

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/18/2020

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): هدى غربي

تحت عنوان

مساهمة في دراسة نظرية لبعض الخصائص الفيزيائية

للسبائك HfX_2 (Te,Se,S=X)

تمت المناقشة يوم 11 / 10 / 2020 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة	جمال علالي
مشرفا و مقررا	جامعة	صباح فتاح
مناقشا	جامعة	سامية فراحتية

السنة الجامعية: 2020/2019




شكر و تقدير

الحمد لله الذي أنار لنا طريق العلم والمعرفة وأعاننا على أداء هذا الواجب ووفقنا على

انجاز هذا العمل

أتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى كل من ساعدني في إنجاز هذا العمل من قريب أو من بعيد ، وتسهيل كل ما واجهناه من صعوبات وأخص بالذكر الأستاذة المشرفة **فتاح صباح** التي لم تبخل عليا بتوجيهاتها ونصائحها القيمة التي كانت عوناً لي في إتمام هذا البحث ولا يفوتني أن أشكر كل من ساعدنا ووقف معنا في هذا المشوار الدراسي.



الإهداء

الحمد لله رب العالمين، نحمده ونستعين به ونستغفره، الحمد لله حمدا كثيرا مباركا طيبا
والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء وأشرف المرسلين

أهدي عملي هذا إلى :

الغالية من حملتني وربتني وسهرت لأجلي فأنارت دربي وأعاننتي بالصلوات والدعوات
فكانت سندا لي في هذه الدنيا أُمي الحبيبة

إلى من عمل بكدي في سبيلي وعلمني معنى الكفاح وأوصلني إلى ما أنا عليه أبي الكريم
أدامه الله سندا لي

إلى إخوتي وأخواتي : محمد الأمين، عبد الرؤوف، أكرم و دنيا زاد، وجهينة

و إلى كل العائلة الكبيرة أخوال و خالات ، أعمام و عمات و إلى كل الأصدقاء من داخل
و خارج قسم الفيزياء

إلى كل من عمل معي بكدي بغية إتمام هذا العمل ، أستاذتي فتاح صباح

إلى كل الأساتذة الكرام في قسم الفيزياء .

01	مقدمة عامة
	الفصل الأول نظرية دالية الكثافة DFT
02	1.1. مقدمة
02	2.1 معادلة شرودينغر (Schrödinger)
04	3.1 تقريب بورن-اوبنهايمر (Born-Oppenheimer approximation)
05	4.1 تقريب هارترى-فوك (Hartree-Fock approximation)
06	5.1 نظرية دالية الكثافة " DFT Density functional theory "
07	1. 5.1 - نظرية هوهنبارغ- كوهن (Hohenberg – kohn theorems)
08	2. 5.1 - معادلات كهون- شام (Kohn-Sham equations)
10	3. 5.1 الكمون الفعال.
11	6.1 تقريبات دالية الكثافة
11	1. 6.1 تقريب كثافة الموضع LDA (The Local density approximation)
12	2. 6.1 تقريب التدرج المعمم GGA (Generalized Gradient Approximation)
13	3. 6.1 تقريب GGA-PBESol (Approximation GGA-PBESol)
13	7.1 التقريب المعدل لبريك جونسن mBJ
14	المراجع

	طريقة الامواج المستوية المزادة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW	الفصل الثاني
15		II. 1. مقدمة
15		II. 2. بعض النظريات المستند إليها
15		II. 2. 1. نظرية بلوخ Bloch
16		II. 2. 2. تقريب الحالة القلبية (Frozen-core approximation)
17		II. 2. 3. الكمون الزائف (Pseudopotential)
17		II. 3. طريقة الأمواج المستوية (APW) (Augmented Plane Wave)
20		II. 4. مبدأ طريقة LAPW
20		II. 5. مبدأ طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا FP-LAPW
21		II. 6. برنامج Wien2K
21		II. 6. 1 تحضير ملف البنية (Structure generator)
22		II. 6. 2 برنامج الإعداد (Initialization)
24		II. 6. 3. استخدامات برنامج WIEN2k
	بعض المفاهيم الفيزيائية و المواد المدروسة	الفصل الثالث
26		III. 1. تعريف السبائك
26		III. 2. 1. انواع السبائك

26	1.1.2.1. السبائك البينية
26	1.1.2.2. السبائك الاستبدالية.
26	2.1.1. هيكلة المواد الصلبة
27	1.1.2. بنية البلورة
27	2.2.1. أنواع الروابط
27	1.1.2.2. الروابط فاندر وولس (Van der waales)
27	2.2.2. الروابط الايونية
27	3.2.2. الروابط التكافئية.
30	3.1.1. تصنيف المواد الصلبة
30	4.1.1. الديكالكوجنيد
30	5.1.1. الترنزستور
31	1.5.1. انواع الترنزستورات
31	2.5.1. الوصلة (p-n) (Junction p-n)
33	6.1.1. المواد المدروسة
33	1.6.1. المواد (HfSe ₂) و (HfS ₂) و (HfTe ₂).
	الفصل الرابع
	النتائج والمناقشة

35	1. IV مقدمة
35	2. IV ثوابت الحساب
35	3. IV الخصائص البنيوية
37	4. IV معادلات الحالة
38	5. IV النتائج والمناقشة
44	6. IV الخصائص الالكترونية
46	1. 6. IV عصابات الطاقة للسبيكة HfS_2
48	2. 6. IV عصابات الطاقة للسبيكة $HfSe_2$
49	3. 6. IV عصابات الطاقة للسبيكة $HfTe$
52	7. IV كثافة الحالات الالكترونية.
58	المراجع

مقدمة عامة

منذ القدم، ارتبطت الحضارة الإنسانية ارتباطاً وثيقاً باستخدام المواد حيث برع الكثير من العلماء في علم المواد، وتعتمد دراسته بشكل أساسي على معرفة خصائص كل منها تبعاً للمعلومات النظرية أو المخبرية. ويعتبر هذا المجال من أكثر المجالات ارتباطاً بالمختبرات العلمية المختلفة ومنها المختبرات الإلكترونية عالية الدقة، حيث أصبح تصميم المواد عن طريق الكمبيوتر الطريقة الأكثر فعالية في بحث علوم المواد، وهذا يعكس التطورات الحديثة في النظرية الإلكترونية لشرح العديد من النتائج والتنبؤ بالخصائص الفيزيائية للمواد التي لم يتم تصورها بعد. وهذه الخصائص المثيرة أدت إلى تحقيق نظرية دالية الكثافة (DFT) التي تطورت وبشكل مبهر بالإضافة إلى (LDA, GGA) ومشتقات لل (GGA) مثل (GGA-PBE)، (GGA-PBEsol)، (TB-mBj) الخ، وبهذا سهلت دراسة المواد الصلبة. ونشير أن تقربيات DFT تعطي قيم مقارنة سواء بالنقصان أو بالزيادة، وأحياناً ممتازة جداً مقارنة بالقيم التجريبية.

من أجل دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للسبائك HfX_2 ($X=S, Se, Te$)، استعملنا برنامج Wien2K حيث استخدمنا طريقة الأمواج المستوية والمزادة خطياً (Augmented Linearised Plane Wave) والكمون الكامل (Full-Potential) الذي يأخذ دالة الموجة والتي تكون مبنية على الكترونات الحالة القلبية على شكل دالة شعاعية والكترونات الحالة البينية كدالة حالة موجة مستوية، مع أخذ تقريب دالة الحالة النسبية والذي يعتبر أن سرعة الإلكترونات تكون قريبة من سرعة الضوء. لقد اخترنا النسخة الحديثة لتقريب التدرج المعمم (GGA-PBEsol) لاراء كل الحسابات، ثم استعملنا تقريب (TB-mBj) لحساب قيمة الفجوة الطاقوية.

ينقسم هذا العمل إلى أربع فصول :

- يصف الفصل الأول الجانب النظري المتعلق بهذا البحث المتواضع، حيث لخصنا نظرية دالية الكثافة (DFT) بالإضافة إلى (LDA) و (GGA) ومشتقاتها (GGA-PBE)، (GGA-PBEsol) و (TB-mBJ).
- في الفصل الثاني قمنا بعرض تفصيلي لمعنى الكمون وتطرقنا لبعض أنواع الكمونات حيث خصصنا في هذا الموضوع الكمون الكامل وطريقة الموجة المستوية المزادة خطياً، وأخيراً عرّجنا على برنامج Wien2K المستعمل في الدراسة الحالية لإنجاز الحسابات مع ذكر بعض استخداماته.
- وتطرقنا في الفصل الثالث إلى بعض المفاهيم الفيزيائية المتداولة في عملنا ولمحة بسيطة حول المواد المدروسة.

- أما في الفصل الرابع قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للمواد المذكورة وعرضنا وناقشنا مختلف النتائج المتحصل عليها من خصائص بنيوية ، ثابت الخلية $a(A^\circ)$ ، معامل الانضغاطية (β) ، والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية (β') . كما تطرقنا في دراسة الخصائص الإلكترونية إلى بنية عصابات الطاقة لمعرفة نوعية السبائك المدروسة و كثافة الحالات الإلكترونية
- وفي الختام خلاصة عامة نلخص فيها النتائج المتحصل عليها .

الفصل الأول :

DFT نظرية دالية الكثافة

1.1 مقدمة

نظرية دالية الكثافة DFT هي إحدى الطرق الكمية الأكثر استعمالاً في ميدان فيزياء المواد من أجل إيجاد القيم الفيزيائية الكمية لنظام معين (نظام يحتوي على عدد كبير من الإلكترونات). في هذا الفصل سنتطرق إلى الأساس الذي بنيت عليه نظرية دالية الكثافة DFT التي تعتمد على نظرية هوبنبرغ وكوهن التي تم دراستها كجانب نظري، ثم قمنا بتقديم معادلات كوهن-شام مع طرح مختلف التقريبات المستعملة من أجل إيجاد حل لمعادلة شرودينغر ثم التقريبات المستعملة للحصول على الطاقة الكامنة تبادل-ارتباط.

الهدف الأساسي من نظرية دالية الكثافة هي تعويض دالة الموجة متعددة الإلكترون بدالة موجية معرفة بكثافة الكترونية على أساس مكتم من أجل الحساب ومحاولة إيجاد حل لمعادلة شرودينغر.

2.1 معادلة شرودينغر (Schrödinger):

وضعها العالم النمساوي أرون شرودنغر في عام 1925 ونشرها في عام 1926 تصف الدالة الموجية التي تحدد السلوك الموجي للجسيمات وهي عبارة عن معادلة تفاضلية جزئية تصف كيفية تغير الحالة الكمية لنظام فيزيائي أو النظام الكوانتي للبلورة وتعطى بالمعادلة التالية:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

\hat{H} يمثل الهاملتونيان

Ψ دالة الموجة

E طاقة النظام

حيث احداثيات الانوية والالكترونات متعلقة بجميع معلومات النظام:

$$\Psi = \Psi (r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (2.1)$$

وهي التي تصف الحالات المستقرة وتستعمل عند ما يكون الهاملتونية نفسه غير معتمد على الزمن وإنما تكون معتمدة على المكان فقط وفي حالة السكون تكون مستقرة عن الزمن

$$H \Psi(r,R) = E \Psi(r,R)$$

وفي غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتون [1] بالشكل التالي:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \quad (3. I)$$

اين

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M} \right) \quad \text{طاقة الحركية للانوية}$$

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad \text{طاقة الحركية للالكترونات}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{V}_{\alpha\beta} \quad \text{طاقة التفاعل نواة-نواة}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{V}_{ij} \quad \text{طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون}$$

$$\hat{V}_{n-e} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \hat{V}_{i\alpha} \quad \text{طاقة الكترون-نواة}$$

المعاملات i, j خاصة بالالكترونات

المعادلات α, β خاصة بالانوية

m كتلة الإلكترون

$Z_{\alpha} e$ شحنة الانوية

$|R_{\alpha} - R_{\beta}|$ المسافة بين نواتين α, β

$|r_i - R_{\alpha}|$ المسافة بين النواة α والالكترون i

$$\Delta_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{مؤثلا بلاسر}$$

: ومنه تكتب معادلة شرودينغر كالتالي

$$(\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e})\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (4. I)$$

تحتوي معادلة شرودنغر على $3(Z+1)N$ متغير لمول واحد من الذرات ، فنجد في 1cm^3 من البلورات 10^{22} ذرة ، وبهذه الكيفية معادلة شرودنغر تكون مستحيلة الحل إلا بفرض عدد من التقريبات نذكر أولاً تقريب بورن – أبنهايمر .

3.I تقريب بورن-اوبنهايمر (Born-Oppenheimer approximation):

يستعمل تقريب بورن-اوبنهايمر [2] في مجموعة من الحسابات في فيزياء المواد [3,4] وتعتمد على فصل حركة الإلكترونات عن الانوية، وقد افترض كل منهما النواة ثابتة لا تتحرك، كما أخذوا بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الإلكترونات وكتل الانوية، حيث ان كتلة الإلكترون اقل بكثير من كتلة النواة في حين ان سرعة الإلكترون اكبر بكثير من سرعة النواة ، اذن نستطيع اهمال الطاقة الحركية للنواة ويؤخذ حد تفاعل الانوية فيما بينها ثابت أي

$$\hat{T}_n = 0$$

$$\hat{V}_{n-n} = cte$$

ومنه يصبح الهاملتونيان بالشكل التالي:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \quad (5.I)$$

ومنه تكتب معادلة شرودينغر كالتالي:

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (6.I)$$

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \Psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (7.I)$$

E_e تمثل طاقة الإلكترونات التي تتأثر بحقل ناتج عنانوية ثابتة .

وتبقى هذه المسألة مستحيلة الحل بالطرق الرياضية المعتادة فنستعين بتقريب آخر.

4.I تقريب هارترى-فوك (Hartree-Fock approximation) :

في عام 1928 وضع هذا التقريب من طرف العالمين هارترى وفوك [5]. وذلك لإيجاد حل لمشكلة وجود إلكترون في مكانين في نفس الوقت، حيث تمكن العالم الانجليزي هارترى بوضع اول نموذج كمي لوصف الذرة متعددة الإلكترونات وبعد سنوات قام العالم فوك بتطوير نموذج هارترى وكان ذلك عام 1930 وهو نموذج الإلكترون المستقل، اي ان كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الانوية وباقي الإلكترونات الأخرى أي يصبح المشكل لدينا من عدد كبير من الإلكترونات الى إلكترون وحيد

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

$$\Psi_e(r_1, r_2 \dots \dots) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(r_i) \quad (8.I)$$

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i$$

وتكتب الطاقة الكلية للجملة كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{H}_i \quad (10.I)$$

وتكتب معادلة شرودينغر في الذرات أحادية الإلكترون كالتالي:

$$\hat{H}_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (11.I)$$

\hat{H}_i يمثل الهاملتونيان الخاص بالذرة أحادية الإلكترون حيث:

$$\hat{H}_i = \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + V_{ext}(r) + V_i(r) \quad (12.I)$$

حيث:

$$V_i(r) = \int \frac{\rho(\hat{r}')}{|r-\hat{r}'|} d^3\hat{r}' \quad (13.I)$$

$\rho(\hat{r})$ يمثل كثافة الإلكترون

$$\rho(\hat{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_e} |\Psi_j(\hat{r})|^2 \quad (14.I)$$

ف نجد معادلة تسمى معادلة هارترى عبارتها كالتالي : نضع كل من (14.I) و (13.I) و (12.I) في (11.I)

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_i(r) + V_{ext}(r) \Psi_i(r) + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_e} \int \frac{|\Psi_j(\hat{r}')|^2}{|r-\hat{r}'|} d^3\hat{r}' \Psi_i(r) \right) = E_i \Psi_i(r) \quad (15.I)$$

فتصبح دالة الموجة هي مجموع الحدود لتكون على شكل محدد سلتر . [6]:

$$\Psi_e(r_1 \sigma_1, r_2 \sigma_2, \dots, r_{N_e} \sigma_{N_e}) =$$

$$\frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1 \sigma_1) \Psi_1(r_2 \sigma_2) \dots \Psi_1(r_{N_e} \sigma_{N_e}) \\ \Psi_2(r_1 \sigma_1) \Psi_2(r_2 \sigma_2) \dots \Psi_2(r_{N_e} \sigma_{N_e}) \\ \vdots \\ \Psi_{N_e}(r_1 \sigma_1) \Psi_{N_e}(r_2 \sigma_2) \dots \Psi_{N_e}(r_{N_e} \sigma_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (16.I)$$

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

ومنه معادلة هارترى فوك تكتب كالتالي :

$$(17.I)$$

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{ext}(r) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int \frac{|\Psi_j(\hat{r}')|}{|r-\hat{r}'|} d^3\hat{r}' + V_{HF} \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r)$$

حيث :

$$V_{HF} = - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\Psi_j^*(r) \Psi_i(r)}{|r-r'|} d^3r' \quad (18.I)$$

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

5.I نظرية دالية الكثافة (DFT) (Dencity functional theory):

هناك طرق متعددة في حساب بنية عصابات الطاقة والأهم هو التركيز على شكل كمون دالة الموجة، وذلك ومن اجل حساب الطاقة الكلية للنظام نستخدم شكل الكمون ودالة الموجة لحساب الطاقة الكلية للنظام E على شكل كثافة الكترونية وتكون على شكل دالة للإحداثيات (x,y,z) والهدف من ذلك هو تقليل عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب.

