

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد بوضياف - المسيلة

ميدان: علوم المادة

فرع: الفيزياء.

تخصص: فيزياء المواد



كلية: العلوم.

قسم: الفيزياء.

رقم: PH/MAT/12/2022

## مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالبة: لسلت مسعودة

تحت عنوان

دراسة الخواص البنيوية، الإلكترونية والمرونة للمواد

**BeX ( X = S , Se )**

تمت المناقشة يوم / / 2022/ أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا  
مشرفا و مقرا  
ممتحنا

جامعة المسيلة  
جامعة المسيلة  
جامعة المسيلة

سايب سليمة  
فراحتية سامية  
بن يطو سامية

السنة الجامعية: 2022/2021

## شكر و امتنان

أولا احمد الله على توفيقه لي بإنجاز هذا العمل المتواضع.

كما أتقدم بالشكر الجزيل للأستاذة الكريمة **فراحتية سامية** على كل ما قدمته لي من معلومات و نصائح وتوجيهات طيلة فترة انجاز هذا العمل.

كما لا يفوتني أن أتوجه بالشكر إلى أعضاء لجنة التحكيم المكونة من الأستاذة الفاضلة **سايب سليمة** أستاذ التعليم العالي بجامعة محمد بوضياف بالمسيلة رئيسا والأستاذة الكريمة **بن يطو سامية** أستاذ محاضر بجامعة محمد بوضياف لقبولهم تقييم هذا العمل.

الطالبة: **لسلت مسعودة**

## الإهداء

إلى الوالدة الكريمة حفظها الله و أدامها نورا لدربي  
إلى العائلة الكريمة و جميع من تلقيت منهم  
الدعم و النصح  
إلى كل من علموني و استفدت منهم في حياتي العلمية و  
العملية و في مقدمتهم الأستاذة الدكتورة  
فراحتية سامية  
إلى زملائي طلبة ماستر 2 تخصص فيزياء المواد دفعة  
2022/2021

الطالبة: نسلت مسعودة

# الفهرس

شكر

إهداء

01 .....مقدمة

03 .....قائمة المراجع

**الفصل 1: نظرية دالية الكثافة DFT و طريقة الأمواج المستوية و شبه الكمون PP – PW**

04 .....1. مقدمة

04 .....2. معادلة شرودنجر

05 .....1.2. تقريب بورن أو بنهايمر

06 .....2.2. تقريب هار تري-فوك

07 .....3. نظرية دالية الكثافة الالكترونية

07 .....1.3. نظريتي هوهنبارغ و كوهن

07 .....✓ النظرية الأولى

07 .....✓ النظرية الثانية

08 .....2.3. معادلات كوهن-شام

10 .....3.3. تابع تبادل – ارتباط

10 .....1.3.3. تقريب كثافة الموضع LDA

11 .....2.3.3. تقريب التدرج المعمم GGA

11 .....4. شبه الكمون و الموجة المستوية PP – PW

11 .....1.4. نظرية بلوخ

12 .....2.4. تقريب القلب المتجمد

12 .....3.4. تقريب شبه الكمون

13 .....4.4. إنشاء شبه الكمون

13	.....5.4 أمثلة على شبه الكمون
13	.....1.5.4 الكمون ذو الطويلة المحفوظة
14	.....2.5.4 الكمون فائق الليونة لفاندريلت
14	.....6.4 منطقة بريوان الأولى
15	.....قائمة المراجع

## الفصل 2 : عموميات حول أنصاف النواقل II – VI و المركبات BeX

16	.....1 مقدمة
16	.....2 تصنيف المواد الصلبة
17	.....3 أنصاف النواقل
18	.....4 أنواع أنصاف النواقل
18	.....5 الانتقالات الالكترونية
18	.....1.5 الانتقالات الالكترونية المباشرة
18	.....2.5 الانتقالات الالكترونية غير المباشرة
19	.....6 نظرة عامة حول أنصاف النواقل II – VI
19	.....7 أنصاف النواقل II – VI المدروسة في هذه المذكرة
19	.....1.7 المركبات BeX
21	.....2.7 كبريتيد البريليوم BeS
22	.....3.7 سيلينيد البريليوم BeSe
23	.....قائمة المراجع

## الفصل 3: النتائج و المناقشة

25	.....1 مقدمة
25	.....2 تفاصيل الحساب
26	.....3 اختبار التقارب

26	.....1.3. أحسن اختيار لعدد النقاط (k – points)
26	.....2.3. أحسن اختيار لطاقة القطع $E_{\text{cutoff}}$
28	.....4. الخواص البنيوية
32	.....5. الخواص الالكترونية
32	.....1.5. بنية عصابات الطاقة
34	.....2.5. كثافة الحالات الالكترونية الكلية (TDOS) و الجزئية (PDOS) للمركبات
38	.....6. خواص المرونة
39	.....7. الخواص الميكانيكية
42	.....قائمة المراجع
44	.....خلاصة عامة

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

ملخص

# مقدمة عامة

## مقدمة عامة

تلعب فيزياء المواد في وقتنا الحاضر دورا هاما في التطور التكنولوجي، لذا فهي تشكل مجالا واسعا و متجددا حيث ينشط عدد كبير من الباحثين التجريبيين و النظريين، فعند اختيار المادة لاستعمالها في تطبيق تكنولوجي ما يجب التأكد أولا من ملائمة خواصها الفيزيائية و الكيميائية مع التطبيقات المرغوبة. ترتبط الخواص الفيزيائية و الكيميائية للمواد الصلبة ارتباطا وثيقا بينيتها الالكترونية، لذلك من الضروري معرفة البنية الالكترونية للمواد و ذلك للتنبؤ بخواصها الفيزيائية و الكيميائية و سلوكها خلال التجارب كذلك لفهم و تفسير النتائج التجريبية المتحصل عليها في حالة إخضاعها للتجريب، و هذا ما يجعلها هدف رئيسي لفيزياء و كيمياء المواد الصلبة.

يمكن الحصول على البنية الالكترونية للمواد نظريا و ذلك بحل معادلة شرودنجر [1]، حسب نظرية ميكانيكا الكم، و في سبيل ذلك طور الكيميائيون و الفيزيائيون النظريون العديد من الطرق و النماذج لحل معادلة شرودنجر للذرات و الجزيئات و المواد، من بينها الطرق المسماة بطرق المبدأ الأول و التي تمتاز بأنها أكثر دقة و عدم حاجتها للمعطيات التجريبية لحساب البنية الإلكترونية للمادة فقط تحتاج معرفة الطبيعة الكيميائية للعناصر المشكلة للمادة المدروسة.

لقد أصبحت الطرق الحسابية المبنية على المبادئ الأولى تشكل في وقتنا الحاضر أداة أساسية و فعالة لحساب البنية الالكترونية للمواد و منه التنبؤ بخواصها البنيوية و الالكترونية و الميكانيكية و الضوئية و غيرها. فقد أصبحت الوسيلة المفضلة لتفسير و فهم النتائج التجريبية، بل حتى استطاعت أن تحل محل التجربة في كثير من الأحيان خاصة التي يصعب فيها إجراء القياسات التجريبية.

تستند طرق المبدأ الأول على نظرية دالية الكثافة [2,3]، و التي تستند بدورها على نظرية هوهنبارغ و كوهن [2] و قد بنيت العديد من الطرق الحسابية في إطار نظرية الكثافة الوظيفية و التي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من خواص المواد البلورية، و من بين هذه الطرق نجد طريقة الأمواج المستوية مع شبه الكمون [4,5].

في هذا العمل سنقوم بدراسة الخواص البنيوية و الالكترونية و خواص المرونة بالإضافة إلى الخواص الميكانيكية لأنصاف النواقل  $BeX$  حيث  $X = S, Se$  و ذلك باستعمال برنامج *Abinit* [6]، الذي يستند أساسا على نظرية الكثافة الوظيفية *DFT* معتمدين على طريقة الأمواج المستوية مع شبه الكمون، لتحديد كمون التبادل و الارتباط سنستعمل تقريب التدرج المعمم *GGA* [7]، ينقسم هذا العمل إلى ثلاثة فصول:

في الفصل الأول، نذكر بعض التقديرات التقريبية المستخدمة لتبسيط معادلة شرودنجر لمادة صلبة بلورية بهدف تسهيل حلها مثل تقريبات بورن أوبنهايمر و هارترتي فوك و توماس فيرمي، و شرح لنظرية دالية الكثافة الالكترونية *DFT* التي أثبتت كفاءتها في حل المعادلة المكافئة لمعادلة شرودنجر (معادلة كون و شام)

كما سنخرج على طريقة الأمواج المستوية و مفهوم تقريب شبه الكمون و دوره في تبسيط مشكلة البنية الإلكترونية.

في الفصل الثاني سنتطرق إلى إظهار بعض العموميات حول أشباه النواقل من النوع VI – II و تحديدا المركبات  $BeX$  حيث  $X = S, Se$  كما سنتطرق إلى شرح بعض المفاهيم المتعلقة بها مثل مفهوم الفجوة المباشرة و الغير مباشرة و علاقتها بسلوك المواد و بالتالي تفسير بعض خواصها.

أما الفصل الثالث فسيكون خاص بمناقشة النتائج المتحصل عليها حول الخصائص البنيوية و الإلكترونية و خواص المرونة و الخواص الميكانيكية للمركبات  $BeX$  حيث  $X = S, Se$  من خلال برنامج *Abinit* و مقارنتها مع النتائج التجريبية و النظرية المتاحة.

و في الأخير سوف ننهي هذه المذكرة بتقديم خلاصة عامة حول النتائج التي توصلنا إليها فيما يخص هذه المركبات و خواصها.

## قائمة المراجع

- [1] عطالله مراد، أطروحة الدكتوراه، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لبعض المواد المغناطيسية، جامعة بسكرة.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [4] A. Zaoui, F. Elhadj Hassan, J.Phys.Condens-Matter. 18 (2006) 3647.
- [5] M. Ferhat, A. Zaoui, M. certier et al, Physica. B 252 (1998) 2295.
- [6] X. Gonze, J. -M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.M.Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J. -Y. Raty, and D. C. Allan, Comput. Mater. Sci, 25(2002) 478.
- [7] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77 (1996) 3865.

## الفصل 1

نظرية دالية الكثافة DFT و طريقة الأمواج

المستوية و شبه الكمون PP – PW

## 1. مقدمة

تحتوي المواد الصلبة على عدد كبير من الجسيمات المتفاعلة فيما بينها والمتمثلة في الإلكترونات، وهي جسيمات سالبة الشحنة، والأنوية الذرية، وهي جسيمات موجبة الشحنة و تكون عادة مرتبة في نظام بلوري شبكي. إذا كان لدينا  $N$  نواة سنكون أمام مسألة تفاعل كهرومغناطيسي لعدد  $N + NZ$  من الجسيمات، و بما أن الخواص الفيزيائية للمادة الصلبة مرتبطة ارتباطاً وثيقاً بديناميكية هذه الجسيمات الخفيفة فان وصف هذه الجملة يتطلب استخدام قوانين الميكانيك الكمي، و في ميكانيكا الكم توصف حركية هذه الجملة من الجسيمات الخفيفة بواسطة معادلة شرودنجر [1].

## 2. معادلة شرودنجر (Schrödinger equation)

في منتصف عشرينات القرن الماضي وضع اروين شرودنجر معادلته الشهيرة التي سميت باسمه " معادلة شرودنجر"، و هي تصف حالة الجسيم الكمية، تنص على أن لكل جسيم دالة موجية مصاحبة تنتشر لتملأ الفراغ الكوني كله، تكون هذه الدالة أقوى في مكان الجسيم و تضعف كلما ابتعدنا عنه. يسمى النموذج الذري الذي يتعامل مع الإلكترونات على أنها موجات بالنموذج الموجي الميكانيكي للذرة أو النموذج الميكانيكي الكمي للذرة، يحدد هذا النموذج طاقة الإلكترون بقيم معينة [2].

حل معادلة شرودنجر عبارة عن دالة موجية، ترتبط مع احتمال وجود الإلكترون ضمن حجم معين من الفراغ حول النواة، حيث تنتبأ دالة الموجة بمنطقة ثلاثية الأبعاد يتواجد بها الإلكترون حول النواة تسمى بالمجال، و هو يصف الموقع المحتمل لوجود الإلكترون. يوصف نظام الجسيمات ( أيونات + الكترونات) المتفاعلة بالمعادلة التالية [2]:

$$(1.1) \quad H\psi = E\psi$$

حيث  $\psi$  دالة الموجة للبلورة و  $E$  طاقة الحالة الأساسية للبلورة.

$H$ : هو الهاملتونيان الذي يصف التفاعل الكهروستاتيكي بين الجسيمات (أيونات + الكترونات) يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها و عند الاقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، عند غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتونيان:

$$(2.1) \quad H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}$$

بحيث:

$$\blacksquare \quad T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2)_i \quad \text{الطاقة الحركية للإلكترونات:}$$

$$\blacksquare \quad T_N = \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum \frac{\hbar^2}{2M} (\nabla^2)_\alpha \quad \text{الطاقة الحركية للأنوية:}$$

$$\blacksquare \quad V_{ee} = \sum_{i,i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \quad \text{الطاقة الكامنة الناتج عن تفاعل إلكترون - إلكترون:}$$

- الطاقة الكامنة الناتج عن تفاعل إلكترون-نواة:  $V_{eN} = \frac{1}{4_0} \sum_{i,\alpha} - \frac{e^2 Z_e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}$
- الطاقة الكامنة الناتج عن تفاعل نواة - نواة:  $V_{eN} = \frac{1}{4_0} \sum_{i,\alpha} - \frac{e^2 Z_e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}$
- المعاملات  $i$  و  $j$  خاصة بالإلكترونات.
- المعاملات  $\alpha$  و  $\beta$  خاصة بالأنوية
- كتلة الإلكترونات  $m$  و الأنوية  $M$ .
- شحنة الأنوية  $Ze$
- المسافة بين النواتين  $\alpha$  و  $\beta$ :  $|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$
- المسافة بين الإلكترونين  $i$  و  $j$ :  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$
- المسافة بين الإلكترون  $i$  والنواة  $\alpha$ :  $|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$
- مؤثر لابلاس:  $\nabla^2_i = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

في حالة السكون معادلة شرودينغر تكون مستقلة عن الزمن:

$$(3.1) \quad H\psi(r, R) = E\psi(r, R)$$

بحيث تمثل  $\psi$  دالة الموجة و تتعلق بكل إحداثيات الجسيمات (الإلكترونات+ أنوية)،  $E$  تمثل القيم الذاتية الموافقة. تحتوي معادلة شرودنجر لـ  $N$  ذرة على  $3(Z + 1)N$  متغيرا، إذا كان يوجد في كل واحد  $1\text{cm}^3$  من البلورة الصلبة حوالي  $5 \cdot 10^{22}$  ذرة و بوضع  $Z = 14$  فان عدد المتغيرات سيكون مساويا  $2 \cdot 10^{24}$  متغيراً [2]، لا توجد أي طريقة عامة في ميكانيك الكم الحديث تسمح بإيجاد حل لهذه المسألة التي تحتوي على عدد كبير من الجسيمات. تدخل العديد من التقريبات على مستويات مختلفة لتبسيط المعادلة حتى تصبح قابلة للحل، نذكر منها:

## 1.2 تقريب بورن أوبنهايمر (Born and Oppenheimer Approximation)

يأخذ هذا التقريب بعين الاعتبار الفرق في الكتلة و النواة، أي  $M_N \gg m_e$ ، و بالتالي تكون سرعة الإلكترونات اكبر بكثير من سرعة النواة، و منه يهمل اهتزازات النواة و يعتبرها بلا حراك ( $T_N = cte$ ,  $V_{N-N} = 0$ )، هذا التقريب يسمى أدياباتيك أو بورن أوبنهايمر [3]، لهذا يمكننا تحديد هاميلتونيان الإلكترونات الذي يعطى بهذا الشكل:

$$(4.1) \quad H = T_e + V_{ee} + V_{eN}$$

$$(5.1) \quad H = \sum_i - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}$$

تكتب معادلة شرودنجر في تقريب بورن أوبنهايمر بالشكل التالي [3]:

$$(6.1) \quad H_e \psi_e = E_e \psi_e$$

هذا التقريب لا يكفي في حد ذاته لحل معادلة شرودنجر، بسبب تعقيد تفاعل إلكترون-إلكترون، و بالتالي أصبح تطوير تقريبات أخرى أمر ضروري لحل هذه المشكلة كتقريب هارترى-فوك.

## 2.2. تقريب هارترى – فوك (Hartree and Fock Approximation)

في عام 1928 كان هارترى أول من اقترح قريبا [4]، يعتمد فيه على نموذج الإلكترون المستقل، أي أن كل إلكترون يتحرك منفردا في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية و باقي الإلكترونات الأخرى، و بالتالي يقلل هذا التقريب من مشكلة العدد الكبير للإلكترونات إلى مشكلة إلكترون وحيد، يمكن كتابة هاميلتونيان كمجموع من هاميلتونيات:

$$(7.1) \quad H_e = \sum_{i=1}^n H_i$$

حيث يكون هاميلتونيان المطابق للإلكترون (i) هو:

$$(8.1) \quad H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + u_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i)$$

كما أن الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل كل الأنوية k هي:

$$(9.1) \quad u_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i + \vec{R}_k^0|}$$

$\vec{R}_k^0$ : يمثل موضع الأنوية.

و الكمون الفعال لهارترى هو:

$$(10.1) \quad V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i + \vec{r}_j|}$$

دالة الموجة للنظام الإلكتروني تكون على شكل جداء دالة موجة لكل الإلكترونات، و الطاقة هي مجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية حيث تكتب بالشكل التالي:

$$(11.1) \quad \Psi(\vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \Psi(\vec{r}_1) \Psi(\vec{r}_2) \dots \Psi(\vec{r}_n)$$

$$(12.1) \quad E = E_1 + E_2 + \dots + E_n$$

تكتب معادلة شرودنجر للإلكترون الواحد بالشكل التالي:

$$(13.1) \quad \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i + \vec{R}_k^0|} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i + \vec{r}_j|} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r)$$

تقريب هارترى-فوك [5,4] تم تقديمه ليأخذ في عين الاعتبار سبين الإلكترونات لحل معادلة شرودنجر، و بالتالي يتم استبدال دالة الموجة الكلية بمحدد سلاتر.

$$(14.1) \quad \Psi = \Psi(\vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi(\vec{r}_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

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

هذا التقريب يعتمد على نموذج الالكترونات الحرة، فهو يستخدم على نطاق واسع في كيمياء الكم لدراسة الذرات و الجزيئات، إلا انه اقل دقة في حساب الخصائص الفيزيائية للجسم الصلب و لذلك جاءت نظرية الكثافة التابعية *DFT*.

