

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



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

كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.
رقم: PH/APP/05/2020

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): فتيحة مهدي

تحت عنوان

مساهمة في دراسة نظرية لبعض الخصائص الفيزيائية لسبائك

ذات أهمية تكنولوجية ZrX_2 (Te ,Se ,S =X)

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

رئيسا
مشرفا ومقررا
مناقشا

جامعة المسيلة
جامعة المسيلة
جامعة المسيلة

فضيلة مزراق
صباح فتاح
هبة عز الدين

السنة الجامعية: 2020/2019



الحمد لله الذي أنار لي درب العلم والمعرفة وأعانني على أداء هذا الواجب ووفقني لإنجاز هذه المذكرة.
أتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى كل من ساعدني واهص بالذكر الاستاذة فتاح صباح التي لم تبخل عليا
بتوجيهاتها ونصائحها القيمة التي كانت عوناً لي

وإلى جميع أفراد أسرتي. وكل من ساعدنيشكراً.

الإهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء والمرسلين
اهدي هذا العمل إلى من ربنتي وأنارت دربي وأعانتني بالصلوات والدعوات
إلى أعلى إنسان في هذا الوجود أُمي الحبيبة.

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

إلى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البريئة إلى رياحين حياتي أخواتي ياسمين ، يسرى ، إيمان

إلى شمعة حياتي أخي العزيز حسام

إلى من عمل معي بكد بغية إتمام هذا العمل .

الفهرس

الفهرس

شكر وتقدير

الاهداء

1..... مقدمة عامة

3..... مراجع

الفصل الأول

نظرية دالية الكثافة DFT

وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW

4..... 1.I. مقدمة

4..... 2.I. معادلة شروندينغر

5..... 3.I. تقريب بورن - اوبنهايمر

6..... 4.I. تقريب هار تري فوك

8..... 5.I. نظرية دالية الكثافة DFT

8..... 1.5.I. نظرية هوهنبارغ - كوهن

9..... 2.5.I. معادلة كوهن - شام

11..... 3.5.I. الكمون الفعال

12..... 4.5.I. دالية تبادل - ارتباط

12..... 6.I. تقريبات دالية الكثافة

12..... 1.6.I. تقريب كثافة الموضع LDA

13..... 2.6.I. تقريب التدرج المعمم GGA

13..... 3.6.I. تقريب GGA-PBE sol

14..... 4.6.I. تقريب TB-mBJ

15..... 7.I. الكمون الزائف والامواج المستوية

15.....	1.7.I. نظرية بلوخ Bloch
16.....	2.7.I. تقريب الحالة القلبية
17.....	3.7.I. الكمون الزائف والكمون الكامل
17.....	4.7.I. طريقة الأمواج المستوية المزادة APW
19.....	8.I. مبدا طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا LAPW
19.....	9.I. مبدا طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW
20	10.I. برنامج Wien 2k
21.....	11.I. استخدامات برنامج Wien 2k
23.....	مراجع

الفصل الثاني

المواد المدروسة واستعمالاتها

25.....	1.II. تعريف السبيكة
25.....	1.2.II. انواع السبائك
25.....	2.2.II. السبائك البينية
25.....	3.2.II. السبائك الاستبدالية
25.....	4.2.II. سبائك المركبات بين الفلزية
26.....	3.II. تعريف المركب
26.....	4.II. الروابط الكيميائية
26.....	5.II. الرابطة الايونية
26.....	6.II. الرابطة التساهمية
26.....	7.II. الرابطة القطبية
26.....	8.II. الرابطة الهيدروجينية

27.....	1.8.II	قوى Van Der Waals
27.....	2.8.II	تصنيف المواد
28.....	3.8.II	المواد المدروسة وأهميتها التكنولوجية
28.....	1.7.II	الكالكوجينات
29.....	2.7.II	تعريف الديكالكوجينات
30.....	3.7.II	استعمالات السبائك ZrX_2
31.....		المرجع

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

34.....	1.III	المقدمة
34.....	2.III	ثوابت الحساب
35.....	3.III	الخصائص البنيوية
36.....	4.III	معادلات الحالة
37.....	5.III	النتائج والمناقشة
43.....	6.III	الخصائص الإلكترونية
44.....	7.III	بنية عصابات الطاقة
44.....	1.7.III	بنية عصابة الطاقة ل ZrS_2
46.....	2.7.III	بنية عصابة الطاقة ل $ZrSe_2$
47.....	3.7.III	بنية عصابة الطاقة ل $ZrTe_2$
49.....	8.III	كثافة الحالات الكلية والجزئية للسبائك

50.....المراجع

51.....خلاصة عامة

قائمة الاشكال

I الفصل

- 1.I. مخطط يعطي العلاقة بين عدد كبير من الالكترونات 9
- 2.I. خوارزمية حل معادلة كوهن -شام 11
- 3.I. أنواع مختلفة من الكمونات الزانفة 17
- 4.I. شكل كمون MT 18
- 5.I. بنية برنامج Wien 2k 22

II الفصل

- 1.II. مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وانصاف النواقل والعوازل 26
- 2.II. الانتقالات الالكترونية المباشرة وغير مباشرة 27
- 3.II. جدول الدوري يوضح عائلة الديكالكوجينيدات 28
- 4.II. صورة للمواد في الطبيعة 29
- 5.II. استعمالات المواد في التكنولوجيا 30

III الفصل

- 1.III. البنية البلورية لسبيكة $(x=S.Se.Te)ZrX_2$ 36
- 2.III. تغيرات الطاقة الكلية ل ZrS_2 بدلالة الحجم (ا) وبدلالة c/a (ب) 39
- 3.III. تغيرات الطاقة الكلية ل $ZrSe_2$ بدلالة الحجم (ا) وبدلالة c/a (ب) 39
- 4.III. تغيرات الطاقة الكلية ل $ZrTe_2$ بدلالة الحجم (ا) وبدلالة c/a (ب) 40
- 5.III. منطقة برليون الأولى ونقاط عالية التناظر 43
- 6.III. بنية عصابة الطاقة ل ZrS_2 45
- 7.III. بنية عصابة الطاقة ل $ZrSe_2$ 47

- 48.....ZrTe₂ ل الطاقة ل 8.III بنية عصابة
- 52..... ZrS₂ ل الجزئية والكلية الحالات الكثافة 9.III
- 53..... ZrSe₂ ل الجزئية والكلية الحالات الكثافة 10.III
- 54..... ZrTe₂ ل الجزئية والكلية الحالات الكثافة 11.III

قائمة الجداول

- III.1. التوزيع الالكتروني للعناصر 35
- III.2. البنية والمجموعة الخاصة 35
- III.3. الحجم V_0 و معامل الانضغاطية β ومشتقته الأولى 38
- III.4. ثوابت الشبكة البلورية ومعامل الانضغاطية ومشتقته الأولى 42
- III.5. قيم الحاجز الطاقوي للسبائك 44

مصطلحات:

- (Density Functional Theory) DFT: نظرية دالية الكثافة
- (Local Density Approximatio) LDA: تقريب كثافة الموضع
- (Generalized Gradient Approximation) GGA: تقريب التدرج المعمم
- GGA-PBE sol: تقريب التدرج المعمم المصحح للمواد الصلبة
- (Generalized Gradient Approximation –Perdew Enzerhoh Burke solide)
- (Tran Blaha modifier Becke Johnson) TB-mBJ: تقريب المعدل لبرك جونسن
- FP-LAPW : الأمواج المستوية المزادة خطيا والكمون الكامل
- (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave)

المقدمة العامة

المقدمة العامة :

للمواد بشكل عام دور مهم في أي تطور صناعي أو تقدم تكنولوجي . وبالنظر إلى متطلبات الصناعة الحديثة ، فان العديد من الأبحاث في طريقها لتطوير مواد أكثر كفاءة و اقل تكلفة مثل المواد المركبة ، تلعب السبائك المعدنية دورا مهما لان خصائص هذه السبائك تتحسن يوما بعد يوم بفضل الأبحاث .

حيث ترتبط الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد الصلبة ارتباطا وثيقا ببنيتها الالكترونية ولذلك فان تحديد البنية الالكترونية للمواد الصلبة هي هدف رئيسي لفيزياء وكيمياء المواد الصلبة وان معرفة البنية الالكترونية للمواد ضروري لفهم و تفسير النتائج التجريبية المتحصل عليها ولمعرفة طبيعة خواصها الفيزيائية والكيميائية التي لم يتم بعد تخصيصها تجريبيا .

ويمكن الحصول نظريا على البنية الالكترونية للمواد بحل معادلة شرودنجر حسب نظرية ميكانيكا الكم ، لذلك تم تطوير العديد من الطرق والنماذج من طرف الكيميائيون والفيزيائيون النظريون لحل معادلة شرودنجر للذرات و الجزيئات والمواد ويمكن تسميتها بالطرق التجريبية (Semi-empirical) وذلك لاحتواء هذه النماذج على بعض المعاملات التي يمكن تحديد قيمها بالاستعانة ببعض المعطيات التجريبية .

ولقد أصبحت هذه الطرق الوسيلة المفضلة لتفسير وفهم النتائج التجريبية المتحصل عليها بل انها استطاعت ان تحل محل التجربة في كثير من الأحيان التي يصعب فيها اجراء القياسات التجريبية . تستمد الطرق الحسابية الحديثة المبنية على أساس المبادئ الأولى فعاليتها ودقتها من فاعلية ودقة نظرية دالية الكثافة (Density Functional Theory(DFT) [2,1] .

ترتكز نظرية دالية الكثافة على نظرية هونبارغ و كوهن (Hohenberg and Kohn) [1] ، وأساس هذه النظرية هو أن الطاقة الكلية لنظام تكون دالية الكثافة الالكترونيون.

ومن بين الطرق الأكثر دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة في الوقت الحالي التي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من الخواص البلورية نجد طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا مع الكمون الكامل (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave).

نستهل مذكرتنا هذه بمقدمة عامة ثم يليه الفصل الأول بحيث يتضمن الجانب النظري وجاء فيه نظرية دالية الكثافة DFT وتقريباتها بالإضافة الى طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW) وشرح برنامج Wien2k.

اما في الفصل الثاني تطرقنا الى بعض المفاهيم الفيزيائية واستعمالات المواد المدروسة وفي الفصل الأخير عرضنا مختلف النتائج المتحصل عليها ومناقشتها. ونختم هذا العمل بخلاصة عامة تتضمن اهم ما عرض في المذكرة.

[1] P. Hohenberg ، W.kohn ، phys ،Rev .B 136(1964) 684.

[2] W. Kohn، L، J. Shan، phys ،Rev .A 140(1965) 1133.

الفصل الأول

نظرية دالية الكثافة

DFT

والكمون الكامل والامواج المستوية المزادة خطيا

FP-LAPW

الفصل الأول : نظرية دالية الكثافة والامواج المستوية المزادة خطيا والكمون الكامل .

1.1 مقدمة :

من اجل معرفة مختلف الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة علينا دراسة النظام المتعلق بسلوك الالكترونات حيث تتفاعل فيما بينها ومع الانوية (تفاعل نواة_نواة ،إلكترون _نواة ،إلكترون _إلكترون). ولهذا تكون نظرية دالية الكثافة من اجل تبسيطها.

لذلك سنتطرق في هذا الفصل الى مبدا نظرية دالية الكثافة DFT التي تعتمد على نظرية هوهنبارغ وكوهن التي اعتمدها كجانب نظري، ثم قمنا بتقديم معادلات كوهن-شام مع طرح مختلف التقريبات المستعملة من اجل إيجاد حل لمعادلة شرود ينغر ثم التقريبات المستعملة من اجل إيجاد الطاقة الكامنة تبادل-ارتباط.

2.1 معادلة شرود ينغر (Schrödinger) :

ان معادلة شرود ينغر [1] هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات، حيث يوصف للنظام والجسيمات المتفاعلة من الالكترونات وايونات بمعادلة شرودينغر التالية:

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

\hat{H} يمثل الهاملتونيان، Ψ دالة الموجة للنظام، E طاقة الكلية للنظام

ان احداثيات الانوية والالكترونات متعلقة بجميع معلومات النظام:

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

وفي غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتون [2] بالشكل التالي:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \quad (3.1)$$

فان

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

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

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

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

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

المعاملات i, j خاصة بالإلكترونات

المعاملات 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 إلكترون i ونواة α

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

ومنه تكتب معادلة شرود ينغر كالتالي :

$$\begin{aligned} & (\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e}) \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = \\ & E \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \end{aligned} \quad (4. 1)$$

في 1 سنتيمتر مكعب وجد 10^{22} مجهول ل N من الذرات ذات Z الكترون أي ان معادلة شرود ينغر بهذه الطريقة تصبح مستحيلة الحل ومنه وضعت تقريبات لتبسيط المعادلة نذكر منها .

3. 1 تقريب بورن-اوبنهايمر (Born-Oppenheimer approximation) :

ان تقريب بورن-اوبنهايمر [3] يعتمد على فصل حركة الالكترونات عن الانوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الالكترونات وكتل الانوية، اذ ان كتلة النواة أكبر بكثير من كتلة الالكترون في حين ان السرعة الالكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة، ومنه نستطيع اهمال الطاقة الحركية للنواة ، يصبح لدينا هاملتون جديد يسمى هاملتون الكلي للجملة يدعى بهاملتون الكترون He ، حيث ان

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

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

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 شرود ينغر 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 انويه ثابتة.