اذن الطاقة الكلية لنظام الالكترونات يكتب بالشكل:

$$E = E(\rho)$$

في عام 1964 قام العالمان هوهنبارغ وكوهن بوضع القاعدة الأساسية للنظرية حيث قاما بإثبات إمكانية استغلال الكثافة في حساب خصائص النظام، لكنها بقيت غير مجسدة إلى ان أكمل كوهن عمله ووجد تطبيقا لها .

1. 5.I نظرية هوهنبارغ-كوهن (Hohenberg – kohn theorem):

اعتبر هوهنبارغ-كوهن الطاقة الكلية لنظام الكترولونات المتفاعلة في كمون خارجي -كمون الانوية- هو

$$\text{عبارة عن دالة وحيدة لكثافة الالكترونات } [\rho(r)]$$

أي

$$E = E(\rho)$$

بحيث يعبر عن دالية الطاقة بـ:

$$E = \langle \Psi[\rho] | \hat{H} | \Psi[\rho] \rangle \quad (19.I)$$

من أجل نظام يحتوي على إلكترونات متفاعلة يكتب الهاملتون كالتالي:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} \quad (20.I)$$

ومنه تصبح (19.I) بالشكل التالي:

$$E = E[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \psi[\rho] \rangle + \langle \psi[\rho] | \hat{V}_{ext} | \psi[\rho] \rangle \quad (21.I)$$

ومنه تكتب العبارة :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (22.I)$$

اين:

$$F[\rho] = T_e[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (23.I)$$

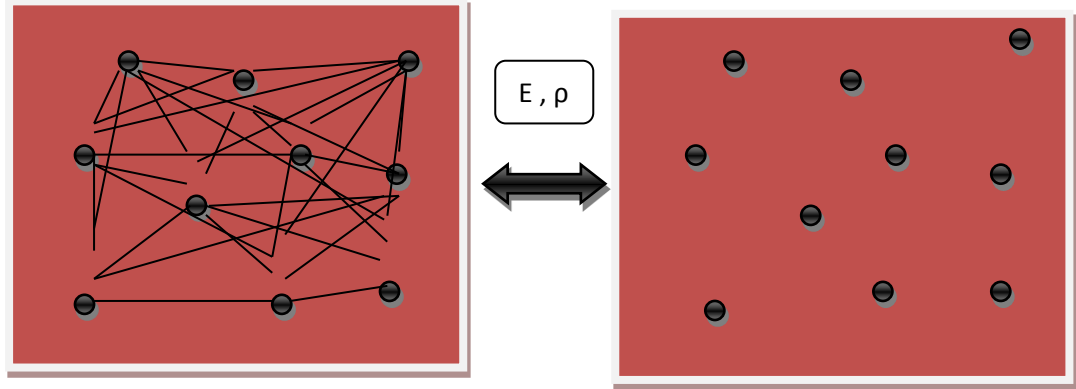
حيث برهن كل من العالمان ان الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات، وكل الخصائص المرتبطة بهذه الحالة هي دالة لكثافة الإلكترونات وعبارتها كالتالي:

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (24.I)$$

نظرية هوهنبورغ كوهن تؤكد وجود دالية الكثافة بدلالة طاقة النظام لكن لا تعطي أي معلومات على حل هذا المشكل وبالرغم من عدم وجود حل DFT، ومن هذا المنطلق تحول $F[\rho]$ شكل هذه الدالة فحاول كوهن -وشام ايجاده .

2.5.I . معادلات كوهن-شام (Kohn-Sham equations):

درس في عام 1965 كوهن شام [8] تغير الكثافة النظرية الوظيفية بطريقة عملية للحصول على كثافة الحالة الأساسية وفق العالمين هارثري-فوك



الشكل 11: مخطط يعطي العلاقة بين عدد كبير من العناصر لنظام في الحقيقة والتأثيرات المطبقة على النظام لكوهن-شام

حيث افترض العالم كوهن -شام العبارة التالية:

$$T_e[\rho] = T_s[\rho] + (T_e[\rho] - T_s[\rho]) \quad (25.I)$$

هي الطاقة الحركية للإلكترونات بدون تأثيرات خارجية وفي نفس الكثافة تعرف بالعبارة التالية $T_s[\rho]$ اين

$$T_s = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \Psi_i \left| \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i \right| \Psi_i \right\rangle \quad (26.I)$$

اين تكتب عبارة الكمون $V_{e-e}[\rho]$:

$$V_{e-e}[\rho] = E_H[\rho] + (V_{e-e}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (27.I)$$

هي طاقة هارثري اين طاقة التأثير الكرون-الكرون معرفة بالمعادلة التالية:

$$E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(\hat{r})}{|r-\hat{r}|} d^3r d^3\hat{r} \quad (28.I)$$

في الاخير $F[\rho]$ تكتب بثلاث اجزاء:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (29.I)$$

اين يعرف طاقة تبادل-ارتباط:

$$E_{xc}[\rho] = (T_e[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{e-e}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (30.I)$$

المعادلة المعبرة عن الكثافة تكتب بالشكل:

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (31.I)$$

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_s}{\delta \Psi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \Psi_i^*(r)} \quad (32.I) \quad \text{اذن}$$

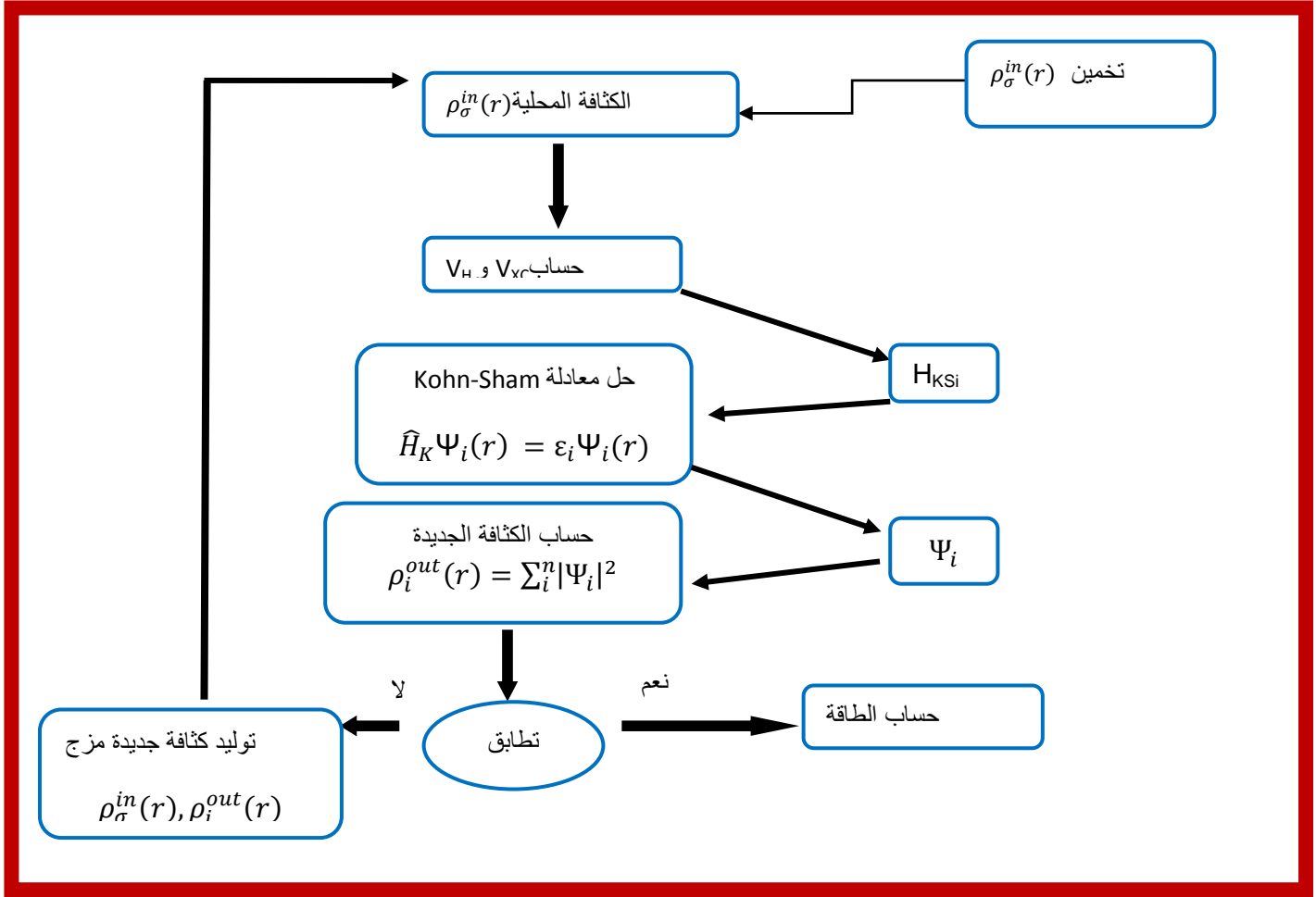
ومنه في الاخير تكتب معادلة كوهن-شام للإلكترون:

$$H_{KS}\Psi_i(r) = (T_s + V_{eff}(r))\Psi_i(r) = \epsilon_i\Psi_i(r) \quad (33.I)$$

الكثافة في هذه الحالة تكتب كالتالي:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{occ} |\Psi_i(r)|^2 \quad (34.I)$$

اين المجموع هو عبارة عن الحالات المشغولة في مخطط العنصر



الشكل I.2: خوارزمية حل معادلة كوهن -شام

3. 5.I الكمون الفعال (Effective Potential)

هو الكمون الذي يحتوي على كمون خارجي V_{ext} في التوزيع الكلاسيكي الطاقة الكامنة لجزيئة بدون كمون تأثيري وكمون تبادل -ارتباط $V_{xc}[9]$

$$V_{eff}(r) = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (35.I)$$

$$V_{eff}(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \quad (36.I)$$

حيث $V_{XC} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)}$ هو كمون تبادل-ارتباط. ايتعتبر معادلة كوهن-شام اكثر فاعلية لأنها تتعلق ب E_{xc} حيث اذا كانت قيمة الطاقة تبادل-ارتباط محددة فان الكثافة والطاقة الكلية تصبح بقيمة دقيقة، أي ان في الحالة العامة هي غير معروفة القيمة وهذا يجبرنا على الانتقال إلى تقريب آخر.

4.5.I. دالية تبادل-ارتباط (Exchange-Correlation Functionnal) :

الدالة تطبق في المجال القريب من تقريب كوهن وشام ولكن تبقى غير قابلة للتطبيق لان دالية تبادل-ارتباط $E_{xc}[\rho]$ غير معلومة القيمة او العبارة حيث اذا كانت قيمة الطاقة تبادل-ارتباط محددة فان الكثافة E_{xc} تصبح بقيمة دقيقة، وهذا يعني ان قيمة طاقة تبادل-ارتباط في الحالة العامة غير معروفة القيمة مما يجبرنا على الانتقال الى تقريب اخر.

6.I. تقريبات دالية الكثافة :

6.I.1. تقريب كثافة الموضع LDA (The Local Density Approximation) :

هو عبارة عن تقريب أسس في نموذج الغاز المتجانس للإلكترون لتوماس-فارمي [11,10] الذي يحتوي على اقرب مفهوم يشرح بتبسيط الطاقة تبادل-ارتباط غير أن الكثافة الالكترونية لغاز لا متجانس يمكن اعتبارها موضعيا متجانسة الطاقة تبادل-ارتباط يمكن أن تكتب بالشكل:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (37.I)$$

تمثل الطاقة تبادل-ارتباط الخاصة بالإلكترون في غاز الالكترونات الموزعة توزيعا منظما

اين ε_{XC} : هو عبارة عن مجموع طاقة تبادل ε_C وطاقة الارتباط ε_x

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (38.I)$$

توزيع التبادل يعطى بمعادلة ديراك [12] للغازات المتجانسة :

$$\varepsilon_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad (39.I)$$

وجد ان الكمون غير معلوم لهذا يمكن كتابته بمتغير بالمعادلة التالية: E_{XC} من طاقة كمون تبادل-ارتباط

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r)\epsilon_{xc}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)} \quad (40.I)$$

هناك عدة أعمال تعبر عن ϵ_{xc} مثل فرضيات Vosko و Wilk [13] و Perdew-Wang [14]، و Perdew-Zunger [15] و Perdew-Zunger [14]. غالبا ما تكون طريقة LDA ممتازة النتائج خاصة اذا كانت قيمة التغير في الكثافة ضعيف، وقد ثبت أن النتائج المتحصل عليها خاصة البنيوية للمادة والحالة المستقرة لها غالبا ما تكون مرضية بالنسبة للمواد مكثفة البنية وتعطي قيم اقل للفواصل الطاقوي

2.6.I. تقريب التدرج المعمم (Generalized Gradient Approximation GGA) :

تقريب GGA هو تصحيح لتقريب LDA وهو تقريب يأخذ بعين الإعتبار عدم التجانس في كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر التدرج $\nabla\rho(r)$ حيث ان طاقة تبادل-ارتباط لا تتعلق فقط بالكثافة الإلكترونية الموضعية بل تتعلق كذلك بتدرج الكثافة الإلكترونية العبارة المتحصل عليها نعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم GGA إذن طاقة تبادل – إرتباط في تقريب التدرج المعمم تأخذ الشكل التالي :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (41.I)$$

$\nabla\rho(r)$ يعبر عن تدرج الكثافة الإلكترونية

تتعدد الاختلافات في تقريب GGA من بينها الاختلاف في الدالية $\epsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ ،

ومن ابرز الطرق الاكثر استعمالا اقترحت من طرف كل Perdew- Wang (PW86)، (PW91[15])،

و من طرف Perdew- Burke، Ernzerhof على شكل "PBE" [16] و (GGA-PBEsol) المعدلة للأجسام الصلبة

3.6.I. تقريب التدرج المعمم للمادة الصلبة (Generalized Gradient Approximation GGA) :

Perdew Burke Eenzerrhoh Solide

Perdew, Burke و Eenzerrhoh [17] لاحظ أنه لتحقيق طاقات تبادل ذري دقيق، يجب على أي GGA أن يقلل بشدة من التدرج من أجل كثافات متغيرة ببطء، وهو أمر صالح للمواد الصلبة وأسطحها

[18]. لذلك فإن النهج العملي لمعاملات الشبكة هو استخدام وظيفة معدلة خاصة للمواد الصلبة والتي على عكس الإقتراحات السابقة، تغطي التدرج اللوني لتوسيع التبادل على نطاق واسع من تدرجات الكثافة. تتطلب أستعادة تدرج توسع التبادل تعديلا إضافيا للارتباط. يحافظ PBEsol الوظيفي على شكل PBE، ويعدل المعلمة العلوية للتبادل و معلمة إرتباط وذلك للحفاظ على العديد من الشروط الدقيقة التي تفي بها PBE، ويتم تنفيذ الوظيفة بسهولة في الرموز الموجودة

$$E_c^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho^2(r) \{ \epsilon_c[\rho(r)] + \beta t^2(sr) + \dots \} dr \quad (42.I)$$

3.6.I التقريب المعدل لبريك جونسن (TB-mBJ) :

تقريب Trans و [19] Blaha المشار إليها هي نسخة معدلة من تقريب Becke و Johnson أثبت هذا الأخير فعاليته مقارنة بطرق الحساب الأكثر إستخداما مثل LDA و GGA السادة Tran و Blaha يقترحون في مقالهم المنشور في 3 يونيو 2009 النسخة المعدلة لتقريب Beck و Johnson بالصيغة التالية :

$$V_{X,\sigma}^{mBJ} = CV_{X,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{15}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (43.I)$$

حيث:

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{كثافة الالكترونات}$$

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{كثافة الطاقة الحركية}$$

Becke-Roussel الكمون ل $V_{X,\sigma}^{mBJ}$

نشير إلى أنه إذا اخترنا $c=1$ لدالية بريك جونسن [20] هذا الثابت المختار يتعلق خطيا مع الجذر التربيعي

$$\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} \quad \text{المتوسط ل}$$

الشكل المقترح ل c كالتالي :

$$C = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right) \right)^{1/2} \quad (44.I)$$

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

المراجع

- [1] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 5^e éditions, Dunod, Paris, 2004.
- [2] M. Born, R. Oppenheim, *Quantum theory of the molecules*. Ann. d. Physik 84, 457-484 (1927).
- [3] M. Levy, Proc. Natl .Acad. Sci 76, (1979) 6062.
- [4] L. H. Thomas., Proc. Cam. Phil. Soc, 23,(1928) 542.
- [5] D.R. Hartree, *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field*. Part I. *Theory and methods*, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 24, 89-110 (1928).
- [6] J. C. Slater, *A Simplification of the Hartree-Fock Method*, Phys, Rev. 81, 385-390 (1951).
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Phy Rev.B 136, 864 (1964)
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. 140, A 1133-A1338 (1965).
- [9] A. Benmakhlouf, these de Doctorat (Universite A. MIRA Bejaia, 2017).
- [10] L. H. Thomas, *The Calculation of Atomic Fields*, Proc. Camp. Philos. Soc. 23, 542-548 (1927).
- [11] E. Fermi, *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*, Z. Phys. 48, 73-79 (1928).