### 3. نظرية دالية الكثافة الالكترونية (*Density Functional Theory*)

ظهرت الفكرة الأساسية لنظرية دالية الكثافة (*DFT*) عام 1927 على يد العالمان توماس و فيرمي *Thomas and Fermi* [7,6] اللذان أثبتا أن طاقة الغاز المتجانس للإلكترونات هو دالية للكثافة الالكترونية. لقد تم تطوير الـ *DFT* على مرحلتين:

- نظرية هوهنبارغ و كوهن *Hohenberg and Kohn* عام 1964 [8].
- معادلات كوهن و شام عام 1965 [9]، قد تم منح كوهن جائزة نوبل عام 1998 لمساهمته في تطوير الـ *DFT*.

#### 1.3. نظريتي هوهنبارغ و كوهن (*Hohenberg and Kohn Théorèmes*)

تم تأسيس نظرية دالية الكثافة على أساس نظري متين في نظريتين لهوهنبارغ و كوهن [8]، هاتين النظريتين لهوهنبارغ و كوهن قابلة للتطبيق على  $3N$  من الإلكترونات المتفاعلة في وجود كمون خارجي ناتج عن الأنوية ( $V_{ext}$ ).

#### ✓ النظرية الأولى (*First Théorème*)

تبين النظرية الأولى أن خواص الحالة الأساسية لنظام متعدد الإلكترونات تحدد بواسطة الكثافة الالكترونية للحالة الأساسية  $\rho(\vec{r})$  التي تعتمد على الإحداثيات الفضائية الثلاثة، و يتم بواسطة هذه النظرية تخفيض عدد الإحداثيات الفضائية من  $3N$  إلى 3 باستعمال دالية الكثافة الالكترونية. تعطى قيمة كل مرصودة للحالة الأساسية  $\hat{O}$  كدالية وحيدة للكثافة الالكترونية للحالة الأساسية:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (15.1)$$

#### ✓ النظرية الثانية (*Second Théorème*)

تبين هذه النظرية أن الكثافة الالكترونية للحالة الأساسية هي التي تقابل القيمة الصغرى للطاقة الكلية للجملة. ليكن  $H$  هاميلتونيان الجملة الالكترونية داخل كمون خارجي  $V_{ext}$ ، فإن الطاقة الكلية للحالة الأساسية للجملة تعطى كالتالي:

$$(16.1) \quad H[\rho] = E_{V_{ext}}[\rho]$$

$$(17.1) \quad E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle$$

$$(18.1) \quad E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$(19.1) \quad F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle$$

حيث:

- $F_{HK}[\rho]$  هي دالية هوهنبارغ و كوهن في نظام متعدد الالكترونات.
  - $E_{V_{ext}}[\rho]$  هي الطاقة الكلية لـ  $N$  جسيمة متفاعلة في وجود الكمون الخارجي  $V_{ext}$  و التي تعطي القيمة الصغرى للطاقة الكلية المقابلة لكثافة الحالة الأساسية أي الطاقة الكلية للحالة الأساسية.
- إن دالية الكثافة  $F_{HK}$  لا تحتوي على أي معلومات حول النواة و مواقعها، بل هي دالية لنظام متعدد الالكترونات. يمكن إيجاد قيمة الطاقة الكلية للحالة الأساسية باستعمال مبدأ التباين لـ *Rayleigh – Ritz* القيمة الصغرى للطاقة الكلية  $E_{V_{ext}}[\rho]$  توافق كثافة الحالة الأساسية في وجود الكمون الخارجي  $V_{ext}(\vec{r})$  [8].

### 2.3 معادلات كوهن و شام (Kohn and Sham equations)

نشرت معادلات كوهن و شام في عام 1965 [9]، تقدم معادلات كوهن و شام طريقة عملية لحساب الكثافة الإلكترونية و الطاقة الكلية لجملة من الإلكترونات المتفاعلة فيما بينها داخل كمون خارجي. ترتكز هذه الطريقة على فكرة تحويل مسألة جملة الإلكترونات المتفاعلة فيما بينها بوجود كمون خارجي ثابت إلى مسألة جملة إلكترونات غير متفاعلة فيما بينها والتي تتحرك في كمون فعال. يتضمن الكمون الفعال الكمون الخارجي و تأثير بقية الإلكترونات على الإلكترون المعبر. لقد بين كوهن و شام أنها يمكن حساب كثافة الحالة الأساسية  $\rho(\vec{r})$  لجملة متكونة من  $N$  إلكترونات متفاعلا بوجود كمون خارجي  $V_{ext}(\vec{r})$  باستعمال العلاقة:

$$(20.1) \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r})$$

حيث  $\phi_i(\vec{r})$  هي الدوال الذاتية لهاميلتونيان كوهن-شام  $\hat{H}_{KS}$ :

$$(21.1) \quad \hat{H}_{KS} \phi_i = (\hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext}) \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext}$$

$$(22.1) \quad \hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext}$$

حيث:

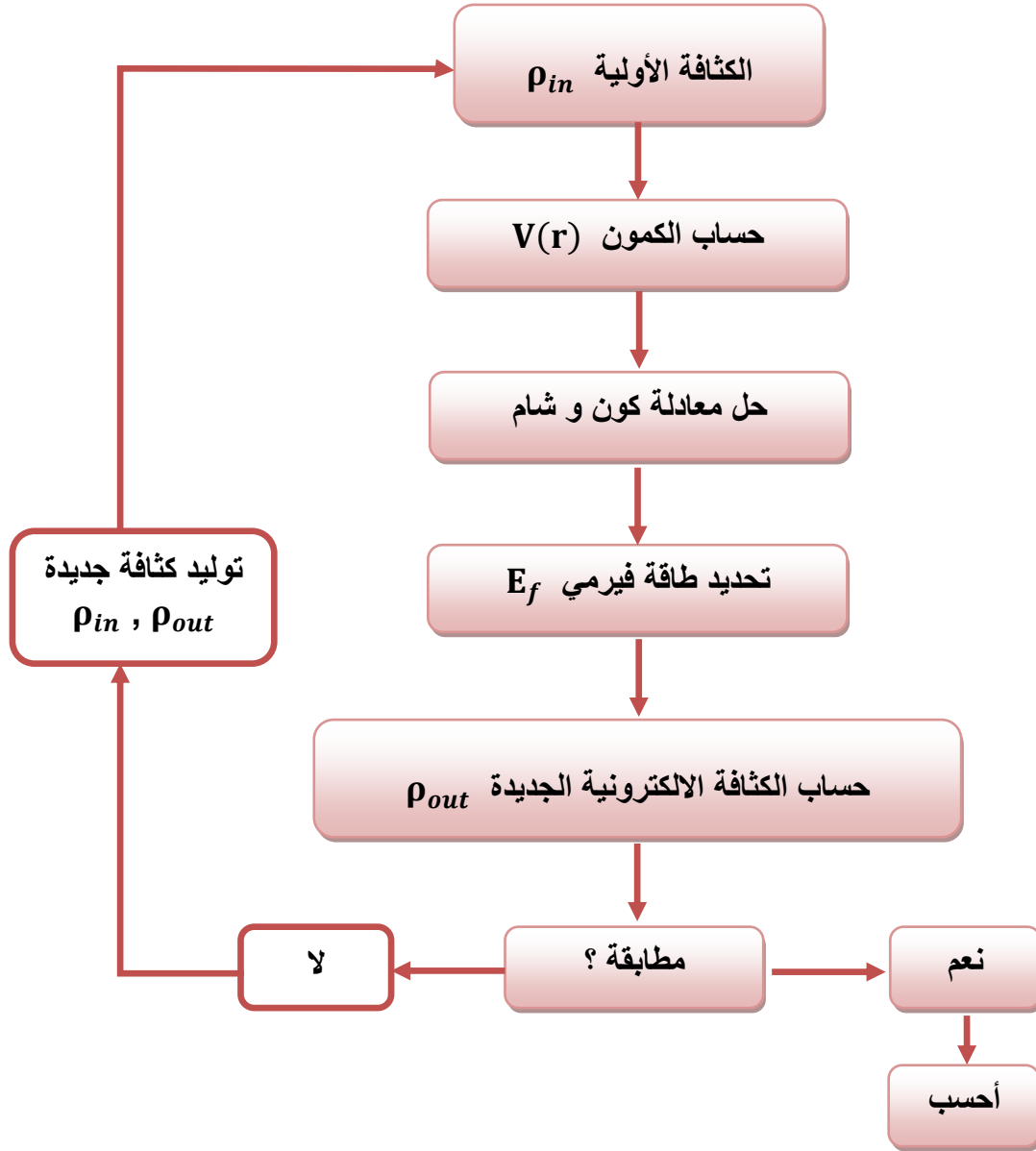
- $T_0(\rho)$ : الطاقة الحركية للإلكترونات غير المتفاعلة.
- $V_H$ : كمون هارثري.

- $V_{XC}$ : دالية كمون تبادلي-ارتباط.
  - $\epsilon_i$ : القيمة الذاتية المقابلة للدالة الذاتية  $\phi_i(\vec{r})$ .
- يمكننا صياغة نظرية كوهن وشام كما يلي:

كثافة الحالة الأساسية  $\rho(\vec{r})$  في نظام متعدد الإلكترونات هي  $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r})$  حيث  $\phi_i(\vec{r})$  هي حلول معادلة كوهن-شام المقابلة لـ  $N$  أدنى قيمة ذاتية:

$$(23.1) \quad \hat{H}_{KS} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

يعتمد كل من مؤثر هارثري  $\hat{V}_H$  و مؤثر تبادلي-ارتباط  $\hat{V}_{XC}$  على دالية الكثافة الإلكترونية  $\rho(\vec{r})$ ، والتي بدورها تتعلق بـ  $\phi_i(r)$  وهذه الأخيرة هي المجهول الذي نبحث عنه. نحتاج لحل المعادلة (23.1) إلى طريقة الدورات التكرارية، نقوم أولاً بإدخال قيمة تخمينية للكثافة الابتدائية  $\rho^0$  والتي بواسطتها ننشئ الهاملتونيان  $H_{KS}^1$ ، بحل المعادلة (23.1) نحصل على  $\phi_i^1(r)$  والتي بواسطتها يمكن حساب الكثافة الإلكترونية  $\rho^1(\vec{r})$  والتي تكون في أغلب الحالات تختلف عن الكثافة الابتدائية  $\rho^0$ ، ندخل الكثافة الجديدة  $\rho^1(\vec{r})$  والتي بواسطتها ننشئ الهاملتونيان  $H_{KS}^2$ ، تحسب الكثافة  $\rho^2(\vec{r})$  بعد حساب  $\phi_i^2(r)$  وهكذا في كل مرة ندخل الكثافة الجديدة المتحصل عليها و نحسب دالة الموجة ونواصل العملية حتى الوصول إلى قيمة  $\rho^f(\vec{r})$  تحقق التقارب المحدد والتي بواسطتها ننشئ الهاملتونيان  $H_{KS}^f$ .



الشكل 1.1: مخطط للحل التكراري لمعادلات كوهن شام.

### 3.3. تابع تبادلي – ارتباط (Exchange Correlation energy)

إن مشكلة DFT وفقاً لمعادلة كوهن-شام هي إيجاد تقريب جيد لتابع طاقة تبادلي-ارتباط، فهناك العديد من التقريبات لكمون تبادلي-ارتباط، ولكي نكون قادرين على القيام بالحساب، نحتاج الآن إلى تقريبات.

#### 1.3.3 تقريب كثافة الموضع (Local Density Approximation)

طرح هذا التقريب من طرف كوهن وشام في 1965 [10]، وتقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانس باعتباره متجانس محلياً، بحيث تعطى طاقة تبادلي-ارتباط في هذا التقريب بـ:

$$(24.1) \quad E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho(r)) dr^3$$

مع العلم أن طاقة تبادلي-ارتباط تقسم إلى قسمين:

$$(25.1) \quad \varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho) = \varepsilon_X^{LDA}(\rho) + \varepsilon_C^{LDA}(\rho)$$

### 2.3.3. تقريب التدرج المعمم (Generalized Gradient Approximation)

تقريب التدرج المعمم GGA هو تصحيح لتقريب كثافة الموضوع [11]، حيث يتجاوزه في الدقة ويضيف في اعتباره تغيرات كثافة الالكترونات عبر تدرج الكثافة الإلكترونية  $\nabla\rho(r)$ ، و باستخدام مبدأ لف المغزلي تكتب طاقة تبادل-ارتباط بالشكل التالي:

$$(26.1) \quad E_{XC}^{GGA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int f_{XC}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr^3$$

حيث:

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

▪  $f_{XC}^{GGA}$ : يعتمد أساسا على GGA المستعملة.

### 4. شبه الكمون و الموجة المستوية (PP – PW)

تعتمد هذه الطريقة أساسا على الاقتران الناتج بين طريقتي الأمواج المستوية مع شبه الكمون و ذلك في إطار نظرية نظرية دالية الكثافة الالكترونية DFT، تعتبر هذه الطريقة جد دقيقة و سريعة إلى حد ما وذلك باختصار الالكترونات الباطنية في تجسيد خصائص المواد.

### 1.4 نظرية بلوخ (The Bloch's Theory)

تعتبر نظرية بلوخ نظرية مهمة جداً [12]، لأنها تقدم حولا لمعادلة شرودنجر المستقلة عن الزمن من أجل كمون دوري معين. نعتبر نظام بلوري دوري يعتمد على تكرار الخلية الأساسية حجمها  $\Omega$  و يتميز هذا التكرار بشعاع شبكة برافي، تتعلق كل دوال الموجة الإلكترونية  $\psi_i(\vec{r})$  بالموجات المستوية الممثلة بالدالة  $u_i(\vec{r})$ .

$$(27.1) \quad \psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

$$(28.1) \quad u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R})$$

$\vec{k}$  هي شعاع الموجة، و  $\vec{R}$  شعاع الشبكة المباشرة.

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

$$(29.1) \quad u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} e^{i\vec{G}\vec{r}}$$

حيث:  $\vec{G}$  هو شعاع الشبكة المعكوسة ويعرف بـ  $\vec{G} = 2\pi m$  (m عدد صحيح).

باستبدال  $u_i(\vec{r})$  بعبارتها، يمكن وضع دالة الموجة في شكل مجموع للموجات المستوية:

$$(30.1) \quad \psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,(\vec{G}+\vec{k})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}}$$

من أجل تمثيل دالة الموجة بشكل جيد هناك الحاجة إلى عدد كبير للغاية من الموجات المستوية، و مع

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

مقارنة بالمعاملات المرتبطة بالموجات المستوية ذات الطاقة الحركية العالية [13]. و منه تكون الأمواج المستوية محدودة حيث تقتصر على الموجات المستوية التي لها طاقة حركية أقل من القيمة الحرجة " طاقة القطع " لكن الحد من الأمواج المستوية يؤدي إلى أخطاء في حساب الطاقة الكلية، يمكن تقليل مقدار هذا الخطأ عن طريق زيادة قيمة الطاقة الحرجة، حتى تتقارب للطاقة الكلية، وهذا يعني أن اختيار قيمة طاقة القطع يحدد درجة دقة الحساب.

تمثيل دالة الموجة في طريقة الموجة المستوية يطرح مشكلتين رئيسيتين، حتى مع استخدام الطاقة الحرجة.

- أولاً: تصبح الحسابات أكثر تكلفة (من ناحية الزمن) مع زيادة حجم الذرات.
- ثانياً: تكون مدارات كوهن و شام متعامدة مع بعضها البعض، مما يؤدي إلى زيادة كبيرة في الطاقة الحركية القصوى، و في هذه الحالة بعض عناصر الجدول الدوري يمكن محاكاتها بفعالية، في حين أن العناصر الأخرى مثل العناصر الثقيلة أو المعادن الانتقالية سوف تتطلب وسائل حساب مهمة للغاية. يمكن تجنب المشكلة الأولى باستخدام تقريب القلب المتجمد و يمكن أن تقتصر المشكلة الثانية على استخدام طريقة شبه الكمون.

#### 2.4 تقريب القلب المتجمد (The approximation of the frozen heart)

في فيزياء الجسم الصلب، تعتمد معظم الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد الصلبة على إلكترونات التكافؤ أكثر من اعتمادها على إلكترونات القلب، لأن إلكترونات القلب لا تشارك مباشرة في الروابط الكيميائية، ولا تتأثر كثيراً بتعديلات الوسط الذري، وبالتالي يمكن اعتبارها معزولة داخل الذرة، وهذا يسمح بتجميعها مع الأنوية لتشكيل أيونات صلبة، و هذا ما يسمى تقريب القلب المتجمد [14].