لا يمكن حل المعادلة بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب اخر وهو تقريب هارترى -فوك .

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

ان اول من وضع نموذج كمي لوصف الذرة المتعددة الإلكترونات هو العالم الانجليزي هاتري في عام 1928 [6] وبعد سنوات قام العالم فوك بتطوير نموذج هارترى وهو نموذج الإلكترون المستقل وذلك عام 1930. اي ان كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الانوية وباقي الإلكترونات الأخرى أي يصبح لدينا إلكترون وحيد بدل من عدد كبير من الإلكترونات

ومنه تكتب دالة الموجة الكلية للجملة كجداء دوال الحالة لكل الإلكترونات بالشكل التالي:

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

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \quad (9.I)$$

واذ تكتب 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:

$$\hat{H}_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (11.1)$$

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

$$\hat{H}_i = \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + V_{ext}(r) + V_i(r) \quad (12.1)$$

حيث:

$$V_i(r) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|r-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (13.1)$$

$\rho(\vec{r})$ يمثل كثافة الإلكترون

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} |\Psi_j(\vec{r})|^2 \quad (14.1)$$

ف نجد معادلة تسمى معادلة هارترى عبارتها كالتالي: نضع كل من (14.1) و(13.1) و(12.1) في (11.1)

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_i(r) + V_{ext}(r) \Psi_i(r) + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \int \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|r-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (15.1)$$

فتصبح دالة الموجة هي مجموع الحدود لتكون على شكل محدد سلتنر [7]:

$$\Psi_e(r_1 \sigma_1, r_2 \sigma_2, \dots, r_{N_e} \sigma_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1 \sigma_1) & \Psi_1(r_2 \sigma_2) & \dots & \Psi_1(r_{N_e} \sigma_{N_e}) \\ \Psi_2(r_1 \sigma_1) & \Psi_2(r_2 \sigma_2) & \dots & \Psi_2(r_{N_e} \sigma_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{N_e}(r_1 \sigma_1) & \Psi_{N_e}(r_2 \sigma_2) & \dots & \Psi_{N_e}(r_{N_e} \sigma_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (16.1)$$

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

وإذ تكتب معادلة هارترى فوك كالتالي :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{ext}(r) + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \int \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|r-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{HF} \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (17.1)$$

حيث:

$$V_{HF} = - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\Psi_j^*(r) \Psi_i(r)}{|r-r'|} d^3r' \quad (18.1)$$

وحتى هذا التقريب لم يستطع تسهيل حلول معادلة شروندينغر. وهنا بدأ دور نظرية دالة ال كثافة (DFT)

5.1 نظرية دالية الكثافة (Density functional theory) DFT:

ان مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة يتم التركيز على اختيار شكل كمون دالة الموجة وذلك لحساب الطاقة الكلية للنظام E على شكل كثافة الكترونية وتكون على شكل دالة للإحداثيات (x, y, z) ذلك من اجل تقليل عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب.

فان الطاقة الكلية لنظام الالكترونات يكتب بالشكل:

$$E = E(\rho)$$

1. 5.1 نظرية هوهنبارغ-كوهن (Hohenberg – kohn theorems):

اخذ هوهنبارغ-كوهن [8]، الطاقة الكلية لنظام الكترونات المتفاعلة في كمون خارجي -كمون الانوية- هو دالية وحيدة لكثافة الالكترونات $\rho(r)$ أي

$$E = E(\rho)$$

بحيث يعبر عن دالية الطاقة بـ:

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

ان النظام يحتوي على الكترونات متفاعلة يكتب الهاملتون كالتالي:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} \quad (20.1)$$

واذ تصبح (19.1) بالشكل التالي:

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

ومنه تكتب العبارة :

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

إذا:

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

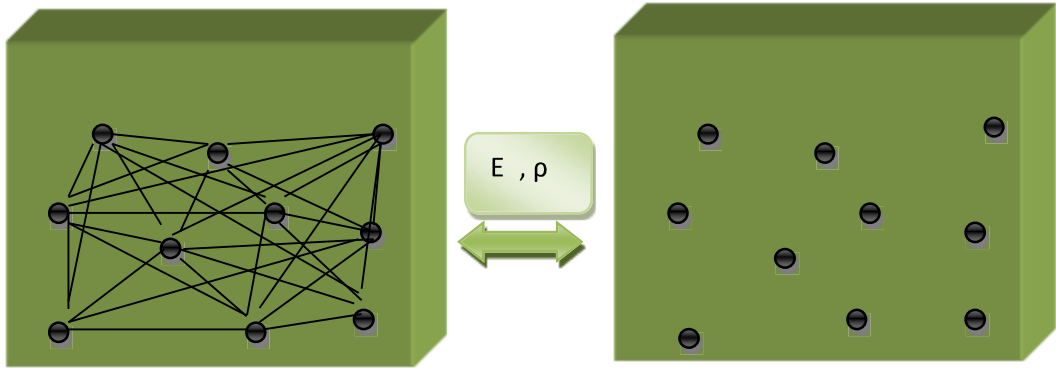
حيث برهن كل من العالمان ان الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات، وكل الخصائص المرتبطة بهذه الحالة هي دالة لكثافة الالكترونات وعبارتها كالتالي:

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (24.1)$$

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 تحاول $F[\rho]$ شكل هذه الدالة فحاول كوهن -وشام ايجاده .

2. 5.1 معادلات كهون- شام (Kohn-Sham equations):

في عام 1965 كتب كوهن شام [9]تغير الكثافة النظرية الوظيفية بطريقة عملية للحصول على كثافة الحالة الاساسية وفق العالمين هارترى-فوك



الشكل (1.1): مخطط يعطي العلاقة بين عدد كبير من الالكترونات.

إذا اعتبر العالم كوهن -شام العبارة التالية:

$$T_e[\rho] = T_s[\rho] + (T_e[\rho] - T_s[\rho]) \quad (25.1)$$

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

$$T_s = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \Psi_i \left| \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i \right| \Psi_i \right\rangle \quad (26.1)$$

اذ تكتب عبارة الكمون $V_{e-e}[\rho]$:

$$V_{e-e}[\rho] = E_H[\rho] + (V_{e-e}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (27.1)$$

$E_H[\rho]$ هي طاقة هارترلي اين طاقة التاثير الكترون-الكترون معرفة بالمعادلة التالية:

$$E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(\hat{r})}{|r-\hat{r}|} d^3r d^3\hat{r} \quad (28.1)$$

في الاخير $F[\rho]$ تكتب بثلاث اجزاء:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (29.1)$$

اذ تعرف طاقة تبادل-ارتباط:

$$E_{xc}[\rho] = (T_e[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{e-e}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (30.1)$$

تكتب المعادلة المعبرة عن الكثافة بالشكل:

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (31.1)$$

اين:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_s}{\delta \Psi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \Psi_i^*(r)} \quad (32.1)$$

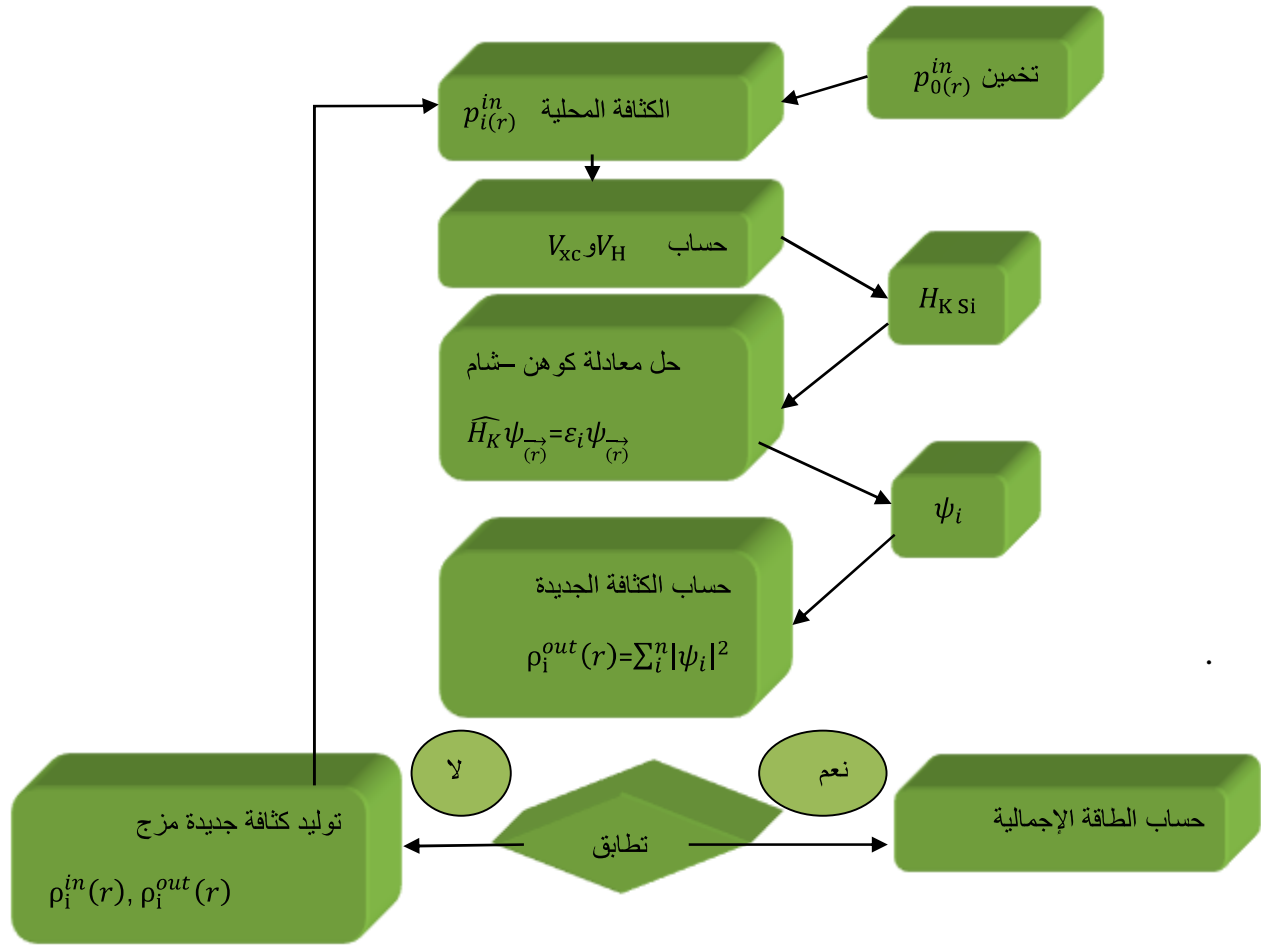
وفي الاخير تكتب معادلة كوهن-شام لإلكترون:

$$H_{KS}\Psi_i(r) = (T_s + V_{eff}(r))\Psi_i(r) = \epsilon_i\Psi_i(r) \quad (33.1)$$

تكتب الكثافة في هذه الحالة كالتالي:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{occ} |\Psi_i(r)|^2 \quad (34.1)$$

اذ المجموع هو عبارة عن الحالات المشغولة في مخطط العنصر



الشكل (2.1) خوارزمية حل معادلة كوهن -شام

3.5.1 الكمون الفعال (*potoniell effectif*) V_{eff} :

اذ هو الكمون الذي يحتوي على كمون خارجي V_{ext} في التوزيع الكلاسيكي الطاقة الكامنة لجزيئة بدون كمون تأثيري وكمون تبادل -ارتباط V_{xc} [10]

$$V_{eff}(r) = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (35.1)$$

بحيث

$$V_{eff}(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \quad (36.1)$$

$$V_{XC} \text{ هو كمون تبادل -ارتباط} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)}$$

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

4.5.1 دالية تبادل-ارتباط (Exchange-correlation functional):

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، اذن من اجل تكملة الحساب يجب الانتقال الى تقريب اخر من اجل معرفة عبارة تبادل-ارتباط $E_{xc}[\rho]$

حيث إذا كانت قيمة الطاقة تبادل-ارتباط محددة فان الكثافة E_{xc} تعتبر معادلة كوهن-شام أكثر فاعلية لأنها تصبح بقيمة دقيقة، وهذا يعني ان قيمة طاقة تبادل-ارتباط في الحالة العامة غير E والطاقة الكلية ρ معروفة القيمة مما يجبرنا على الانتقال الى تقريب اخر.

6.1 تقريبات دالية الكثافة (Density functional):

1.6.1 تقريب كثافة الموضع LDA (The Local density approximation):

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الالكترونات اللامتجانسة باعتباره موضعيا متجانس أسسه توماس-فارمي [12,11] الذي يحتوي على أقرب مفهوم يشرح بتبسيط الطاقة تبادل-ارتباط.