- [12] P. A.M. Dirac, Quantum mechanics of many-electron systems, Proc.Roy.Soc (London) 123, 714-733 (1929)
- [13]S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Accurate spin- dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis.* Can .J .phys. 58,1200-1211 (1980).
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,* Phys. Rev. B 45, 13244-13249 (1992).
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, *self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems,* Phys. Rev. B 23, 5048-5079 (1981).
- [16] F. Bloch, *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern,* Z. Physic 52,555-600 (1928).
- [17] Ali Hussain Reshak, PhD thesis, Indian Institute of Technology-Roorkee-India 2005.
- [18] Fox M 2001 Optical Properties of Solids (New York: Oxford University Press) p 6
- [19] F. Tran et P.Blaho, *Phys Rev.Lett* 102 (2009) 226401
- [20]A.D.Bracke and E.R.Johnson,*J.Chem. Phys.*124,226401(2006).

الفصل الثاني :

**طريقة الأمواج المستوية المزادة
خطيا والكمون الكامل**

FP-LAPW

II. 1. مقدمة:

في الفصل السابق عرجنا على الحلول لمشاكل طاقة التبادل للالكترونات مع بعضها ومع النواة، ففطرنا من تقريب بورن-اوبنهايمر إلى غاية نظرية دالية الكثافة لجزيئة وحيدة التي تتأثر هذه الأخيرة بكمونات خارجية باعتبار النواة ساكنة والالكترونات حولها، أما في هذا الفصل سنحاول شرح معنى الأمواج المستوية المزادة LAPW خطيا وكيفية دمجها مع الكمون الكلي ، ومبدأ عمل هذه الطريقة مع ذكر البرنامج الحسابي المستعمل في هذا العمل وخصائصه .

II. 2. بعض النظريات المستند إليها :

II. 2. 1. نظرية بلوخ Bloch:

تعتبر مبدئيا عن الخصائص الأساسية للبلورة والتي تتمثل في التناظر والدورية أين تكون الشوارد على شكل منظم وكمون البلورة $V_{ext}(r)$ متاثر بالالكترونات التي تعبر عن الدورية والتي تتمثل عبارتها في مايلي :

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

أين:

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

هو شعاع يترجم شبكة مباشرة لبرافيه. Bravais

تعتبر نظرية بلوخ [1] عن دالة الموجة لإلكترون أحادي لكوهن- شام $\Psi_i(\vec{r})$ ومن الشكل الناتج لدالة موجة $exp(i\vec{k}\vec{r})$ لدالة $u_i(r)$ التي تحتوي على التناظر والدورية في الشبكة البلورية

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

حيث:

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

أين:

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

i : هو معامل القطاع

\vec{R} : شعاع الشبكة المباشرة

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

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

أين :

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

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

أين :

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

تتعلق دوال الموجة بالنقاط K وهذا يؤكد القدرة على رسم دوال الموجة الالكترونية في حيز الفضاء K مما يبين ان نظرية بلوخ تحدد الدراسة لدوال الموجة لوحدة الخلية الخاصة بالبلورة، إذن هذا الحيز محدود من الشبكة المعكوسة [2].

II. 2. 2. تقريب الحالة القلبية (Frozen-core approximation):

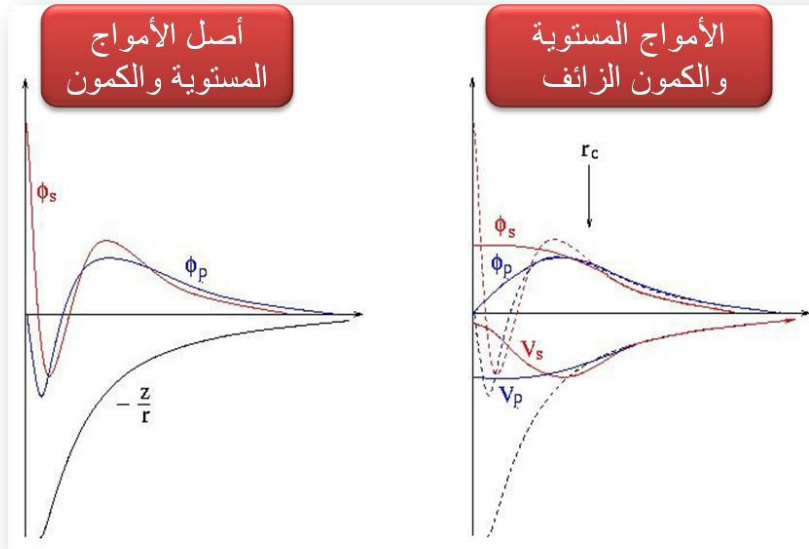
برهن العالم هيرينغ Herring في 1940 [3] على ان النواة لا تؤثر على الكترونات التكافؤ ، ولهذا اعتبر ان الطاقة الكلية للكترونات المقاربة للنواة معدومة من جهة، ومن جهة أخرى شرح تأثير النواة على الكترونات التكافؤ في فيزياء المواد، معظم الخصائص الفيزيائية والكيميائية تتعلق بالكترونات التكافؤ، إضافة إلى ان الكترونات القريبة من النواة لا تؤثر على الروابط الكيميائية، إذن يشرح هذا التقريب ان التوزيع الالكتروني للكترونات القريبة من النواة في جسم صلب معزولة حيث تصنف هذه الأخيرة على أنها من النواة ويسمى هذا التقريب بتقريب الحالة القلبية [4] .

II. 2. 3. الكمون الزائف (Pseudopotential):

الأساس الذي يبنى عليه الكمون الزائف هو تقريب الحالة القلبية (*Frozen-core approximation*) حيث تفرض ان الحالات الالكترونية الخاصة بالالكترونات القريبة من النواة غير معنية بالتوزيع الالكتروني، إذن طريقة الكمون الزائف هي تقريب يعوض الكمون الكهربائي للنواة مع الالكترونات الداخلية وطاقة الربط بالكمون الفعال الذي يتفاعل مع الالكترونات المدار الخارجي فقط (الشكل II 1).

للكمون الزائف الخصائص التالية :

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

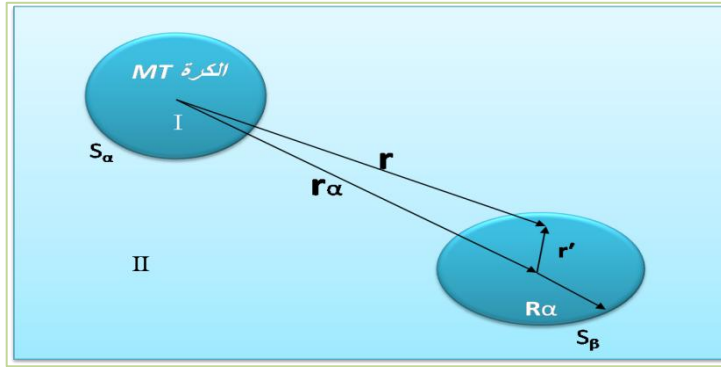


الشكل II 1: أنواع مختلفة من الكمونات الزائفة.

II. 3. طريقة الأمواج المستوية (Augmented Plane Wave) (APW) :

اقترح سليتر [5, 6] هذه الطريقة من اجل إيجاد حل لمعادلة شرودنغر لإلكترون وحيد، اعتمد مبدأ هذه الطريقة على ان الالكترونات المجاورة للنواة (الالكترونات القلبية) تتصرف مثل النواة أما الالكترونات البعيدة نسبيا فهي تتصرف تصرف إلكترونات حرة.

ومن هذا المنطلق تقسم خلية الوحدة او الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين كما هو موضح في الشكل [7-9] II. 2 :



الشكل II. 2: شكل كمون MT

r_α يمثل نصف قطر كرة MT

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

المنطقة الثانية: المنطقة البينية تحيط بالكرات. وتشمل الالكترونات ضعيفة الارتباط بالانوية.

وبالتالي يعبر عن الدالة وحيدة الموجة بالعلاقة:

$$\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} \phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (6.11)$$

أين:

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = f(x) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} c_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}, & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}} u_l(r) Y_m^l(\hat{r}), & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (7.11)$$

Ω : يمثل حجم الخلية الموحدة

y_{lm} : الدالة التوافقية الكروية

C_G : معاملات النشر

فتكون حلول معادلة شرودينغر في الأخير تكون كالتالي :

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

$V(r)$: يمثل الجزء الخاص بالكمون الكروي

E_l : تمثل الطاقة الخطية.

II. 4. مبدأ طريقة LAPW :

طور أندرسون (Anderson) طريقة LAPW استنادا على طريقة APW [10] الخاصة بالعالم سليتر . تتميز طريقة LAPW بان دالة الكرة MT تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية $Y_m^l(\hat{r})$ و مشتقاتها $Y_m^l(\hat{r})$ بالنسبة للطاقة E_l ، $u_l(r)$ مماثلة الصيغة و شبيهة لدالة الطريقة APW حيث تخضع الدوال $u_l(r)$ للشرط التالي:

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

وتعطى عبارات الدوال الأساسية كالتالي :

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

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

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

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

أين :

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

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

5. II . مبدأ طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا FP-LAPW:

طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا والكمون الكامل [12, 11] FP-LAPW هي دمج بين LAPW والكمون الكامل FP وكثافة الشحنات الالكترونية ، بدون أي تقريبات في المجال البيئي أو داخل الكرة MT. هذه العلاقة العامة ترتبط بكمون المنطقة البيئية V_l والعلاقة الخاصة بالكرة (V_{MT}) MT .

تنتشر المعادلة بدالة توافقية داخل الكرة MT وباستعمال سلاسل فوري في المنطقة البيئية:

(12.II)

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

و بالمثل يمكن التعبير عن ρ باستخدام العبارة (12.II) وذلك باستبدال فقط V بـ ρ :

(13.II)

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

طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا FP-LAPW تضمن إستمرارية دالة الموجة على سطح كرة

MT

5.II . برنامج Wien2K:

في عملنا استخدمنا برنامج Wien2K الذي هو برنامج غير مجاني تم تطويره في معهد كيمياء المواد بالجامعة التقنية في فيينا من طرف P Blaha B. k Schwarz, S Trickey [13] و يعتمد على نظرية دالية الكثافة بدمج طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW،

وهو واحد من أحسن البرامج لمعرفة خصائص البلورات ،أول إصدار كان سنة 1990 وهو يشهد تطورا سريعا في السنوات الأخيرة حيث أجريت عدة تحديثات على برنامج Wien الأصلي نذكر منها (WIEN93, WIEN95, WIEN97, WIEN2000....) لقد شهد Wien2K استخداما كبيرا وهذا راجع للتحسين الكبير الذي عرفته نسخته ولاسيما من حيث السرعة وسهولة الاستخدام. حيث أضيفت له تحسينات متنوعة . فهو يحتوي على مجموعة من البرامج الفرعية المنفصلة التي تساهم في إجراء العمليات الحسابية للخواص الفيزيائية حيث تتبع الخطوات التالية:

1.5.ii تحضير ملف البنية (Structure generator) :

من أجل تحضير ملف البنية يجب إنشاء ملف أساسي والذي يحوي جميع المعلومات المتعلقة بالبنية منها:

ثابت الشبكة البلورية التجريبي الزمرة الفضائية (spacegroup)، مواقع الذرات ونصف قطر كرة MT لكل ذرة (RMT)

2.5.ii برنامج الإعداد (Initialization):

يقوم هذا البرنامج بوضع جميع المعطيات لحل معادلة كوهن-شام وذلك بالاستناد على عدة برامج فرعية مستقلة منها:

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

LSTART: يبين هذا البرنامج الكثافة الذرية ويحصى الفرق في طاقة المدارات وبالتالي يحسب بنية عصابات الطاقة .

SYMMETRY : يولد عمليات التناظر في الجملة ويحسب المجموعة النقطية لمواقع الخاصة بالذرات يولد المعامل الأساسي لهرمونية الشبكة و حساب مصفوفة الدوران الموضعي.

KGEN: يولد المكعبات في منطقة بريلوين K .

DSTART: يولد الكثافة الذرية الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي **SCF** الناتجة من الكثافة الذرية

المولدة من **LSTART**.

في حين ان دورات الحساب الذاتي **SCF** محددة في النقاط التالية كما يوضحه الشكل **3. ii** :

LAPW0: يولد الكمون انطلاقا من الكثافة الالكترونية.

طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

LAPW1: حساب عصابات التكافؤ، القيم الذاتية والأشعة الذاتية

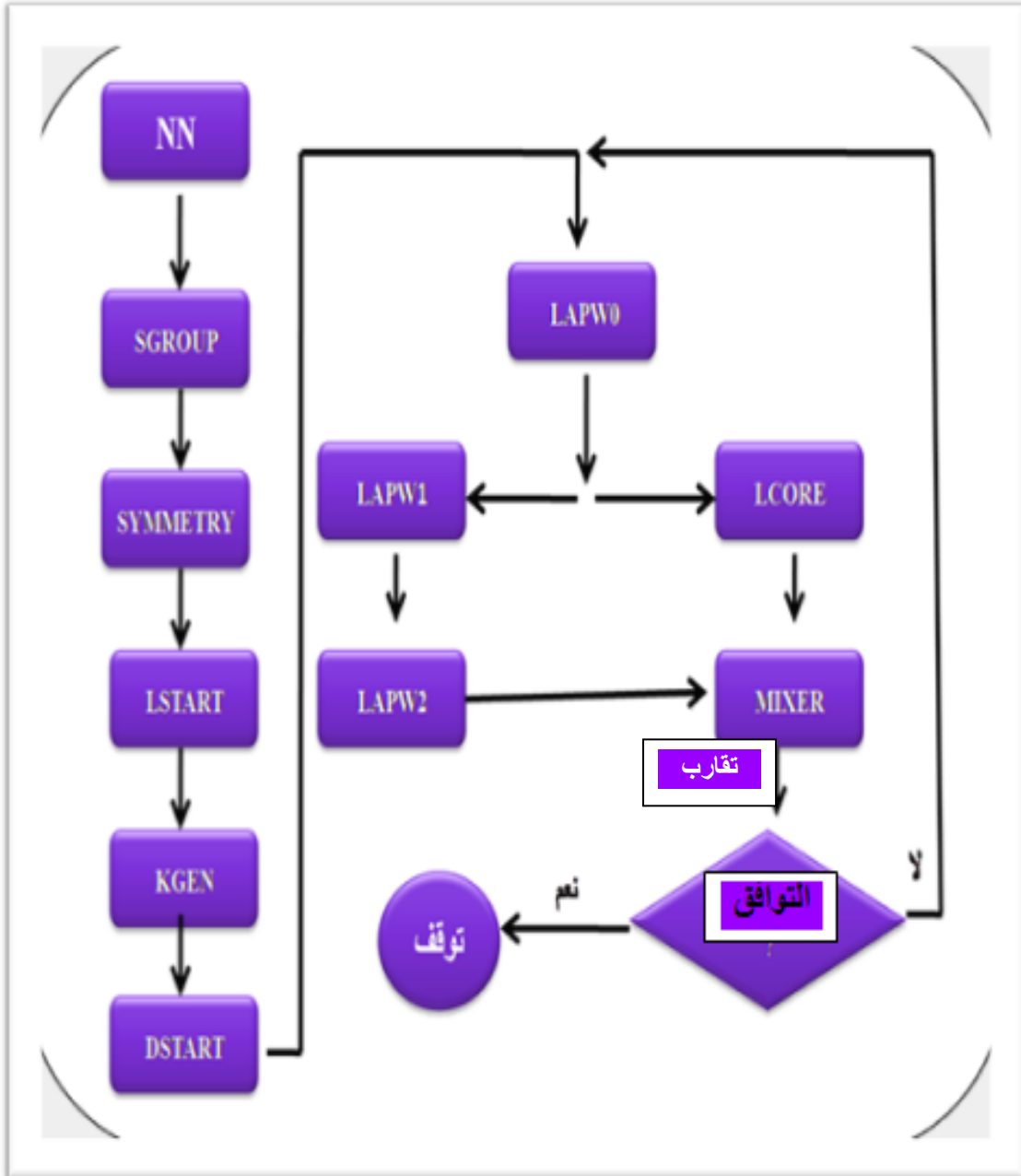
LAPW2: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية

LCORE: حساب الحالات القلبية و الكثافة القلبية

MIXER: يخلط الكثافة الداخلة والخارجة (الالكترونات التكافؤ والالكترونات و الالكترونات القلبية)

3.5.ii. استخدامات برنامج WIEN2k :

- حساب عصابات الطاقة وكثافة الدوال لسطح فرمي.
- إيجاد الكثافة الالكترونية وكثافة سبين وعوامل البنية للأشعة السينية.
- معرفة معلومات حول الطاقة الإجمالية ، القوى النووية ، هندسة توازن الذرات في الفضاء (التحسينات البنيوية)
- تدرج الحقل الكهربائي.
- استقطاب سبين) في حالة ما إذا كانت البنية تتعلق بالعازل الكهربائي الشفاف
- تحديد طاقة انبعاث وامتصاص الأشعة السينية RX
- تحديد الخصائص المغناطيسية، البصرية، المرنة الخ.