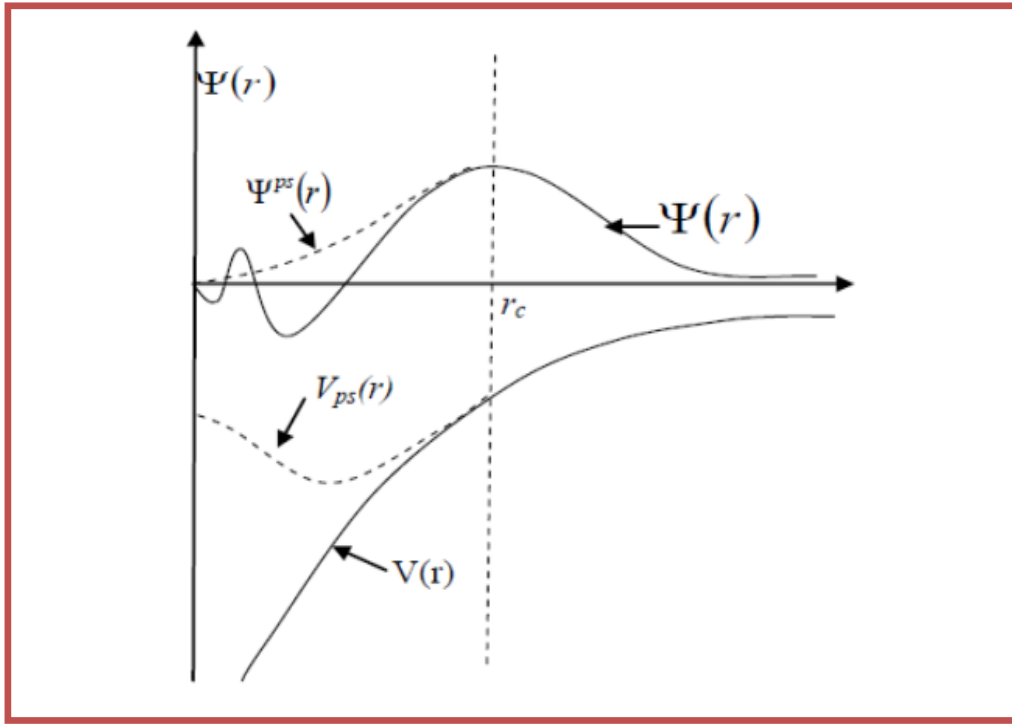
في هذا التقريب يعتبر التعامل مع إلكترونات القلب هو الحل، وتقتصر الدراسة الآن على البحث عن سلوك إلكترونات التكافؤ في الكمون الجزئي الذي تولد بواسطة إلكترونات القلب، وبالتالي يمكن التعامل مع جميع الأنظمة بطريقة مماثلة، بغض النظر عن عدد الإلكترونات في الأنواع الموجودة.

#### 3.4 تقريب شبه الكمون (The pseudopotential approximation)

يعتمد المفهوم الأساسي لشبه الكمون PP على استبدال كمون *coulomb* للنواة، وتأثير الإلكترونات المرتبطة ارتباطاً وثيقاً بالنواة (إلكترونات القلب) بواسطة كمون أيوني فعال يؤثر على إلكترونات التكافؤ.

في هذا التقريب يتم استبدال دوال الموجة  $\psi(r)$  التي تمثل إلكترونات التكافؤ بشبه دوال الموجة  $\psi^{ps}(\vec{r})$  انظر الشكل 2. يتم فرض المساواة  $\psi^{ps}(\vec{r}) = \psi(r)$  خارج منطقة القلب و داخل هذه المنطقة يتم اختيار شكل  $\psi^{ps}(\vec{r})$  لإزالة العقدة والذبذبات الناتجة عن تعامد دوال الموجة [15]. تقدم شبه دوال الموجة التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة ميزة التمثيل في فضاء فورييه بعدد صغير جداً من الموجات المستوية، وهذا من

شأنه أن يقلل بشكل كبير الحسابات العددية. يتم اختيار شكل شبه الكمون بحيث تكون شبه دوال الموجة ودوال موجة التكافؤ لهما نفس الطاقات [16].



الشكل 2.1: كمون الكترولونات التكافؤ و دالة الموجة الموافقة له [16].

#### 4.4 إنشاء شبه الكمون

يجب أن يحقق شبه الكمون الخصائص التالية:

- يجب أن يكون تجميعي، مما يعني أن الكمون الكلي لعدة ذرات هو مجموع شبه الكمون لذرات فردية.
- يجب أن يكون تحويلي، مما يعني أنه في الأوساط الكيميائية المختلفة يمكن استعمال نفس شبه الكمون.
- ينتج من التغيرات المنخفضة للكمون كما في حالة كمون القلب الحقيقي، وذلك عن طريق تقليل عدد الموجات المستوية اللازمة لوصف دوال الموجة.

#### 5.4 أمثلة على شبه الكمون

##### 1.5.4 الكمون ذو الطويلة المحفوظة

في عام 1979 قام Hamann و Schluter و Chiang [17] بثورة في هذا المجال، عندما اقترحوا طريقة لاستخراج أحسن شبه كمون من المبدأ الأول للحساب *ab-initio*، حيث كان لإنشاء "الكمون ذو الطويلة المحفوظة" مكانا خاصا في تطوير شبه الكمونات في حسابات المبدأ الأول-*ab-initio*، لأنه يبسط تطبيقها، ويجعلها أكثر دقة، ويمكن تحويلها، حيث يجب أن تكون شبه دالة الموجة ودوال الموجة الحقيقية متطابقة خارج منطقة القلب، و أن تتقارب الشحنة الموجودة في منطقة القلب مع الشحنة الحقيقية في تلك المنطقة، لهذا السبب يقال أن هذا النوع من شبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة.

### 2.5.4. الكمون فائق الليونة لفاندربيلت (*Ultra – Soft*)

في عام 1990 قام فاندربيلت بإنشاء شبه كمون جديد سمي بالكمون الفائق الليونة [18]، بحيث تكون شبه دوال الموجة سلسلة في داخل منطقة القلب، الهدف منه تقليص قيمة طاقة القطع، وذلك عن طريق استعمال قطر قطع أكبر من المستعمل في شبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة. بالمقارنة مع الكمون ذو الطويلة المحفوظة فإن الكمون فائق الليونة حقق تحسنا واضحا من حيث الدقة والليونة لدوال الموجة، ولكن هذه الطريقة تزيد من تعقيد المشكلة وكذلك زمن الحساب.

### 6.4. منطقة بريليون الأولى (*Brillouin Zone*)

منطقة بريليون الأولى هي خلية أولية محددة بشكل فريد في الفضاء المعكوس، حيث يتم تقسيم مناطق بريليون بنفس طريقة تقسيم شبكة برافي *Bravais* إلى خلايا *Wigner – Seitz* في الشبكة الحقيقية. منطقة بريليون لها أهمية في وصف موجات بلوخ للنظام الدوري حيث وجد أن الحلول يمكن وصفها بالكامل بسلوكها في أحد مناطق بريليون فقط. و عند إجراء عملية حسابية، يمكننا استبدال التكامل على منطقة بريليون بمجموع منفصل من نقاط  $N_k$  بالشكل التالي:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} dk \rightarrow \frac{1}{N_k} \sum_k$$

مع الأخذ في عين الاعتبار التناظرات في النظام المدروس، الذي يقلل من عدد الحدود الواجب حسابها في المجموع السابق، وبالتالي نكسب زمن في الحساب، وهذا راجع إلى تقليل عدد النقاط  $k$  فيقتصر على منطقة بريليون الأولى غير القابلة للاختزال.

## قائمة المراجع

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 361-489.
- [2] عطالله مراد، أطروحة الدكتوراه، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لبعض المواد المغناطيسية، جامعة بسكرة.
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann.Phys. 87 (1927) 457.
- [4] D.R. Hartree, Proc.Camb. Philos. Soc, 24 (1928) 89.
- [5] V. Fock, Z. Physik, 61 (1930) 126.
- [6] L.H. Thomas, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 23 (1928) 542.
- [7] E. Fermi, Z. Phys 48 (1928) 73.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [9] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Tricky, Chem.Phys.Lett.399 (1990).
- [11] Pedrew, J.P., Burke, K. Ernzenhot, Phys.Rev.lett.77385.(1996).
- [12] A. Garcia and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 47 (1993) 4215
- [13] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys. 64(1992) 1045.
- [14] U. Von Barth, C.D. Gelatt. Phys. Rev. B, 21 (1980) 2222.
- [15] A. Zaoui, F. Elhadj Hassan, J.Phys.Condens-Matter. 18 (2006) 3647.
- [16] M. Ferhat, A. Zaoui, M. certier et al, Physica. B 252 (1998) 2295.
- [17] D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, (1981) 1494.
- [18] G. Bastard , "wave mechanics applied to semiconductor heterostrucures", les Editions de physique, paris,(1988).

## الفصل 2

عموميات حول أنصاف النواقل من الصنف

BeX و المركبات II – VI

## 1. مقدمة

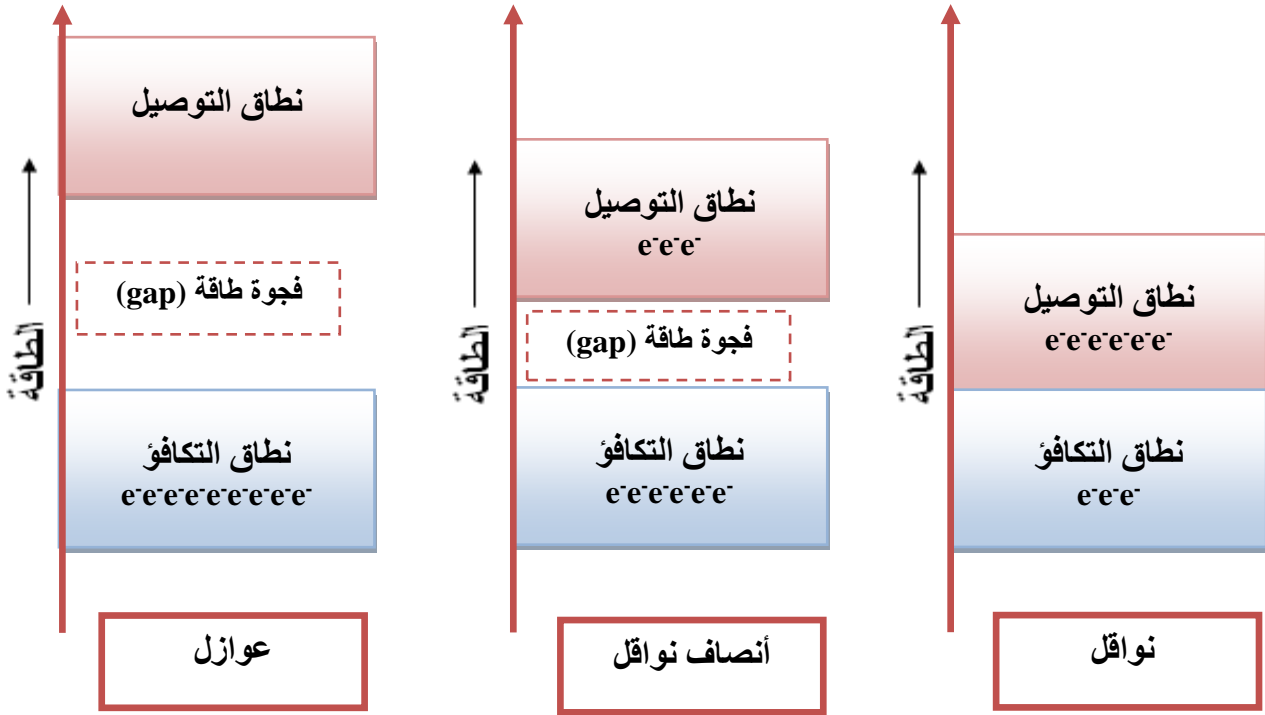
تطورت تقنيات تصنيع أنصاف النواقل على مدى السنوات الماضية بدءاً من استخدام أنصاف النواقل العنصرية (النقية) كالجرمانيوم و السيليكون، حتى الخلائط الثنائية والثلاثية والرابعةية ... و بشكل خاص المركبات II – VI و III – V، تُبدي المركبات الثنائية والثلاثية خصائص الكترونية و ضوئية مهمة جدا تجعلها مواداً ذات أهمية عالية مرشحة لمنافسة السيليكون وأنصاف النواقل الأخرى في التطبيقات الضوئية و الكهروضوئية [1]، في هذا الفصل سنقدم مجموعة من المعلومات حول أنصاف النواقل بصفة عامة و مركبات المجموعة II – VI بصفة خاصة، أيضاً بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية من خلال نتائج دراسات تجريبية و نظرية حول المركبات BeX تحديداً كبريتيد و سيلينيد البريليوم.

## 2. تصنيف المواد الصلبة

تصنف المواد الصلبة حسب ناقلتها إلى ثلاثة أصناف و هي مواد ناقلة (معادن)، مواد عازلة و مواد نصف ناقلة، ولقد اعتمد هذا التصنيف على أساس تركيب الحزم *bandes* للمادة و على مقدار فجوة الطاقة *Gap* التي تفصل حزمة التوصيل *Conduction band* عن حزمة التكافؤ *Valence band* حيث تكون كبيرة في العوازل و أقل في أنصاف النواقل و منعدمة في النواقل [2].

يتطلب التوصيل الكهربائي انتقال الإلكترون من حزمة التكافؤ المملوءة بالإلكترونات إلى حزمة التوصيل الفارغة من الإلكترونات عبر الفجوة المحظورة بينهما أي انه يجب على الإلكترون أن يكتسب طاقة لكي يتمكن من الانتقال من حزمة إلى حزمة و يطلق على هذه الطاقة  $E_g$  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 [2]، الشكل أدناه يمثل مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة و أنصاف النواقل و العوازل.

و كما هو موضح في الشكل 1.2، فإن التوصيل الكهربائي في المواد العازلة قليل جداً، وذلك لكون فجوة الطاقة كبيرة مما تجعل 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 – 11 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 و ترفع قيمة التوصيل الكهربائي إلى حد كبير.



الشكل 1.2 : مخطط حزم (Bandes) الطاقة للمواد الناقلة و نصف الناقلة و العازلة.

### 3. أنصاف النواقل

أنصاف النواقل هي مواد تقع بين النواقل و العوازل من حيث الناقلية الكهربائية، تتميز بوجود ثلاث عصابات و هي عصابة النقل و عصابة التكافؤ بينهما عصابة ممنوعة، و تعد أنصاف النواقل بأنها مواد عازلة عند درجات الحرارة المنخفضة لكنها تصبح جيدة التوصيل الكهربائي نوعا ما عند رفع درجة حرارتها، هكذا تلعب الطاقة الحرارية دوراً مهماً في مساعدة الإلكترونات على عبور فجوة الطاقة، فناقليه أنصاف النواقل تتأثر بالحرارة و الضوء و المجال المغناطيسي و وجود كميات ضئيلة من الشوائب [3].

يجدر الإشارة هنا أن المواد نصف الناقلة تنقسم إلى نوعين: بسيطة و مركبة. أنصاف النواقل البسيطة هي المواد التي تتكون من أحد عناصر العمود الرابع IV من الجدول الدوري للعناصر و هي موضحة في الجدول (1.2)، أما أنصاف النواقل المركبة فهي مواد جزيئاتها مركبة من نوعين أو أكثر من عناصر مختلفة، مثلا عناصر العمود الثاني II مع عناصر العمود السادس VI تشكل مركبات ثنائية VI – II ، و هناك مركبات ثنائية أخرى منها: III – V ، IV – VI أيضا مركبات ثلاثية و حتى رباعية [4]، الجدول 1.2 يوضح بعضها منها.

الجدول 1.2: يوضح أنصاف النواقل البسيطة و المركبة [5].

أنصاف نواقل رباعية	أنصاف نواقل ثلاثية	أنصاف نواقل ثنائية				أنصاف نواقل نقية IV
		IV-VI	II-VI	III-V	IV-IV	
$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$	$Al_xGa_{1-x}As$ $GaAs_yP_{1-y}$ $Cd_xHg_{1-x}Te$	PbS	ZnO	AlP	SiC	C Si Ge Sn Pb
		PbTe	ZnS	GaN	GeSi	
			ZnSe	AlAs		
			ZnTe	GaP		
			CdO	AlSb		
			CdS	GaAs		
			<u>BeS</u>			
			<u>BeSe</u>			
			BeTe			

#### 4. أنواع أنصاف النواقل

##### أ. نصف ناقل ذاتي

نقول عن نصف ناقل أنه ذاتي إذا كان عدد الالكترونات يساوي عدد الفجوات أي أن كثافة الالكترونات في حزمة التوصيل تساوي كثافة الفجوات في حزمة التكافؤ [6].

##### ب. نصف ناقل غير ذاتي (مطمع)

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 و نصف ناقل P [6].

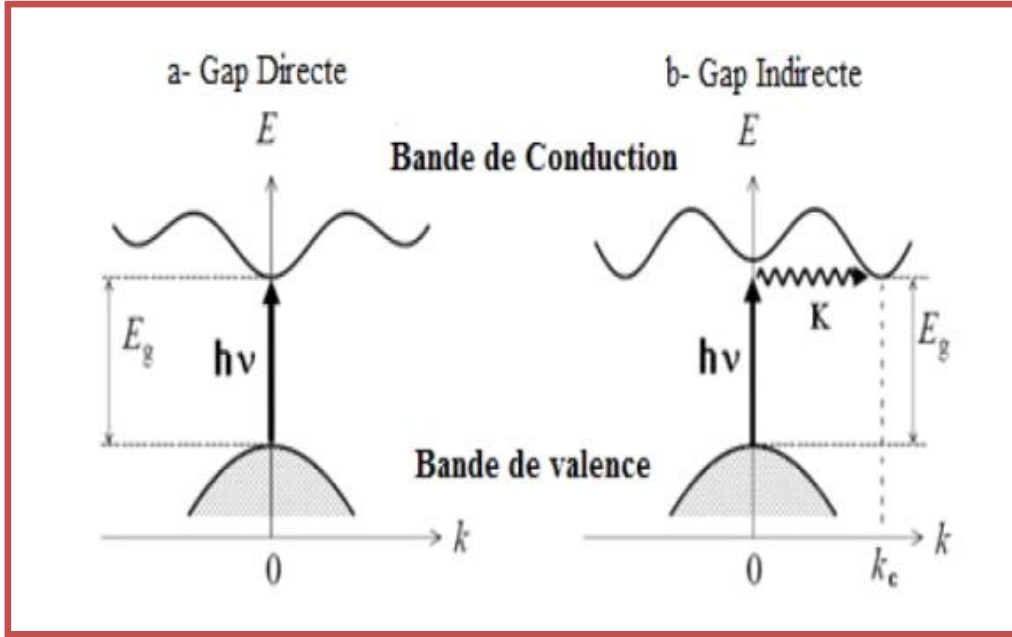
#### 5. الانتقالات الالكترونية

##### 1.5. الانتقالات الالكترونية المباشرة *Gap direct*

عند انتقال الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل عند النقطة نفسها بصورة عمودية، يسمى هذا الانتقال بالانتقال المباشر [7].