بحيث تعطى طاقة تبادل-ارتباط ب:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (37.1)$$

اذ ε_{xc} : هو عبارة عن مجموع طاقة تبادل ε_c طاقة الارتباط ε_x

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (38.1)$$

توزيع تبادل يعطى بمعادلة ديراك [13] للغازات المتجانسة:

$$\varepsilon_x^{LDA} = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\rho(r)^{1/3} \quad (39.1)$$

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

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)} \quad (40.1)$$

مثال فرضيات Vosko و [14]Wilk ، [15]Perdew-Wang و [16] Perdew-Zunger.

2.6.1 تقريب التدرج المعمم (Generalized Gradient Approximation) GGA :

تصححات LDA المستخدمة حاليا اخذت بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر تدرج $\nabla\rho(r)$ ، أي النتيجة المتحصل عليها في تقريب كثافة الموضع LDA نعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم LDA .

إذن طاقة تبادل-ارتباط في تقريب التدرج المعمم تكون بالشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc} [\rho(r), \nabla\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (41.1)$$

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

3.6.1 تقريب GGA-PBESol :

من بين هذه التقريبات تقريب GGA-PBESol والتي تعطى عبارته بالشكل التالي [32] :

$$E_X^{PBE}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_X^{LDA}[\rho(r)] F_X(S) dr \quad (42.1)$$

مع:

$$F_X(S) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{bS^2}{k}}$$

وهي دالة تدرج مختصرة ل S

$$S = \frac{|\nabla\rho|}{2k_f\rho} \quad ; \quad k_f = \sqrt[3]{3\pi^2\rho} \quad \text{بحيث}$$

$$k = 0.804 \quad ; \quad b = 0.21951 \quad \text{اذ ان:}$$

والدالة المصححة تعطى بالشكل التالي:

$$E_X^{PBE}[\rho(r)] = \int d\rho(r) [\varepsilon_C^{LDA} + H(r_S, t)] dr \quad (43.1)$$

اين :

$$H(r_s, t) = \gamma \log \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4} \right] \right\} \quad (44.1)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left(\frac{-\varepsilon_c^{LDA}}{\gamma} \right) - 1 \right]^{-1}; \quad t = \frac{|\nabla \rho|}{2ks\rho}; \quad ks = \sqrt{\frac{4kf}{\pi}}$$

$$\gamma = 0.031090690869; \quad \beta = 0.066724550$$

وهناك عدة تقريبات لتصحيح الفجوة الطاقية نذكر منها: eV-GGA و TB-mBJ . وفي عملنا هذا قمنا باختيار تقريب TB-mBJ .

4.6.1 تقريب TB-mBJ:

ان التقريب الجديد لكمون تبادلي ، عرض في البداية بواسطة Becke و Johnson

(تصحيح mBJ) كان التقريب الجديد مؤخرا منشور بواسطة Trans و Blaha [33] هذا التقريب الجديد لكمون تبادلي يعتمد على طريقة الامواج المستوية المزادة خطيا الى كمون كلي ومداري (FP-LAPW+L₀) من اجل حل معادلة كوهن -شام (kohn-Sham) من اجل نظام دوري .

الكمون BJ المصحح مقترحة من طرف Tran و Blaha مقدمة بالشكل التالي:

$$U_{x,a}^{mBJ}(r) = cU_{x,a}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2ta(r)}{\rho a(r)}} \quad (45.1)$$

اين:

C : هو عدد حقيقي كسري

$U_{x,a}^{BR}(r)$: هو طاقة كمون تبادلي ل Becke et Rousel (BR)

$\rho(r)$: الكثافة الالكترونية

$t(r)$: كثافة الطاقة الحركية ل (Trans et Blaha)

7.1 الكمون الزائف والأمواج المستوية:

يصف الكمون الزائف التفاعلات الإلكترونية في إطار نظرية دالية الكثافة LDA، وتعتمد على الاقتران الناتج بين الامواج المستوية والكمون الزائف، عن طريق تحويل فوريي، حيث تختصر هذه الطريقة الإلكترونات الباطنية تجسيد المواد.

حيث DFT هي من أكثر الطرق المنتشرة من اجل حساب عصابات الطاقة، في الشكل العام لطريقة يجب حساب قيمة دالة الموجة من اجل كل إلكترون بحيث يحتوي النظام على عدد كبير من الإلكترونات، لدالة الموجة الإلكترونية Bloch من هذا المشكل نطبق نظرية

1.7.1 نظرية بلوخ Bloch :

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

$$V_{ext}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (46. 1)$$

اذ:

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

\vec{R} هو شعاع يترجم شبكة مباشرة لبرافيه. *Bravais*.

تعتبر نظرية بلوخ [19] 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 .

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (47. 1)$$

ولدينا:

$$u_i(\vec{r}) = u_i(r + \vec{R}) \quad (48. 1)$$

إذ أن:

\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:

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (49. I)$$

حيث:

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

$$\Psi_{i,K}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{K}+\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} \quad (50. I)$$

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 أن نظرية بلوخ تحدد الدراسة لدوال الموجة لوحدة الخلية الخاصة بالبلورة، إذن هذا الحيز محدود من الشبكة المعكوسة [20].

2.7.1 تقريب الحالة القلبية (Frozen-core approximation):

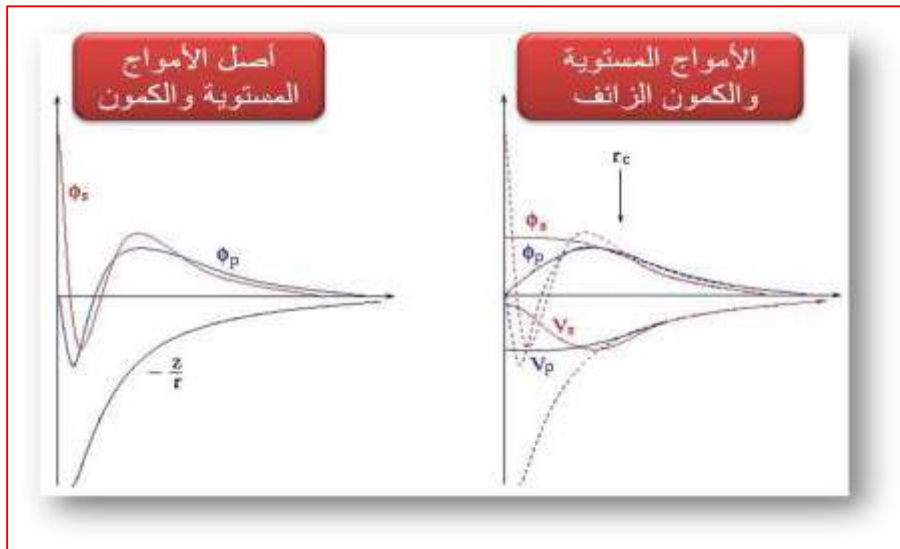
اثبت العالم هيرينغ Herring في سنة 1940 [21] على أن النواة لا تؤثر على الكترونات التكافؤ، حيث اعتبر ان الطاقة الكلية للإلكترونات المقاربة للنواة معدومة من جهة، ومن جهة أخرى شرح تأثير النواة على الالكترونات التكافؤ في فيزياء المواد، معظم الخصائص الفيزيائية والكيميائية تتعلق بالإلكترونات التكافؤ، إضافة على ان الالكترونات القريبة من النواة لا تؤثر على الروابط الكيميائية، إذن يشرح هذا التقريب ان التوزيع الالكتروني للإلكترونات القريبة من النواة في جسم صلب معزولة حيث تصنف هذه الالكترونات على أنها من النواة ويسمى هذا التقريب بتقريب الحالة القلبية [22].

3.7.1 الكمون الزائف والكمون الكامل:

ان الأساس الذي يبنى عليه الكمون الزائف هو تقريب الحالة القلبية (**Frozen-core approximation**) التي تفرض ان حالات 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 الكترونات المدار الخارجي فقط (الشكل 3.1)

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

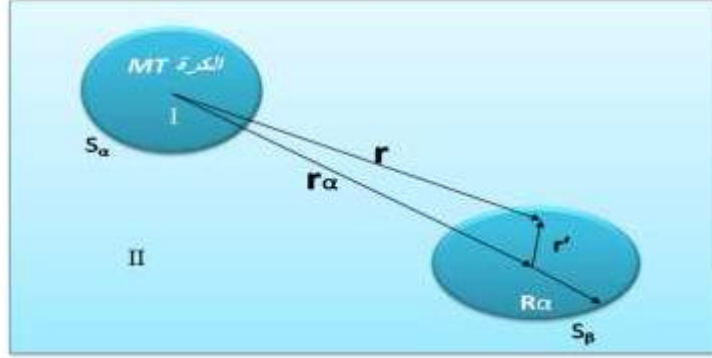


الشكل 3.1: أنواع مختلفة من الكمونات الزائفة.

4.7.1 طريقة الأمواج المستوية المزادة (APW) (Augmented Plane Wave):

نشر سليتر في 1937 [23]، [24] طريقة الموجة المزادة APW ، وذلك لإيجاد حلول لمعادلة شرودينغر 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 إلى منطقتين كما هو موضح في الشكل (4.1) [25]، [27]:



الشكل (4. 1): شكل كمون MT

r_α يمثل نصف قطر كرة MT

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

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

وبالتالي يعبر عن الدالة وحيدة الموجة بالعبارة:

$$\Phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} \phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (51.1)$$

أين:

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = f(x) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}, & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}} u_l(r) Y_m^l(\hat{r}), & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (52.1)$$

Ω : تمثل حجم الخلية الموحدة

y_{lm} : الدالة التوافقية الكروية

C_G : معاملات النشر

وحلول معادلة شرودينغر تكون:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (53.1)$$

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

E_l : تمثل الطاقة الخطية.

8.1 طريقة الامواج المستوية المزادة خطيا LAPW :

في طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW الدالة الأساسية داخل كرة M.T تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية $u_l(r)Y_m^l(\hat{r})$ و مشتقاتها $\dot{u}_l(r)Y_m^l(\hat{r})$ بالنسبة للطاقة E_l ، $u_l(r)$ مماثلة الصيغة و شبيهة لدالة الطريقة APW حيث تخضع الدوال $u_l(r)$ للشرط التالي:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (54.1)$$

الدوال الأساسية تعطى بالعبارات التالية:

$$\varphi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = f(x) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}} u_l(r) + B_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}} \dot{u}_l(r) \right] Y_m^l(\hat{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (55.1)$$

أين المعاملات $B_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}}$ الموافقة للدالة $\dot{u}_l(r)$ 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 اذا ان العبارة تكتب من الشكل:

$$u_l(r, \epsilon) = u_l(r, E_l) + (\epsilon - E_l) \dot{u}_l(r, \epsilon) + 0(\epsilon - E_l)^2 \quad (56.1)$$

أين:

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

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

9.1 طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW :

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

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

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{G}} V_I^{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{MT}^{lm}(\vec{r}) Y_m^l(\hat{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (57.I)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{G}} \rho_I^{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} \rho_{MT}^{lm}(\vec{r}) Y_m^l(\hat{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (58.I)$$

10.I برنامج Wien2K:

في حساباتنا 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 [31] ويعتمد على نظرية دالية الكثافة بدمج طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW، وهو واحد من أحسن البرامج لمعرفة خصائص البلورات، أو لإصدار 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.

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 .

KGEN: يولد المكعبات في منطقة بريلوين K.

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

المولدة من **LSTART**.

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

المعامل الأساسي لهرمونية الشبكة و حساب مصفوفة الدوران الموضعي.

في حين ان دورات الحساب الذاتي SCF محددة في النقاط التالية كما يوضحه الشكل 5. I :

LAPW0: يولد الكمون انطلاقا من الكثافة الإلكترونية.