الشكل II. 3: بنية برنامج Wien2K

المراجع

- [1] F. Bloch, *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*, Z. Physik 52,555-600 (1928).
- [2] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction*, Ghent University, Belgium, 2013.
- [3] W. C. Herring and A. G. Hill, *The theoretical constitution of metallic beryllium*, Phys. Rev. Rep. 9,115-198 (1989).
- [4] U. von Barth, C. D. Gelatt. *Validity of the frozen-core approximation and pseudo-potential theory for cohesive energy calculation*, Phys. Rev. B21, 2222-2228 (1980).
- [5] J. C. Slater, *Wave Functions in a Periodic Potential*, Phys. Rev. 51,846-851 (1937).
- [6] J. C. Slater, *Energy Band Calculation by the Augmented Plane Wave Method*, Advances in Quantum Chemistry 1, 35-58 (1964).
- [7] D. J. Singh, L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*, 2nd Ed, Springer Science + Business Media, Inc., USA, 2006

- [8] T. L. Loucks, *The Augmented plane wave Method*, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1967.
- [9] S. Cottenier, *Density Functional theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, Ghent University, Belgium, 2003.
- [10] O. K. Andersen, *Linear methods in band theory*, Phys. Rev. B 12,3060-3083(1975).
- [11] D. R. Hamann, *Semiconductor Charge Densities with Hard-core and Soft-Core Pseudopotentials*, Phys. Rev. Lett. 42, 665 (1979).
- [12] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Full-potential self consistent Linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule, Phys. Rev. B 24, 864-875 (1981).
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, an AugmentedPlane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, KarlheinzSchwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 9501031.1.2 (2001).

الفصل الثالث:

بعض المفاهيم الفيزيائية
والمواد المدروسة

في هذا الفصل نتطرق إلى بعض المفاهيم الفيزيائية المتداولة في عملنا كما تطرقنا إلى لمحة بسيطة حول المواد المدروسة ولمحة عن استعمالاتها، المواد المدروسة هنا هي عبارة عن سبائك ثنائية.

1.1.1 تعريف السبائك:

تعتمد اولا على انها خليط من الفلزات ويسمى الفلز الغالب على السبيكة الرئيسي بينما تسمى العناصر الأخرى بعوامل السبك , وهناك بعض السبائك تتكون من فلز واحد وعنصر آخر لافلز. فالوصف الادق للسبيكة هو انها مادة تتكون من عنصرين على الاقل احدهما فلز. وقد تكون السبائك ثنائية او ثلاثية او رباعية.

2.1.1.1 انواع السبائك:

1.2.1.1 السبائك البينية:

نحصل على هذا النوع عند ما تكون ذرات الفلز الداخلة في المعدن اصغر من المسافات البينية للمادة او الفلز النقي وهذا الاخير يقلل من انزلاق طبقات الفلز النقي كما يؤثر في تغير خواص المادة مثل الخواص المغناطيسية وخواص السحب والطرق وكذا درجات الانصهار والتواصل الكهربائي والصلابة

2.2.1.1 السبائك الاستبدالية:

وهي استبدال الفلز الأصلي بفلز آخر (المضاف) ولهذا تسمى الاستبدالية ويجب توفر شروط من اجل تكوين هذه السبائك وهي ان تتوفر في شروط الفلز الأصلي والفلز المضاف الشروط التالية :

- ان يكون لها نفس القطر
- ان يكون متقاربة في الخواص الكيميائية
- وتكون قريبة لها في الجدول الدوري

2.1.1.2 هيكل المواد الصلبة :

تنقسم المواد الصلبة إلى فئتين رئيسيتين هما مواد غير متبلورة يكون فيها ترتيب الذرات عشوائيا والمواد البلورية حيث يتم ترتيب الذرات بانتظام في العقد شبه دورية ، و على النطاق المجهرى يكون للمادة الصلبة شكل وحجم محددان ، هذه يمكن ان تختلف فقط اذا تم تطبيق قوة ذات كثافة عالية بما فيه الكفاية على الصلب .

1.2.III 1.2.III بنية البلورة :

يمكننا القول ان البنية البلورية هي عبارة عن تجمع لانهائي من الوحدات الذرية(الشكل 1.III) المتماثلة والمتكررة بشكل دوري ومنتظم في جميع اتجاهات الفضاء، تتميز البنية البلورية باستقرارها غالبا وامتلاكها لكثافة صغرى وهذا التميز يحقق المعالم التالية:

- تحافظ على الاعتدال الكهربائي في البلورة
- تجتمع الذرات معا لتحتل حجما أصغرا
- تبقى شدة التدافع الناجمة عن (ايون/ ايون) صغرى
- تكون جميع الروابط بين الذرات محددة

تكمن أهمية دراسة الخواص الإلكترونية للمادة في انها تسمح لنا بتحليل وفهم طبيعة الروابط التي تتكون بين العناصر المختلفة للمادة ، تتضمن هذه الخصائص تراكيب النطاق وكثافة الشحنة وكثافة الحالة. ونميز عدة انواع من الروابط وهي كالتالي :

2.2.III أنواع الروابط :

1.2.2.III الروابط فاندروولس (Van Der Waales) :

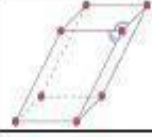




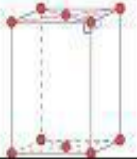


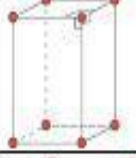
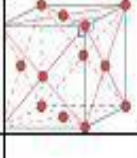

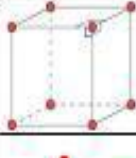

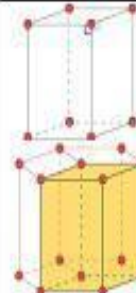
هي قوة التجاذب الكهربائي الناتج عن تجاذب النوى الموجبة لاحد الجزيئات مع الكترولونات التكافؤ لجزيئ اخر وهي تنتج عن التغيرات في كثافة الشحنات وتعتبر من اضعف الروابط الكيميائية الا انها تؤثر تأثيرا هاما في خصائص الجزيئات المختلفة.

2.2.2.III الروابط الأيونية:

هي نوع من الروابط الكيميائية الناتجة من تبادل إلكترون أو أكثر من الكترولونات التكافؤ او من ذرة معدنية إلى ذرة لا معدنية وتبادل الإلكترونات هذه يسبب جاذبية كهروستاتيكية بين الذرتين و تسمى الرابطة الأيونية.

3.2.2.III الروابط التكافئية:

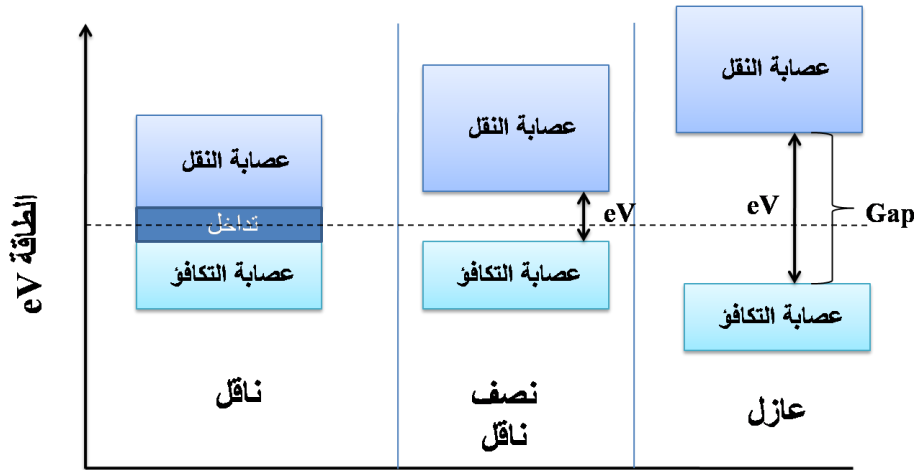
بعض المفاهيم الفيزيائية والمواد المدروسة هي إتحاد ذرتين بالاشتراك في زوج أو زوجين أو ثلاثة أزواج من إلكترونات التكافؤ حيث كل ذرة تأتي بإلكترون لتكون زوج مع إلكترون الذرة الثانية ، يحقق الزوج الإلكتروني المشترك تماسك الذرتين وإستقرار الرابطة التكافئية بينهما .

ثوابت خلية الوحدة الاصطلاحية	مركزة الأوجه Face centrée	مركزة الجسم Corps centrée	مركزة القاعدة Base centrée	بسيطة Simple	الغنة البلورية
$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$					ثلاثية لميل Triclinique
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = \pi/2 \neq \beta$					أحادية لميل Monoclinique
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$					للعينية لمسطمة 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

الشكل 1.11: مختلف أنواع بنيات الوحدات الذرية للمادة:

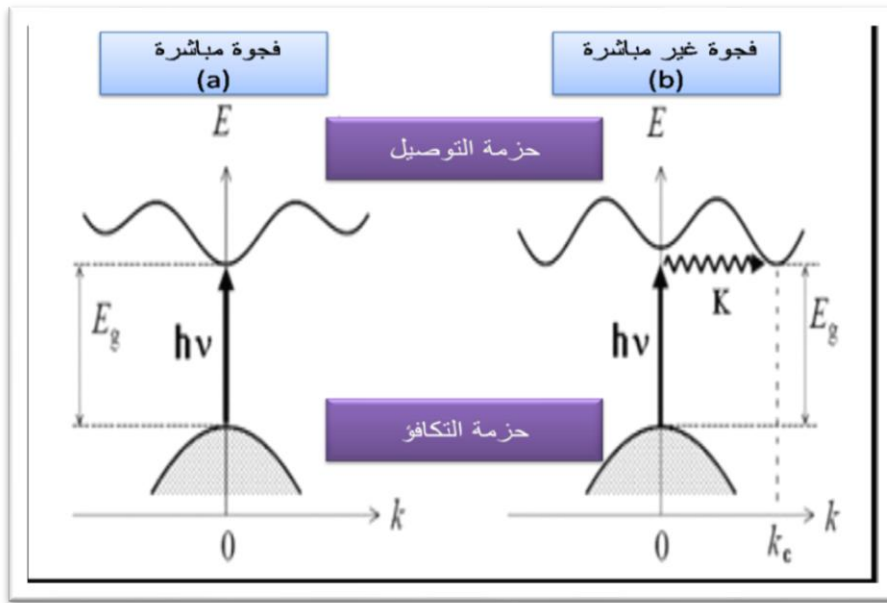
3.111 تصنيف المواد الصلبة:

صنفت المواد الصلبة حسب ناقلتيها إلى ثلاثة أصناف رئيسية وهي مواد ناقلة ، مواد نصف ناقلة ومواد عازلة .واعتمد هذا التصنيف على أساس تركيب الحزم (Bande) للمادة المدروسة وعلى مقدار الطاقة فجوة (E_{Gap}) هذه الأخيرة التي تفصل حزمة التوصيل (Conduction) عن حزمة التكافؤ (valence) حيث تكون قيمة هذه الفجوة كبيرة في العوازل وأقل في اشباه النواقل ومعدومة في النواقل مثل المعادن . يمثل (الشكل 3.111) مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف والمواد العازلة كما ظهرت تسميات أخرى مثل ما بين المعادن ،أنصاف المعادن و اشباه المعادن..... اما بالنسبة للفرق بين النصف المعدن والنصف الناقل فهو يكمن في أن النصف المعدن له خاصية المعدن من جهة وخاصية النصف الناقل من جهة أخرى . واما بالنسبة لما بين المعادن فهي سبائك مكونة من معادن لكن بروابط لا معدنية .



الشكل 3.111 : مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل.

بعض المفاهيم الفيزيائية والمواد المدروسة لكي ينتقل الإلكترون من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل يحتاج إلى طاقة تساوي على الأقل فجوة الطاقة ، ولكي ينتقل من نطاق التوصيل إلى نطاق التكافؤ عليه فقدان طاقة تساوي على الأقل فجوة الطاقة على هيئة ضوء (فوتون) أو حرارة (فونون)، إذا كان الانتقال الإلكتروني من قمة حزمة التكافؤ إلى قمة حزمة التوصيل بشكل عمودي يدعى هذا الانتقال بالانتقال المباشر وتكون الفجوة الطاقوية مباشرة أطلق الإلكترون طاقة على هيئة فوتون ، أما إذا كان الانتقال بين الحزمتين بشكل غير عمودي فهو إنتقال غير مباشر وتكون الفجوة الطاقوية غير مباشرة وهنا أطلق الإلكترون طاقته على هيئة فونون.



الشكل 4.111: الانتقالات الإلكترونية المباشرة وغير المباشرة.

4.111 الديكالوجينيد والكالوجينيد :

الديكالوجينيدات هي عبارة عن ثنائية الكالوجينيد نستطيع كتابتها من الشكل MX_2 حيث M يمثل الفلز و (X=S, Se, Te).

اما الكالوجينيد فهي عناصر المجموعة السادسة عشر (الكلبي) الموجودة بالجدول الدوري للعناصر كما تعرف بعائلة الاكسجين (O, S, Se, Te, Po, Lv). الاكسجين و الكبريت من الافلزات ، البولونيوم والسيلاينيوم والتيلينيوم من اشباه الفلزات .

5.III الترنزستور:

هو جهاز إلكتروني ينظم تدفق التيار والإشارات الإلكترونية في الدارات الكهربائية ، ويصنع من مواد شبه ناقلة. ويتكون الترنزستور ثنائي القطب (وهو الأكثر شيوعاً) من بلورة نصف ناقلة هجينة مشوبة فيها ثلاث مناطق ، الطرفين من نمط واحد، والوسطى من نمط مخالف. تدعى المنطقة الوسطى منه القاعدة (base) ويشار إليها بالحرف B ، أما المنطقتان الطرفيتان فإحدهما تدعى الباعث (Emitter) ويرمز لها بالحرف E ، والآخرى تدعى المجمع (collector) ورمزها C

1.5.III أنواع الترنزستورات:

توجد أنواع عديدة للترنزستورات تختلف فيما بينها بالخواص والاستخدام منها:

• الترانزستور ثنائي القطبية (Bipolar Junction Transistor):

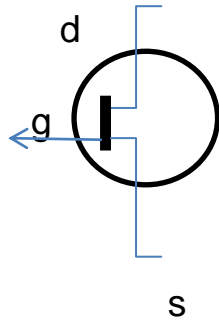
يرمز له باختصار BJT وهو أكثر الأنواع انتشاراً ، تكون وظيفته بشكل رئيسي تضخيم التيار الذي يدخل إلى القاعدة وهو نوعان : فإما أن تكون الشحنات السالبة هي الأكثرية ويسمى NPN أو تكون الشحنات الموجبة هي الأكثرية ويسمى PNP

• الترانزستور الحقلية (Field Effect Transistor) :

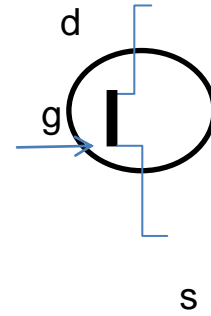
رمزه FET يتكون هذا النوع من الترانزستورات من ثلاثة أجزاء، المنبع (source) ، المخرج (drain) والبوابة (gate). يتميز بمقاومته العالية للتيار القادم إلى المنبع وهذا يجعله مناسباً لتوفير الطاقة من جهة ، وحماية الدارة من التيارات العالية من جهة أخرى ، ويتم التحكم في التيارات الواردة من المنبع والصادرة من المخرج من خلال البوابة .

2.5.III الوصلة (p-n)(p-n):

بعض المفاهيم الفيزيائية والمواد المدروسة تتألف من رقاقتين من شبه موصل ، الرقاقة الاولى n تكون بنيتها غنية بالإلكترونات (سالبة) والرقاقة p تكون خاصية بنيتها غنية بالفجوات (موجبة) (الشكل 2.111)، يتم تصنيعها بعملية تسمى تشويب حيث ندخل مادة مشوبة مناسبة في بنية شبه موصل ، فينتج النوع p والنوع n ، عند وصل الرقاقتين تتشكل (منطقة عزل) بين الرقاقتين ويتكون لدينا صمام ثنائي .



القناة p-



القناة n-

الشكل 2.111 : يوضح تشكيلة الرقاقتين P و n

6.111 المواد المدروسة:

خضعت المواد الرقيقة ذريا لعائلة ثنائي الكالكوجينيد المعدني (, X=S,Se ,Te, M=metal) المتبلور في شكل ثنائي الابعاد المستقر لدراسات مكثفة نظرا لخصائصها الفيزيائية المتنوعة [1]

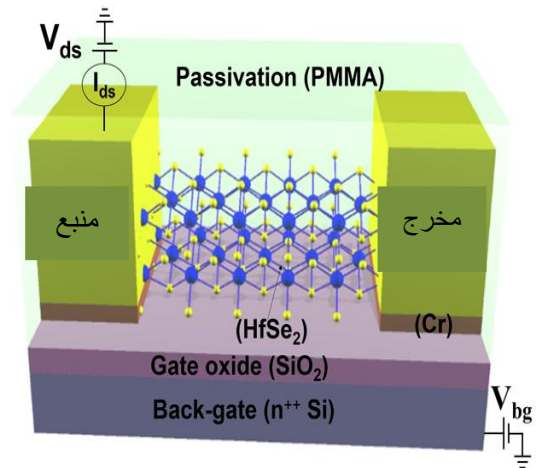
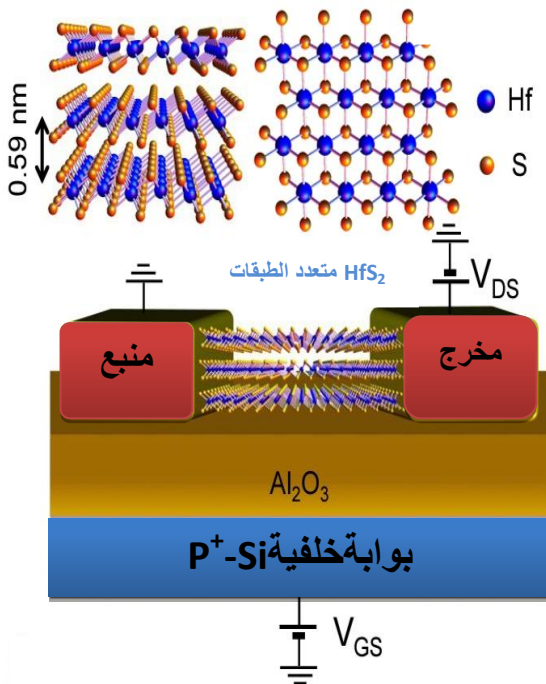
1.6.111 المواد (HfSe₂) و (HfS₂) و (HfTe₂)

- الهافنيوم ديسيلينيد وهافنيوم ديسيلفيد

بعض المفاهيم الفيزيائية والمواد المدروسة هي عبارة عن مواد نصف ناقلة ثنائية الأبعاد وهي جزء من المجموعة الرابعة للمعادن الإنتقالية (TMDs) وهي من بين المواد التي تم التركيز عليها مع الكالكوجينيد المعدن الإنتقالي للتطبيقات في الإلكترونيات عالية السرعة ومنخفضة الطاقة . كما يمثل Hf ذرة فلز إنتقالي و(S,Se) تمثل ذرة كالكوجين ، استقرت في البنية البلورية السداسية فهي أشباه موصلات تتميز بفجوة طاقة كبيرة تتراوح بين (ev 1و2) ، وترتبط بالشكل X-M-X (حيث M=Hf و X=S,Se) ولها خصائص مرغوبة كهربائيا لتطبيق الترانزستورات منها الترانزستورات الحلقية[2]. من المتوقع ان تكون TMDs القائمة على Hf اشباه النواقل ذات فجوة صغيرة وحركة عالية مما يجعلها مواد مناسبة لتطبيقات الترانزستورات الحلقية (TFET) [2]. يوضح الشكل 5.III خصائص الخرج والتحويل لترانزستور FET الذي يتم تصنيعه على رقاقة HfSe₂ بسمك 17.3 نانومتر وكذا ل (FET) مع سمك طبقة ذرية 0.59nm.

