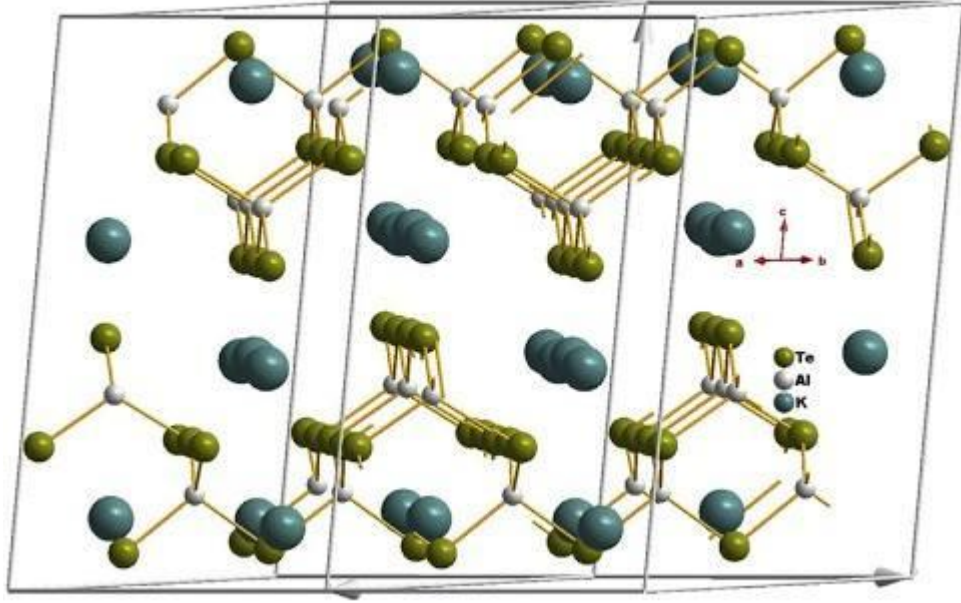
K : CC

Te : hexagonal



الشكل 1.3: التمثيل البلوري للعناصر: Al، K، و Te.

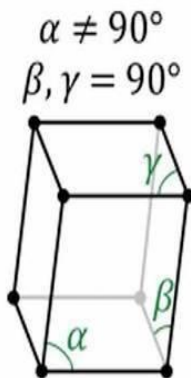
الدمج بين هذه العناصر الثلاث أعطى ما يسمى بالمركب الثلاثي الكالوجيني $KAlTe_2$ الذي يملك بنية بلورية أحادية الميل "مونوكليتيك" والممثلة بالشكل التالي:



الشكل 2.3 : التمثيل البلوري للمركب $KAlTe_2$.

✓ وصف البنية أحادية الميل "مونوكليتيك" (Monoclinic):

يوصف هذا النظام البلوري بواسطة ثلاثة متجهات لها أطوال مختلفة، يكون اثنان منهما متعامدان، في حين يشكل الثالث زاوية مختلفة عن 90° .



الشكل 3.3 : التمثيل البلوري للبنية احادية الميل في خليتها الأولية.

يتبلور المركب الثلاثي ($KAlTe_2$) في بنية من الصنف مونوكليتيك في فضاء المجموعة ($C2/c$) والتي رقمها 15 في الجدول العالمي لعلم البلورات، تحتوي الخلية العنصرية على 16 شكل من التجمعات $KAlQ_2$.

حيث أثبتت أعمال الباحث كيم [6] أن هذه المركبات هي عبارة عن مواد متعددة الطبقات، حسب الشكل (2-3) الذي يمثل $1 \times 2 \times 1$ الخلية الأولية للمركب $KAlQ_2$ ، تعتبر خلية المركب $KAlTe_2$ على أنها مجموعة من الطبقات ثنائية الأبعاد ودورية بانتظام وتكون مفصولة بكاتيونات (K^+)، تكون كل طبقة في حالة دوران حول زاوية مستقيمة بالنسبة للطبقة التي قبلها، تتشكل رابطة طبقية بينية (interlayerbonding) بين الذرات K و Te بينما تتشكل رابطة داخلية بين Al و Te (intralayerbonding) [8].