LAPW1: حساب عصابات التكافؤ، القيم الذاتية والأشعة الذاتية

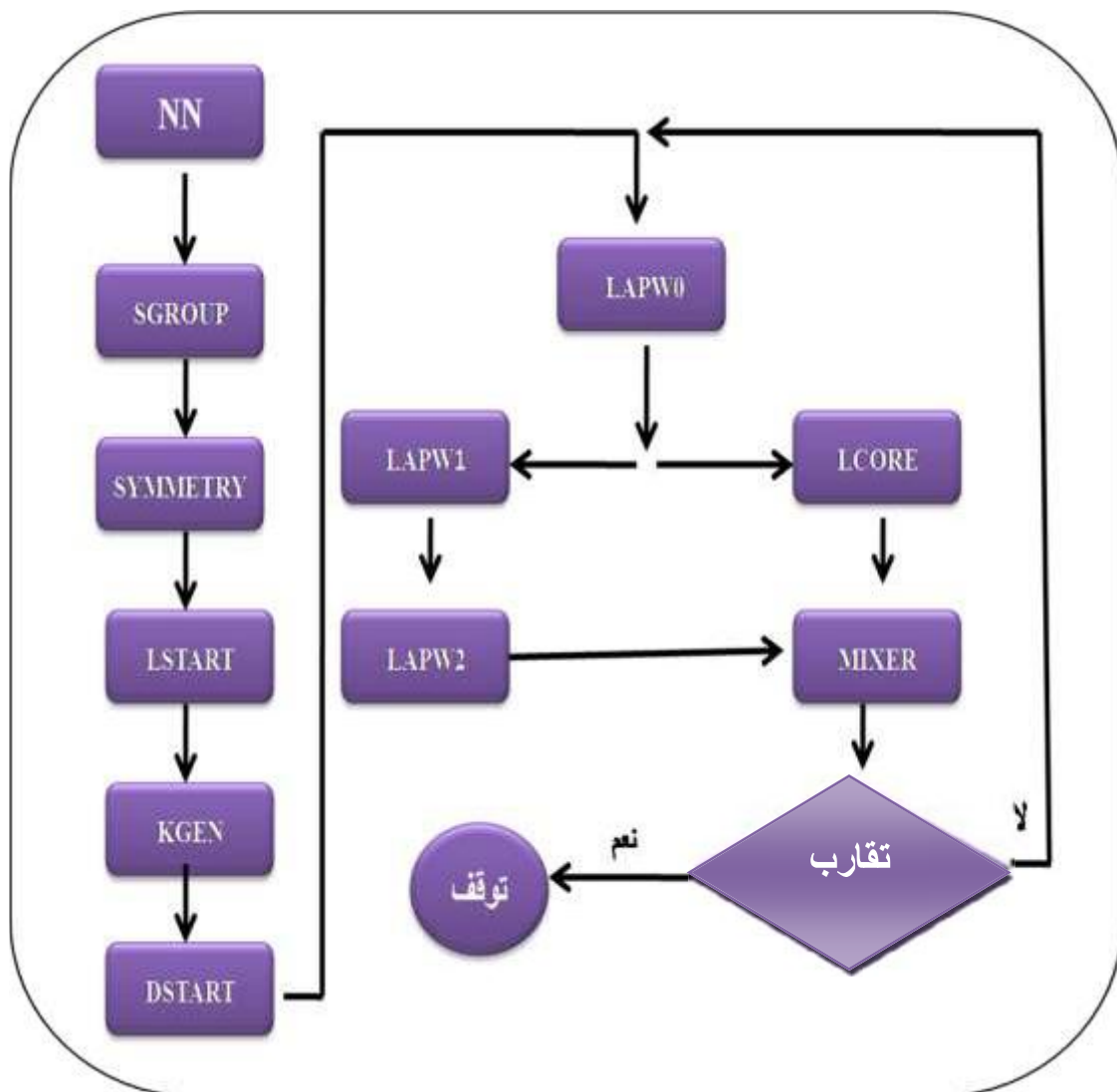
LAPW2: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية

LCORE: حساب الحالات القلبية و الكثافة القلبية

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

11.1 استخدامات برنامج WIEN2k :

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



الشكل 5.1: بنية برنامج Wien2K

المراجع:

- [1] E. Schrodinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem* (Dritte Mitteilung), Ann. Phys. (Leipzig) 385, 437-490, (1926); E. Schrodinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem* (Vierte Mitteilung), Ann. Phys. (Leipzig) 386, 109-139 (1926).
- [2] H. Mathieu, *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, 5^e éditions, Dunod, Paris, 2004.
- [3] M. Born, R. Oppenheim, *Quantum theory of the molecules*. Ann. d. Physik 84, 457-484 (1927).
- [4] M. Levy, Proc. Natl .Acad. Sci 76, (1979) 6062.
- [5] L. H. Thomas., Proc. Cam. Phil. Soc, 23, (1928) 542.
- [6] 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).
- [7] J. C. Slater, *A Simplification of the Hartree-Fock Method*, Phys, Rev. 81, 385-390 (1951).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phy Rev.B 136, 864 (1964)
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. 140, A 1133-A1338 (1965).
- [10] A. Benmakhlouf, these de Doctorat (Universite A. MIRA Bejaia, 2017).
- [11] L. H. Thomas, *The Calculation of Atomic Fields*, Proc. Camp. Philos. Soc. 23, 542-548 (1927).
- [12] 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).
- [13] P. A.M. Dirac, *Quantum mecanics of many-electron systems*, Proc.Roy.Soc (London) 123, 714-733 (1929)
- [14]S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Accurate spin- dependent elelctron critical liquid correlation energies for local spin density calculations: a analysis*. Can .J .phys. 58,1200-1211 (1980).

- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Phys. Rev. B 45, 13244-13249 (1992).
- [16] J. P. Perdew and A. Zunger, *self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems*, Phys. Rev. B 23, 5048-5079 (1981).
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Phys. Rev. B 45, 13244-13249 (1992).
- [18] J. P. Perdew and A. Zunger, *self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems*, Phys. Rev. B 23, 5048-5079 (1981).
- [19] F. Bloch, *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*, Z. Physik 52,555-600 (1928).
- [20] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-a step-by-step introduction*, Ghent University, Belgium, 2013.*methods*
- Hill, *The theoretical constitution of metallic beryllium* G. Herring and A. W. C. [21] *beryllium*, Phys. Rev. Rep. 9,115-198 (1989).
- [22] 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).
- [23] J. C. Slater, *Wave Functions in a Periodic Potential*, Phys, Rev. 51,846-851 (1937).
- [24]J. C. Slater, *Energy Band Calculation by the Augmented Plane Wave Method*, Advances in Quantum Chemistry 1, 35-58 (1964).
- [25] D. J. Singh, L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*, 2nd Ed, Springer Science + Business Media, Inc., USA, 2006
- [26]T. L. Loucks, *The Augmented plane wave Method*, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1967.
- [27]S. Cottenier, *Density Functional theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, Ghent University, Belgium, 2003.

[28] O. K. Andersen, Linear methods in band theory, Phys. Rev. B 12,3060-3083(1975).

[29] D. R. Hamann, Semiconductor Charge Densities with Hard-core and Soft-Core Pseudopotentials, Phys. Rev. Lett. 42, 665 (1979).

[30] 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).

[31] 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).

[32] J.P. Perdew , k.Burke ,M.Ern Zehof, phys .Rev .lett.77 (1996) 3865.

الفصل الثاني

بعض المفاهيم الفيزيائية والمواد المدروسة

الفصل الثاني : بعض المفاهيم الفيزيائية واستعمالات المواد

نتطرق في هذا الفصل لبعض المفاهيم الفيزيائية المدرجة في عملنا هذا و عرض اهمية و مجال استعمال المواد المدروسة

1.1 تعريف السبيكة (The alloy):

السبيكة هي خليط معدني من عنصرين او أكثر يمكن الحصول عليها اما بالصهر او التلييد. ويسمى العنصر الأكبر نسبة في السبيكة بالعنصر الأساس، وتسمى السبيكة عادة باسمه، والذي يجب ان يكون معدنا. في حين ان العناصر الأخرى المكونة للسبيكة يمكن ان تكون اما معدنية او غير معدنية.

قد تتواجد السبائك على هياكل مركبات حيث تنشأ روابط كيميائية بين عناصر السبيكة ولكن الشائع تكون على هيئة محاليل صلبة حيث تختلط بذراتها وتتداخل دون ترابط بينها.

ولكن لا تصمم السبائك عن طريق خلط أي عنصرين من الجدول الدوري معا بشكل عشوائي أو اعتباطي فهناك ظروف معينة يجب أن تتوافر لتكوين المحلول الصلب وقد وضعها العالم الإنجليزي ويليام هيوم روزري (William Hume –Rothory) في مجموعة من القواعد الشهيرة التي تحمل اسمه [1].

2.1 أنواع السبائك :

1.2.1 السبائك البينية (interstitial alloys) :

إن في هذا النوع تكون الذرات الفلز الداخلة في المعدن أصغر من المسافات البينية للمادة أو الفلز النقي وبهذا لتقليل من انزلاقاته وبهذا تتغير الخواص المغناطيسية وخواص السحب و الطرق وتأثير في درجات الانصهار والتواصل الكهربائي و الصلابة.

2.2.1 السبائك الاستبدالية (substitutional) :

في هذا النوع يتم استبدال الفلز الأصلي بفلز آخر ولكن يجب توفر شروط في الفلز الأصلي والفلز المضاف وهي:

• أن يكون لهما نفس القطر

• أن يكونا متقاربا في الخواص الكيميائية

3.2.1 السبائك المركبات بين الفلزية (intermetallic) :

هذه المركبات تشكل اتحاد كيميائي فتتكون مركبات كيميائية خاصة وتختلف عن خواص الفلز النقي. وتتميز ب

- تكون صلبة
- الصبغ الكيميائية لهذه المركبات لا تخضع لقوانين التكافؤ المعروفة
- ان يكون الفلز لا ينتمي الى نفس المجموعة في الجدول الدوري

3.ii تعريف المركب (Composite) :

المركب هو أيضا مزيج من عنصرين او أكثر لكنه يحتوي على مكونات معدنية على عكس السبائك تكون المركبات غير متجانسة دائما تم العثور على معظم المركبات بشكل طبيعي في ان بعض المركبات الاصطناعية مصنوعة من المركبات التي لها خصائص فيزيائية مختلفة.

ii 4. الروابط الكيميائية: توجد أربعة أنواع من الروابط التي تربط العناصر ببعضها :

ii 1.4. الرابطة الأيونية :

تعرف على أنها قوى التجاذب الكهربائية التي تنشأ بين ايون موجب لذرة فلزية و ايون سالب لذرة لا فلزية .

ii 2.4. الرابطة التساهمية:

في هذا النوع لا يتم فقد أو اكتساب أي من الذرات الالكترونيات ، بينما يتم مشاركة الالكترونيات بين الذرات ، حيث كل ذرة تشارك بعدد محدد من الالكترونيات وتعتبر الرابطة التساهمية من أقوى الروابط الكيميائية. وهذه الرابطة تتم بين ذرات اللافلزات .ولها عدة أنواع منها الرابطة التساهمية الأحادية ، الثنائية و الثلاثية .

ii 3.4. الرابطة القطبية :

هي عبارة عن رابطة تساهمية غير عادية لان كل ذرة تجذب الالكترونيات الرابطة في اتجاهها ،لهذا تسمى الرابطة القطبية ، وتعتبر حالة وسطية بين الرابطة الأيونية والرابطة التساهمية .

ii 4.4. الرابطة الهيدروجينية :

تنشأ هذه الرابطة نتيجة حدوث تجاذب بين ذرات الهيدروجين و ذرات أخرى ذات درجة سلبية كهربائية عالية مثل الهالوجينات و الأكسجين مثل الرابطة الهيدروجينية للماء ، وهذه الرابطة لا تحدث إلا في وجود الهيدروجين .

بما أن السبائك المدروسة من الشكل MX_2 ، هي تحتوي على بنية طبقية ، ولديها روابط تساهمية في نفس الطبقة ، أما الروابط التي تنشأ بين الطبقة والأخرى فهي روابط Van Der Waals [2 – 5]

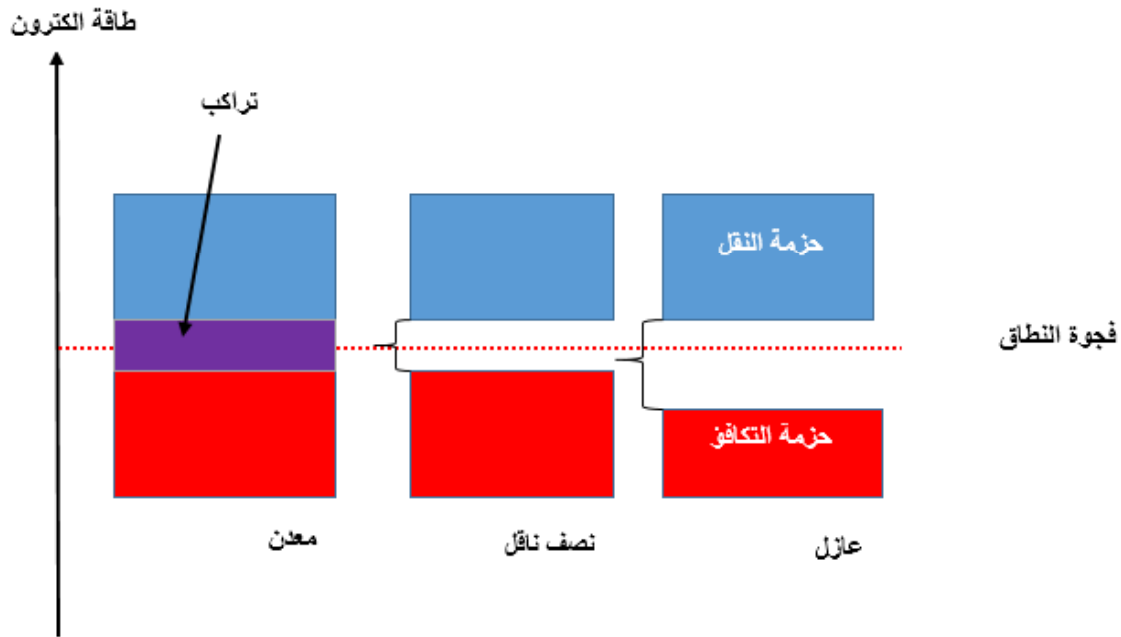
5.ii قوى VanDer Waals :

هي قوى التأثيرات المتبادلة بين جزيئات المادة الواحدة المتعادلة كهربائياً مع بعضها البعض ، وتنتج من انوية تجاذب الذرات في جزيء معين مع الكترونات التكافؤ في جزء مجاور ، وتوجد عادة في الجزيئات المركبات التساهمية غير القطبية.