##### 2.5. الانتقالات الالكترونية غير المباشرة *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 [7].



الشكل 2.2: الانتقالات الالكترونية المباشرة *Gap direct* و الغير مباشرة *Gap indirect*.

## 6. نظرة عامة حول أنصاف النواقل II – VI

تتكون عائلة المركبات II – VI من عناصر المجموعتين الثانية II و السادسة VI من جدول التصنيف الدوري للعناصر. نذكر منها مركبات تيلوريد، سيلينيد، كبريتيد، أكسيد كل من الزنك، الكاديوم، الزئبق، و بقية العناصر الترابية القلوية مثل  $(Be, Ca, Ba, Mg, Sr)$  [8].

أغلب مركبات المجموعة II – VI هي أنصاف نواقل ذات فجوة محظورة مباشرة عريضة بالمقارنة مع قيمتها في المركبات III – V [9]، ومعاملات امتصاص و إصدار عالية (باستثناء  $HgTe$  و  $HgSe$ ) كما يمتلك معظمها تركيز عالٍ لحاملات الشحنات الحرة و تعرف بأنها نواقل ضوئية جيدة تتراوح حساسيتها الضوئية من المجال فوق البنفسجي UV ( $ZnS$ ) إلى المجال تحت الأحمر IR ( $CdHgTe$ ) [10,11,12].

ما يميز مركبات أنصاف النواقل II – VI (و خلائطها)، إمكانية التحكم بمجالها المحظور الذي يحدد مجال استخدامها في تحضير الكواشف الضوئية والأجهزة الكهروضوئية، بالإضافة إلى أن خلائطها مثل  $ZnS/CdS$ ,  $ZnSe/ZnS$ ,  $ZnTe/ZnSe$ ,  $CdTe/ZnTe$  تعطي إصداراً ضوئياً فعالاً يغطي مجالاً عريضاً من الأشعة بدءاً من UV و حتى IR [13].

## 7. أنصاف النواقل II – VI المدروسة في هذه المذكرة

### 1.7. المركبات BeX

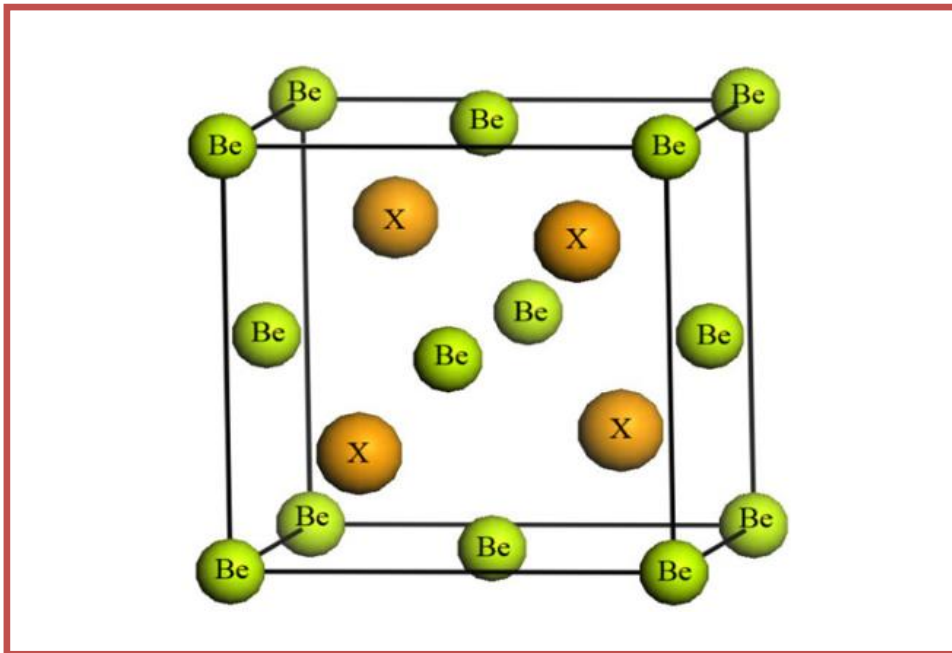
في ضوء الحاجة المتزايدة لأشباه الموصلات التي يحتمل أن تكون جيدة للعديد من الأجهزة الكهربائية و البصرية، تمت دراسة الكالكوجينيدات القلوية الأرضية  $MX$  ( $M = Ca, Mg, Ba, Sr, B$ ) و ( $X = O, Te, Se, S$ ) على نطاق واسع [14]. لقد كانت موضوع قدر هائل من العمل النظري والتجريبي في

العقود القليلة الماضية، مدفوعة جزئياً بفائدتها التكنولوجية بالإضافة إلى خصائصها الفيزيائية المثيرة للاهتمام والرائعة. تم العثور على مادة كالكوجينيدات البريليوم  $BeX$  لتكون مواد واعدة للغاية في إنتاج الصمامات الثنائية الباعثة للضوء الأزرق والأخضر [15]. و تتميز بنسبة نصف قطرها الأيوني الصغير مقارنة بمركبات  $MX$  الأخرى ذات الفجوة العريضة باستثناء  $BeO$ . يمكن ترسيبها على ركائز مختلفة عن طريق تنضيد الحزمة الجزيئية *molecular – beam epitaxy* [15].

على وجه الخصوص، تتبلور مركبات كالكوجينيدات البريليوم  $BeS$  و  $BeSe$  و  $BeTe$  في بنية كبريتيد الزنك عند ضغط منخفض. لهذه المركبات فجوات عريضة ضمن النطاق (2.7-5.5 إلكترون فولت) و قيمة عالية لمعامل الانضغاطية *bulk modulus* و التي تشير إلى صلابتها واستقرارها [16].

لسوء الحظ من الصعب الحصول على مركبات  $BeX$  ( $X = S, Se, Te$ ) كبلورات مفردة أو في شكل طبقات مترسبة ربما يكون ذلك نتيجة لطبيعتها عالية السمية. نظرياً تم إجراء أول حسابات عصابة الطاقة لمركبات  $BeX$  باستخدام طريقة الموجة المستوية المتعامدة المتسقة ذاتياً (*OPW*) [17]. و طريقة الموجة المستوية المزادة (*APW*) [18]. تم دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية أيضاً باستخدام طريقة الموجة المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل *FP-LAPW* [19، 20].

في الآونة الأخيرة (*Nagelstrasser*) و آخرون [21] أجروا دراسة تجريبية مصحوبة بحسابات المبدأ الأول على بنية عصابة الطاقة لـ  $BeTe$ . أيضاً درس *Fleszar* و *Hanke* [22] الانتقالات الإلكترونية لـ  $BeS$  و  $BeSe$  و  $BeTe$  من خلال (*ab – initio GW – approach*). تتبلور المركبات  $BeX$  ( $X = S, Se, Te$ ) وفق بنية الزنك بليند (*Zinc blende*) و هي بنية بلورية متكررة تتألف من أربع وحدات  $BeX$  لكل خلية، تأخذ فيها وحدة الخلية شكل المكعب في الزمرة فراغية  $F4\bar{3}m$ ، بحيث توجد أربع ذرات معدنية  $Be$ ، ذرة واحدة في أركان الخلية (0،0،0) و ثلاثة في مراكز الأوجه و أربع ذرات غير معدنية  $X$  داخل الخلية في المواقع (1/4 ، 1/4 ، 1/4) [23]. يُظهر الشكل 3.2 رسم ثلاثي الأبعاد لخلية الوحدة.



الشكل 3.2: بنية الزنك بليند (Zinc blende structure) المركبات BeX ( $X = S, Se, Te$ ) [23].

### 2.7. كبريتيد البريليوم BeS

كبريتيد البريليوم هو مركب كيميائي له الصيغة الجزيئية BeS، و هو نصف ناقل من مجموعة أنصاف النواقل الثنائية من الصنف II – VI ، يمكن تحضيره بتفاعل عناصره في جو خامل وفق المعادلة:



وزنه الجزيئي  $41.077182 \text{ g/mol}$ ، رقم التسجيل الخاص به حسب النظام الدولي لترقيم المركبات CAS هو 6 – 22 – 13598، كثافته  $2.36 \text{ g/cm}^3$ ، معامل انكساره 1.741، يتبلور كبريتيد البريليوم BeS في بنية الزنك بليند Zinc blende بأبعاد خلية الوحدة  $a = 4.862 \text{ \AA}$ ، توجد أربع وحدات BeS لكل خلية الشكل (الشكل 3.2) بحيث تأخذ الذرات S مواضع الذرات X .

نظرًا لاحتوائه فجوة طاقة عريضة بالإضافة لصلابته فإن كبريتيد البريليوم و سيلينيداته مواد مثيرة للاهتمام لتحسين عمر الأجهزة الضوئية المصنوعة من أشباه الموصلات II – VI الأخرى عن طريق تشكيل سبائك متعددة التوليفات، لا سيما مع ZnS أو CdS. كبريتيد البريليوم BeS عبارة عن نصف ناقل غير مباشر بفجوة طاقة مباشرة تبلغ 7.4 إلكترون فولت و غير مباشرة 4.7 إلكترون فولت [24].

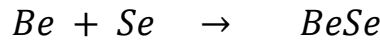
المركب BeS الذي تم تحضيره في شكل مسحوق، هو المركب الوحيد من الصنف II – VI الذي يحتوي على الكبريت بدون أي معلومات تجريبية منشورة حول هيكله الإلكتروني، هذا يرجع إلى حقيقة أن طريقة الاختبار الشائعة (التحليل الطيفي الكهروضوئي) لا يمكن تطبيقها على مسحوق العزل هذا بسبب تأثيرات الشحن، وعدم وجود طريقة مناسبة لإعداد السطح، و حقيقة عدم توفر بلورات مفردة كبيرة بما فيه

الكافية، وفقاً للدراسات النظرية المركب  $BeS$  عبارة عن مادة شبه موصلة غير مباشرة لها أعلى حافة عصابة التكافؤ عند  $\Gamma$  و أدنى حافة عصابة توصيل عند  $X$ ، من خصائصه الديناميكية الحرارية [24]:

$$\Delta H_f = -234.3 \text{ KJ/mol} \quad C_p = 34 \text{ J/mol.}^\circ\text{K} \quad S_0 = 34.0 \text{ J/mol.}^\circ\text{K}$$

### 3.7 سيلينيد البريليوم $BeSe$

سيلينيد البريليوم هو مركب كيميائي له الصيغة الجزيئية  $BeSe$ ، وزنه الجزيئي 87.9722 جم / مول، و رقم التسجيل الخاص به حسب النظام الدولي لترقيم المركبات  $CAS$  هو 6 – 25 – 12232، و هو ينتمي لمجموعة أنصاف النواقل الثنائية من الصنف VI – II، الأبحاث العلمية المتعلقة بالمركب  $BeSe$  قليلة جداً ولم يتم نشر الثوابت الفيزيائية الخاصة به مثل درجة الانصهار... يمكن تحضيره بتفاعل عناصره عند درجة حرارة حوالي  $650^\circ\text{C}$  في جو خامل وفق المعادلة [24]:



يتبلور سيلينيد البريليوم  $BeSe$  في بنية الزنك بليند  $Zinc blende$  حيث ثابت الشبكة البلورية  $a =$

$5.1521 \text{ \AA}$ ، جزيئاته غير مستقرة جداً في الهواء و تميل إلى التحلل في الماء (مع الرطوبة) لتكوين غاز  $H_2Se$  (وهو غاز سام للإنسان). و بسبب عدم استقراره لم يتم استخدام  $BeSe$  بمفرده كنصف ناقل على الرغم من أن له فجوة طاقة عريضة [24]، يعود الاهتمام بالمركب  $BeSe$  من إمكانية استخدامه في إنتاج الصمامات الثنائية الباعثة للضوء الأزرق و الأخضر التي تستند على سيلينيد الزنك  $ZnSe$  [24].

بالنسبة للأعمال التي قام بها الباحثون على  $BeSe$ ، يُقال أن الضغط يؤدي إلى تغير بنيته من بنية الزنك بليند  $Zinc blende$  إلى بنية  $NiAs$  عند 56 جيجا باسكال [25]. غونزاليس دياز  $Gonzalez - Díaz$  و آخرون درسوا ثوابت المرونة و البنية الإلكترونية لـ  $BeSe$  في بنية الزنك بليند باستخدام تقريب الكثافة المحلية [26]. هناك دراسة تجريبية حول التركيب الإلكتروني لسيلينيد البريليوم في بنية الزنك بليند أجراها  $W. Yim$  و آخرون أعطت فجوة نطاق تقع بين 4 و 4.5 فولت [27].

قام سريفاستافا  $Srivastava$  و آخرون بدراسة الخصائص البنيوية لـ  $BeSe$  في بنية الزنك بليند باستخدام طريقة الموجة المستوية مع شبه الكمون ضمن نظرية الكثافة الوظيفية [28]. أيضاً درس كيناتا  $R. Khenata$  و آخرون المركب  $BeSe$  في بنية الزنك بليند حيث استنتجوا أنه يتميز بنسبة نصف قطر أيوني صغيرة و درجة عالية من الترابط التساهمي [19].

درس بوحفص  $B. Bouhafs$  و آخرون الخصائص الإلكترونية و البنيوية لـ  $BeSe$  في بنية الزنك بليند هذه الدراسة تظهر فجوة طاقة عريضة (2.7-5.5 إلكترون فولت) و معامل الانضغاط كبير دلالة على صلابته و استقراره [29]. الخصائص الإلكترونية و الضوئية لسيلينيد البريليوم تجعله مادة مهمة من الناحية التكنولوجية في مجال الإلكترونيات الدقيقة وأجهزة الإنارة [30].

## قائمة المراجع

- [1] D.R.ViJ and N.Singh "Related Properties Of II-VI Semiconductors".Nova Science publishers, Inc. Commack,New York (1998)11725.
- [2] S. M. Sze, "Semiconductors Devises Physics and Technology", Translated to Arabic by F. G. Hayaty and H. A. Ahmed, Baghdad, (1990) .
- [3] مقدمة في فيزياء الجسم الصلب (الجزء الثاني) الدكتور عزيز داخل، ديوان المطبوعات الجامعية (1988)
- [4] H. T. GRAHN, "Introduction to semiconductor physics", World scientific publishing, London,(2001) P.1-10.
- [5] A. TRIBBLE, "Electrical engineering material and devices", University of Iowa, Iowa , (2002).
- [6] J. Tauc, "Amorphous and liquid Semiconductors", Plenum press, London, N. Y, (1974).
- [7] Fahrenbruch A. L, Bube R. H. Led "Fundamentals of Solar Cells", Academic, New York, (1993).
- [8] Bo Cai, "Characterization of wide band gap semiconductors and multiferroic materials" Graduate Center, City University of New York,(2014).
- [9] B. Trivedia, C. Wanga, S. Kutchera, U. Hommerichb, W. Palosza, Crystal Growth Technology of Binary and Ternary II-VI Semiconductors for Photonic Applications, Sudhir. Hampton University, ampton , VA 23668.
- [10] H.E. Ruda, "Wide-Gap II-VI Compounds For Opto-Electronic Applications" .Springer,(1992).
- [11] M. Afzaal, P. O'Brien, Recent developments in II–VI and III-VI semiconductors and their applications in solar cells, Journal of Materials Chemistry. 22nd November (2005).
- [12] S. Stepanov, Handbook for Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices”, Ed. H. S. Nalwa, vol. 2: Semiconductor Devices (2001) 205.
- [13] V.R. Davis, X. Wu, U. Hömmerich, K. Grasza, S.B. Trivedi, Z. Yu, Journal of Luminescence 72-74 (1997) 281.
- [14] G. Kalpana, G. Pari, A.K. Bhattacharyya, Int. J. Mod. Phys.B12(1998) 1975.
- [15] A. Waag, F. Fischer, H.J. Lugauer, Th. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhardt, M. Moller, G. Landwehr, J. Appl. Phys. 80 (1996)792.
- [16] N. Munjal, V. Sharma, G. Sharma, V. Vyas, B. K. Sharma, J. E. Lowther, Phys. Scr. 84(2011) 035704.
- [17] D.J. Stukel, Phys. Rev. B 2 (1970) 1852.
- [18] R. L. Sarkar, S. Chatterjee, J. Phys. C: Solid State Phys. 10(1977)57.

- [19] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Hichour, H. Baltache, D. Rached, M. R´erat, Solid State Electron. 50 (2006) 1382–1388.
- [20] D. Heciri, L. Beldi, S. Drablia, H. Meradji, N.E. Derradji, H. Belkhir, B. Bouhafs, Comput. Mater. Sci. 38(2007)609.
- [21] M. Nagelstrasser, H. Droge, Steinruck, H.P. Steinruck, F. Fischer, T. Litz, A. Waag, G.Landwehr, A.Fleszar, W. Hanke, Phys. Rev. B 58(1998)10394.
- [22] A.Fleszar, W.Hanke, Phys. Rev. B 62(2000)2466.
- [23] L. Guo, G.Hu, S. Zhang, W. Feng, Z. Zhang, J. Alloys Compd.561(2013)16-22.
- [24] R. C. ROPP , Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds, Chapter3- Group16(2013) 105-197.
- [25] S. Dahbi, V. Mankad, P.K. Jha, J. Alloys Compd. 617 (2014) 905.
- [26] M. Gonzalez-Díaz, ´ P. Rodríguez-Hern´andez, A. Munoz, ~ Phys. Rev. B55 (1997) 14043.
- [27] W. Yim, J. Dismukes, E. Stofko, R. Paff, J. Phys. Chem. Solid. 33 (1972) 501–505.
- [28] G.P. Srivastava, H.M. Tütüncü, N. Günhan, Phys. Rev. B70 (2004) 85206.
- [29] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Ferhat, M. Certier, J. Phys. Condens. Matter. 11 (1999) 5781.
- [30] R. Pandey, S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solid. 52 (1991) 211.

## الفصل 3

النتائج و المناقشة

## 1. مقدمة

في هذا الفصل سنتطرق لدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المرنة و الميكانيكية للمركبين BeS و BeSe في بنية كبريتيد الزنك (Zink – blende) باستعمال برنامج Abinit.