✓ المواقع الذرية لويكوف (Wyckoff positions) للبلورة $KAlTe_2$ هي :

$$Te1: 4e (0, y_{Te1}, 0, 25)$$

$$Te2: 4e (0, y_{Te2}, 0, 25)$$

$$Te3: 8f (x_{Te3}, y_{Te3}, z_{Te3})$$

$$Te4: 8f (x_{Te4}, y_{Te4}, z_{Te4})$$

$$Te5: 8f (x_{Te4}, y_{Te4}, z_{Te4})$$

$$Al1: 8f (x_{Al1}, y_{Al1}, z_{Al1})$$

$$Al2: 8f (x_{Al2}, y_{Al2}, z_{Al2})$$

$$K1: 8f (x_{K1}, y_{K1}, z_{K1})$$

$$K2: 8f (x_{K2}, y_{K2}, z_{K2})$$

حيث الإحداثيات $(x_{Tei}, y_{Tei}, z_{Tei})$ ، $(x_{Ali}, y_{Ali}, z_{Ali})$ و (x_{Ki}, y_{Ki}, z_{Ki}) هي الإحداثيات الداخلية للذرات K، Al و Te على التوالي، المؤشر (i) هو الترميز الذي يميز بين المواقع الكريستالوغرافية الغير متعادلة بالنسبة لنفس العنصر.

3.3. طريقة الحساب:

حساب الخصائص الفيزيائية للمركب $(KAlTe_2)$ في هذا العمل تمت باستعمال النظرية المعروفة بالمبدأ الأول للكمونات الزائفة (PP-PW) المدرجة في برنامج الكاستاب وهذا في إطار نظرية دالة كثافة الموجة (DFT) [10].

التجاذب بين إلكترون-نواة في الطبقات الذرية العميقة تمت معالجته باستعمال طريقة الكمون الزائف (النوع عالي الدقة لفاندريلت) (ultra soft)[11]. معالجة كمون التبادل والارتباط تم عن طريق تقريب التدرج المعمم مع دالية (Perdew-Burke-Ernzerhof) (GGA-PBE)[12].

تعتبر الالكترونات للحالات الالكترونية على أنها الكترونات التكافؤ:

$$[\text{Te}]: 5s^2 5p^4 \quad [\text{Al}]: 3s^2 3p^1 \quad [\text{K}]: 3s^2 3p^6 4s^1$$

تم توسيع دوال الموجه لجزيئات كوهن وشام في توزيع موجي مستوي إلى طاقة القص (E_{cut}) الحركية بقيمة تساوي 400 الكترون فولط، وهي قيمة اتساعها يكفي للحصول على تقارب جيد.

عملية التماسك الذاتي تمت في شبكة متكونة من $3 \times 4 \times 4$ نقطة من (ك) موزعة بانتظام في منطقة بريليون الأولى وذلك باستعمال الطريقة المعيارية (لمنخورست-باك) (Monkhorst-Pack) [13] و باستعمال تقنية التصغير (التدنية) لبرويدن فليتشر (BFGS) (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) [14] تم تحديد معاملات الاستقرار (التوازن) للبنية البلورية، وهي وسيلة سريعة من اجل إيجاد البنية ذات ادنى طاقة. في هذه الدراسة اخترنا معيار التقارب للطاقة الكلية المساوية ل ($5 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$) ، القوى الايونية العظمى لهيلمان-فاينمان (Hellmann-Feynman) تساوي الى ($0,01 \text{ eV/\AA}$) مع انزياح اعظمي يساوي $5 \times 10^{-4} \text{ \AA}$

4.3. الخصائص البنيوية :

كخطوة أولى لوصف الخصائص الفيزيائية للمركب، جميع المعاملات البنيوية تم تحسينها وذلك في ضغط يساوي الى 0GPa وذلك باستعمال المعطيات التجريبية المتاحة من المرجع [6].

معاملات البنية المحسنة (a, b, c) ، وحجم الخلية V، الزاوية β وكذلك الإحداثيات الذرية الداخلية تم ترتيبها في الجداول (1.3) و (2.3) وكذلك المعطيات التجريبية المتاحة والموافقة للمركب المدروس.