6. ii تصنيف المواد:

تصنف المواد الصلبة في الفيزياء إلى عدة أصناف وهي مواد ناقلة (conductormaterials) ومواد نصف ناقلة (Halfconductor) ومواد عازلة (isolatingmaterials) ومواد نصف معدنية (Halfmetal) ومواد معدنية (metal).

ويعتمد هذا التصنيف على تركيب الحزم (Band) وعلى مقدار فجوة الطاقة (E_{gap}) حيث تفصل هذه الفجوة حزمة التوصيل (conductor) عن حزمة لتكافؤ (valence) بحيث تكون قيمة الفجوة كبيرة في العوازل وتقل في انصاف النواقل ومعدومة في النواقل مثل المعادن. يمثل الشكل II-1 مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف الناقلة والمواد العازلة .

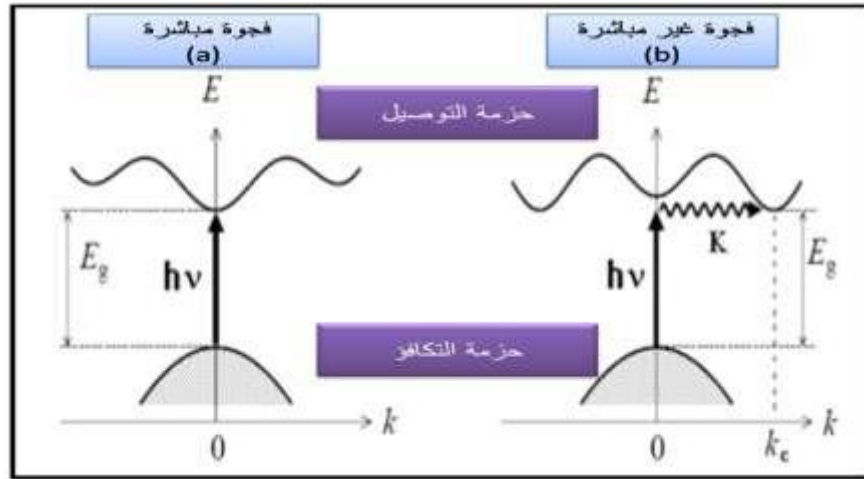


الشكل II.1: مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل.

حيث نميز نوعين من الفجوات الطاقوية وهما فجوة طاقوية مباشرة وفجوة طاقوية غير مباشرة كما يوضحه

الشكل II.2

- فجوة طاقة مباشرة (Direct gap) : إذا كان انتقال الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل عند النقطة نفسها بصورة عمودية، يسمى هذا الانتقال بالانتقال المباشر وحينئذ تكون الفجوة مباشرة.
- فجوة طاقة غير مباشرة (Indirect gap) : إذا كان انتقال الإلكترون من أعلى قمة في حزمة التكافؤ إلى أدنى قمة في حزمة التوصيل بصورة غير عمودية يسمى عندها هذا الانتقال بالانتقال غير المباشر [6] وحينئذ تكون الفجوة غير مباشرة.



الشكل 2.11: الانتقالات الإلكترونية المباشرة وغير المباشرة.

7.11 المواد المدروسة وأهميتها التكنولوجية:

7.11.1 الكالكوجينات (chalcogens):

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

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

المستوي الأخير للذرات هذه المجموعة يمتلئ بستة إلكترونات وبالتالي فهي ثنائية التكافؤ وتميل لاكتساب إلكترونين [7]. وأهم التفاعلات للكالكوينات:

- التفاعل مع المعادن لتكوين مركبات ثنائية التكافؤ
- التفاعل مع الأكسجين لتكوين الأكاسيد

- التفاعل مع الهالوجينات لتكوين مركبات ثنائية
- التفاعل مع الهيدروجين

2.7.II تعريف الديكالكوجينيدات (Dichalcogenids) :

هي اشباه موصلات الرقيقة من نوع MX_2 حيث ان M اذرة انتقال معدنية وفي دراستنا اخترنا $(Zr=M)$ و X ذرة كالكوجينات ($X=S, Se, Te$) تقع طبقة من الذرات M بين طبقتين من ذرات X . انها جزء من عائلة كبيرة من ثنائيات الابعاد. يرتبطان برابطة Van Der Waals .

ثم تحديد التركيب البلوري والتشكل والتركيب الكيميائي للبلورات المفردة باستخدام الاشعة السينية RX diffraction واستخدام المجهر الالكتروني والمساح الضوئي المجهز بمسبار مطياف الاشعة السينية المشتت للطاقة (EDX). بحيث يتبلور كلاسبانك في المجموعة الفضائية $P\bar{3}m1(164)$ ذات الشبكة السداسية. قد يكون للشبكة البلورية مركز انعكاس في حالة الطبقة أحادية (او عدد فردي من الطبقات) او قد لا تحتوي البلورة على مركز تناظر [8]

ZrX_2 ($X=S, Se, Te$) لها بنية مماثلة لبنية CdI_2 الذي يتميز ببنية سداسية متراسة. ($\alpha=\beta=90$) ($Y=120$) وتعد بنية نمطية للمركبات من الشكل MX_2 ، حيث تحتل ذرات الكاديوم Cd المواقع $(0,0,0)$ وذرات اليود I_2 المواقع $(1/2, 4/1, 3/3)$ ، $(3/4, 1/3, 2/3)$

بحيث ان الرابطة التي تنشأ بين ذرات الكاديوم Cd و ذرات اليود I_2 رابطة أيونية إما بين ذرات اليود تنشأ رابطة تسمى قوى فان دير فالس (Force Van Der Waals). إن بنية بلورات يود الكاديوم هي نموذج أولي الذي يمكن أن تعتمد عليه تركيبات البلورية من الشكل MX_2 . [9]

M												X ₂								
H												He								
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne			
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ce	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo			

الشكل (3.II) : جدول الدوري يوضح عائلة الديكالكوجينيدات .

الزركونيوم (Zr): هو عنصر كيميائي في الجدول الدوري المعاصر و رمزه (Zr) ورقمه الذري 40 لونه رمادي -أبيض براق. فلز انتقالي قوي يشابه التيتانيوم وهو مقاوم قوي للتآكل ويستخدم أساسا في المفاعلات النووية وهو من العناصر المرنة والقابلة للسحب والذي يشكل المركبات المستقرة بسهولة .

الكبريت (S): يتميز الكبريت باللون الأصفر عند وجوده في درجة الغرفة وله العديد من الاستخدامات مثل تحضير حمض الكبريتيك المستخدم في الصناعة، وصناعة المطاط، إنتاج الأسمدة و صناعة الحديد والصلب و التكرير النفط والدهانات والكبريت .

السيلينيوم (Se): القدرة على توصيل الكهرباء مما يجعله مستخدما المقابس الضوئية الموجودة في الآلات التصوير ، وآلة نسخ الصور ، وصناعة المحولات الكهربائية الموجودة في أجهزة الراديو

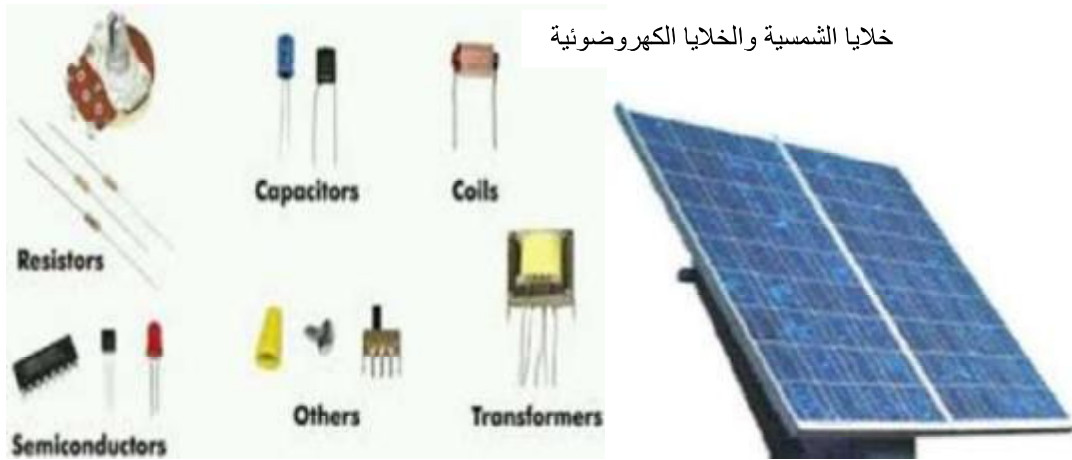
التيلورنيوم (Te): يظهر عنصر التيلورنيوم بمظهر اللافلزات ، إلا ان له خصائص اشباه الفلزات ويستخدم في تقوية صفائح البطاريات المصنعة من الرصاص ، وفي طلاء الصفائح الجديدة



الشكل (4.11) يمثل صور للمواد في الطبيعة

3.7.ii استعمالات سبائك ZrX_2 :

يعود الفضل في استخدام الزركونيوم في محطات الطاقة النووية إلى خواصه المحددة وتلك بسبائكته الذي يمتاز بشفافية نيترونية عالية ، خواص ميكانيكية جيدة و مقاومة ممتازة للتآكل في الماء والبخار وفي الواقع الزركونيوم المخلوط بشكل ضعيف بعناصر أخرى هو مادة تكتسيه الوقود والأجزاء الهيكلية للتجمعات الوقودية للمفاعلات النووية .بالإضافة إلى تطبيقاته في الالكترونيات وبالأخص الالكترونيات الضوئية بسبب المجموعة الكبيرة من الخصائص الالكترونية بدءا من معدن إلى نصف ناقل إلى أشباه موصلات والى عوازل تم الحصول عليها بشكل أساسي من فجوة النطاق. بالإضافة الى تنوع الأجهزة الالكترونية التي تتضمن خصائص $TM_D C_S$ موجبة كثافة الشحن او المغناطيسية او الموصلية الفائقة. ان السبائك المدروسة هي مواد واعدة لإعادة للإلكترونيات الضوئية نظرا لحركتها الحاملة الأكبر في درجة حرارة الغرفة وكثافة التيار اعلى من MoS_2 وهي مطلوبة للأجهزة ذات الطاقة المنخفضة، مع وجود فجوات نطاق غير مباشرة وفجوات نطاق مباشرة، حيث تجد سبائك الزركونيوم تطبيقات في الالكترونيات الحرارية وخلايا شوتكي الشمسية و أجهزة الكشف الضوئي و إنتاج الهيدروجين الحافز حيث انه يمتلك فجوة نطاق غير مباشرة في الحجم ويصبح شبه موصل مباشر في أشكاله أحادية أو طبقات قليلة . في السنوات الأخيرة ان الطبقات الثنائية الانتقالية $TM_D C_S$ جذبت اهتماما كبيرا بسبب إمكاناتها وتطبيقاتها في مجال الالكترونيات والالكترونيات الضوئية ويعتمد كمرشح مهم لاستخدام كطبقة امتصاص في الخلايا الشمسية الرقيقة المنخفضة التكلفة ولدراسة التركيب الالكتروني للأنظمة ذات الابعاد المنخفضة على وجه الخصوص تم بالفعل تطبيق $TM_D C_S$ في العديد من الحقول مثل بطاريات الليثيوم ، أجهزة التقاط الصور و الخلايا الكهروضوئية ، الحفز ومواد التشحيم والخصائص المغناطيسية لثنائي كلوجنيد فلز انتقالي لتطبيقات سبينترونيك النانومترية كانت جذبت الانتباه على نطاق واسع عدد كبير من التجارب وقد اكدت الأبحاث النظرية ان $TM_D C_S$ تعرض الكثير من الخصائص الفيزيائية الممتازة ، مثل اشباه الموصلات والمعادن فائقة التوصيل والسلوك المغناطيسي [10 – 20] .



الشكل (5.ii) يمثل بعض استعمالات سبائك ZrX_2

المراجع

- [1] Peter Haasen, *Physical Metallurgy* (Cambridge University Press 1996)
- [2] Earnshaw, Alan (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd ed.) pp. 1211–1212
- [3] Emsley, John (2011). *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements* (New ed.). New York, NY: Oxford University Press. pp. 375–383, 412–415, 475–481, 511–520, 529–533, 582.
- [4] Morss, Lester R.; Edelstein, Norman M.; Fuger, Jean (2006). Morss, Lester R.; Edelstein, Norman M.; Fuger, Jean (eds.). *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Dordrecht, The Netherlands
- [5] Young, David A. (September 11, 1975). "Phase Diagrams of the Elements". Lawrence Livermore Laboratory
- [6] Fahrenbruch A. L. and Bube R. H. *Le Fundamentals of Solar Cells* (New York Academic, (1993).
- [7] NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards.
- [8] McTaggart, F.K. *The sulphides, Selenides, and Tellurides of Titanium, Zirconium, Hafnium, and Thorium. III. Electrical properties*. *Aust. J. Chem.* 1958, 11, 471–480.
- [9] Greenaway, D.L. Nitsche, R. *Preparation and optical properties of group IV–VI chalcogenides having the CdI₂ structure*. *J. Phys. Chem. Solids* 1965, 26, 1445–1458
- [10] R. G. Dickinson and L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 45, 1466 (1923).
- [11] J. Wilson and A. Yoffe, *Adv. Phys.* 18, 193 (1969).
- [12] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* 8, 3719 (1973).
- [13] R. Sph, U. Elrod, M. Lux-Steiner, E. Bucher, and S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* 43, 79 (1983).