• HfTe₂ الهافنيوم ديتيلورايد:

يمكن ان يكون HfTe₂ المتكون في الطور المستقر T1 بديل ثنائي التيلورايد ثنائي الأبعاد لا تزال خصائصه غير مستكشفة ، قدمت دلائل من خلال قياسات النقل الإلكتروني على ان HfTe₂ عبارة عن نصف معدني [4,5] ولكن المعلومات التفصيلية حول هيكل نطاقها الإلكتروني ، خاصة للأفلام الرقيقة ، غير متوفر



الشكل 6.111: شكل تخطيطي لهيكله الجهاز HfS_2 و $HfSe_2$ FET

المراجع

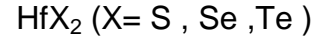
- [1] Ganesh R. Bhimanapati et. al, *Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene*, *ACS Nano*, 9 (12), pp 11509–11539, 2015
- [2] M , Kang. S, Rathi . I Lee, D , Lim, J , Wang, L, Li, M, A , Khan, and G-H Kim /*Electrical characterization of multilayer HfSe2 field-effect transistors* On SiO2 substrate, published online 9 April 2015
- [3] P. C. Klipstein, D R P Guy, E. A. Marseglia, J. I. Meakin, R. H. Friend and A. D. Yoffe, *Electronic properties of HfTe2*, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19, 4953-4963, 1986
- [4] J. G. Smeggil and S. Bartram, *The Preparation and X ray Characterization of HfTe_{2-x}, x = 0.061*, *Journal of Solid state Chemistry*, 5, 391-394, 1972

الفصل الرابع:

النتائج والمناقشة

1.IV مقدمة:

تهدف الدراسة الحالية إلى معرفة بعض الخصائص الفيزيائية للمادة (البنوية ، الالكترونية) للمواد



لذلك إرتأينا إلى إستعمال نظرية DFT ،وبستخدام طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا والكمون الكامل(FP-LAPW) والمدمجة في برنامجWien2K. حيث أنه لحساب كمون تبادل-إرتباط إستخدمنا تقريب التدرج المعمم للمادة الصلبة (GGA-PBEsol) ولتحسين الفجوة الطاقوية إستخدمنا تقريب (TB-mBJ)

2.IV ثوابت الحساب :

للحصول على الدقة المرجوة في الحسابات التي تتأثر بالوقت والتقريب المستعمل فإننا نركز على الخطوات التالية:

➤ نصف قطر كرة (Muffin-tin): اختيار نصف قطر R_{MT} وهو يبني على أساسين:

• ضمان التكامل على معظم الالكترونات القلبية في كرة (Muffin-tin)

• تجنب التداخل بين كرات (Muffin-tin)

➤ معامل القطع $K_{max} * R_{MT}$

• R_{MT} هو اصغر قيمة لقطر كرة MT

• K_{max} المعيار الأكبر لشعاع الموجة المستعمل من اجل النشر على شكل موجة مستوية للدوال الذاتية.

• G_{max} المعيار الأكبر لشعاع الموجة المستعمل من اجل النشر على شكل موجة مستوية في كثافة مملوءة.

➤ KPoint النقاط المعتبرة من منطقة بريليون.

إخترنا النقاط $K_{Point} = 1000$ و $K_{max} * R_{MT} = 8$

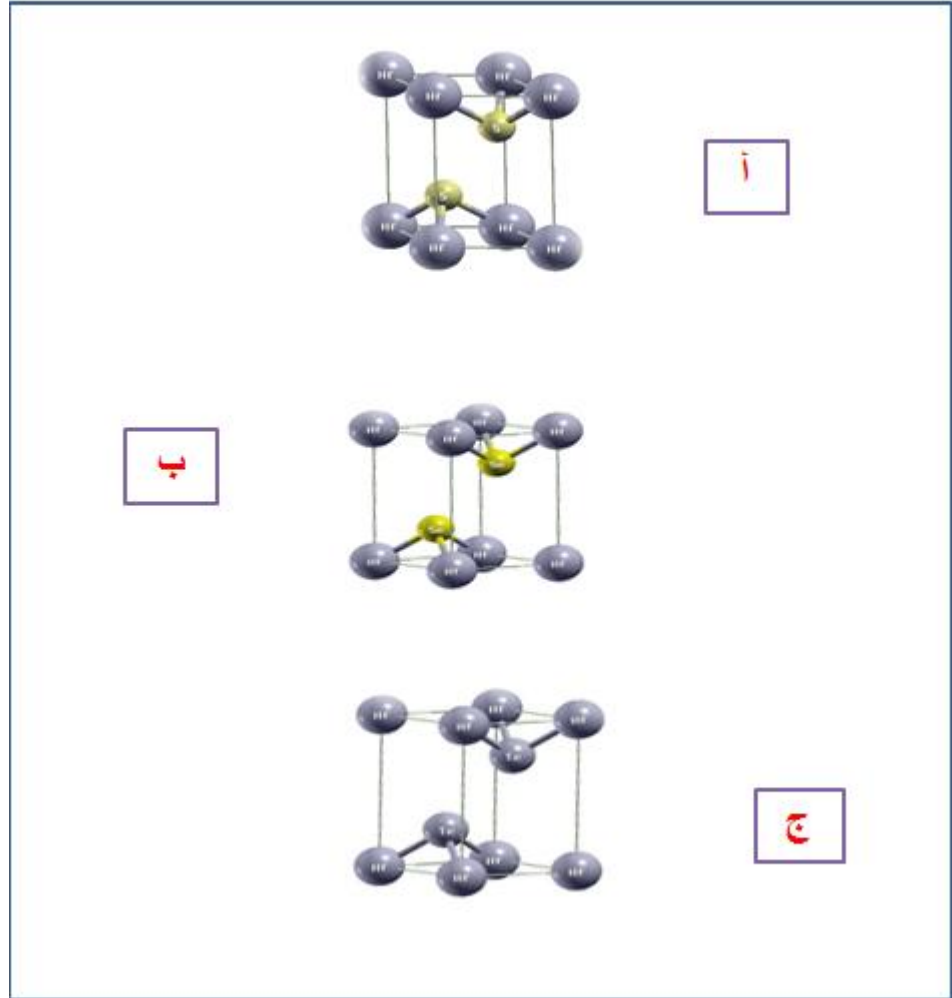
ثم أدخلنا هذه المعطيات في برنامجWien2k لكل من $\text{HfX}_2 \text{ (X= S , Se , Te)}$

وذلك باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA-PBEsol) لكل سبيكة على حدى.

3.IV الخصائص البنيوية :

نأخذ الخلية الأساسية من البنية السداسية المتماسكة والمستقرة ، فتكون البنية المجهرية للسبائك حسب

الأشكال 1.IV



الشكل 1.IV: (أ ، ب ، ج) البنية البلورية للسبائك $HfSe_2$, HfS_2 , $HfTe_2$ على الترتيب

السبائك HfX_2 ($X= S , Se, Te$) تتبلور في بنية سداسية وتندرج ضمن المجموعة الفضائية $P\bar{3}m1(164)$ ، حيث تتموضع الذرات كما يلي: Hf : $(0,0,0)$ ، $X_1 = (1/3, 2/3, 1/4)$ ، $X_2 = (2/3, 1/3, 3/4)$

النتائج والمناقشة
يمثل الجدول رقم 1.IV القيم التجريبية لثوابت الشبكة

الجدول رقم 1.IV: ثوابت الشبكة تجريبيا

المواد	a_0 (Å)	c_0 (Å)
HfS ₂	3.58	5.94
HfSe ₂	3.75	6.16
HfTe ₂	3.95	6.97

تعطى التوزيعات الإلكترونية للعناصر Hf, S, Se, Te في الجدول 2.IV :

الجدول رقم 2.IV: التوزيعات الإلكترونية للعناصر

إسم المركب	العدد الذري Z	التوزيع الإلكتروني
Hf	72	[Xe] ₅₄ 6s ² 4f ¹⁴ 5d ²
S	16	[Ne] ₁₀ 3s ² 3p ⁴
Se	34	[Ar] ₁₈ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴
Te	52	[Kr] ₃₆ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴

4. IV معادلات الحالة :

ا- معادلة Murnaghan

(1. IV)

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

اين β_0 و β معامل الانضغاطية والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية في حالة التوازن

V_0 يعبر عن الحجم في حالة التوازن

المعامل الذي يعبر عن β يعرف بالعلاقة التالية:

$$\beta = -V \left(\frac{\delta P}{\delta V} \right)$$

P الضغط و V الحجم

حيث P: يتحدد ب:

$$P = - \left(\frac{\delta E}{\delta V} \right)$$

إذا:

$$\beta = V \frac{\delta^2 E}{\delta V^2}$$

و مشتق معامل الإنضغاطية β' :

$$\beta' = \left(\frac{\delta \beta}{\delta P} \right)$$

ب- معادلة Birch-Murnaghan :

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

ج- معادلة Vinet-Rose :

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

د- معادلة Poirier-Tarantola:

(4. IV)

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

IV. 5 النتائج والمناقشة:

قمنا بحساب الحجم، معامل الانضغاطية β والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية β' فأجزنا الحسابات باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA-PBESol) للسبائك الثلاثة، تم عرض النتائج على شكل أربع معادلات الحالة المذكورة أعلاه والمدرجة في الجدول رقم 3.IV.

نستطيع القول ان اختيار معادلة الحالة ليس مهما بسبب تقارب النتائج، إذ كانت معظم النتائج المتحصل عليها لكل عنصر بالمعادلات الأربعة متقاربة برتبة 10^{-3} لذلك اخترنا معادلة Birch-Murnaghan لإكمال دراستنا. فمثلنا منحنيات الطاقة بدلالة الحجم وفق معادلة الحالة Birch-Murnaghan كما تبينه الوثائق رقم 1.IV، 2.IV، 3.IV، حيث لاحظنا ان منحنى تغيرات الطاقة يتناقص إلى قيمة سفلى ثم يزداد (أي هناك قيمة حدية سفلى E_{min} توافق حجم معين) هذه القيمة تتوافق مع قيمة كثافة الحالة الأساسية للجسيمات حيث ترتبط جميع الخصائص الفيزيائية بهذه الحالة

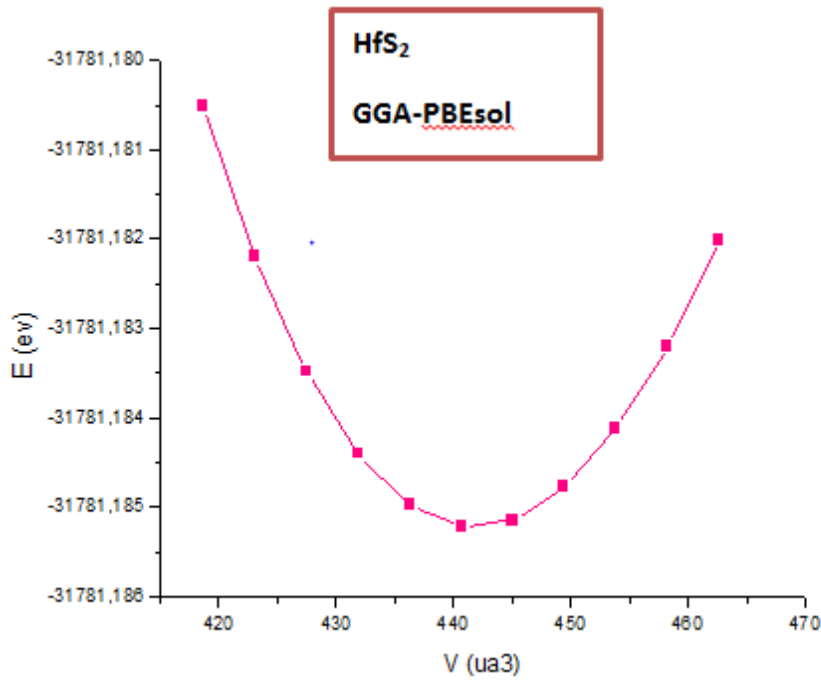
$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)]$$

الجدول رقم 3.IV: حساب الحجم، معامل الانضغاطية β والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية β' .

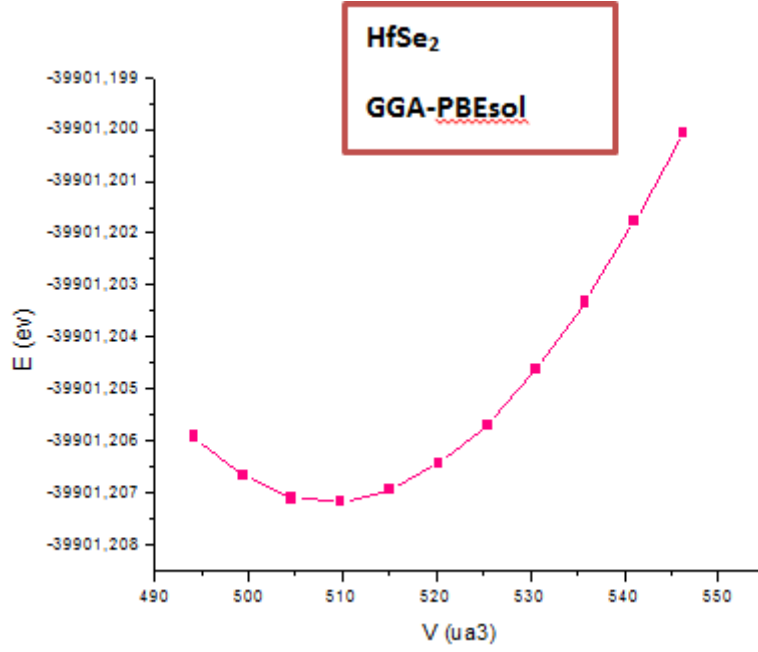
المواد	V_0 (ua) ³	(Gpa)	β' (Gpa)
HfS ₂	(1) 441.788	(1) 103.7197	(1) 4.1922
	(2) 441.787	(2) 103.8051	(2) 4.1900
	(3) 441.786	(3) 103.8438	(3) 4.1973
	(4) 441.785	(4) 103.8875	(4) 4.2031
HfSe ₂	(1) 508.661	(1) 86.2559	(1) 4.5921
	(2) 508.668	(2) 86.2538	(2) 4.4933
	(3) 508.671	(3) 86.2515	(3) 4.4492
	(4) 508.675	(4) 86.2498	(4) 4.3922
HfTe ₂	(1) 630.567	(1) 63.6057	(1) 3.5427
	(2) 630.567	(2) 63.6538	(2) 3.5356
	(3) 630.565	(3) 63.6664	(3) 3.5489
	(4) 630.562	(4) 63.6775	(4) 3.5639