الجدول 1.3 : الثوابت البنيوية للبنية أحادية الميل KAlTe_2 : ثوابت الخلية (a, b, c) بوحدة \AA ، الزاوية β (بالدرجة) و حجم الخلية الأساسية ($V(\text{\AA}^3)$).

$V(\text{\AA}^3)$	β (degré)	c(\AA)	b(\AA)	a(\AA)	
2354.45	99.97	16.734	11.987	11.926	العمل الحالي
2259.3	100.32	16.465	11.812	11.808	التجربي [6]

كما نلاحظ من خلال الجداول (1.3) و (2.3)، القيم التي تم الحصول عليها هي قيم متوافقة بطريقة جيدة مع المعطيات التجريبية المتاحة.

أعلى قيمة للخطأ النسبي بالنسبة للمحور C يساوي الى 1.4% أما بالنسبة لمعاملات الشبكة المتبقية فيساوي الى 0.5%، وهذا يدل على دقة الطريقة المعتمدة في الحساب لهذا العمل.

الجدول 2.3: قيم الاحداثيات الذرية (x,y,z) المحسوبة والمقاسة للمركب $KAlTe_2$.

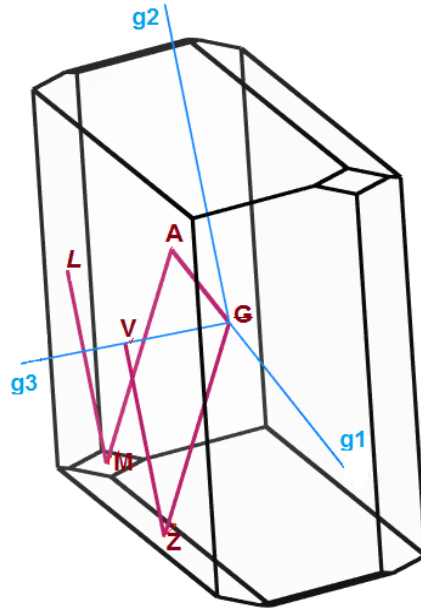
الذرات	W. P.	x		y		z	
		المحسوبة	التجريبية	المحسوبة	التجريبية	المحسوبة	التجريبية
$KAlTe_2$							
Te1	4e	0.0	0.0	0.5717	0.571	0.25	0.25
Te2	4e	0.0	0.0	0.0539	0.054	0.25	0.25
Te3	8f	0.2049	0.2037	0.0605	0.0624	0.0653	0.0635
Te4	8f	0.2621	0.260	0.3138	0.3124	0.2482	0.248
Te5	8f	0.0466	0.0468	0.3113	0.3125	0.4358	0.4356
Al1	8f	0.6035	0.6029	0.6888	0.686	0.1617	0.1608
Al2	8f	0.1456	0.147	0.4352	0.440	0.3371	0.3380
K1	8f	0.4666	0.467	0.3152	0.3132	0.1087	0.1135
K2	8f	0.2826	0.286	0.0642	0.061	0.3818	0.3876

5.3. الخصائص الالكترونية:

دراسة الخصائص الالكترونية للمركبات تسمح بتحديد ماهية المركب سواء كان عازلا ناقلا أو نصف ناقل وكذلك تحديد الروابط بين ذراته وذلك للفهم الجيد للخصائص الفيزيائية للجسم.

أطياف العصابة الالكترونية المحسوبة للمركب $KAlTe_2$ على طول الخطوط الرابطة بين نقاط التماثل للمنطقة الاولى لبريلوان (الشكل (3-4)):

الشكل (3-5). القيمة 0 للطاقة مثبتة أعلى عصابة التكافؤ. $L(-1/2,0,1/2)$, $M(-1/2,-1/2,1/2)$, $A(-1/2,0,0)$, $Z(0,-1/2,1/2)$, $V(0,0,1/2)$, ممثلة في



الشكل 4.3 : منطقة برليون الأولى للخلية الأولية لأحادي البلورة $KAlTe_2$ ، النقاط الخاصة لمنطقة برليون