- [14] M. Khan and M. N. Leuenberger, *Nanophotonics* 7, 1589(2018).
- [15] A. T. Neal, Y. Du, H. Liu, and P. D. Ye, *ACS Nano* 8,9137 (2014).
- [16] Z. Zhang, J. Niu, P. Yang, Y. Gong, Q. Ji, J. Shi, Q. Fang, S. Jiang, H. Li, X. Zhou, L. Gu, X. Wu, and Y. Zhang, *Adv. Mater.* 29, 1702359 (2017).
- [17] J. Zhang, B. Yang, H. Zheng, X. Han, and Y. Yan, *Phys.Chem. Chem. Phys.* 19, 24341 (2017).
- [18] M. N. Ali, J. Xiong, S. Flynn, J. Tao, Q. D. Gibson, L. M. Schoop, T. Liang, N. Haldolaarachchige, M. Hirschberger, N. P. Ong, and R. J. Cava, *Nature* 514, 205 (2014).
- [19] J. Jiang, Z. Liu, Y. Sun, H. Yang, C. Rajamathi, Y. Qi, L. Yang, C. Chen, H. Peng, C.-C. Hwang, S. Sun, S.-K. Mo, I. Vobornik, J. Fujii, S. Parkin, C. Felser, B. Yan, and Y. Chen, *Nat. Commun.* 8, 13973 (2017).
- [20] S. Thirupathaiah, R. Jha, B. Pal, J. S. Matias, P. K. Das, P. K. Sivakumar, I. Vobornik, N. C. Plumb, M. Shi, R. A. Ribeiro, and D. D. Sarma, *Phys. Rev. B (R)* 95,

الفصل الثالث
النتائج والمناقشة

الفصل الثالث : النتائج والمناقشة

1.III مقدمة :

الهدف في هذا الفصل دراسة الخصائص البنيوية والخصائص الالكترونية للسبائك ZrX_2 (Te,Se, X=S) تم اجراء الحسابات بطريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW) في اطار دالية الكثافة (DFT) وتحديد إمكانية التبادل والارتباط ، باستخدام تقريب (GGA-PBEsol) المدمجة في Wien2k. ونذكر ان الهدف من الدراسة ليس دراسة المواد فقط بقدر دراسة مقارنة مدى صلاحية مشتقات نظرية دالية الكثافة في دراسة خصائص المواد .

2.III ثوابت الحساب :

لحساب الخصائص الفيزيائية ولأجل الحصول على دقة المرجوة التي تتأثر بالوقت والتقريب المستعمل فإننا نركز على الخطوات التالية:

➤ نصف قطر كرة (Muffin-tin): اختيار نصف قطر R_{MT} وهو يبنى 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 المعتمدة من منطقة بريلوين.

بحيث ($8 = K_{max} * R_{MT}$) و عدد النقاط ($1000 = K_{Point}$) لكل من السبائك ZrX_2 (Te,Se,X=S) .

كما يعطى التوزيع الالكتروني للعناصر الكيميائية في الجدول التالي :

الجدول(1.III) : التوزيع الالكتروني للعناصر

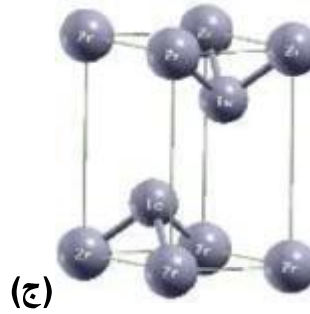
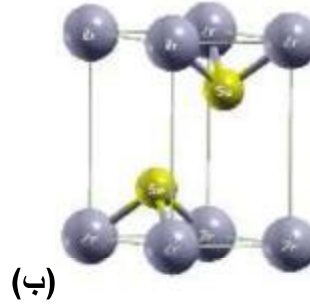
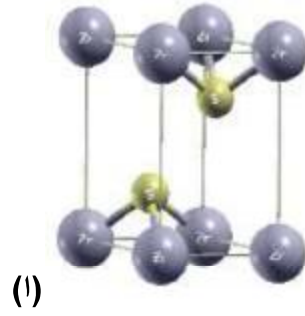
رمز العنصر	العدد الذري Z	التوزيع الالكتروني
S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Se	34	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$
Te	52	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$
Zr	40	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^4$

3.III الخصائص البنيوية :

من اجل دراسة الخصائص البنيوية ارتأينا إلى حساب ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية ومشتقة معامل الانضغاطية وذلك باستعمال المعطيات المتاحة لدينا في الجدول (2.III):

الجدول (2.III) يمثل البنية والمجموعة الخاصة للسبائك.

السبائك	المجموعة الفضائية	مواقع الذرات
(X=S ,Se ,Te) ZrX ₂	p $\bar{3}$ m1(164)	Zr (0 .0.0) X ₁ (1/3 , 2/3 , 1/4) X ₂ (3/4 , 1/3 , 2/3)



الشكل (1.iii): البنية البلورية للسبائك (ا) ZrS_2 ، (ب) $ZrSe_2$ ، (ج) $ZrTe_2$

تمثل الاشكال (ا، ب، ج) البنية البلورية السداسية للسبائك ZrS_2 ، $ZrSe_2$ ، $ZrTe_2$ على التوالي وهي تدرج في المجموعة الفضائية $p\bar{3}m1$.

كما يتعين علينا حساب الطاقة الكلية من اجل قيم مختلفة لثوابت الشبكة البلورية $a(\text{\AA})$ بجوار القيمة التجريبية (a_0) ثم رسم منحنى قيم الطاقة بدلالة الحجم (a^3) ثم تكييفها بمعادلات الحالة المختلفة.

iii. 4 معادلات الحالة :

معادلة Murnaghan :

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

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:

$$\beta = V \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \quad (2. III)$$

ب- معادلة Birch-Murnaghan :

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

ج- معادلة Vinet-Rose :

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

د- معادلة Poirier-Tarantola :

$$E(V) = E_0 + \left(\frac{\beta}{14703.6} \right) * \left(\frac{V_0}{2} \right) * (\ln \beta)^2 + \left(\frac{\beta}{14703.6} \right) * \left(\frac{V_0}{6} \right) * (\beta - 2) * (\ln \beta)^3 \quad (5. III)$$

5. III النتائج والمناقشة :

قمنا بحساب ثابت الشبكة البلورية الحجم ، ومعامل الانضغاطية β والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية β' فأنجزنا الحساب بتقريب (GGA-PBE sol) للسبائك ZrX_2 (X=S, Se, Te). فكانت النتائج معروضة على شكل أربع معادلات حالة المذكورة أعلاه والمدرجة في الجدول رقم (3. III) :

الجدول رقم 3.III: الحجم V_0 ، ومعامل الانضغاطية β والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية β' .

GGA-PBE sol			
السبائك	$V_0(\text{u}\text{\AA}^3)$	$\beta(\text{GPa})$	β'
ZrS ₂	[1]450.793	99.7502	4.2178
	[2]450.793	99.8367	4.2195
	[3]450.793	99.8758	4.2200
	[4]450.793	99.9198	4.2174
ZrSe ₂	[1]518.0408	82.8388	4.5175
	[2]518.041	82.9197	4.5159
	[3]518.041	82.9570	4.5163
	[4]518.042	83.0088	4.5078
ZrTe ₂	[1]637.856	65.7681	5.8429
	[2]637.865	65.8150	5.7262
	[3]637.866	65.7757	5.6654
	[4]637.874	65.8255	5.5694

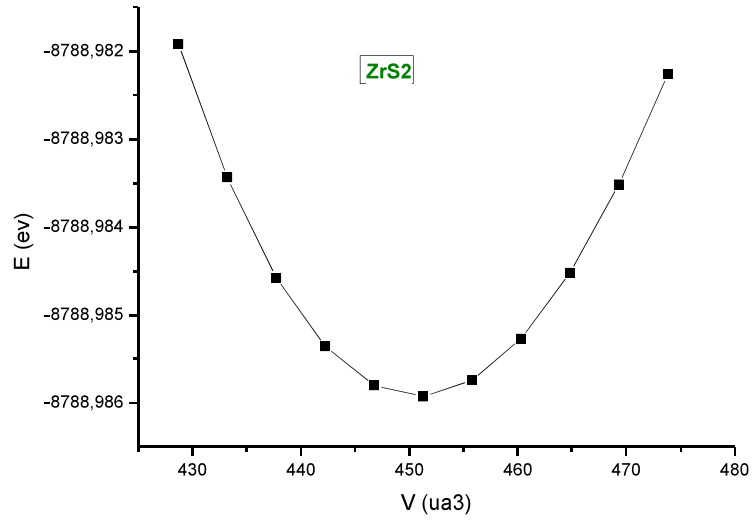
Murnaghan (1)

Birch-Murnaghan (2)

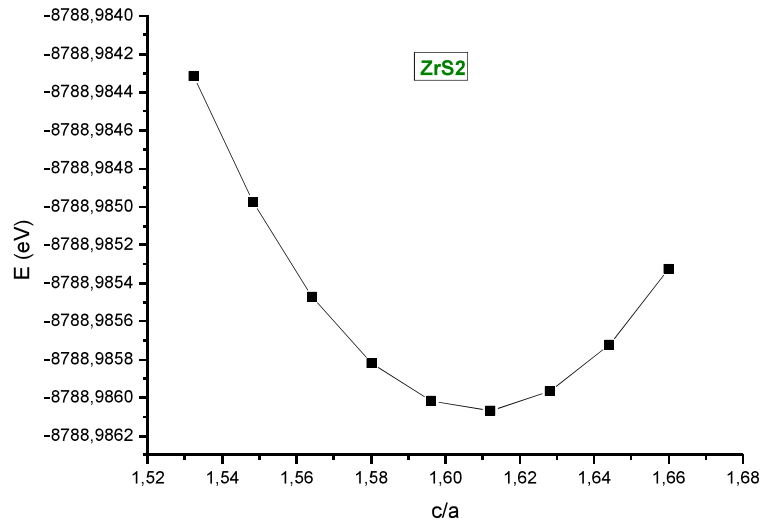
Vinet-Rose (3)

Poirier-Tarantola (4)

نلاحظ 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 (ا) و النسبة c/a (ب) وفق معادلة الحالة Birch-Murnaghan كما تبينه الأشكال رقم (2.III)، (3.III)، (4.III).

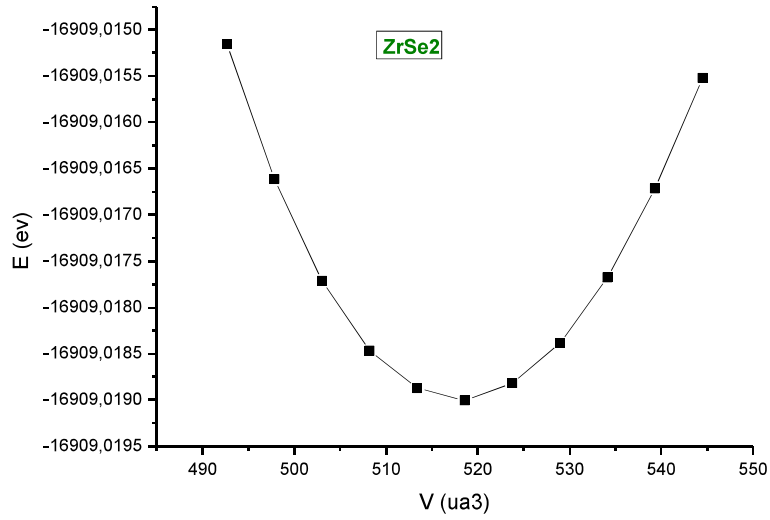


(ا)

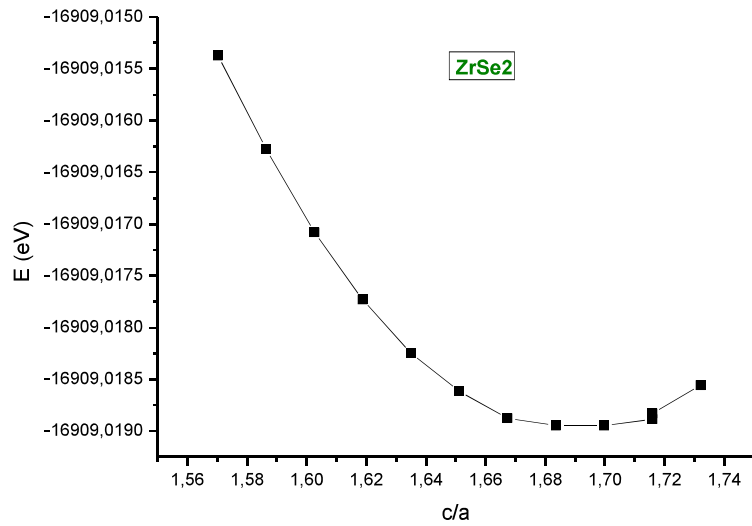


(ب)