## 2. تفاصيل الحساب

لقد تمت كل الحسابات المنجزة في إطار هذه الدراسة باستعمال طريقة الأمواج المستوية و شبه الكمون (PP – PW) [1]، المؤسسة على نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) [2,3] و نظرية دالية الكثافة المضطربة (DFPT) المدمجة في البرنامج الحسابي Abinit [4]. لتحديد الخصائص السابقة يعطى التوزيع الإلكتروني للعناصر الكيميائية المكونة للمركبين قيد الدراسة على الشكل:

Be	[He] 2S <sup>2</sup>	1S <sup>2</sup> 2S <sup>2</sup>
S	[Ne] 3S <sup>2</sup> 3P <sup>4</sup>	1S <sup>2</sup> 2S <sup>2</sup> 2P <sup>6</sup> 3S <sup>2</sup> 3P <sup>4</sup>
Se	[Zn] 4P <sup>4</sup>	1S <sup>2</sup> 2S <sup>2</sup> 2P <sup>6</sup> 3S <sup>2</sup> 3P <sup>6</sup> 4S <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4P <sup>4</sup>

تجدر الإشارة هنا إلى أن دقة نتائج الحسابات باستعمال هذه الطريقة تتعلق بحسن اختيار عدد من معاملات و مدخلات الحسابات نذكر منها: داليات معالجة كمون التبادل و الارتباط، عدد نقاط منطقة بريلمان الأولى ZB، طاقة القطع التي تحدد عدد الأمواج المستوية المختارة لنشر دالة الموجة.

لا توجد دالية محددة لكمون التبادل و الارتباط الإلكتروني لهذا يعالج هذا الكمون باستعمال داليات تقريبية نذكر منها تقريب كثافة الموضع LDA المُدرَج من طرف Perdew and Wang [5] و تقريب التدرُج المعمم GGA المُدرَج من طرف بارديو و بورك و أرنازارهوب Perdew, Burke and Ernzerhop و الذي يرمز له عادة بالرمز GGA – PBE [6] لقد قمنا باستعمال تقريب التدرُج المعمم GGA – PBE.

من أجل الحساب الدقيق للخواص الفيزيائية للمادة يجب الأخذ بعين الاعتبار مساهمة كل حالة إلكترونية في الخاصية المعتبرة، بما انه لا يمكن عمليا إجراء الحسابات إذا أخذنا مساهمة كل الحالات الإلكترونية فإنه يتم أخذ عدد محدود من الحالات التي يمكنها تمثيل بقية الحالات وفق خوارزمية معينة أخذين بعين الاعتبار تناظر البنية البلورية للمادة. طبعا كلما ازداد عدد الحالات المختارة كانت دقة الحسابات أكبر و لكن مدتها ستكون أطول. لهذا يجب القيام باختبارات تدعى (Convergence Test) تسمح بتحديد أحسن عدد من النقاط (k points) في منطقة بريلمان ZB التي تعطي دقة كافية للحسابات و مدة زمنية معقولة لإتمام الحسابات. من جهة ثانية يتطلب نشر دالة موجية إلكترونية نظريا عدد لا نهائي من الأمواج المستوية لكن عمليا قد نكتفي بعدد محدود من الأمواج المستوية للحصول على دقة مقبولة، يتم اختيار هذا العدد من الأمواج المستوية بعد إجراء اختبار تقارب الطاقة الكلية، يحدد عدد الأمواج المستوية لنشر الدوال الموجية بقيمة طاقة القطع E<sub>cutoff</sub>.

### 3. اختبار التقارب (Convergence Test)

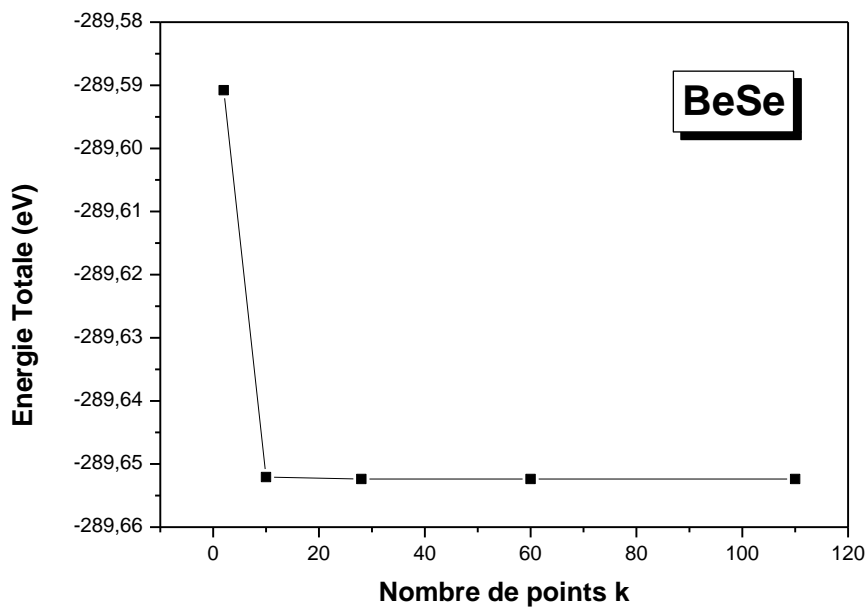
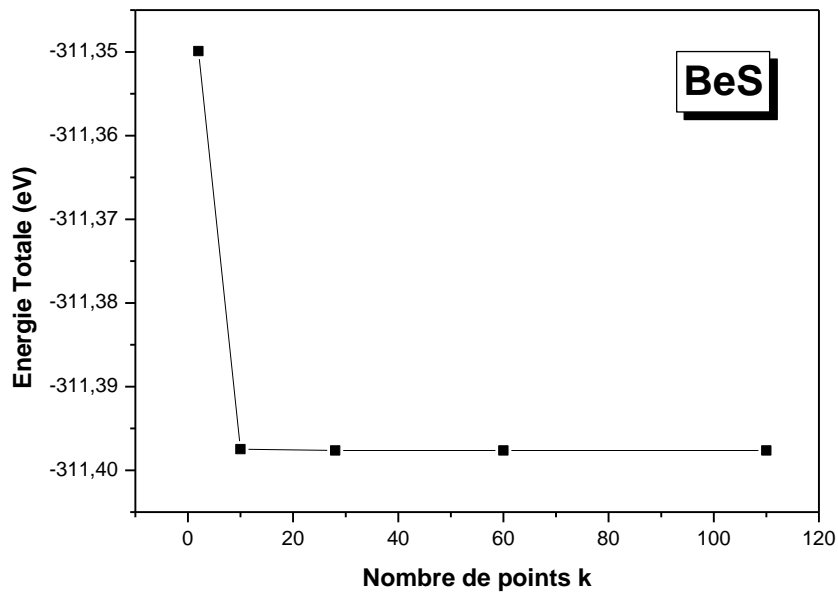
#### 1.3. أحسن اختيار لعدد النقاط (k – points)

من أجل تحديد عدد النقاط في منطقة بريلوان التي يجب اختيارها لضمان دقة كافية مع تخفيض زمن الحسابات ما أمكن قمنا بما يلي: ثبتنا قيمة طاقة القطع  $E_{\text{cutoff}}$  عند 40 Hartree ثم قمنا بتغيير عدد النقاط المختارة في منطقة بريلوان الأولى (k – points) من 2 إلى 110 و حسبنا قيمة الطاقة الكلية  $E_{\text{totale}}$  الموافقة لكل قيمة مختارة.

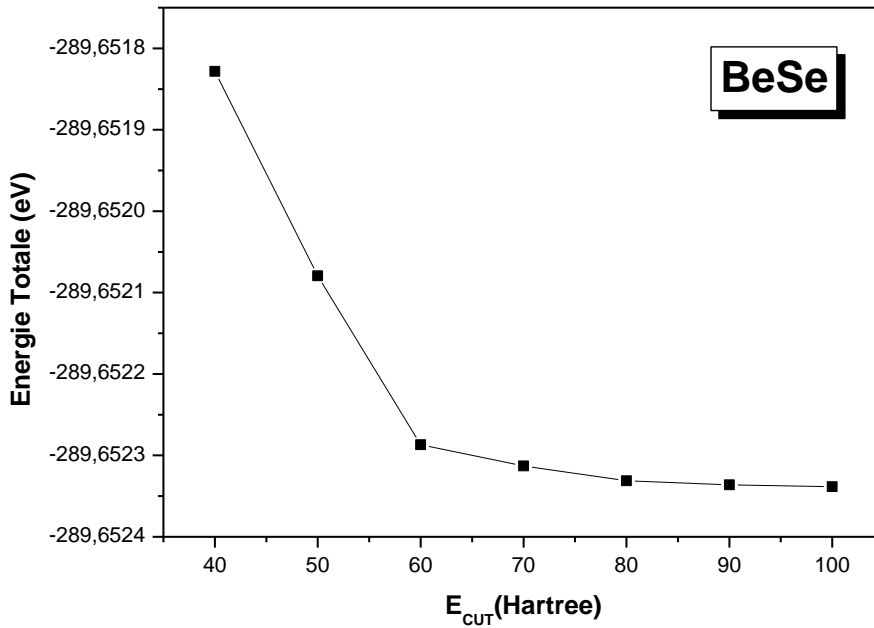
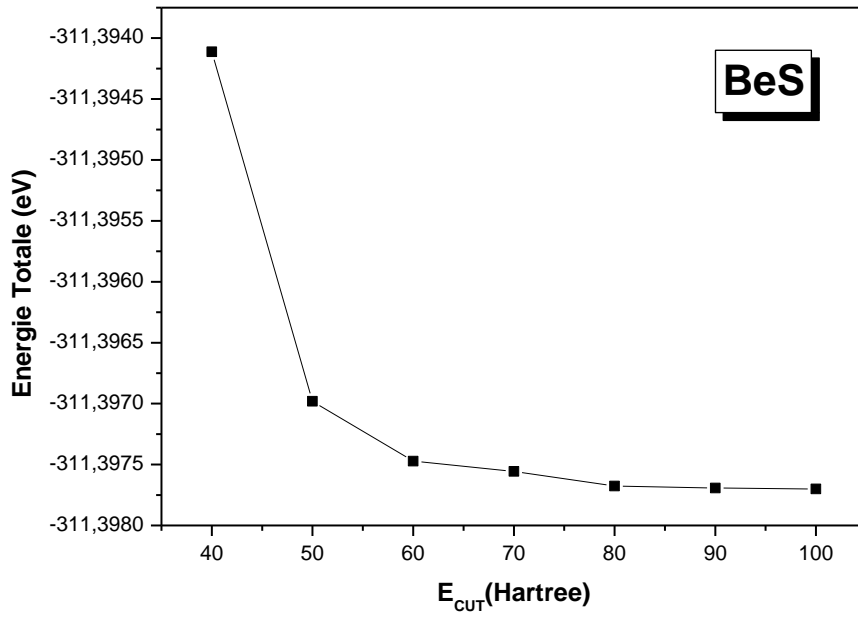
يعطي الشكل 1.3 منحنىي تغير الطاقة الكلية بدلالة قيم (k – points) للمركبين *BeS* و *BeSe* حيث نلاحظ من خلال المنحنيات بالشكل 1.3 الطاقة الكلية للخلية الأولية تعطي تقاربا كافيا من أجل عدد k مساويا لـ 10 نقاط بالنسبة للمركب *BeS* و كذلك بالنسبة للمركب *BeSe* (و الذي يوافق التقسيم  $4 \times 4 \times 4$  حسب تقسيم Monkhort Pack [7]).

#### 2.3. أحسن اختيار لطاقة القطع $E_{\text{cutoff}}$

قمنا بتثبيت قيمة (k – points) عند 10 نقاط ثم قمنا بتغيير قيمة طاقة القطع  $E_{\text{cutoff}}$  و حسبنا قيم الطاقة الكلية الموافقة لكل قيمة لطاقة القطع المتغيرة من 40 إلى 100. يعطي الشكل 2.3 منحنىي تغير الطاقة الكلية بدلالة قيم  $E_{\text{cutoff}}$  للمركبين *BeS* و *BeSe*. تظهر المنحنيات تقارب الطاقة الكلية تقاربا كافيا من أجل 80 Hartree بالنسبة للمركب *BeS* و بالنسبة للمركب *BeSe*.



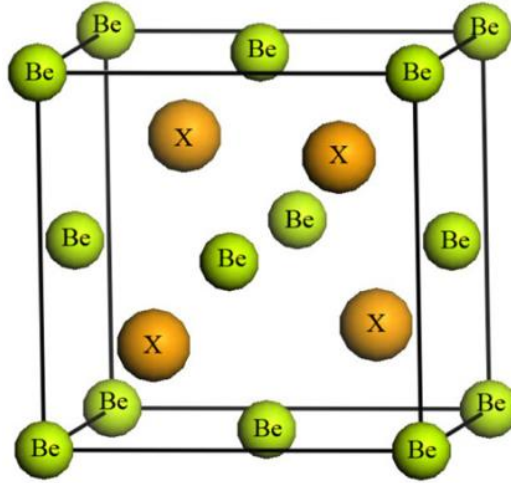
الشكل 1.3: تغيرات الطاقة الكلية  $E_{totale}$  بدلالة عدد النقاط  $k$  في منطقة بريلوان الأولى.



الشكل 2.3: تغيرات الطاقة الكلية  $E_{totale}$  بدلالة طاقة القطع  $E_{cutoff}$ .

#### 4. الخواص البنيوية (Structural Properties)

يتبلور المركبين  $BeS$  و  $BeSe$  وفق النظام البلوري المكعب ببنية تشبه بنية كبريتيد الزنك (Zink blende) في فضاء المجموعة  $F4\bar{3}m$  (space group) حيث تأخذ ذرات البريليوم المواقع  $(0.0.0)$  و ذرات الكبريت و السيلينيوم المواقع  $(1/4 . 1/4 . 1/4)$  الشكل 3.3 يمثل بنية الزنك بليند (Zink blende).



الشكل 3.3: بنية الزنك بليند (Zink blende) للمركبات BeX.

إن حساب الخصائص البنيوية مهم جدا لدراسة أي مادة، لأنها تتيح لنا استخدام النتائج المتحصل عليها في تحديد الخصائص الفيزيائية الأخرى. هذا الحساب يهدف لتحديد معاملات البنية البلورية عند التوازن الموافق للحد الأدنى للطاقة. لتحقيق ذلك قمنا بحساب قيم الطاقة الكلية من أجل حجوم مختلفة، ثم مثلنا تغيرات الطاقة الكلية بدلالة حجم الخلية الأساسية للمركبين  $BeSe$  و  $BeS$  (الشكل 4.3) ثم و من خلال المنحنيات و باستخدام معادلة الحالة لمورنغان Murnaghan's equation of state [8]، تم تحديد قيم هذه المعاملات. تعطى معادلة Murnaghan بالعلاقة:

$$(1.3) \quad E_{tot}(V) = E_0(v) + \frac{B_0V}{B_0'} + \frac{B_0V}{B_0'} \left[ \frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0'-1} + 1 \right] - \frac{B_0V_0}{B_0'-1}$$

$V_0$ : حجم الحالة الأساسية.

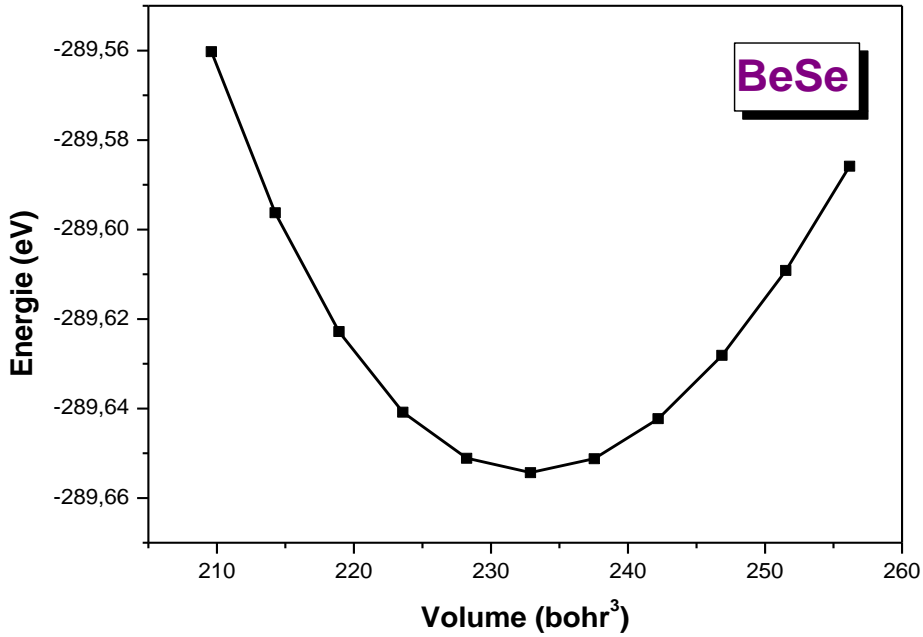
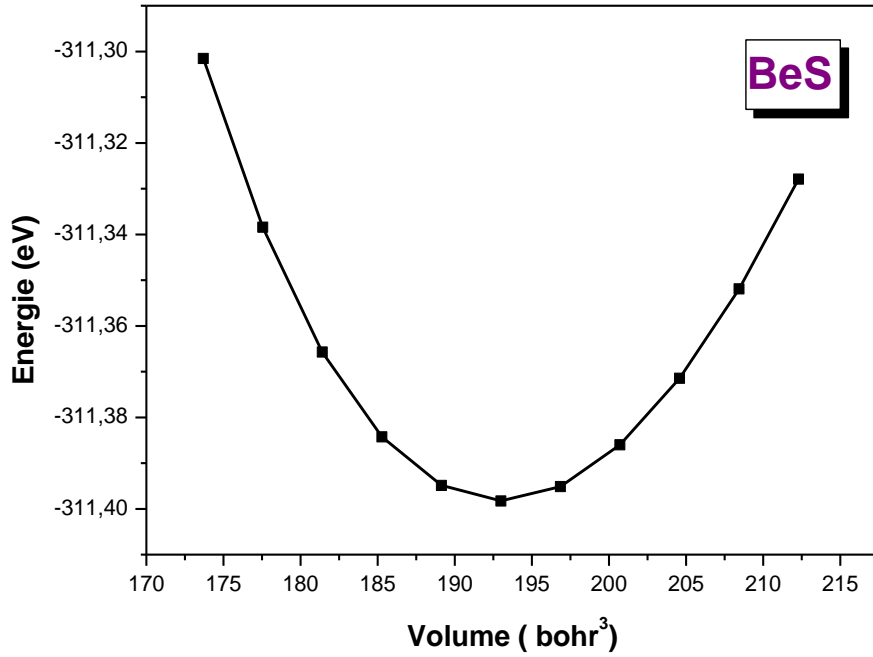
$E_0$ : طاقة الحالة الأساسية المسؤولة عن الحجم  $V$ .