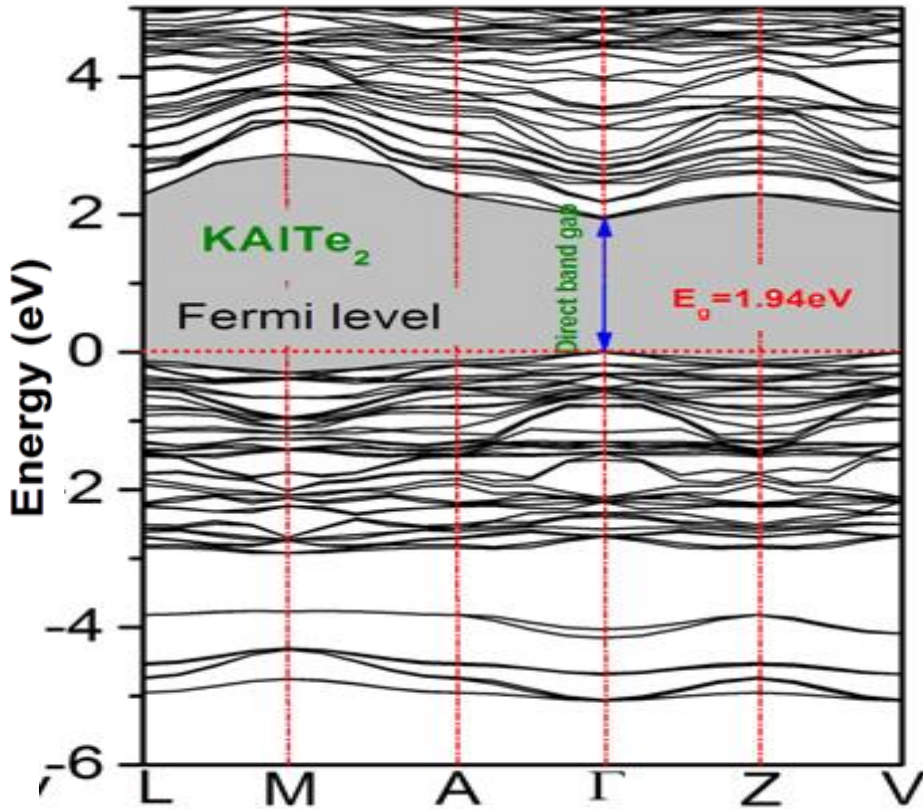
الأولى، وطول المسافة التي منها طيف بنية العصابة.

$$L(-1/2,0,1/2), M(-1/2,-1/2,1/2), A(-1/2,0,0), Z(0,-1/2,1/2), V(0,0,1/2).$$

✓ عصابة الطاقة:

تعرف عصابة الطاقة على أنها تمثيل لقيم الطاقة بالنسبة للإلكترون بدلالة شعاع الموجة k في الشبكة المعكوسة، ويمكن تعريف المانع الطاقوي على أنه الفرق بين اعلي قيمة لعصابة التكافؤ وادنى قيمة لعصابة النقل في نقاط تناظرية محددة.

التمثيل البياني لعصابة الطاقة بالنسبة للمركب $KAlTe_2$ مبين في الشكل (3-5):



الشكل 5.3 :بنية عصابة الطاقة لمركب KAlTe₂.

كما يظهر من خلال الرسم (5.3) يمكن ملاحظة وجود مانع طاقي مباشر بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ (VB_{max}) وأدنى قيمة لعصابة النقل (CB_{min}) تقعان في النقطة غاما لمنطقة بريليون (BZ) للمركب KAlTe₂ ، اذ يمكن تصنيف المركب KAlTe₂ كنصف ناقل بفجوة مباشرة (gap direct).

القيمة الموافقة للعصابة الممنوعة للمركب KAlTe₂ تساوي إلى 1.94 eV ، مما هو متعارف عليه فان التقريب (GGA) يقلل من قيمة العصابة الممنوعة المحسوبة على القيمة التجريبية، لهذا تبقى القيم المحسوبة كتقدير أدنى للقيم الحقيقية لعصابة الممنوعة [15].