الشكل (2.III) تغيرات الطاقة الكلية للسبيكة ZrS₂ بدلالة الحجم (ا) و بدلالة c/a (ب)

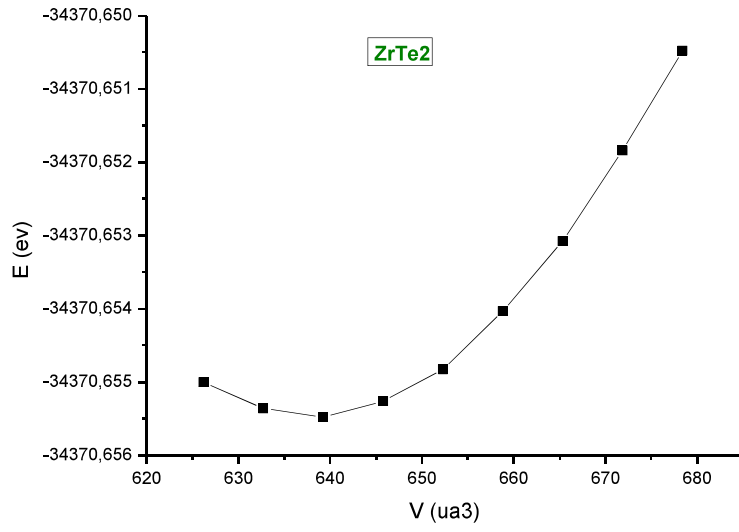


(ا)

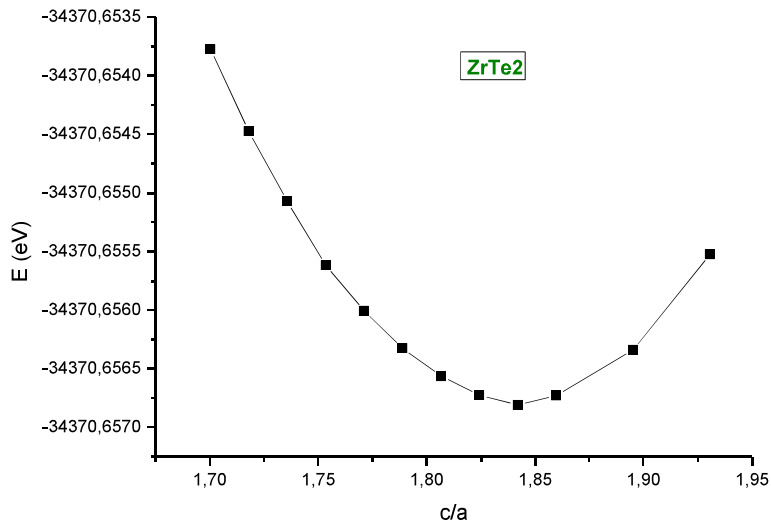


(ب)

الشكل (3.III) تغيرات الطاقة الكلية للسبيكة ZrSe₂ بدلالة الحجم (ا) وبدلالة c/a (ب).



(ا)



(ب)

الشكل (4.III) تغيرات الطاقة الكلية للسبيكة ZrTe₂ بدلالة (ا) وبدلالة c/a (ب).

حيث لاحظنا ان منحني تغيرات الطاقة يتناقص إلى قيمة سفلى ثم يزداد (أي هناك قيمة حدية سفلى E_{min}). هذه القيمة تتوافق مع قيمة كثافة الحالة الأساسية للجسيمات حيث ترتبط جميع الخصائص الفيزيائية بهذه الحالة

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

النتائج المتحصل عليها لثوابت الشبكة معامل الانضغاطية B والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاط B' مرفقة بالقيم التجريبية لهذه السبائك ، مدونة في الجدول (4.III)

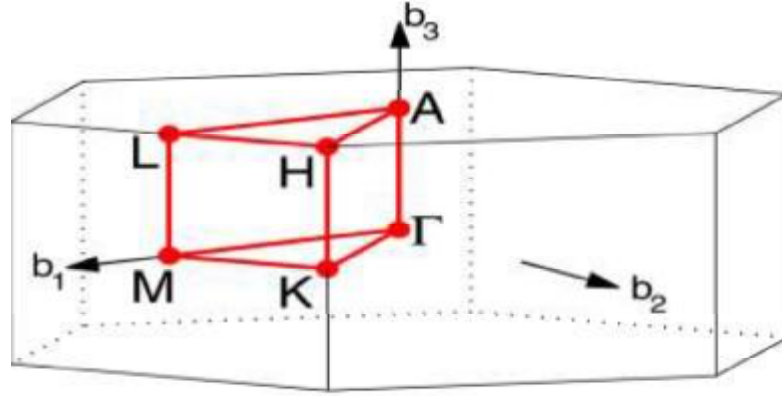
الجدول (4.III) ثوابت الشبكة البلورية ومعامل الانضغاطية β ومشتقته للسبائك β' .

ZrTe ₂	ZrSe ₂	ZrS ₂	ثوابت الشبكة
3.92	3.75	3.63	$a (A^0)$
3.945 ^[2]	3.773 ^[1]	3.661 ^[1]	a_{exp}
%0.6	%0.4	%0.8	نسبة الخطأ
7.15	6.31	5.87	$C (A^0)$
6.624 ^[2]	6.133 ^[1]	5.815 ^[1]	C_{exp}
%0.7	%0.2	%0.1	نسبة الخطأ
1.8239	1.6826	1.6170	C/a
65.8150	82.9197	99.8367	$\beta(\text{GPa})$
5.7262	4.5159	4.2195	β'

. بالنسبة لقيم المتحصل عليها لثوابت الشبكة $a (A^0)$ $c (A^0)$ ، في تقريب (GGA- PBE sol) جيدة مقارنة مع القيم التجريبية بالنسبة خطأ تتراوح بين 0.1% و 0.8% اما بالنسبة لمعامل الانضغاطية ومشتقته الأولى لم يثبت أي دراسة تجريبية او نظرية في الاعمال السابقة لحد علمنا، ونلاحظ زيادة في ثوابت الشبكة عند استبدال ذرة S بذرة Se و Te ، ومما ينتج عنه تناقص في معامل الانضغاطية β بينما تزايد في قيمة β' بطريقة ملحوظة

6.III الخصائص الالكترونية :

ان دراسة الخصائص الالكترونية (عصابة الطاقة ، كثافة الحالات الكلية والجزئية) للسبائك ZrX_2 ($X=S, Se, Te$ باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW حالة التقريب (TB-mBJ، GGA –PBEsol) تحصلنا على عصابات الطاقة في نقاط عالية التناظر في منطقة برليون الأولى . هذه النقاط في فضاء الشبكة المعكوسة كالتالي :



الشكل (5.III) منطقة برليون الأولى مرفقة بنقاط عالية التناظر .

$$\Gamma : (0.0.0) , A : (0.0.1/2) , k : (2/3 , 1/3 , 0) , H : (2/3 , 1/3 , 1/2) ,$$

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

الجدول التالي يعطي قيم الفجوة الطاقوية للسبائك وقيم مقارنة بتقريبات أخرى:

الجدول (5.III) يمثل قيم الفجوة الطاقوية للسبائك.

E gap (eV)				
المواد المدروسة	اعمال سابقة		عملنا الحالي	
	قيم تجريبية	قيم نظرية GGA-PBE	GGA-PBE sol	TB-Mbj
ZrS ₂	1.4 ^[3]	1.3 ^[7]	0.71	1.25
نسبة الخطأ	/	/	-49.57%	-0.11%
ZrSe ₂	0.7 ^[3]	0.9 ^[8]	0.19	0.66
نسبة الخطأ	/	/	-74.66%	-13.33%
ZrTe ₂	0 ^[4]	0 ^[5,6]	0	0
نسبة الخطأ	/	/	0 %	0 %

7.III بنية عصابات الطاقة :

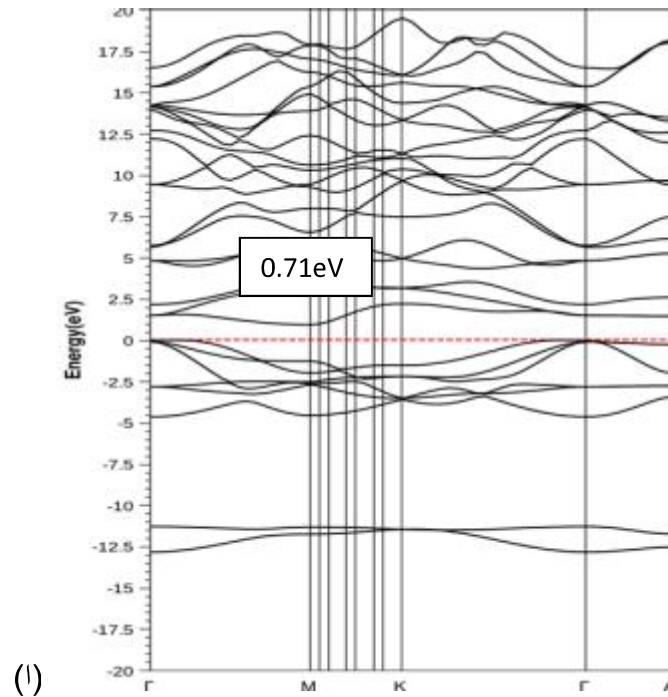
عند اجراء الحسابات بتقريبين (GGA-PBE sol) و (TB-mBJ) باستخدام الموجة المستوية المزادة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW وجدنا ان :

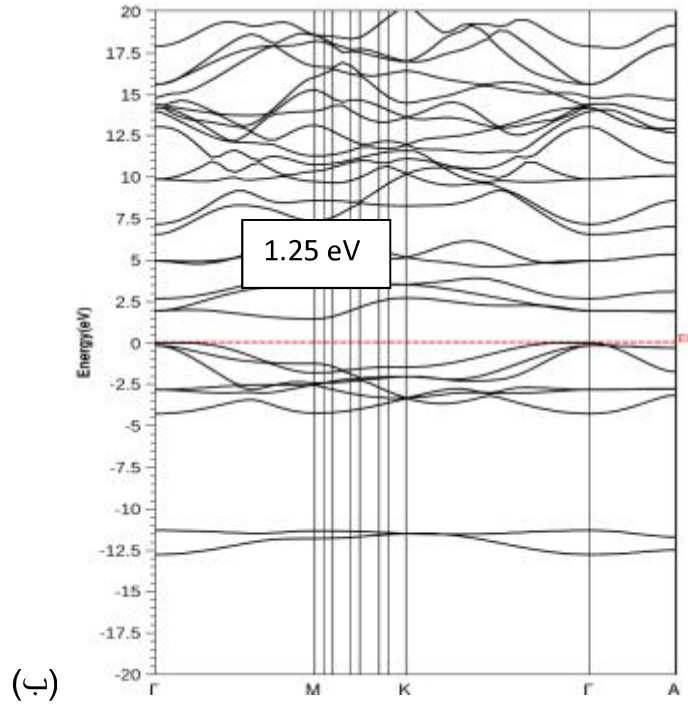
1.7.III بنية عصابة الطاقة لسبيكة ZrS₂ :

بنية عصابة الطاقة للسبيكة ZrS₂ رسمت كما في الشكل رقم (6.III) من حدود المجال الطاقوي $eV[-20,20]$ ، حيث درست بالاتجاهات الأساسية في منطقة بريليون ، وفقا للنقاط عالية التناظر (A ، Γ ، k، M، Γ) حيث تقع اعلى نقطة لعصابة التكافؤ عند Γ في حين ادنى نقطة لعصابة النقل عند M، نلاحظ في هذه الحالة لم يتم التداخل بين عصابتي النقل و التكافؤ و ذلك في دالية الكثافة المختارة (GGA-PBE sol) كما نلاحظ انقسام الشرائط الطاقوية الى مجموعتين منفصلتين $eV[-13,0]$ اما الثانية فتتواجد في

المجال $[1.5, 20]$ eV . مع وجود فاصل بينهما بفجوة طاقوية غير مباشرة ($M - \Gamma$) تقدر ب (0.71 eV) هذه القيمة اقل من القيمة التجريبية (1.41 eV) بنسبة خطأ (-49.57%) نستطيع القول في هذه الحالة ان دالية (GGA-PBE sol) أعطت قيم مقارنة بالنقصان .

ولتصحيح الفجوة الطاقوية قمنا بإعادة حساب الفاصل الطاقوي للدالية (GGA-PBE sol) بطريقة (TB-mBJ) فوجدنا (1.25 eV) وبذلك اقتربنا من القيم التجريبية بنسبة خطأ (-0.11%) وبوجود فاصل طاقوي اقل من 4 eV هذا ما يؤكد الخاصية شبه ناقلة للسبيكة . ومنه نستطيع القول ان العنصر ZrS_2 هي سبيكة شبه ناقلة (Semi-conductor) .