- (1) Murnaghan
- (2) Birch-Murnaghan
- (3) Vinet-Rose
- (4) Poirier-Tarantola

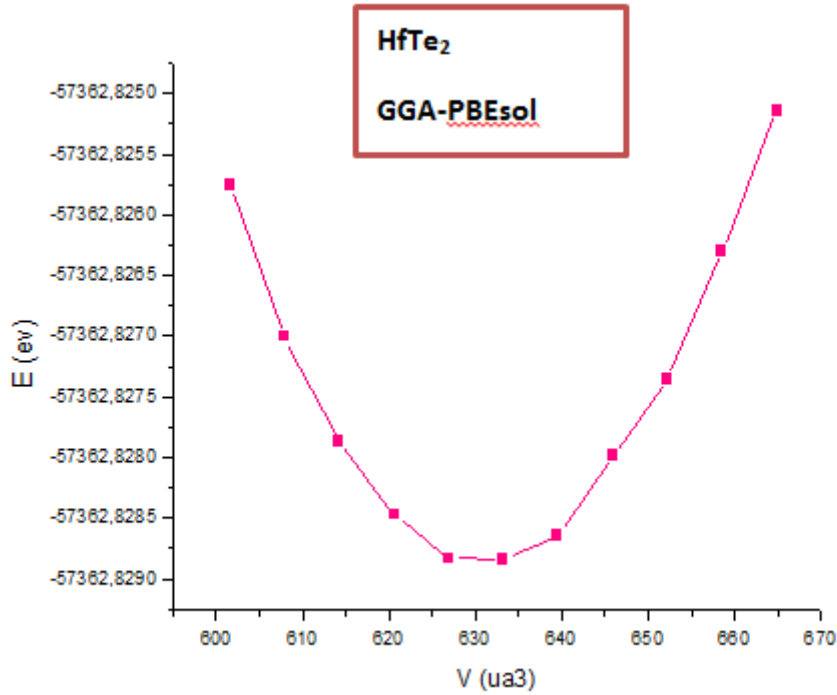
و بعدها قمنا بمقارنة النتائج المتحصل عليها حسابيا بالطريقة (GGA-PBEsol), لكل من السبائك (HfS_2) و (HfSe_2) و (HfTe_2) ومع النتائج التجريبية المتوفرة حيث اخترنا للمقارنة النتائج الموافقة لمعادلة الحالة Birch-Murnaghan. كما تبينه الاشكال



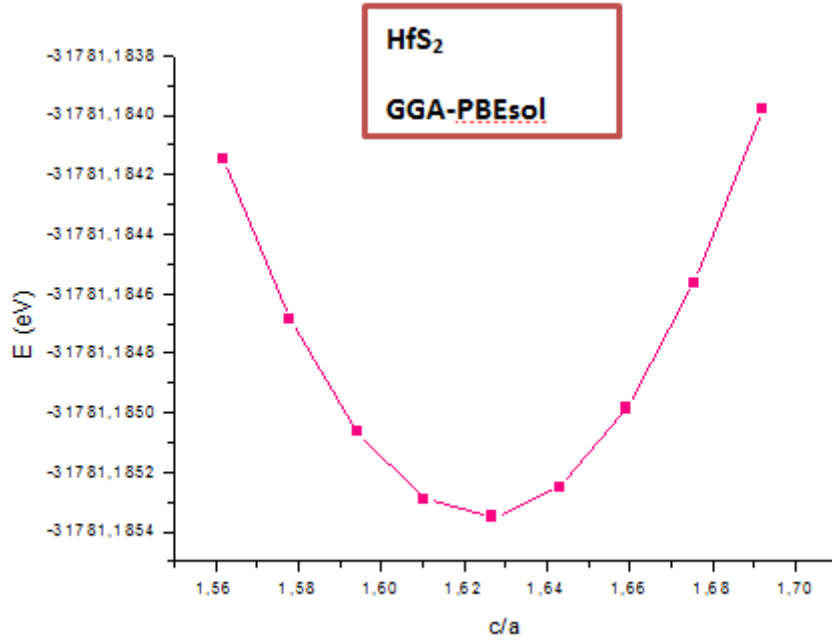
الوثيقة 1.IV: تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للعنصر HfS_2 بطريق (GGA-PBEsol).



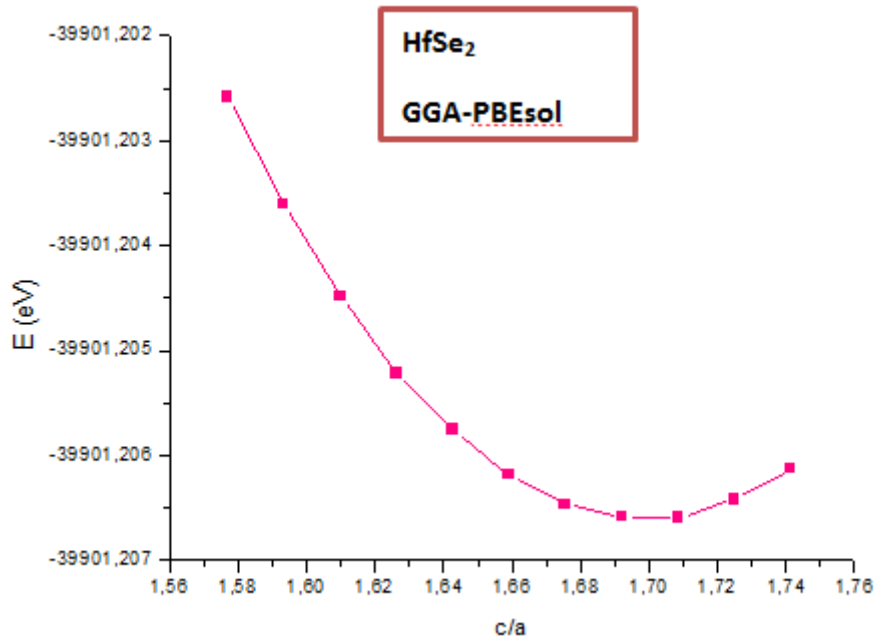
الوثيقة 2.IV: تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للعنصر HfSe₂ بطريقة (GGA-PBEsol)



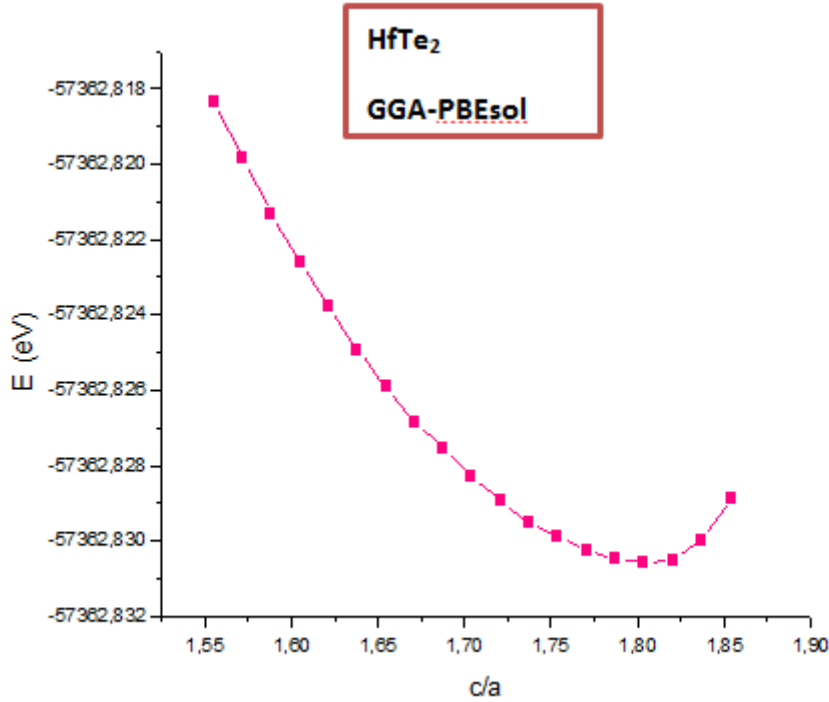
الوثيقة 3.IV: تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للعنصر HfTe₂ بطريقة (GGA-PBEsol)



الوثيقة 4.IV: تغيرات الطاقة الكلية بدلالة c/a للعنصر HfS_2



الوثيقة 5.IV: تغيرات الطاقة الكلية بدلالة c/a للعنصر HfSe_2



الوثيقة 6.IV: تغيرات الطاقة الكلية بدلالة C/a للعنصر HfTe₂

قمنا بتدوين النتائج في جدول رقم 4.IV ، فسلجنا الملاحظات التالية :

- معظم قيم ثابت الشبكة البلورية متقاربة مع النتائج التجريبية.
- القيم المحسوبة لمعامل الانضغاطية ومشتقة معامل الانضغاطية، من أجل جميع السبائك و بالطرق مقاربة للنتائج التجريبية. المختلفة كانت بعيدة على القيم النظرية المتاحة في المراجع.
- كما قمنا بحساب نسبة الخطأ مقارنة بالقيم التجريبية فتحصلنا على النتائج المدونة في الجدول رقم 5. IV فلاحظنا :

- نسبة الخطأ في الحساب لا تتعدى % 2 سواءا بالزيادة او بالنقصان مما يبين مدى صلاحية هذه التقريبات في حساب ثابت الشبكة البلورية. و هذا يتوافق مع ما هو مذكور في المراجع عموما.

الجدول رقم IV.4: مقارنة نتائج ثابت الشبكة البلورية ومعامل الانضغاطية والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية وقيمة C/a بالطريقة (GGA-PBEsol) مع القيم التجريبي

التجربة					GGA-PBEsol					السبائك
β'	B	C_0/a_0	$c_0(\text{\AA})$	$a_0(\text{\AA})$	β'	B	c/a	c(\text{\AA})	a (A°)	
/	/	1.608	5.84 ^[1]	3.63 ^[1]	4.19565	103.8140	1.629	5.85	3.59	HfS ₂
							1.80%	1.85%	0.27%	الخطأ
/	/	1.647	6.16 ^[2]	3.74 ^[2]	4.4817	86.2527	1.688	6.33	3.75	HfSe ₂
							2.80%	2.75%	0.26%	الخطأ
/	/	1.644	6.66 ^[3]	4.05 ^[3]	3.5477	63.6508	1.718	6.84	3.98	HfTe ₂
							1.77%	32.70%	1.72%	الخطأ

نلاحظ زيادة في ثوابت الشبكة عند إستبدال ذرة S بذرة Se و Te كما نلاحظ معامل الإنضغاطية يتناقص على غرار مشتق معامل الإنضغاطية

6.IV الخصائص الالكترونية:

تكمّن أهمية الخواص الإلكترونية للمادة في انها تسمح لنا بتحليل وفهم طبيعة الروابط التي تتكون بين العناصر المختلفة للمادة , تتضمن هذه الخصائص عصابات الطاقة وكثافة الشحن وكثافة الحالة في الفيزياء الصلبة ، نظرية عصابات الطاقة هي تشكيل الطاقة مع اخذ الالكترونات الداخلية، من معادلة الانتشار $E(K)$ كما يمكن إيجاد قيم مهمة من هذه المعادلة وأهمها الطاقة E_g (الفاصل الطاقي أو الفجوة الطاقوية)، الكتلة الفعالة، عرض عصابة التكافؤ ، انتقال الالكترونات،

نذكر أن هذه العصابات تمثل في منطقة برليون الاولى ،نقوم بدراسة الطاقة للإلكترون بدلالة الشعاع الموجي K في الفضاء المعكوس ، لإيجاد الحاجز الطاقي الذي يمثل الفرق بين القيمة الحدية العظمى لعصابة التكافؤ والقيمة الحدية الصغرى لعصابة النقل في نفس النقطة نقول أن إتجاه عصابة الطاقة إتجاه مباشر او في نقطتين مختلفتين إتجاه غير مباشر، وبالإستعانة بهذه العصابات وقيمة الفاصل الطاقي

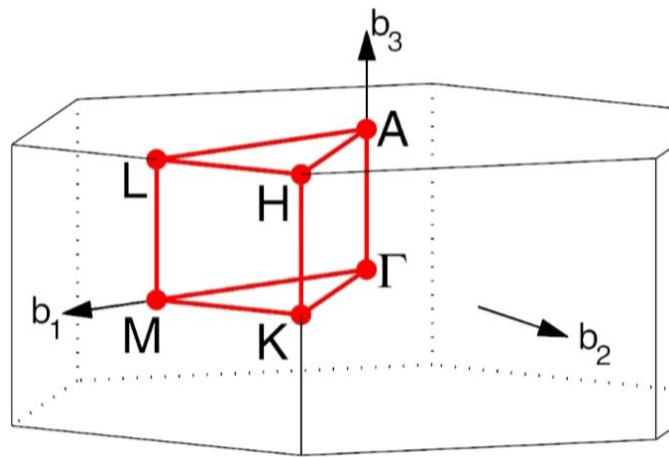
E_g نستطيع معرفة نوعية المواد إما عازلة أو معدن أو شبه ناقل أو نصف معدن وتبيريها بدراسة كثافة الحالة

في هذا الجزء سنقوم بعرض و مناقشة عصابات الطاقة للسبائك , $(HfTe_2)$, $(HfSe_2)$, (HfS_2)

مع تحديد الطبيعة الالكترونية لهذه العناصر، وذلك باستخدام طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW) حالة التقريب النسبي لدالة الموجة)اينتحصلنا على عصابات الطاقة وفق خطوط واصلة بين النقاط عالية التناظر في منطقة بريلون للسبائك المدروسة .باستعمال التقريب (GGA-PBEsol)نذكر ان منطقة بريلون الأولى للبنية السداسية و المعرفة في فضاء الشبكة المعكوسة، تتميز بنقاط عالية التناظر

Γ : (0,0,0) A: (0,0,1/2) K: (2/3,1/3,0) H: (2/3,1/3,1/2) M: (1/2,0,0) L: (1/2,0,1/2)

الممثلة في الشكل 5.IV.



الشكل 4.IV: منطقة بريلون الأولى مرفقة بنقاط عالية التناظر.

في الحسابات التالية قمنا باستعمال التناسق الذاتي (SCF) (Self-consistent) مع اخذ قيم ثوابت الشبكة البلورية $C(A^\circ)$ و $a(\text{\AA})$ المتعارف عليها سابقا في الخصائص البنيوية .

IV. 6. 1 عصابات الطاقة للسبيكة HfS_2 :

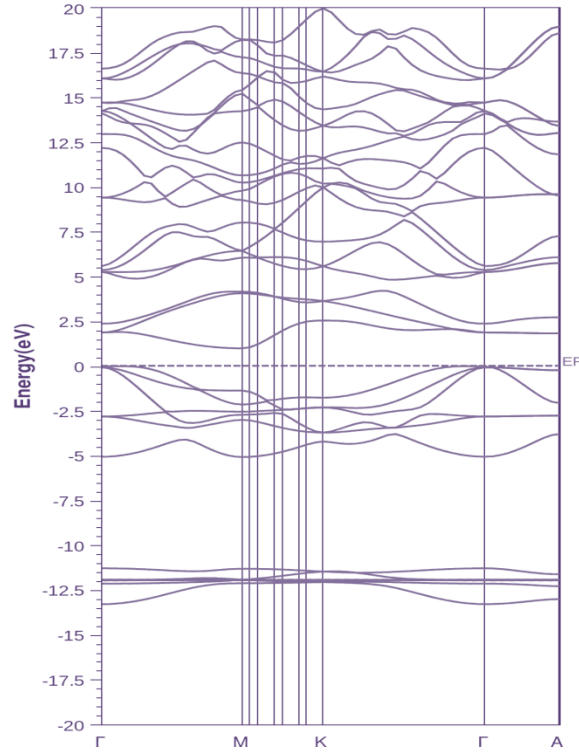
بنية عصابات الطاقة للعنصر (HfS_2) رسمت كما في الشكل رقم 6.IV من حدود المجال الطاقوي

$[-20,20]eV$ ، حيث درست بالاتجاهات الأساسية في منطقة بريليون ، وفق النقاط عالية التناظر M, L, A, Γ, K ، نلاحظ في هذه الحالة لم يتم التداخل بين عصابتي النقل والتكافؤ وذلك في دالية الكثافة المختار (GGA-PBEsol)

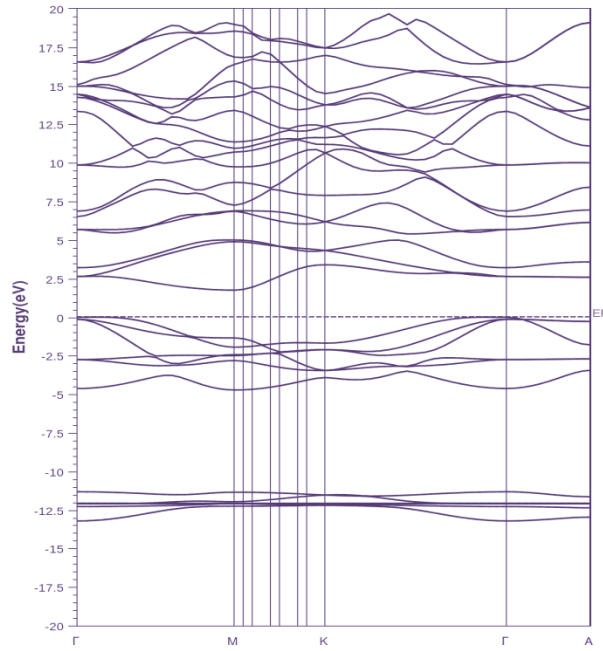
كما لاحظنا إنقسام الشرائط الطاقوية إلى مجموعتين منفصلتين الأولى توجد في المجال الطاقوي $[0, -13]$ أما المجموعة الثانية تتواجد في المجال $[2.5, 20]$ ، مع وجود فاصل بين هذه الاخيرة بفجوة طاقوية غير مباشرة ($M-\Gamma$) تقدر ب $0.817eV$ هذه القيمة أقل من القيمة التجريبية $E_g(ex) = 1.96eV$ بنسبة خطأ 58.31% نستطيع القول في هذه الحالة ان دالية (GGA-PBEsol) أعطت قيم مقارنة بالنقصان

ولتصحيح الفجوة الطاقوية قمنا بإعادة حساب الفاصل الطاقوي للدالية (GGA-PBEsol) بطريقة (TB-mBJ) فوجدنا $E_g = 1.61eV$ وبذلك إقترنا إلى القيمة التجريبية بخطأ قيمته 17.85% وبوجود الفاصل الطاقوي صغير اقل من $4eV$ هذا يؤكد خاصية نصف ناقل للسبيكة HfS_2