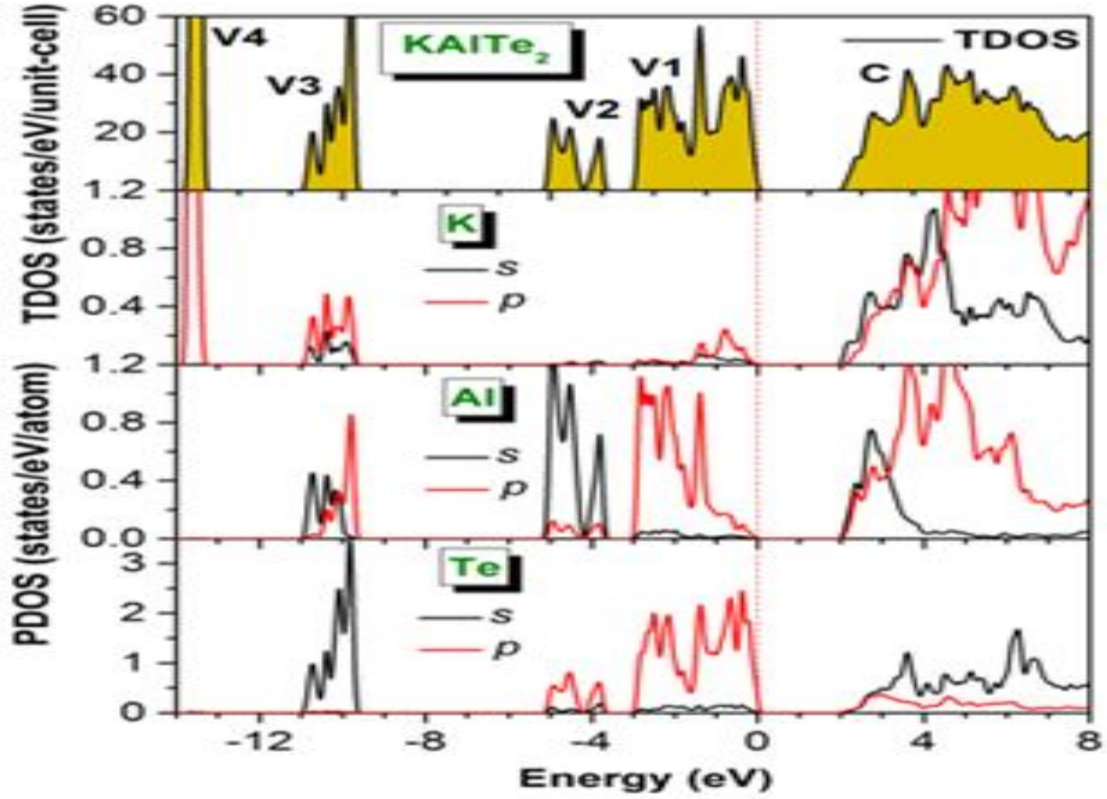
القيم المتحصل عليها بالنسبة لعصابة الطاقة مقارنة مع قيم نظرية سابقة من المرجع [16] هي قيم مطابقة وهذا ما يدل على صحة الحسابات المتبعة في هذا العمل.

الجدول 3.3: قيم المانع الطاقي بالنسبة للمركبات المشابهة بنيويا للمركب $KAlTe_2$

		E_g (eV)
$KAlTe_2$	المحسوبة	1.94
$KGaSe_2$	التجريبي [1]	2.60(d)
$RbInS_2$	التجريبي [8]	2.8(d)
$RbInSe_2$	التجريبي [8]	2.0(d)
$TiGaSe_2$	التجريبي [18-17]	-
$TiGaS_2$	التجريبي [18-17]	-
$TiInS_2$	التجريبي [18-17]	-

✓ كثافة الحالات الالكترونية :

لتحديد أصل الحالات التي شكلت عصابات التكافؤ والنقل مع فهم طبيعة التجاذبات التي تحدث بين الذرات للمركب المدروس، نقوم بتحليل كثافة الحالة الكلية والجزئية (PDOS و TDOS) على التوالي للمنحنيات الممثلة في الشكل (6.3).