$B_0$ : معامل الانضغاطية و الذي يعطى بالعلاقة:

$$(2.3) \quad B_0 = V_0 \left( \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \right)$$

و المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية بدلالة الضغط  $B_0'$  تعطى بالعلاقة:

$$(3.3) \quad B_0' = \frac{\delta B_0}{\delta P}$$



الشكل 4.3: تغيرات الطاقة الكلية  $E_{totale}$  بدلالة حجم الخلية الأساسية  $V$ .

القيم المتحصل عليها لثوابت الشبكة  $a_0$  و معامل الانضغاطية  $B_0$  و المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية بالنسبة للضغط  $B_0'$  مدونة في الجدول 1.3، أيضا قمنا بمقارنتها مع بعض النتائج التجريبية و النظرية المتاحة.

الجدول 1.3: قيم كل من ثابت الشبكة  $a_0$  و معامل الانضغاطية  $B_0$  و المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية بالنسبة للضغط  $B_0'$  للمركبين  $BeS$  و  $BeSe$ .

المادة	ثابت الشبكة البلورية a (Å)	معامل الانضغاط $B_0$ (GPa)	مشتقة معامل الانضغاط $B_0'$	المرجع
BeS	4.854	91.42	3.696	عملنا الحالي
	4.883 <sup>a</sup>	92.27 <sup>a</sup>	3.704 <sup>a</sup>	المراجع نظرية
	4.81 <sup>b</sup>	93 <sup>b</sup>	3.34 <sup>b</sup>	
	4.887 <sup>c</sup>	92.23 <sup>c</sup>	3.7 <sup>c</sup>	
	4.773 <sup>d</sup>	102 <sup>d</sup>	3.7 <sup>d</sup>	
	4.806 <sup>e</sup>	110.72 <sup>e</sup>	3.6711 <sup>e</sup>	
	4.86 <sup>f</sup>	105 <sup>f</sup>	3.5 <sup>f</sup>	المراجع تجريبية
BeSe	5.168	73.670	3.816	عملنا الحالي
	5.186 <sup>a</sup>	74.856 <sup>a</sup>	3.7514 <sup>a</sup>	المراجع نظرية
	5.178 <sup>b</sup>	74.97 <sup>b</sup>	4.02 <sup>b</sup>	
	5.137 <sup>d</sup>	82.2 <sup>d</sup>	---	
	5.089 <sup>e</sup>	89.28 <sup>e</sup>	3.8975 <sup>e</sup>	
	5.14 <sup>f</sup>	92.2 <sup>f</sup>	4 <sup>f</sup>	

a المرجع [9] ، b المرجع [10] ، c المرجع [11] ، d المرجع [12] ، e المرجع [13] ، f المرجع [14]

يظهر الجدول 1.3 التوافق الجيد بين القيم المتحصل عليها في عملنا هذا و القيم التجريبية الواردة بالمرجع [14] لثابت الشبكة البلورية  $a_0$  للمركبات  $BeS$  و  $BeSe$  بخطأ نسبي قدره ( 0.1% و 0.5% ) على الترتيب، نلاحظ أن ثابت الشبكة البلورية  $a_0$  للمركب  $BeSe$  أكبر منه في المركب  $BeS$   $a_0(BeSe) > a_0(BeS)$  و هذا راجع لأن نصف القطر الذري لذرة السيلينيوم  $Se$  أكبر من نصف القطر الذري لذرة الكبريت  $S$   $R(Se) = 1.2\text{Å} > R(S) = 1\text{Å}$ .

مما هو متعارف عليه أن تقريب التدرج المعمم GGA يقلل من قيمة المعاملات البنيوية (ثوابت الشبكة البلورية)، لذلك نلاحظ أن ثابت الشبكة الذي تم الحصول عليه باستخدام تقريب التدرج المعمم GGA أقل من ذلك الذي تم الحصول عليه من خلال التجربة بالنسبة للمركب  $BeS$  كذلك بالنسبة لمعامل الانضغاط و مشتقته الأولى لكن هذا لا ينطبق هذا على المركب  $BeSe$  بالنسبة لثابت الشبكة.

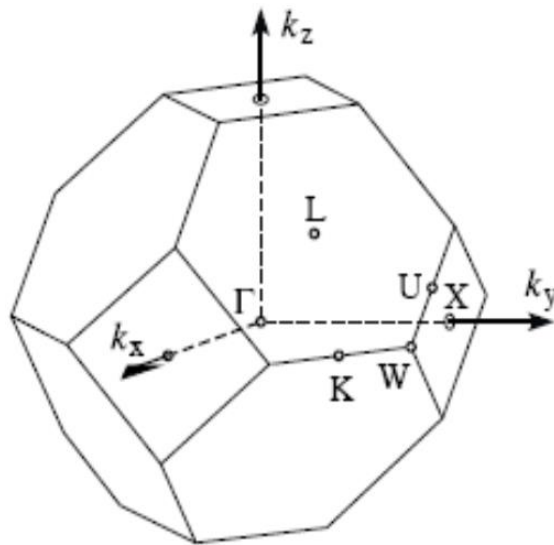
أما بالنسبة لمعامل الانضغاط  $B_0$  للمركبين BeS و BeSe فالنتائج الخاصة بنا تتقارب مع القيم التجريبية الواردة بالمرجع [14] بشكل مقبول نوعا ما. فيما يخص المشتقة الأولى لمعامل الانضغاط بالنسبة للضغط  $B_0'$  للمركبين BeS و BeSe فتتوافق نتائجنا توافقا معقولا مع القيم التجريبية الواردة بالمرجع [14]. بشكل عام يتغير ثابت الشبكة البلورية وفقا للعدد الذري للعنصرين S و Se حيث يزداد بزيادة العدد الذري، ومن ناحية أخرى ينخفض معامل الانضغاط و تزداد مشتقه و بالتالي تقل صلابة المادة.

### 5. الخواص الإلكترونية (Electronic properties)

تكمن أهمية الخصائص الإلكترونية للمادة في أنها تسمح لنا بتحليل و فهم طبيعة الروابط التي تتكون بين ذرات العناصر المختلفة المكونة للمادة، تتضمن هذه الخصائص عصابات الطاقة و كثافة الحالات الإلكترونية و قيمة فجوة الطاقة (band interdite (gap) التي تسمح بتحديد الكثير من الخصائص الضوئية و الكهربائية للأجسام الصلبة.

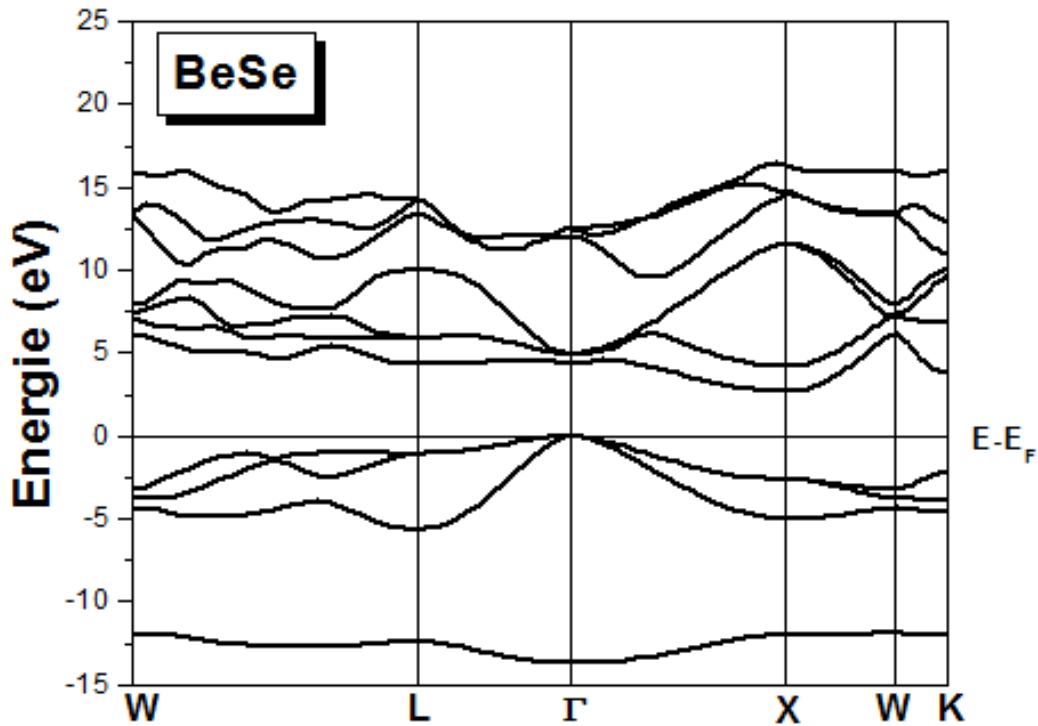
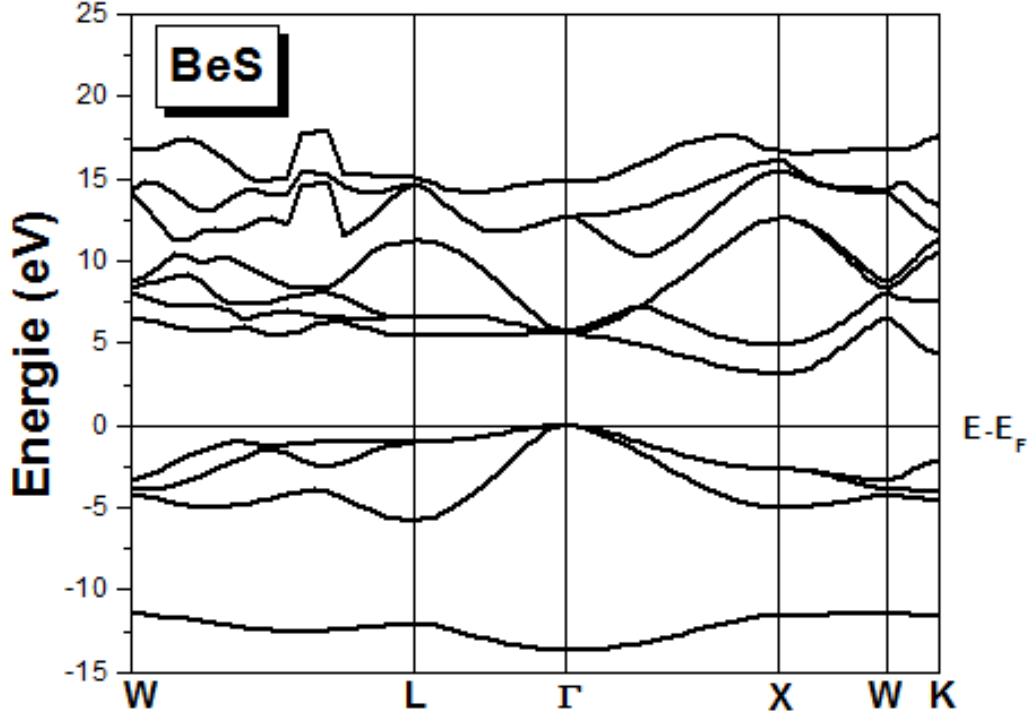
### 1.5. بنية عصابات الطاقة (The structure of energy bands)

عصابة الطاقة تمثل كل حالات الطاقة الممكنة للإلكترونات بدلالة الشعاع  $k$  في فضاء الشبكة المعكوسة، و للتبسيط يتم التعامل فقط مع النقاط عالية التناظر المختارة في منطقة بريلوان الأولى و هي (  $\Gamma, L, W, X, K$  )، يوضح الشكل 6.3 بنية عصابة الطاقة وفق خطوط واصلية بين نقاط عالية التناظر في منطقة بريلوان الأولى للمواد المدروسة و التي تحصلنا عليها باستعمال طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب، يبين الشكل 5.3 منطقة بريلوان الأولى للبنية المكعبة ممرضة الوجوه FCC المعرفة في فضاء الشبكة المعكوسة و الميزة بنقاط عالية التناظر:  $\Gamma (0,0,0)$ ;  $L(1/2,1/2,1/2)$ ;  $W(1/2,1/4,3/4)$ ;  $X(1/2,0,1/2)$ ;  $K(3/8,3/8,3/4)$ .



الشكل 5.3: منطقة بريلوان الأولى للبنية المكعبة ممرضة الوجوه FCC، النقاط عالية التناظر.

قمنا بحساب عصابة الطاقة لكل مركب باستعمال تقريب التدرج المعمم  $GGA - PBE$  حيث تتموضع كلا من قمة عصابة التكافؤ و قعر عصابة النقل (التوصيل) للمواد المدروسة بين النقطة  $\Gamma$  و النقطة  $X$  على الترتيب، مما يدل على أن هذه المواد عبارة عن أنصاف نواقل ذات فجوة طاقة غير مباشرة ( $\Gamma - X$ ).  
يوضح الشكل 6.3 بنية عصابات الطاقة للمواد المدروسة.



الشكل 6.3 : بنية عصابات الطاقة للمركبين  $BeS$  و  $BeSe$ .

كما يلخص الجدول 2.3 قيم فجوات الطاقة المباشرة و غير المباشرة و عرض الفجوات للمواد المدروسة و مقارنتها مع بعض النتائج النظرية المتوفرة في المنشورات العلمية.

الجدول 2.3: قيم فجوات الطاقة المباشرة و غير المباشرة للمركبين  $BeSe$  و  $BeS$ .

المرجع	الفجوة المباشرة $\Gamma-\Gamma$ (eV)	الفجوة الأساسية (غير المباشرة) $\Gamma-X$ (eV)	المادة
عملنا الحالي	5.624	3.129	BeS
المراجع نظرية	5.66216 <sup>b</sup> 5.605 <sup>c</sup>	3.157 <sup>b</sup> 3.192 <sup>c</sup>	
المراجع تجريبية	-	5.5 <sup>a</sup>	
عملنا الحالي	4.381	2.662	BeSe
المراجع نظرية	4.1842 <sup>b</sup> 4.411 <sup>c</sup>	2.6755 <sup>b</sup> 2.787 <sup>c</sup>	
المراجع تجريبية	-	4-4.5 <sup>a</sup>	

a المرجع [15] ، b المرجع [9] ، c المرجع [16]

تتوافق قيمنا لفجوات الطاقة المحسوبة باستعمال طريقة الأمواج المستوية و الكمون الكاذب (PP – PW) مع تقريب التدرج المعمم (GGA – PBE) توافقا مقبولا مع نتائج الحسابات السابقة المستعملة نفس التقريب [9] و [16]. و مما هو متعارف عليه فإن تقريب التدرج المعمم GGA – PBE يقلل من عرض فجوة الطاقة على القيم التجريبية، لهذا تبقى القيم المحسوبة كتقدير أدنى للقيم الحقيقية لعرض فجوة الطاقة، نلاحظ ذلك من خلال مقارنة قيمنا و القيم النظرية الأخرى من المراجع [9] و [16] بالقيم التجريبية من المرجع [15]، أيضا نلاحظ أن قيم الفجوات الخاصة بالمركب BeS أكبر منها في المركب BeSe. و من السمات الواضحة الأخرى أن مانع الطاقة ( فجوة الطاقة) في المركب BeS أكبر من تلك الخاصة بالمركب BeSe، نفس ذلك بأن التفاعل بين الذرتين Be و S يكون أكثر تساهمية منه بين Be و Se، كذلك و بالنظر للأشكال المختلفة تُظهر عصابة التكافؤ تشتتًا أقل من عصابة التوصيل، و هذا راجع إلى حقيقة أن الإلكترونات في عصابة التوصيل أكثر حرية و بالتالي أقل موضعية.