HfS₂
GGA-PBEsol



HfS₂
TB-mBJ



الوثيقة 7.IV: يمثل عصابات الطاقة للعنصر HfS₂ في تقريبات (GGA-PBEsol) و (TB-mBJ)

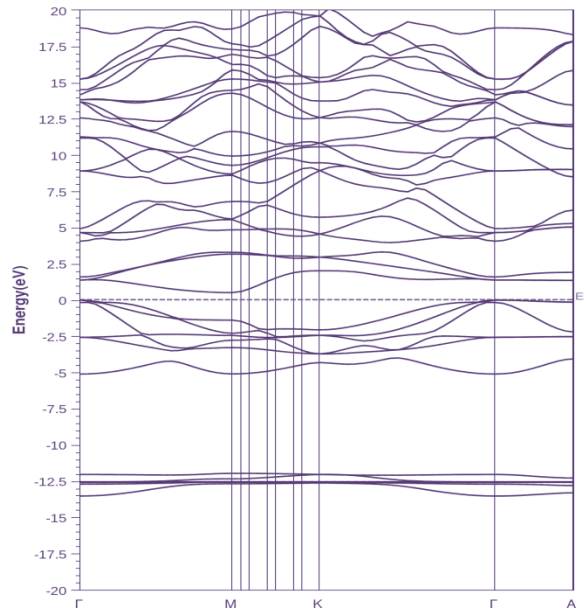
2.6.IV عصابات الطاقة للسبيكة HfSe_2 :

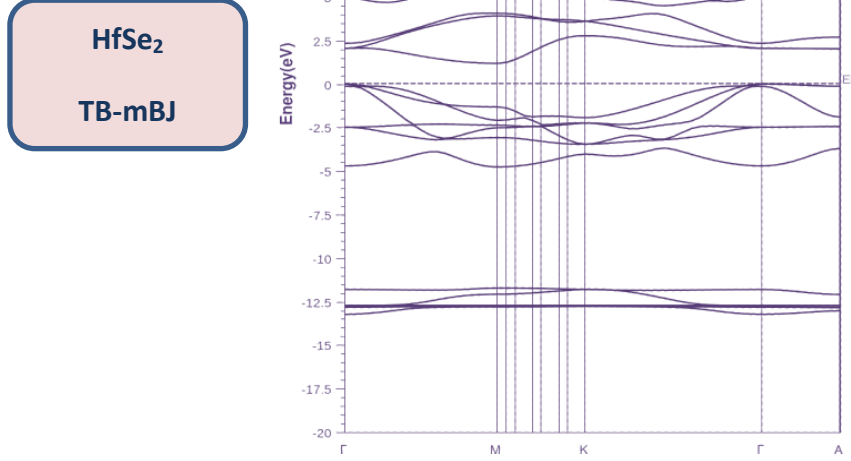
بنية عصابات الطاقة للعنصر HfSe_2 رسمت كما في الشكل رقم IV.7 من حدود المجال الطاقوي

$[-20,20]$ eV ، حيث درست بالاتجاهات الأساسية في منطقة بريليون، وفق النقاط عالية التناظر M, L, A, Γ, K ، ونلاحظ العصابات الطاقوية إنقسمت إلى مجموعتين مفصولتين عن بعضها البعض : الأول متواجدة في المجال الطاقوي $[-13.5,0]$ eV. أما المجموعة الثانية فهي موجودة في المجال $[2,20]$ eV مع وجود فجوة طاقوية غير مباشرة ($M-\Gamma$) تقرب 0.342 eV هذه القيمة أقل من القيمة التجريبية $E_g(\text{ex}) = 1.13$ eV بنسبة خطأ 69.73% وهنا أعطت الدالية (GGA-PBEsol) قيم مقارنة بالنقصان

أعدنا الحساب بطريقة (TB-mBJ) وذلك لتصحيح الفجوة الطاقوية لدالية (GGA-PBEsol) فتحصلنا على $E_g = 1.037$ eV وبذلك إقتربنا للقيمة التجريبية بنسبة خطأ قيمتها 8.23% نلاحظه وجود فجوة طاقوية أقل من (2 eV) يدل هذا على أن العنصر يتميز بخاصية شبه ناقل- (semi-conducteur)

HfSe₂
GGA-PBEsol



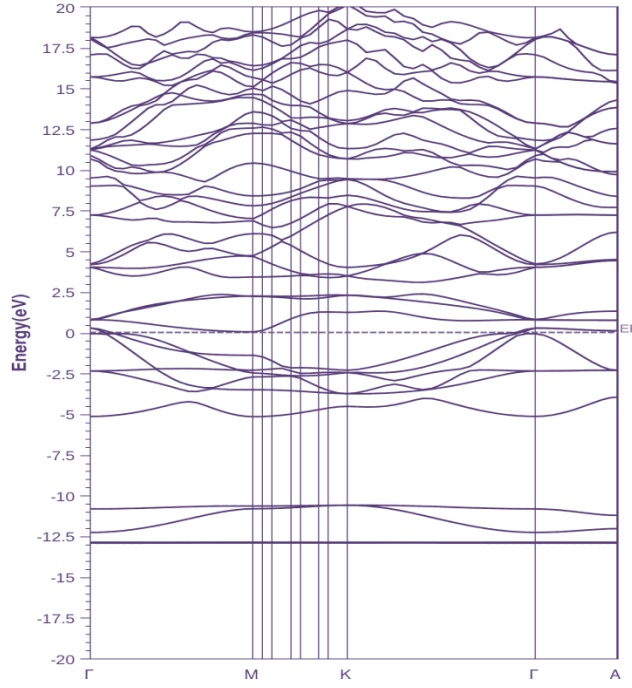


الوثيقة 8.IV: يمثل عصابات الطاقة للعنصر HfSe_2 في تقريبات (GGA-PBEsol) (TB-mBJ).

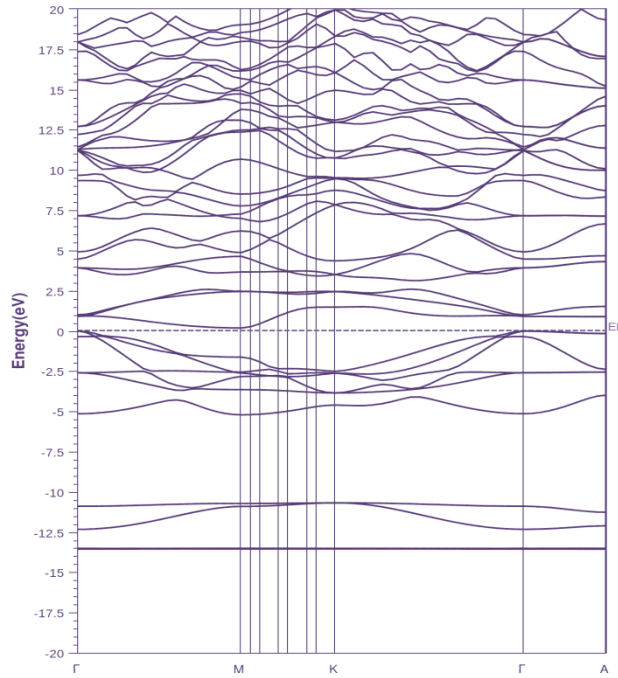
IV. 6. 3 عصابات الطاقة للشبيكة HfTe_2 :

عصابات الطاقة للمركب HfTe_2 ممثلة في الشكل 8. IV من حدود المجال الطاقوي $[-20, 20]$ ، حيث درست بالاتجاهات الأساسية في منطقة برليون، وفق النقاط عالية التناظر Γ, K, L, M, A ، وقمنا بتلخيص جميع النتائج في الجدول رقم 6. IV. ظهرت العصابات الطاقوية في مجموعتين الأولى في المجال $[-13, 0.5]$ والمجموعة الثانية في المجال $[1, 20]$ مع وجود فجوة طاقوية صغيرة جدا غير مباشرة (M- Γ) وحتى بعد التصحيح (TB-mbj) لم نلاحظ وجود فجوة طاقوية واضحة لذلك نستطيع القول أن العنصر يتميز بخاصية شبه معدن

HfTe₂
GGA-PBEsol



HfTe₂
TB-mBJ



الوثيقة 9.IV: يمثل عصابات الطاقة للعنصر HfTe₂ في تقريبات (GGA-PBEsol) (TB-mbj).

الجدول رقم IV. 6: نسبة الخطأ لقيمة الطاقة بالطرق (GGA-PBEsol) و (TB-mBJ)

E_g (eV)	(GGA PBE Sol)	(TB-mBJ)	(exp) التجريبي	أعمال نظرية أخرى
HfS₂	0.817 58.31%	1.61 17.85%	[4]1.96	1.7 [6]
HfSe₂	0.342 69.73 %	1.037 8.23%	[5] 1.13	1.08 [7]
HfTe₂	0	0	/	

7.IV كثافة الحالات الإلكترونية :

منحنيات كثافة الحالة الإلكترونية تمثل عدد الحالات الإلكترونية بدلالة الطاقة، تجعل الكثافة الإجمالية للحالات من الممكن الوصول إلى خصائص التوصيل الإلكتروني للمادة على سبيل المثال. بالإضافة إلى ذلك نحدد مجال نصف قطر لكل ذرة نعرض بداخله كثافة الإلكترون على التوافقيات الكروية من النوع p, d, s وبالتالي نحصل على الكثافة الجزئية للحالات التي تجعل من الممكن تحديد بنية الروابط الكيميائية بين الذرات ، قمنا بحساب الكثافة الكلية والجزئية للحالات (DOS) لـ (HfX_2)

(X= S , Se, Te) باستخدام التقريب **GGA-PBEsol** و **TB-mBJ**

الوثيقة 10.IV: يمثل كثافة الحالات DOS للسبيكة HfS_2 ، نلاحظ وجود الفجوة الطاقوية عند مستوي فارمي $(E-E_F)$ التي قيمتها 0.817 eV أي أن كثافة الحالات تؤكد لنا أن للسبيكة خاصية نصف ناقل ، حيث إستخدمنا تقريب **TB-mBJ** وذلك لتصحيح الفجوة الطاقوية التي نلاحظ زيادتها فتقدر قيمتها ب 1.61 eV

أما بالنسبة لعصابتي النقل و التكافؤ نلاحظ نفس النتائج بالنسبة للتقريبين **GGA-**

TB-mBJ و **PBEsol**

حيث يمكننا التمييز بين جزئين في نطاق التوصيل الجزء بين $(0.8 \text{ eV}$ و 4.2 eV) نلاحظ أن العصابتات تهيمن عليها بشكل أساسي المدار d لـ (Hf) ، الجزء الثاني بين $(4.8 \text{ eV}$ و 6.12 eV) نلاحظ كذلك مساهمة المدار d لـ (Hf) .

المنطقة الواقعة بين $(-4.16 \text{ eV}$ و 0 eV) هي منطقة نطاق التكافؤ نلاحظ وجود تداخل في المجال $[2.4 \text{ eV}$ و $2.8 \text{ eV}]$ بين المدارين p للذرة (S) والمدار d لـ (Hf) نفس ذلك بإحتمال وجود رابطة تكافؤية.

وفي جانبي المجال نفسه تصبح كثافة p لـ (S) أكبر من كثافة d لـ (Hf) وهنا قد تكون رابطة أيونية مستقطبة .

نفس وجود أعلى قمة لكثافة الحالات الكلية التي قيمتها $(9.3 \text{ states / eV})$ بوجود عدد كبير من الإلكترونات ومنه السبيكة HfS_2 نصف ناقلة (semi-conductor)

الوثيقة 11.IV: يمثل كثافة الحالات DOS للسبيكة HfSe_2 ، نلاحظ وجود الفجوة الطاقوية عند مستوي فارمي ($E-E_F$) التي قيمتها 0.342 eV أي أن كثافة الحالات تؤكد لنا خاصية نصف ناقل ، حيث إستخدمنا تقريب **TB-mBJ** لتصحيح الفجوة الطاقوية حيث تزداد و تقدر بالقيمة 1.037 eV ، أما بالنسبة لعصابتي النقل و التكافؤ نلاحظ نفس النتائج بالنسبة للتقريبين **GGA-** **TB-mBJ و PBEsol**

يمكن أن نميز جزئين في نطاق التوصيل الجزء بين (0.4 eV و 2.14 eV) نلاحظ أن العصابات يهيمن عليها بشكل أساسي المدار d ل(Hf) ، الجزء الثاني بين (2.18 eV و 6.8 eV) نلاحظ كذلك مساهمة المدار d ل(Hf) .

المنطقة الواقعة بين (4.14 eV و E_F) هي منطقة نطاق التكافؤ نلاحظ وجود تداخل في المجال [2.4 eV و 2.8 eV] بين المدارين p للذرة (Se) المدار d ل(Hf) نفس ذلك بإحتمال وجود رابطة تكافؤية.

وفي جانبي المجال تصبح كثافة p ل (Se) أكبر من كثافة d ل(Hf) وهنا قد تكون أيونية مستقطبة

نفس وجود أعلى قمة لكثافة الحالات الكلية التي قيمتها (11.8 states/eV) (11.8) بوجود عدد كبير من الإلكترونات ومنه للسبيكة خاصية نصف ناقل (semi-conductor)

ونلاحظ أنه كلما زادت قيمة كثافة الحالات الإلكترونية نقصت قيمة الفجوة الطاقوية ، عند الانتقال من S إلى Se تسهل مرور الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل ومن خلال هذه النتائج فإن الخواص الكهروضوئية HfSe_2 قد تكون أحسن من HfS_2 ولذلك يستحسن دراسة الخواص الكهروضوئية في المستقبل

هذه المواد تتميز بفجوة طاقوية صغيرة وحركية عالية مما يجعلها مواد مناسبة للترنستورات الحقلية (FET)

الوثيقة 12.IV : يمثل كثافة الحالات DOS للسبيكة HfTe_2 وللذرات ، نلاحظ غياب الفجوة الطاقوية عند مستوي فارمي ($E-E_F$) حيث نلاحظ تداخل ضعيف بين مدارات عصابتي النقل والتكافؤ إذ أن في هذا المجال يحدث تداخل بين المدارات الذرية مما يثبت عدم وجود الفجوة الطاقوية في كلتا التقريبين **GGA-PBEsol** و **TB-mBJ** بحيث الفجوة الطاقوية قيمتها 0eV مما يؤكد خاصية شبه المعدن للسبيكة HfTe_2 .

أما بالنسبة لعصابتي النقل و التكافؤ نلاحظ نفس النتائج بالنسبة للتقريبين **GGA-PBEsol** و **TB-mBJ**

نلاحظ هيمنة المدار d ل(Hf) في عصابة النقل هنا نقول إحتمال وجود رابطة أيونية مستقطبة ،

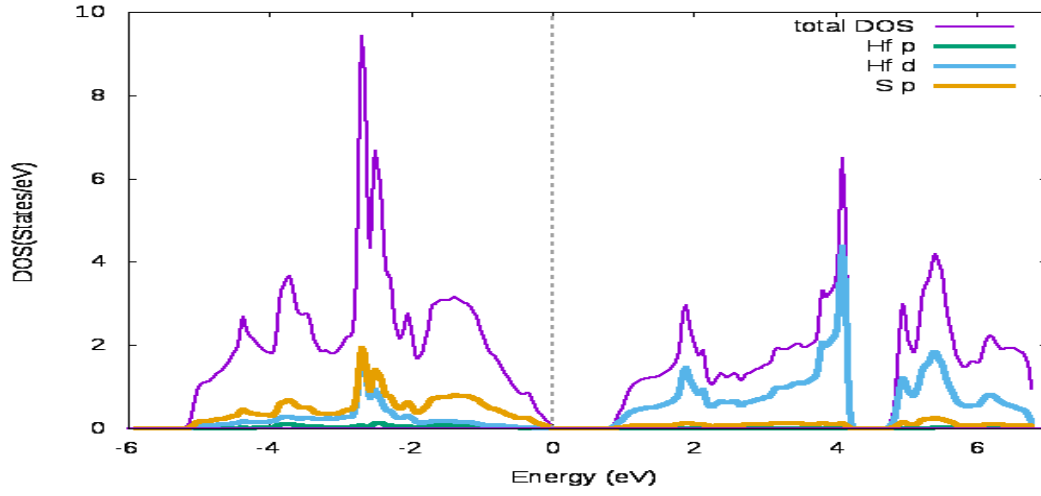
كما نلاحظ تطابق نوعا ما بين المدار d ل(Hf) و p ل(Te) في عصابة التكافؤ وهنا نقول إحتمال وجود رابطة تكافئية ، ونلاحظ في المجال (2.11eV و 6.8eV) هيمنة المدار d ل(Hf)

نفس وجود قمة لكثافة الحالات الكلية التي قيمتها (7.9) (states /eV) إذا العنصر HfTe_2 هو شبه معدن