الشكل 6.3: كثافة الحالات الالكترونية الكلية والجزئية للمركب $KAlTe_2$.

من خلال تمثيل كثافة الحالات يمكن ملاحظة النتائج التالية:

- ✓ عصابات التكافؤ تتكون من 4 مجموعات كبيرة نرمز لها ب V1, V2, V3, V4.
 - ✓ المجموعة V4 تتمركز في حوالي -13.6 (eV) ناتجة عن الحالات K-3p.
 - ✓ المجموعة V3 هي مجموعة ناتجة من خليط للحالات K-4s3p، Al-3s4p، و Te-5s.
 - ✓ المجموعة V2، في مجال الطاقة بين -3.72 eV إلى -5.13 eV تتكون أساسا من الحالات Al-3s المهجنة مع الحالات Te-5p مع تواجد توزيع قليل للحالات Al-3p و Te-5s.
 - ✓ المجموعة العليا لعصابة التكافؤ V1 من حوالي -3.0 eV الى غاية مستوي فارمي، تشكلت أساسا من الحالات p المهجنة بين الذرات Al و Te مع توزيع ضئيل للمدارات K-3p.
 - هذا التهجين يمكن أن يشير إلى تواجد رابطة كيميائية تكافؤية بين Al و Te.
 - ✓ بالنسبة لعصابة النقل فنلاحظ وجود منطقة وحيدة نرمز لها بالرمز C تقع في المجال الطاقوي (-2 eV) وهي متشكلة أساسا من مساهمة قوية للمدارين s و p للذرتين K و Al.
- هذه النتائج موافقة للنتائج النظرية المتوفرة في المرجع [16].

قائمة مراجع الفصل الثالث:

- [1] K. Feng, D. Mei, L. Bai, Z. Lin, J. Yao, and Y. Wu, "Synthesis, structure, physical properties, and electronic structure of KGaSe₂," Solid State Sciences, vol. 14, pp. 1152–1156, 2012.
- [2] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, A. Titov, V. Petrov, J. J. Zondy, P. Krinitsin, A. Merkulov, V. Vedenyapin, and J. Smirnova, "Growth and properties of LiGaX₂ (X= S, Se, Te) single crystals for nonlinear optical applications in the mid-IR," Crystal Research and Technology, vol. 38, pp. 379–387, 2003.
- [3] A. Kosobutsky and Y. M. Basalaev, "First principles study of electronic structure and optical properties of LiMTe₂ (M= Al, Ga, In) crystals," Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 71, pp. 854–861, 2010.
- [4] L. Isaenko and I. Vasilyeva, "Nonlinear LiB III C VI₂ crystals for mid-IR and far-IR: Novel aspects in crystal growth," Journal of Crystal Growth, vol. 310, pp. 1954–1960, 2008.
- [5] J. Kim and T. Hughbanks, "Synthesis and Structures of New Ternary Aluminum Chalcogenides: LiAlSe₂, α -LiAlTe₂, and β -LiAlTe₂," Inorganic Chemistry, vol. 39, pp. 3092–3097, 2000.
- [6] J. Kim and T. Hughbanks, "Synthesis and Structures of Ternary Chalcogenides of Aluminum and Gallium with Stacking Faults: KMQ₂ (M= Al, Ga; Q= Se, Te)," Journal of Solid State Chemistry, vol. 149, pp. 242–251, 2000.
- [7] J. Weis, H. Schäfer, and G. Schön, "Neue ternäre Telluride und Selenide der Alkalimetalle mit Elementen der 3. Hauptgruppe," Zeitschrift für Naturforschung B, vol. 31, pp. 1336–1340, 1976.
- [8] F. Q. Huang, B. Deng, D. E. Ellis, and J. A. Ibers, "Preparation, structures, and band gaps of RbInS₂ and RbInSe₂," Journal of Solid State Chemistry, vol. 178, pp. 2128–2132, 2005.
- [9] H.-Y. Zeng, F.-K. Zheng, R.-P. Chen, Z.-C. Dong, G.-C. Guo, and J.-S. Huang, "Reactive flux syntheses, crystal structures and band gaps of AlInS₂