## 2.5. كثافة الحالات الإلكترونية الكلية (TDOS) و الجزئية (PDOS) للمركبات

لتوضيح مصدر عصابات الطاقة الإلكترونية، قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية *Total density of states* و الجزئية *Partial density of states* للمركبات BeSe و BeS. حيث تبين الأشكال 7.3 و 8.3 كثافة الحالات الإلكترونية الكلية و الجزئية للمركب BeSe و BeS على التوالي، من خلال

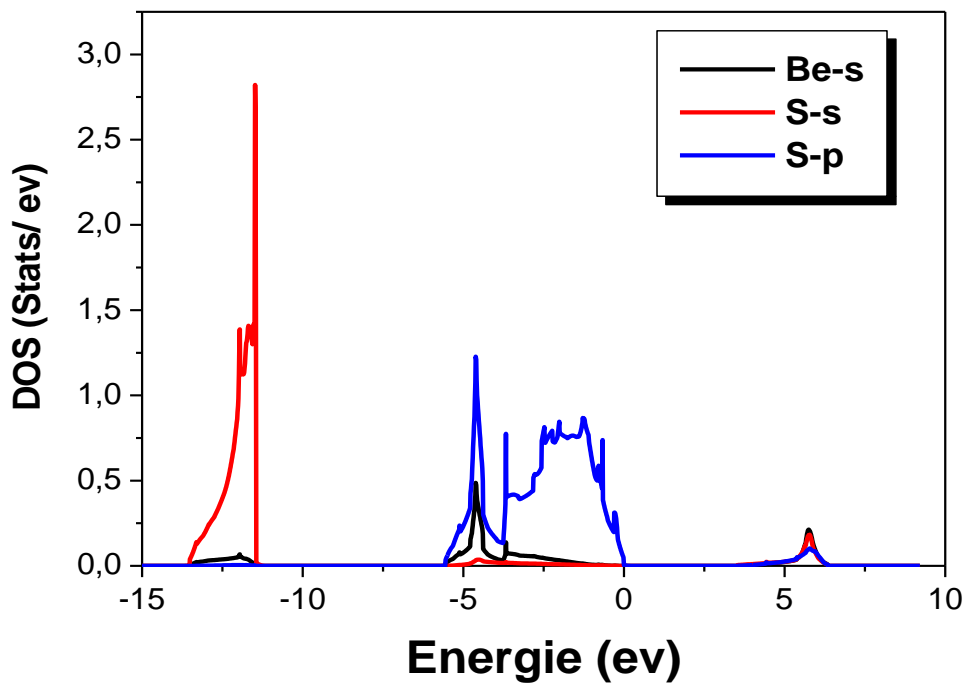
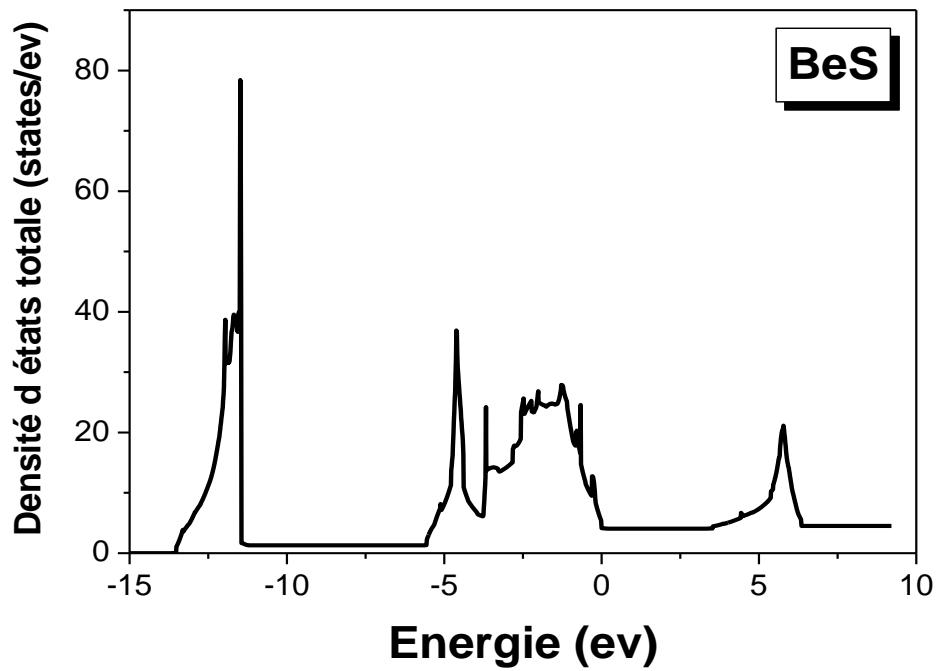
الأشكال 7.3 و 8.3 نلاحظ تشابه لحد كبير لكثافة الحالات الالكترونية للمركبات  $X = S, Se, BeX$  حتى مساهمة الحالات الالكترونية  $s$  و  $p$  للكالكوجين  $X$  و  $s$  للبيريليوم متشابهة.

بالنظر لكثافة الحالات الكلية نستطيع أن نقول أن نطاق التكافؤ للمركبين ينقسم إلى ثلاث مناطق، حيث تأتي المنطقة الأولى و التي تمثل المنطقة الأخفض طاقة ضمن المجال  $[-13.56eV; -11.43eV]$  و  $[-13.43 eV; -11.68 eV]$  للمركبين  $BeS$  و  $BeSe$  على الترتيب، تتشكل هذه المنطقة أساسا من مساهمة الحالة الالكترونية  $s - X$  للكالكوجين  $X = S, Se$ ، بها تظهر أول و أكبر قمة عند  $-11.92eV$  و  $-11.49eV$  للمركبين  $BeS$  و  $BeSe$  على التوالي.

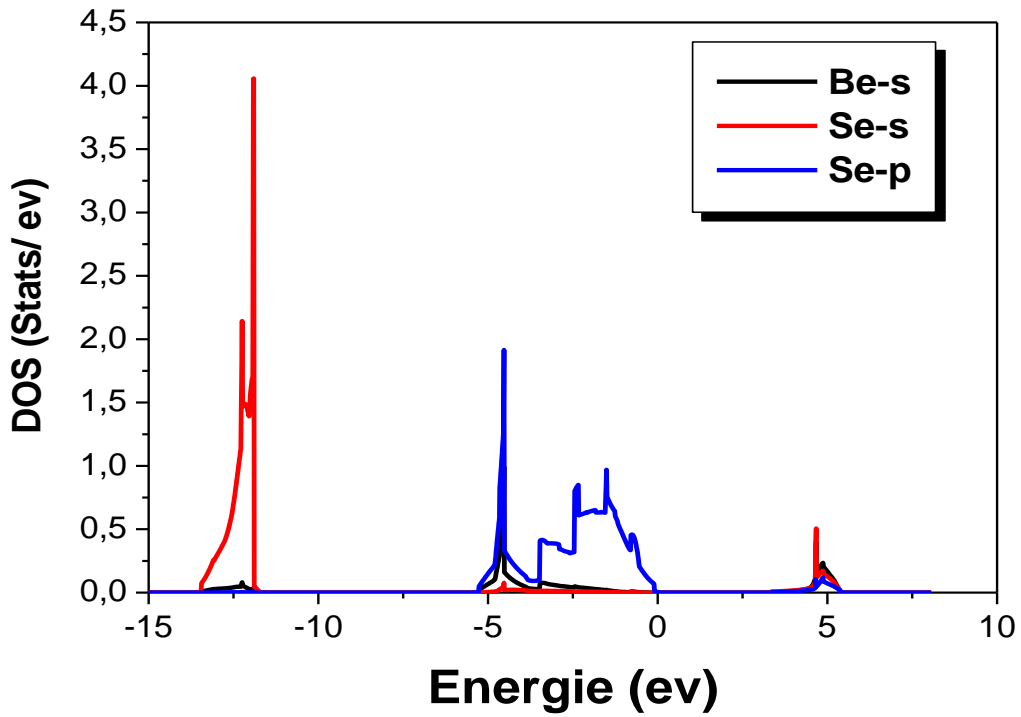
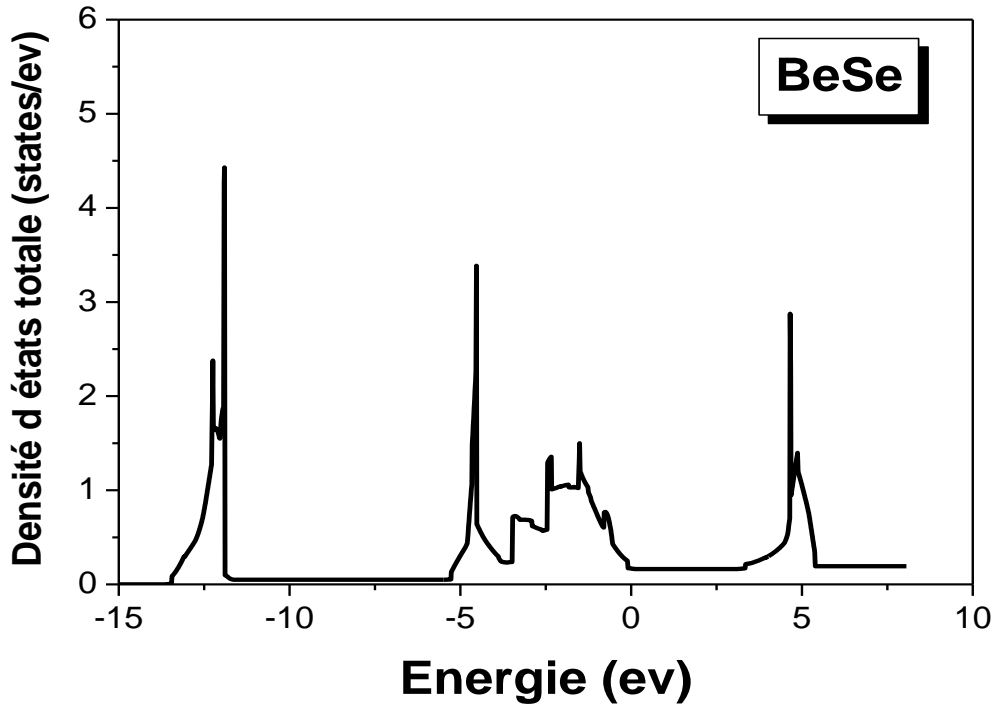
المنطقة الثانية تقع ضمن المجال  $[-5.6 eV; -3.85 eV]$  و  $[-5.34 eV; -3.49 eV]$  للمركبين  $BeS$  و  $BeSe$  على الترتيب، تأتي من مساهمة الحالة الالكترونية  $X - p$  مع مشاركة الحالة  $Be - s$ ، بالإضافة لمشاركة ضعيفة جدا للحالة  $s - X$ . يفصل بين المنطقتين الأولى و الثانية مانع طاقة تبلغ قيمته تقريبا  $5.83 eV$  و  $6.34 eV$  للمركبين  $BeS$  و  $BeSe$  على التوالي.

تمتد المنطقة الثالثة من  $-3.85 eV$  و  $-3.49 eV$  من أجل  $BeS$  و  $BeSe$  على الترتيب إلى غاية مستوى سطح فيرمي  $E_F$  حيث تتشكل أساسا من الحالة  $X - p$ . تمتاز المنطقتين الأولى الأخفض طاقة و الثانية بضيق عرضها بالمقارنة مع المنطقة الثالثة أعلى نطاق التكافؤ.

فجوة الطاقة  $E_g$  غير المباشرة للمركبين تقدر بـ  $3.528 eV$  للمركب  $BeS$  و  $3.25 eV$  بالنسبة لـ  $BeSe$ ، حيث نلاحظ أن فجوة الطاقة  $E_g$  تنقص بزيادة العدد الذري. بالنسبة لأسفل عصابة التوصيل فتتشكل من الحالات الالكترونية  $s - X$  و  $Be - s$  مع مشاركة ضعيفة لـ  $X - p$ .



الشكل 7.3: كثافة الحالات الإلكترونية الكلية (TDOS) و الجزئية (PDOS) للمركب BeS.



الشكل 8.3 : كثافة الحالات الالكترونية الكلية (TDOS) و الجزئية (PDOS) للمركب BeSe.

### 6. خواص المرونة (*Elasticity Properties*)

المرونة *Elasticity* هي خاصية تميز الأجسام التي لها القدرة على مقاومة أي تشوه فيها و قابليتها لإعادة شكلها، حجمها و وضعها بعد زوال القوة المؤثرة، لوحظ عمليا بأن الانفعال (التشوه) الذي يمثل استجابة الجسم النسبية للإجهاد المؤثر (القوة المؤثرة على وحدة المساحة) في تناسب خطي و النسبة بين الإجهاد و الانفعال تدعى بمعامل المرونة. لوصف علاقة التشوه و الإجهاد يستعمل قانون هوك *Hook's law* الذي يعطى بالعلاقة [17]:

$$(4.3) \quad \sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (ijkl \text{ variabl } 1,2 \text{ and } 3)$$

و المصفوفة  $C_{ijkl}$  تسمى بمصفوفة معاملات المرونة التي يبلغ عددها 81، إن عدد ثوابت أو معاملات المرونة المستقلة يمكن أن يكون اقل اعتمادا على تناظر البلورة. و توجد ثلاثة معاملات مستقلة فقط تصف مرونة البلورات ذات الفئة المكعبة و هي  $C_{11}$   $C_{12}$  و  $C_{44}$  [18].

في هذا العمل تم الحصول على ثوابت المرونة  $C_{ij}$  باستعمال برنامج Abinit بناءا على نظرية دالية الكثافة المضطربة (DFPT) باستخدام تقريب التدرج المعمم GGA ، حيث يلخص الجدول 3.3 قيم معاملات المرونة  $C_{11}$   $C_{12}$  و  $C_{44}$  للبلورات *BeSe* و *BeS* التي تم حسابها. لم تتوفر لدينا قيم قياسات تجريبية لهذه المعاملات لمقارنتها بنتائجنا لكن قمنا بوضع بعض النتائج لقياسات نظرية موجودة بمنشورات علمية سابقة، تتوافق حساباتنا بشكل معقول مع نتائج الحسابات السابقة التي تستعمل نفس التقريب.

الجدول 3.3: قيم معاملات المرونة  $C_{ij}$  للمركبين *BeSe* و *BeS*.

المادة	$C_{11}(\text{GPa})$	$C_{12}(\text{GPa})$	$C_{44}(\text{GPa})$	المرجع
<b>BeS</b>	155.926	59.285	92.444	عملنا الحالي
	146 <sup>a</sup> 93.4 <sup>b</sup>	67 <sup>a</sup> 61.1 <sup>b</sup>	103 <sup>a</sup> 92.7 <sup>b</sup>	المراجع نظرية
<b>BeSe</b>	124.081	48.034	73.558	عملنا الحالي
	117 <sup>a</sup> 126.4 <sup>b</sup>	57 <sup>a</sup> 50.8 <sup>b</sup>	90 <sup>a</sup> 79.6 <sup>b</sup>	المراجع نظرية

a المرجع [16] ، b المرجع [19]

تتميز المواد المدروسة بقيمة كبيرة لـ  $C_{11}$  مقارنة بـ  $C_{12}$  و  $C_{44}$ ، مما يعني أنها أكثر مقاومة للضغط أحادي الاتجاه من تشوهات القص. يمكن ملاحظة أن  $C_{11}$  تنخفض في القيم عند الانتقال من *BeS* إلى *BeSe*، تتناسب الثوابت المرنة عكسياً مع معامل الشبكة وبالتالي المسافات بين الذرات.

عند مقارنة قيم الثوابت المرنة التي تم الحصول عليها لـ  $BeSe$  و  $BeS$ ، يمكننا أن نرى أن جميع الثوابت المرنة لـ  $BeS$  تتميز بقيمة كبيرة مقارنة بنتائج  $BeSe$ ، مما يشير إلى أن  $BeS$  هو مادة أكثر صلابة من  $BeSe$ .

### 7. الخواص الميكانيكية (Mechanical Properties)

تعتبر دراسة الخواص الميكانيكية للمادة مهمة جداً للتطبيقات العملية، تعتمد بعض الخواص الميكانيكية على ثوابت المرونة التي تنشأ رابطاً بين السلوك الميكانيكي و الديناميكي للبلورة و تعطي معلومات مهمة حول طبيعة القوى المؤثرة في الجسم الصلب. تتعلق هذه الثوابت بطبيعة المادة الصلبة المتجانسة، حيث توفر معلومات حول استقرار البلورة و صلابتها و تباينها.

يسمح لنا تطبيق ضغط هيدروستاتيكي على البلورة بفهم التفاعلات بين الذرات، الاستقرار الميكانيكي و آليات انتقال الطور (التحول المادي للنظام من مرحلة لأخرى بسبب تغير عامل خارجي)، قيم الإجهادات عند التشوه تسمح بتقييم بعض الخواص الميكانيكية مثل اللدونة و الهشاشة و الصلابة و درجة حرارة الانصهار و درجة حرارة ديباي و معامل التمدد الحراري [20]، بالإضافة لذلك يمكن اشتقاق معامل الانضغاط  $B$  و معامل القص  $G$  معامل يونغ  $E$  و نسبة بواسون  $\nu$  من خلال قيم ثوابت المرونة [21].

باستعمال ثوابت المرونة الثلاثة يمكن تفسير السلوك الميكانيكي للبلورة المكعبة و ذلك من خلال تحقيق معايير الاستقرار المعروفة بمعايير بورن و هوانغ *Born and Huang* [22]. الشروط المعروفة للاستقرار الميكانيكي للبلورات المكعبة تتمثل في [23]:

$$C_{11}-C_{12} > 0 ، C_{11} > 0 ، C_{44} > 0 ، (C_{11}+2C_{12}) > 0$$

من الجدول السابق (الجدول 3.3) الذي يعطي قيم ثوابت المرونة يمكن ملاحظة أنه في حالة المركبات المدروسة  $BeSe$  و  $BeS$  تتحقق معايير بورن و هوانغ *Born and Huang* مما يعني أن المركبان  $BeSe$  و  $BeS$  مستقران ميكانيكياً في بنية الزنك بليند في الظروف المحيطة.

نحسب قيم كل من معامل الانضغاط  $B$  [24] و معامل القص  $G$  باستعمال تقريبات فويت، رويس و هيل، *Zener* [26]، معامل يونغ  $E$ ، *Voigt, Ruess, Hill* [25]، و معامل تباين خواص المرونة (A) لزيனர் *Zener* [26]، معامل يونغ  $E$ ، معامل تباين الخواص  $A$ ، معامل بواسون  $\nu$ ، للبلورات المكعبة باستعمال العبارات التالية:

$$(5.3) \quad B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$$

$$(6.3) \quad G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})$$

$$(7.3) \quad \frac{5}{G_R} = \frac{4}{C_{11}-C_{12}} + \frac{3}{C_{44}}$$

$$(8.3) \quad G_{HVR} = \frac{1}{2} (G_V + G_R)$$

$$(9.3) \quad E = \frac{9BG}{3B+G}$$

$$(10.3) \quad \nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)}$$

$$(11.3) \quad A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}}$$

الجدول 4.3 : قيم كل من معامل الانضغاط  $B_0$ ، معامل القص  $G$ ، معامل يونغ  $E$ ، معامل التباين  $A$ ، معامل بواسون  $\nu$  و النسبة  $B/G$  للمركبين  $BeSe$  و  $BeS$ .