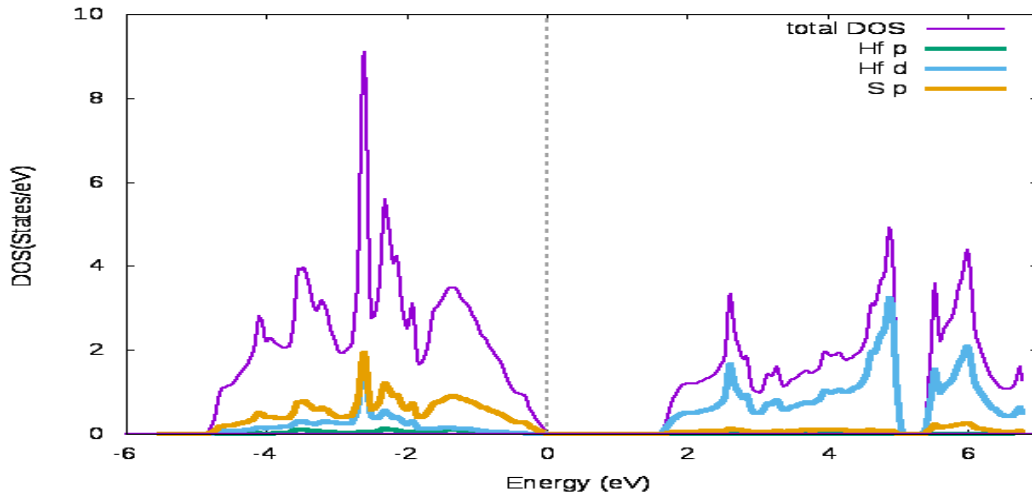
نقول أن HfTe_2 يحمل خاصية إلكترونية جيدة مقارنة مع HfS_2 و HfSe_2 وذلك لغياب الفجوة الطاقوية للسبيكة HfTe_2 التي تملك خاصية شبه معدن قد تكون ذات أهمية في المجال الكهرو ضوئي

ومن أجل التأكد من نوع الرابطة دراسة الكتلة الفعالة m^* أمر ضروري ، ونظرا لصعوبة الظروف الصحية الراهنة (Covid-19) تعذر علينا دراستها

(أ)



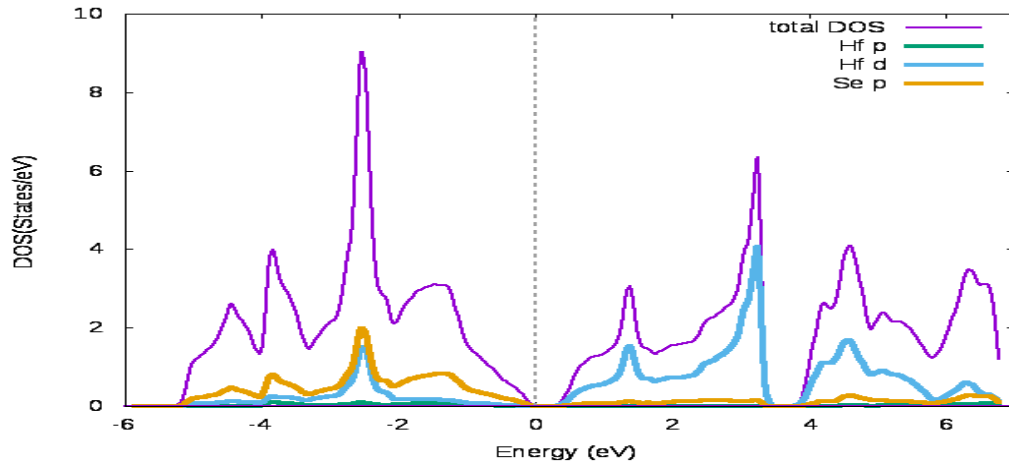
(ب)



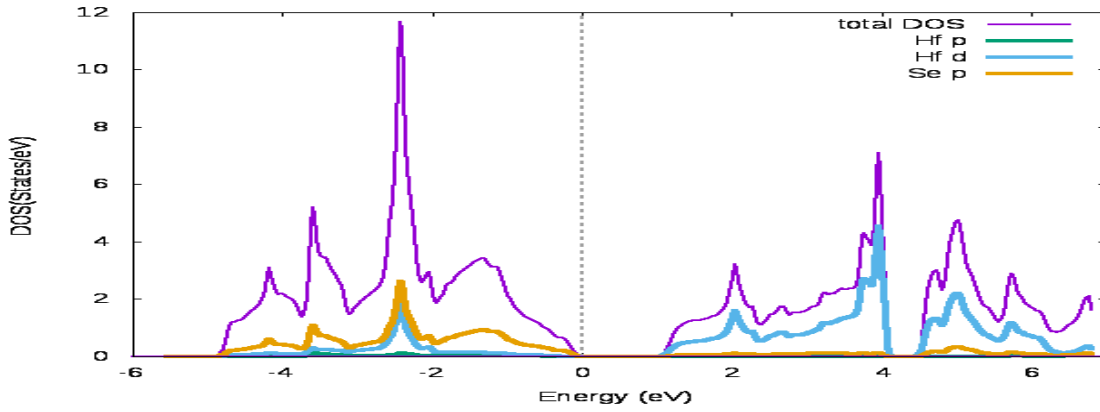
الوثيقة 10.IV: يمثل كثافة الحالات DOS للسبيكة HfS_2 المحسوبة (أ) بتقريب GGA-

و (ب) TB-mBJ و PBEsol

(أ)



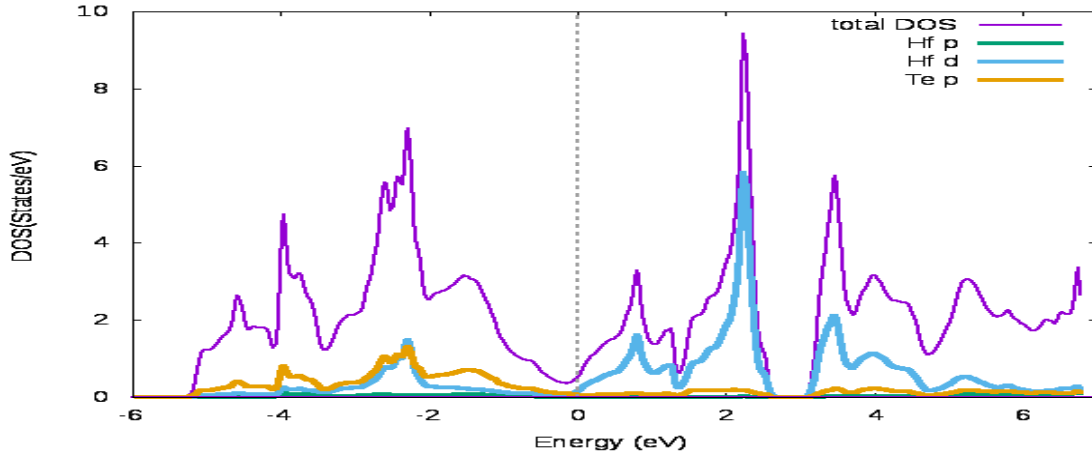
(ب)



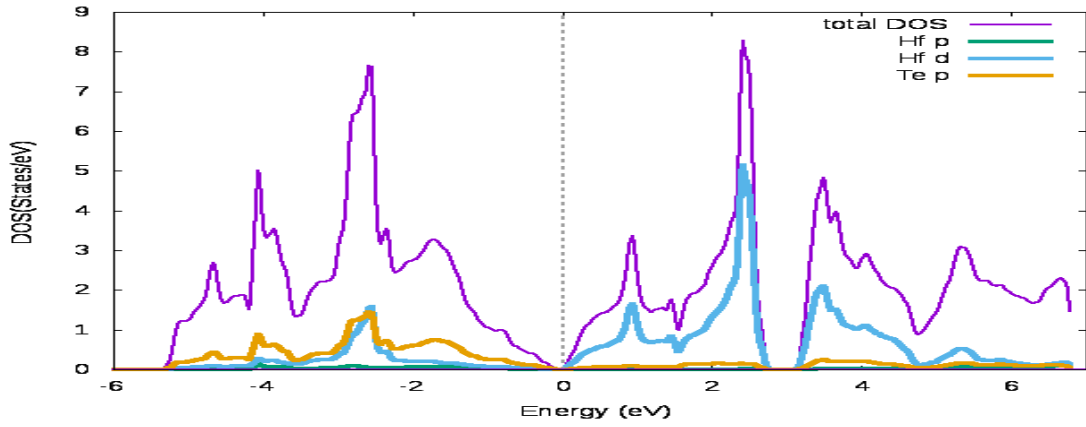
الوثيقة 11.IV: يمثل كثافة الحالات DOS للسبيكة HfSe_2 المحسوبة (أ) بتقريب GGA-

PBEsol و (ب) TB-mBJ

(أ)



(ب)



الوثيقة 12.IV: يمثل كثافة الحالات DOS للسبيكة HfTe_2 المحسوبة (أ) بتقريب GGA-PBEsol و (ب) TB-mBJ

المراجع

- [1] M.Kang ,S .Rathi ,D.Lim , A. Khan , *Electrical Characterization of multilayer HfSe₂ Field-effect transistors on SiO₂ Substrate* , Article in Applied physics Letters April 2015
- [2]J .Lbanez, T.Wozniok ,F.Dybala, R.Oliv, S.Hernandez , R.Kindraziec, *High-Pressure Raman scattering in bulk HfS₂ : comparison of density functional theory methods in layered MS₂ compounds (M=Hf,Mo)under compression*, 24August 2018
- [3]S.Aminalragia-Giamini, P.Tsipas, J.Marqiez velasco, D. Tsoutsou, *Molecular Beam Epitaxy of HfTe₂ Semimetal films* , August 2016
- [4]Ninghua Wu, Xu Zhao□, Xu Ma, Qianqian Xin, Xiaomeng Liu, Tianxing Wang, Shuyi Wei, *Strain effect on the electronic properties of 1T-HfS₂ monolayer* , Accepted 16 May 2017
- [5] D. L. Greenaway and R. Nitsche. J. Phys. Chem,*Solids* 26, 1445 (1965).
- [6] Yumnam, G. Pandey, T. Singh, A. K. High. J. Chem ,*Temperature Thermoelectric Properties of Zr and Hf Based Transition Metal Dichalcogenides: a First Principles Study.*. Phys. 2015, 143, 234704
- [7] M. Abdulsalam and D. P. Joubert, *Phys. Status Solidi B* 253, 705 (2016)

خلاصة عامة

قمنا في هذا العمل بدراسة الخواص البنيوية والإلكترونية للسبائك HfX_2 ($X= S, Se, Te$) معتمدين في الحساب على طريقة الأمواج المستوية المزايدة خطياً والكمون الكامل (FP-LAPW) في الإطار العام لنظرية دالية الكثافة (DFT) المدرجة في برنامج wien2k. لتحديد كمون تبادل-إرتباط V_{XC} إستعملنا تقريب التدرج المعمم الخاص بالأجسام الصلبة (GGA-PBEsol) ولتصحيح قيمة الفجوة الطاقوية إستعملنا تقريب (TB-mBj).

الخواص البنيوية :

قمنا بحساب المعاملات البنيوية من ثوابت الشبكة البلورية a و c و معامل الإنضغاطية β والمشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية β' . أن إختيار معادلة الحالة لم يكن مهماً إذ كانت معظم النتائج المتحصل عليها لكل عنصر بمعادلات الحالة الأربعة متقاربة جداً. ولاكمال الحسابات تم إختيار معادلة الحالة Birch-Murnaghan. وكانت النتائج كما يلي:

• قيم ثوابت الشبكة ($c/a, c, a$) متقاربة مع القيم التجريبية

• تزايد ثوابت الشبكة عند إستبدال ذرة S بذرة Se و Te

• تزايد (تناقص) قيم معامل الإنضغاطية β للسبائك عند إستبدال ذرة S بذرة Se و Te

• تناقص قيم معامل المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية β' للسبائك عند إستبدال ذرة S بذرة Se و Te

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

الخواص الإلكترونية:

تطرقنا في مناقشة نتائج الحساب للخواص الإلكترونية الى دراسة تداخل أو عدم تداخل شرائط الطاقة لعصابتي النقل والتكافؤ للمواد المدروسة ، وتمكنا من ملاحظة وجود الفجوة الطاقوية او عدم وجودها . حيث تمكنا من تصنيف المادتين HfS_2 و $HfSe_2$ إلى مواد نصف ناقلة و المادة $HfTe_2$ الى مادة شبه معدنية. غير ان القيم المحسوبة للفجوة الطاقوية بتقريب (GGA-PBEsol) كانت بعيدة عن القيم التجريبية ، فاستعملنا تقريب TB-mBJ لتصحيح قيمة الفجوة الطاقوية في حالة وجودها ، وقد أعطى هذا التصحيح قيم مقارنة جداً للقيم التجريبية.

- كثافة الحالات الكلية والجزئية لكلتا السبيكتين HfS_2 و $HfSe_2$ تؤكد وجود الفجوة الطاقوية مما يثبت الخاصية الشبه الناقلة للسبيكتين.
- تؤكد دراسة كثافة الحالات الخاصية شبه المعدنية للسبيكة $HfTe_2$ وذلك لعدم وجود الفجوة الطاقوية و بوجود تداخل ضعيف بين مدارات عصاباتي النقل و التكافؤ في مستوي فارمي ($E-E_F$).
- ان دراسة منحنيات كثافة الحالة المتحصل عليها تبين ان مساهمة المدار d للذرة Hf ، في عصابة النقل ، اكبر من بقية المدارات، يستحسن دراسة خصائص النقل.
- عند الإنتقال من S إلى Se نلاحظ تناقص في قيمة الفجوة الطاقوية وتزايد في كثافة الحالات الإلكترونية في عصابة التكافؤ لذا قد تكون الخصائص الكهروضوئية لسبيكة $HfSe_2$ أحسن من HfS_2 .
- سبيكة $HfTe_2$ تحمل خصائص إلكترونية جيدة مقارنة بالسبيكتين HfS_2 و $HfSe_2$ وذلك لوجود الخاصية الشبه معدنية وقد تكون ذات أهمية في مجال النقل و المجال الكهروضوئي.
- السبيكتين HfS_2 و $HfSe_2$ تتميزان بفجوة صغيرة وحركة عالية مما يجعلهما مواد مناسبة للترنستورات الحقلية FET.

ضمن الظروف الصحية الراهنة (Covid-19) تعذر علينا دراسة خصائص النقل و الخصائص الكهروضوئية .

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخواص البنيوية و الالكترونية في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) للسبائك HfX_2 ($X= S, Se, Te$) قمنا بإجراء هذه الدراسة وفق حساب المبدأ الأول باستخدام طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا مع الكمون الكامل (FP-LAPW)، ضمن التقريب (GGA-PBEsol) المعدل للمواد الصلبة المدمجة في برنامج Wien2k وذلك لمعالجة كمون تبادل- ارتباط لحساب إجمالي الطاقة. تم حساب المعاملات من ثوابت الشبكة ومعامل الإنضغاطية ومشتق معامل الإنضغاطية للحالة الأساسية، تتوافق النتائج المتحصل عليها مع المعطيات التجريبية و النظرية المتوفرة. بالنسبة لحساب الخواص الالكترونية، تم استخدام تقريب TB-mBJ لتصحيح الفجوة الطاقوية وجد انه يحسن وصف البنية الالكترونية. حيث وجدنا ان المواد HfS_2 و $HfSe_2$ تتصرف تصرف نصف ناقل بفاصل طاقي غير مباشر قيمته 1.61 eV و 1.037 eV على الترتيب . بينما وجدنا تصرف $HfTe_2$ هو تصرف شبه معدن .

الكلمات المفتاحية : DFT، ثوابت الشبكة ، الخواص الالكترونية، HfX_2 ($X=S, Se, Te$)، (GGA-PBEsol)، TB-mBJ،

Abstract

In this work, we study the structural and electronic properties of alloys HfX_2 ($X= S, Se, Te$) using the function density theory (DFT) as well as the linearly increased flat wave method with full potential (FP-LAPW), and to address the exchange and bond latency. to calculate the total energy , a new version of the generalized gradient approximation (GGA-PBEsol) integrated into the Wien2k program was adopted. The calculated crystal structure parameters for the base state are in good agreement with the available experimental and theoretical data . regarding the electronic properties , we found that the inclusion of a TB-mBJ functional approximation for treatment the exchange and correlation potential improves the description of the electronic structure . we found that the HfS_2 and $HfSe_2$ semiconductors have an indirect energy separation of 1.61 eV and 1.037 eV on the triple while the $HfTe_2$ sub-metallic

Masters key words : DFT , Network constants , electronic properties , HfX_2 (S,Se,Te=X) , (GGA-PBEsol) , TB-mBJ

Résumé

Dans ce travail , nous étudions les propriétés structurelles et électroniques des alliages HfX_2 (X= S , Se, Te) en utilisant la théorie de la densité de fonction (DFT) ainsi que la méthode des ondes planes linéairement augmentées à plein potentiel (FP-LAPW) et pour traiter les potentiels d'échange et de corrélation pour calculer l'énergie totale une nouvelle version de l'approximation de gradient généralisée (GGA-PBEsol) intégrée au programme Wien2k a été adoptée . les paramètres de structure cristalline calculés pour l'état de base sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles . concernant les propriétés électroniques , nous avons constaté que l'inclusion d'une approximation fonctionnelle TB-mBJ pour un traitement de l'échange et la corrélation améliorent la description de la structure électronique . nous avons constaté que HfS_2 et HfSe_2 sont des semi-conducteurs avec une séparation d'énergie indirecte de 1.61 eV et 1.037 eV respectivement , tandis que HfTe_2 est un semi métal .

Mots clés : DFT, Constantes de réseau , Propriétés électroniques , HfX_2 (S,Se,Te=X), (GGA-PBEsol), , TB-mBJ