- (A= Rb, Cs)," Journal of Alloys and Compounds, vol. 432, pp. 69-73, 2007.
- [10] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, "First principles methods using CASTEP," Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, vol. 220, pp. 567-570, 2005.
- [11] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," Physical Review B, vol. 41, pp. 7892-7895, 1990.
- [12] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals," Physical Review B, vol. 59, p. 7413, 1999.
- [13] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," Physical Review B, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.
- [14] D. F. Shanno, "On broyden-fletcher-goldfarb-shanno method," Journal of Optimization Theory and Applications, vol. 46, pp. 87-94, 1985.
- [15] M. Brik, "First-principles calculations of the structural, electronic, optical and elastic properties of the CuYS2 semiconductor," Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 25, p. 345802, 2013.
- [16] A. Benmakhlof, A. Bentabet, Structural, elastic, electronic and optical properties of $KAlQ_2$ (Q=Se,Te): a DFT study, solid state sciences 48 (2015) 72-81.
- [17] N. Gasanly, B. Akinoğlu, Ş. Ellialtıoğlu, R. Laiho, and A. Bakhlyshov, "Elastic coefficients in $TlGa$ ($S_{1-x}Se_x$)₂ and $TlIn_xGa_{1-x}S_2$ layer mixed crystal by Brillouin scattering," Physica B: Condensed Matter, vol. 192, pp. 371-377, 1993.
- [18] K. Allakhverdiev, R. Guliev, L. Kulevskii, A. Savelev, E. Y. Salaev, and V. Smirnov, "A method of measurement of the refractive indices of crystals with layered structure," physica status solidi (a), vol. 60, pp. 309-312, 1980.

الخلاصة

تطرقنا في هذا العمل إلى دراسة نظرية مفصلة للخصائص البنيوية والالكترونية للمركب الكالوجيني الثلاثي $KAlTe_2$ وذلك باستعمال طريقة الكمون الزائف المدرجة في برنامج الكاستاب في إطار نظرية الكثافة الوظيفية، مع اعتماد تقريب التدرج المعمم GGA لاستخراج هذه النتائج.

يمكن تلخيص هذه النتائج كما يلي:

1. العوامل البنيوية للحالة الأساسية المحسوبة هي قيم متقاربة بامتياز مع القيم التجريبية والنظرية المتاحة.
2. تحليل بنية العصابة المحسوبة بينت بان البلورة هي نصف ناقل ذو فجوة طاوية مباشرة مساوية إلى 1.49 إلكترون فولط.
3. مصدر الحالات الالكترونية لعصابة التكافؤ والنقل تم تحديدها عن طريق تحليل كثافة الحالات الالكترونية الكلية والجزئية.
4. أظهرت هذه النتائج تماثلا مع القيم التجريبية والنظرية السابقة والمتاحة في حدود أخطاء الحساب.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية للمركب $KAlTe_2$ الكالوجيني باستخدام طريقة الكمونات الزائفة في إطار نظرية دالية الكثافة للخصائص البنيوية والالكترونية باستخدام تقريب التدرج المعمم GGA ، أظهرت هذه الدراسة بان المركب $KAlTe_2$ هو نصف ناقل ذو عصابة ممنوعة في اتجاه مباشر بقيمة 1.49 إلكترون فولط وببنية مستقرة من نوع مونوكلينيك.

Résumé

Dans ce travail on a effectuée une étude théorique pour le composé $KAlTe_2$, avec la méthode des pseudo-potentiels dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité des propriétés structurales et électroniques, en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA . L'étude montre que le composé kalogénure est un semi conducteur avec un gap énergétique direct égal à 1.49eV , avec une structure stable monoclinique.

Abstract

In this work a theoretical study was performed of the $KAlTe_2$ compound, with the pseudo-potentials method within the framework of density functional theory DFT of the structural and electronic proprieties, using the generalised gradient approximation GGA . The study confirm that the calogénure compound $KAlTe_2$ is a semi conductor with a direct energetic gap equal to 1.49eV , and a stable monoclinic structure.