المادة	$B_0$ (GPa)	$G$ (GPa)	$E$ (GPa)	$\nu$	$B/G$	$A$	المرجع
BeS	91.499	71.254	169.709	0.194	1.284	1.91	عملنا الحالي
	95.92 <sup>a</sup>	83.82 <sup>a</sup>	193.8 <sup>a</sup>	0.16 <sup>a</sup>	1.14 <sup>a</sup>	-	المراجع
	93 <sup>b</sup>	73 <sup>b</sup>	174 <sup>b</sup>	0.16 <sup>b</sup>	1.27 <sup>b</sup>	-	النظرية
BeSe	73.383	56.444	134.777	0.183	1.3	1.94	عملنا الحالي
	80.21 <sup>a</sup>	68.8 <sup>a</sup>	160.5 <sup>a</sup>	0.17 <sup>a</sup>	1.16 <sup>a</sup>	-	المراجع
	78 <sup>b</sup>	60 <sup>b</sup>	143 <sup>b</sup>	0.19 <sup>b</sup>	1.3 <sup>b</sup>	-	النظرية

a المرجع [33] ، b المرجع [34]

تلعب نسبة بواسون دورا مهما في تمييز نوع الروابط بين الذرات في المواد ما إذا ما كانت تساهمية أو أيونية، بحيث تدل القيمة  $\nu = 0.1$  أن الروابط بين الذرات تساهمية، بينما تشير القيمة  $\nu = 0.25$  إلى أن الروابط بين الذرات أيونية [27,28]. في هذه الدراسة قيم بواسون للمركبين أقل من  $\nu = 0.25$  مما يعني أن الروابط بين الذرات بهذه المواد روابط تساهمية.

اقترح بوغ [29] *Pugh* نموذج تجريبي يسمح بالتمييز بين المواد سريعة الانكسار (الهشة *fragile*) و المواد القابلة للسحب (المطيلية *ductility*) و ذلك بمعرفة النسبة بين معامل الانضغاط و معامل القص  $B/G$ ، القيمة التي تفصل بين مطيلية و هشاشة المواد هي 1.75، حيث أنه إذا كانت النسبة  $B/G$  أكبر من 1.75 فالمادة مطيلية *ductility* خلاف ذلك فهي هشة *fragile*.

القيم المحسوبة للنسبة  $B/G$  هي ( 1.284 و 1.3 ) للمركبين ( $BeSe$  و  $BeS$ ) على الترتيب و هذه القيم كلاهما أقل من 1.75 مما يشير إلى الطبيعة الهشة ( سريعة الانكسار) لهذه المواد في بنية الزنك بليند.

لفهم درجة تباين الخواص المرنة لهذه المواد نحتاج معرفة قيمة معامل تباين الخواص  $A$  لهذه المركبات، يرتبط معامل تباين المرونة باحتمالية حدوث تشققات ميكروسكوبية في المواد [30] و بذلك يصبح من المفيد معرفة قيمة هذا المعامل في العلوم الصناعية.

1. إذا كانت قيمة  $A = 1$ ، يعتبر المركب متناحياً (متماثل المناحي) Isotrope [32,31].

2. أي انحراف عن هذه القيمة أي ( $A > 1$  أو  $A < 1$ ) يعتبر المركب متباين الخواص Anisotrope.

أيضاً إذا كانت  $A < 1$  تكون البلورة أكثر صلابة على طول اتجاه  $\langle 100 \rangle$  للمكعب، بينما إذا كانت  $A > 1$  فهي أكثر صلابة على طول المحاور  $\langle 111 \rangle$ . من خلال الجدول 4.3 نجد أن  $A \neq 1$  لكلا المركبين المدروسين مما يشير إلى أنها متباينة الخواص المرنة Anisotrope، يزيد الانحراف بمقدار 1 عند الانتقال من  $BeS$  إلى  $BeSe$ ، و منه يمكن أن نستنتج أن درجة تباين الخواص المرنة تزداد بزيادة العدد الذري، بالنسبة لهذه المواد  $A > 1$  مما يعني أنها أكثر صلابة على طول الاتجاهات القطرية  $\langle 111 \rangle$ .

من خلال قيم معامل الانضغاط نلاحظ أن قيمته أكبر بالنسبة للمركب  $BeSe$  مقارنة بـ  $BeS$  و هذا يشير لأن معامل الانضغاط يزداد مع زيادة العدد الذري.

يشير معامل القص  $G$  إلى مقاومة المواد للتشوه البلاستيكي المرتبط بانحناء الروابط، و يتعلق بطبيعة هذه الروابط حيث ينخفض وفقاً للأيونية. تنخفض قوة القص التي يمثلها  $G$  في اتجاه زيادة حجم المركبات المدروسة. بالنسبة لمعامل يونغ  $E$  فيستخدم عادة كمقياس لصلابة المواد الصلبة، تقل قيمته عند الانتقال من  $BeS$  إلى  $BeSe$  مما يشير إلى انخفاض صلابة هذه المركبات في نفس الاتجاه.

معامل الانضغاط  $B_0$  أكبر من معامل القص  $G$  من حيث القيمة لذلك فإن المواد المدروسة أكثر مقاومة لتغيير الحجم (الضغط) من تغيير الشكل (القص).

## قائمة المراجع

- [1] N. Troullier, J L. Martins, Phys.Rev.B43(1991).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [4] X. Gonze, J. -M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.M.Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J. Y. Raty, and D. C. Allan, Comput. Mater. Sci, 25(2002) 478.
- [5] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45(1992)13244.
- [6] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77(1996)3865.
- [7] H.J. Monkhorst, L.D. Pack, Phys. Rev. B 13(1976)5188.
- [8] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 30(1944)244.
- [9] N.Boudalia ,Etude Ab-Initio des propriétés structurales et électroniques des chalcogénures de béryllium BeX (X = S, Se, Te), Thèse de Magistère, Université de ABOU-BEKR BELKAID, Telemcen, (2012).
- [10] G. P . Srivastava, H. M . Tütüncü, N. Günham, Phys. Rev. B70(2004)85206.
- [11] C.M.I. Okoye, Eur. Phys. J. B 39(2004) 5.
- [12] P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, Solid State Commun. 98(1996)741.
- [13] D. Rached, M. Rabah, N. Benkhattou, R. Khenata, B. Soudini, Y. Al-Douri, H. Baltache, Computational Materials Science 37(2006)292–299.
- [14] O. Madelung (Ed.), Data in Science and technology Semiconductors : Other than Group IV elements and III–V Compounds, Springer - Verlag, Berlin, 1992.
- [15] W. M. Yim, J. B. Dismakes, E. J. Stofko, R. J. Paff, J. Phys. Chem. Solids33(1972)501.
- [16] L. Guo, G.Hu, S. Zhang, W. Feng, Z. Zhang, J. Alloys Compd.561(2013)16-22.
- [17] مقدمة في فيزياء الجسم الصلب، الجزء الأول، القسم الثاني، الدكتور، عقيل عزيز داخل.
- [18] س.بري، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ  $X_2GdIn$  (X= Au, Ag, Cu)، موضوع دكتوراه، جامعة سطيف 1، سطيف،(2013).
- [19] D. Heciri, L. Beldi, S. Drablia, H. Meradji, N. E. Derradji, H. Belkhir, B. Bouhafis, Computational Materials Science 38(2007)609–617.
- [20] Dong Eung Kim, Shun. Li Shang, Zi. Kui Liu, Sciences 47(2009) 254–260.
- [21] Yifang Ouyang, Xiaoma Tao, Physica B 404(2009) 2299–2304.
- [22] F. I. Fedoras, Theory of Elastic Waves in Crystals (Oxford University Press, New York,(1985)).
- [23] M. Born and K. Huang, Dynamical Theory and Experiment I (Springer Verlag, Berlin, (1982)).

- [24] E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and their Measurement, McGraw-Hill, New York, (1973).
- [25] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London A 65(1952) 349.
- [26] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, J. Harris, P.C. Schmidt, Intermetallic 11(2003) 23.
- [27] J.Haines, J.M.Léger and G.Bocquillon, Annu. Rev.Mater.Res. 31(2001)1.
- [28] H. Fu, D. Li, F. Peng, T.Gao, X. Cheng, Comput. Mater.Sci. 44 (2008)774.
- [29] S. F. Pugh, Philos. Mag. 45(1954)823.
- [30] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasñadi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman, Phys. Rev. B 79(2009)125122.
- [31] Z. Biskri, H. Rached, M. Boucheur and D. Rached, J. Mech. Behav. Biomed.Mater .32 (2014) 345.
- [32] S. Ouardi, G.H. Fecher, B. Balke, A. Beleanu, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, W. Kloss, H. Schrader, F. Bernardi, J. Morais, E. Ikenaga, Y. Yamashita, S. Ueda, K. Kobayashi, Phys. Rev. B 84(2011)155122.
- [33] S. Dabhi, V. Mankad, PK.Jha, J.alloys compd.617(2014)905-914.
- [34] S. Laref, A. Laref, Comput. Mater. Sci. 51(2012)135.

خلاصة عامة

## خلاصة عامة

قمنا في عملنا هذا بدراسة الخواص البنيوية و الالكترونية و خواص المرونة بالإضافة إلى الخواص الميكانيكية لأنصاف النواقل  $BeX$  حيث  $X = S, Se$  و ذلك باستعمال برنامج Abinit الذي يستند أساسا إلى نظرية دالية الكثافة الالكترونية DFT معتمدين على طريقة الأمواج المستوية و شبه الكمون PW – PP، تم حساب ثوابت المرونة باستعمال نظرية دالية الكثافة المضطربة DFPT و لتحديد كمون التبادل و الارتباط استعملنا تقريب التدرج المعمم GGA – PBE.

يمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها فيما يلي:

- هناك توافق معقول بين نتائج حساباتنا للمعاملات البنيوية ( ثابت الشبكة البلورية  $a_0$  معامل الانضغاط  $B_0$  المشتقة الأولى لمعامل الانضغاط  $B_0'$  ) للحالة الأساسية مع النتائج التجريبية و النظرية المتاحة من المنشورات العلمية.
- يتغير ثابت الشبكة البلورية  $a_0$  وفقا للعدد الذري حيث يزداد بزيادة العدد الذري للعناصر المكونة للمواد، من ناحية أخرى ينخفض معامل الانضغاط  $B_0$  و تزداد مشتقته  $B_0'$  و بالتالي تقل صلابة المادة.
- بينت نتائج الحسابات أن المواد المدروسة تنتمي لعائلة أنصاف نواقل بموانع طاقة (فجوات) أساسية غير مباشرة ( $\Gamma - X$ ).
- تتوافق القيم المحسوبة لموانع الطاقة لهذه المركبات باستعمال تقريب التدرج المعمم GGA مع القيم النظرية السابقة المستعملة لنفس الطرق الحسابية.
- قيم معاملات المرونة  $C_{12}$  و  $C_{44}$  اقل بكثير من المعامل  $C_{11}$ ، مما يعني سهولة تشويه المواد المدروسة بالقص مقارنة بتشويهها بضغط أحادي الاتجاه.
- المركبات المدروسة مستقرة ميكانيكيا في بنية الزنك بليند.
- جميع ثوابت المرونة الثلاثة  $C_{11}$ ،  $C_{12}$  و  $C_{44}$  أكبر ممن قيمها بالنسبة لـ  $BeSe$  مما يشير الى أن  $BeS$  أكثر صلابة.
- قيم النسبة B/G لهذه المواد أصغر من 1.75 لذلك و حسب بوج Pugh فان هذه المواد ذات طبيعة هشة (سهلة الإنكسار).
- حسب قيم  $A$  معامل تباين خواص المرونة فإن المواد المدروسة متباينة الخواص المرونة  $Anisotrope$ ، و هي أكثر صلابة على طول المحاور  $\langle 111 \rangle$ .
- يشير معامل يونغ E إلى أن المركب  $BeS$  أكثر صلابة من  $BeSe$  و هذا ما تم استنتاجه من قيم ثوابت المرونة.

و في الأخير فان النتائج النظرية المتحصل عليها من خلال العمل على هذه المذكرة فيما يخص بعض الخواص الفيزيائية للمواد  $BeSe$  و  $BeS$ ، باستخدام طريقة المحاكاة ستساعد في إعطاء نظرة أولية عن خواص هذه المواد و سلوكها في مختلف التفاعلات الفيزيائية و الكيميائية، و كنظرة مستقبلية نأمل أن يوجه الباحثين اهتمامهم بدراسة بقية خواصها، خاصة و أن الدراسات حولها قليلة جدا سواءً من الناحية النظرية أو التجريبية، لذلك فسيكون من المفيد جدا دراسة خواصها لتطوير معرفتنا بها، لما لها من أهمية و آفاق واعدة مستقبلا.

## قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
10	مخطط للحل التكراري لمعادلات كوهن شام	1.1
13	كمون الكترولونات التكافؤ و دالة الموجة الموافقة له	2.1
17	مخطط حزم <i>Bandes</i> الطاقة للمواد الناقلة و نصف الناقلة و العازلة	1.2
19	الانتقالات الالكترونية المباشرة <i>Gap direct</i> و الغير مباشرة <i>Gap indirect</i>	2.2
21	بنية الزنك بليند ( <i>Zinc blende</i> ) المركبات $BeX$ ( $X = S, Se, Te$ )	3.2
27	تغيرات الطاقة الكلية $E_{totale}$ بدلالة عدد النقاط $k$ في منطقة بريلوان الأولى	1.3
28	تغيرات الطاقة الكلية $E_{totale}$ بدلالة طاقة القطع $E_{cutoff}$	2.3
29	بنية الزنك بليند ( <i>Zink - blende</i> ) للمركبات $BeX$	3.3
30	تغيرات الطاقة الكلية $E_{totale}$ بدلالة حجم الخلية الأساسية $V$	4.3
32	منطقة بريلوان الأولى للبنية المكعبة ممركرة الوجوه <i>FCC</i> ، النقاط عالية التناظر	5.3
33	بنية عصابات الطاقة للمركبين $BeSe$ و $BeS$	6.3
36	كثافة الحالات الالكترونية الكلية ( <i>TDOS</i> ) و الجزئية ( <i>PDOS</i> ) للمركب $BeS$	7.3
37	كثافة الحالات الالكترونية الكلية ( <i>TDOS</i> ) و الجزئية ( <i>PDOS</i> ) للمركب $BeSe$	8.3

## قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الشكل
18	يوضح أنصاف النواقل البسيطة و المركبة	1.2
31	ثابت الشبكة $a_0$ و معامل الانضغاطية $B_0$ و المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية بالنسبة للضغط $B_0'$ للمركبين $BeSe$ و $BeS$	1.3
34	قيم فجوات الطاقة المباشرة و غير المباشرة للمركبين $BeSe$ و $BeS$	2.3
38	قيم معاملات المرونة $C_{ij}$ للمركبين $BeSe$ و $BeS$	3.3
40	قيم كل من معامل الانضغاط $B_0$ ، معامل القص $G$ ، معامل يونغ $E$ ، معامل التباين $A$ ، معامل بواسون $\nu$ و النسبة $B/G$ للمركبين $BeSe$ و $BeS$	4.3

## Abstract

In this work, we have studied the Structural, electronic, elastic and mechanical properties of the compounds  $BeX$  ( $BeS$ ,  $BeSe$ ) In the structure of *Zinc blende*.

All calculations were performed by the first principles calculations using the plane wave pseudo potential ( $PP - PW$ ) based on the density functional theory  $DFT$  implemented in the *Abinit* code, for the exchange correlation function we used the generalized gradient approximation  $GGA$  of Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE). Our results are in agreement with the available theoretical data that use the same arithmetic methods; It also showed acceptable agreement with the experimental values. The results of the calculations showed that the studied compounds belong to the family of semiconductors with indirect gaps  $\Gamma - X$ . The values of the elasticity coefficients  $C_{ij}$  and their related properties are consistent with the theoretical results available in previous scientific publications.

**Key words:** The method of pseudo-potential and plane wave  $PP-PW$ ,  $DFT$ ,  $GGA$ , *Abinit*, *Ab-initio* calculation, semiconductor of II-VI type, Elastic Constant.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et mécaniques des composés  $BeS$  et  $BeSe$  dans la structure du zinc blende. Tous les calculs ont été effectués selon les calculs *ab-initio* en utilisant la méthode des ondes planes et pseudo-potentielle  $PP-PW$ , basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ( $DFT$ ) implémentée dans le code *Abinit*. Pour la fonction d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée  $GGA$ , nos résultats sont en accord avec les valeurs théoriques disponibles qui utilisent la même méthode de calcul, et ont également montré un accord acceptable avec les valeurs expérimentales. Les résultats des calculs ont montré que les matériaux étudiés sont des semi-conducteurs à gap indirecte  $\Gamma-X$ . Les valeurs des coefficients d'élasticité  $C_{ij}$  et leurs propriétés associées sont cohérentes avec les résultats théoriques disponibles dans les publications scientifiques précédentes.

**Mots-clés :** la méthode des pseudo potentiels et ondes planes, théorie de la fonctionnelle de la densité,  $GGA$ , *Abinit*, calculs du premier principe, semi-conducteurs de type II-VI, constantes d'élasticité.

## ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية و الالكترونية و خواص المرونة و الخواص الميكانيكية للمركبات  $BeS$  و  $BeSe$  في بنية الزنك بليند *Zinc blende*. تم إجراء جميع العمليات الحسابية وفقا لحسابات المبدأ الأول *ab - initio* باستخدام طريقة الأمواج المستوية و شبه الكمون  $PP - PW$  استنادا لنظرية دالية الكثافة  $DFT$  المدمجة في برنامج *Abinit*. بالنسبة لتابع التبادل و الارتباط فاستخدمنا تقريبات التدرج المعمم  $GGA - PBE$  لـ Perdew–Burke–Ernzerhof، نتائجا تتوافق مع القيم النظرية المتاحة التي تستعمل نفس الطرق الحسابية، كما أظهرت توافقا مقبولا مع القيم التجريبية. بينت نتائج الحسابات أن المواد المدروسة تنتمي لعائلة أنصاف النواقل بموانع طاقة غير مباشرة  $\Gamma - X$ . كما تتوافق قيم معاملات المرونة  $C_{ij}$  و الخواص المتعلقة بها مع النتائج النظرية المتوفرة بالمنشورات العلمية السابقة.

**الكلمات المفتاحية:** طريقة شبه الكمون و الأمواج المستوية، نظرية دالية الكثافة الالكترونية، تقريبات التدرج المعمم، برنامج *Abinit*، حسابات المبدأ الأول، أنصاف النواقل من النوع II-VI، ثابت المرونة.