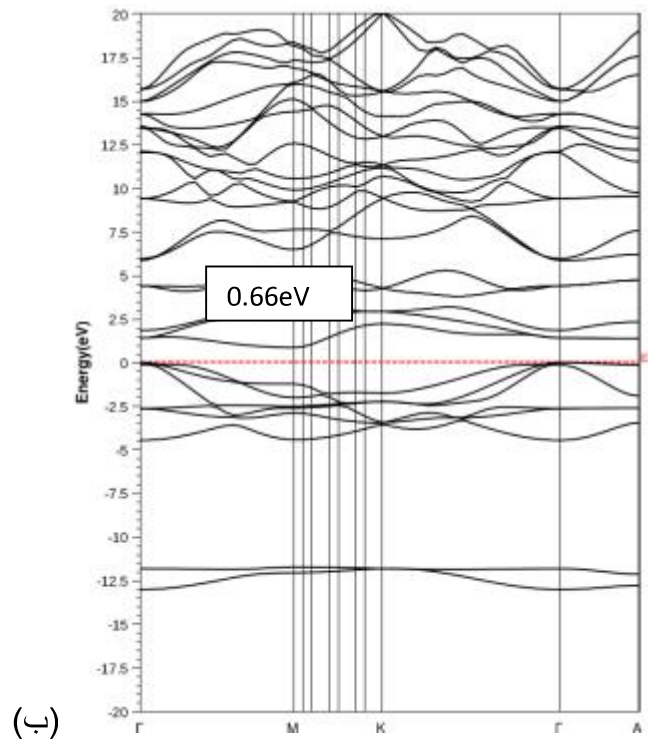
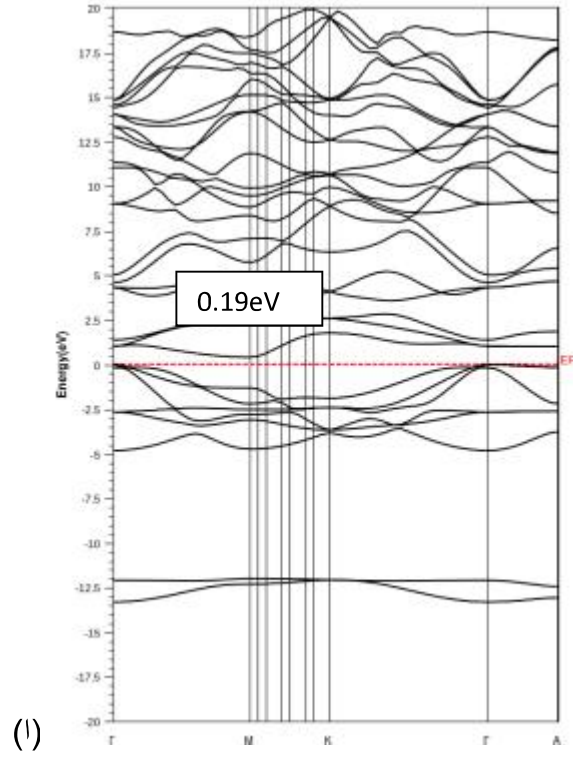


الشكل (6.III) بنية عصابة الطاقة ل ZrS2 بتقريب GGA-PBEsol (ا) و بتقريب TB-mBJ (ب)

2.7.III بنية عصابة الطاقة لسبيكة ZrSe₂ :

بنية عصابة الطاقة للعنصر ZrSe₂ رسمت كما في الشكل رقم (7.III) من حدود المجال الطاقوي $eV[-20, 20]$ ، حيث درست بالاتجاهات الأساسية في منطقة بريليون ، وفقاً للنقاط عالية التناظر (M, Γ) حيث تقع اعلى نقطة لعصابة التكافؤ عند Γ في حين ادنى نقطة لعصابة النقل عند M ، نلاحظ في هذه الحالة لم يتم التداخل بين عصابتي النقل و التكافؤ وذلك في دالية الكثافة المختارة (GGA-PBEsol) كما نلاحظ انقسام الشرائط الطاقوية الى مجموعتين منفصلتين الأولى في المجال $eV [-13,0]$ اما الثانية فتتواجد في المجال $eV [0.18,20]$ مع وجود فاصل بينهما بفجوة طاقوية غير مباشرة ($M-\Gamma$) تقدر بـ $(0.19eV)$ هذه القيمة اقل من القيمة التجريبية $(0.75 eV)$ بنسبة خطأ (74.66%) نستطيع القول في هذه الحالة ان دالية GGA-PBE sol أعطت قيم مقارنة بالنقصان .

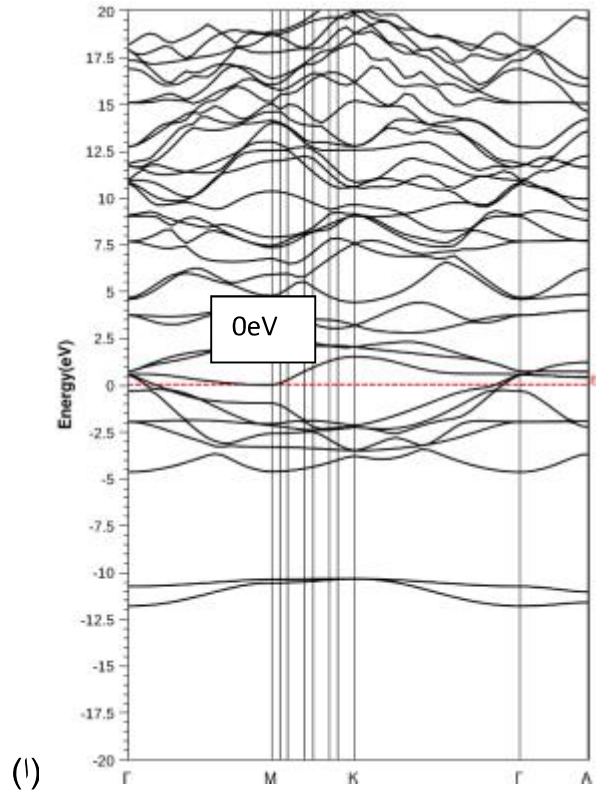
ولتصحيح الفجوة الطاقوية قمنا بإعادة حساب الفاصل الطاقوي للدالية (GGA-PBE sol) بطريقة (TB-mBJ) فوجدنا $(0.66eV)$ وبذلك اقتربنا من القيم التجريبية بنسبة خطأ (13.33%) وبوجود فاصل طاقوي اقل من $4eV$ هذا ما يؤكد الخاصية نصف ناقل للسبيكة . ومنه نستطيع القول ان العنصر ZrSe₂ هو سبيكة نصف ناقلة (Semi-conductor).

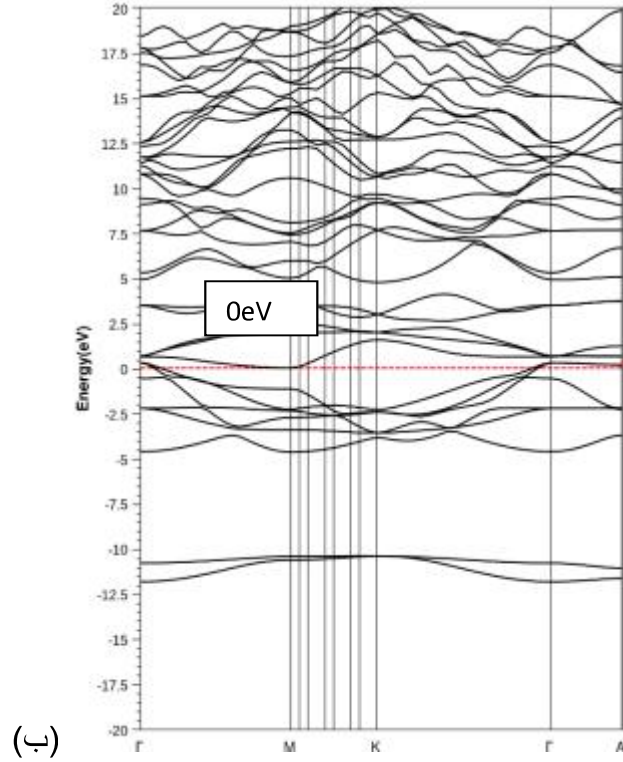


الشكل (7.III) بنية عصابة الطاقة ل $ZrSe_2$ بتقريب GGA-PBESol (أ) و بتقريب TB-mBJ (ب)

3.7.III بنية عصابة الطاقة لسبيكة $ZrTe_2$:

بنية عصابة الطاقة للعنصر $ZrTe_2$ رسمت كما في الشكل رقم (8.III) من حدود المجال الطاقوي $[-20,20 eV]$ ، حيث درست بالاتجاهات الأساسية في منطقة بريليون ، وفقا للنقاط عالية التناظر (A, Γ, K, M, Γ) حيث تقع اعلى نقطة لعصابة التكافؤ عند Γ فهيا مطابقة لمستوى فيرمي حين ادنى نقطة لعصابة النقل عند M وهيا أيضا مطابقة لمستوى فيرمي بحيث نلاحظ التهام بين عصابتي النقل والتكافؤ ، اذا مهما كانت دالية الكثافة المختارة GGA-PBEsol او TB-mBJ فان قيمة فجوة الطاقة معدومة ($E_g=0 eV$) بنسبة خطأ 0% وهذا ما يؤكد الخاصية شبه المعدنية للسبيكة $ZrTe_2$ ، بحيث اثبتت القيم التجريبية بانه شبه معدن (semi-metal).





الشكل (8.III) بنية عصابة الطاقة ل $ZrTe_2$ بتقريب GGA-PBEsol (أ) و بتقريب TB-mBJ (ب)

8.III كثافة الحالات الكلية والجزئية :

لتحديد طبيعة بنية عصابات الطاقة للسبائك ZrX_2 قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية والجزئية حيث تبين الأشكال (11-10-9/III) كثافة الحالات الكلية والجزئية بتقريب GGA-PBEsol (أ) أيضا كثافة الحالات الكلية والجزئية بتقريب TB-mBJ (ب) ، فكانت النتائج كما يلي :

بالنسبة للسبيكة ZrS_2 :

يمثل الشكل (9.III) كثافة الحالات الكلية والجزئية للسبيكة ، حيث نلاحظ وجود فاصل طاقي عند مستوي فارمي (E-Ef) في هذا المجال تكون المدارات الذرية منفصلة حيث تقدر الفجوة الطاقوية بـ 0.71eV بتقريب GGA-PBEsol واستخدمنا TB-m BJ للتصحيح الفجوة الطاقوية حيث تقدر بـ 1.25eV مما نلاحظ ان هناك اتساع في الفجوة الطاقوية .

اما بالنسبة لعصابتي النقل والتكافؤ نلاحظ نفس النتائج لكل من التقريبن GGA-PBEsol و TB-mBJ .

بحيث ان في المجال $[6.2, 1]\text{eV}$ تمثل عصابة النقل اذ ان الكترونات المدارات Zr-d هي المهيمنة على النقل .

اما المجال $[-4.3, 0]\text{eV}$ يمثل عصابة التكافؤ وينقسم الى ثلاثة مجالات

1. $[-2, -3]$ eV نلاحظ تطابق بين مدارات ذرتي S-P و Zr-d قد يعود هذا التطابق الى وجود رابطة تكافؤية بينهما .
2. $[-4.3, -3]$ eV نلاحظ عدم ترابط المدارات ذرتي S-P و Zr-d وقد يعود هذا الى وجود رابطة ايونية بين ذرات المدارين .
3. $[0, -2]$ eV نلاحظ هيمنة الكترونات المدار ذرة S-P بحيث قد تعود الى وجود رابطة ايونية مستقطبة بين الكترونات مدارات ذرتي S-P و Zr-d . اذ ان كثافة الحالات تساوي 8.8 (state/eV). ومنه فان العنصر ZrS₂ هو سبيكة شبه ناقلة (Semi - conductor).

بالنسبة للسبيكة ZrSe₂:

يمثل الشكل (10.III) كثافة الحالات الكلية والجزئية لـ ZrSe₂ وللذرات ، حيث نلاحظ وجود فاصل طاقي عند مستوي فارمي (E-E_f) في هذا المجال تكون المدارات الذرية منفصلة حيث تقدر الفجوة الطاقوية بـ 0.19eV بتقريب GGA-PBEsol واستخدمنا TB-m BJ للتصحيح الفجوة الطاقوية حيث تقدر بـ 0.66eV مما نلاحظ ان هناك اتساع في الفجوة الطاقوية .

اما بالنسبة لعصابتي النقل والتكافؤ نلاحظ نفس النتائج لكل من التقريبن GGA-PBEsol و TB-mBJ . بحيث ان في المجال $[1, 6.2]$ eV تمثل عصابة النقل اذ ان الكترونات المدارات Zr-d هي المهيمنة على النقل .

اما المجال في $[0, -4.3]$ eV يمثل عصابة التكافؤ وينقسم الى ثلاث مجالات

1. $[-4.3, -3]$ eV نلاحظ عدم وجود ترابط بين مدارات ذرتي Se-P و Zr-d قد يفسر عدم الترابط بوجود رابطة ايونية بينهما.
2. $[-2, -3]$ eV نلاحظ تطابق بين مدارات ذرتي Se-P و Zr-d وقد يفسر بوجود رابطة تكافؤية بينهما .
3. $[0, -2]$ eV نلاحظ هيمنة الكترونات المدار ذرة Se-P وقد تفسر هذه الهيمنة بوجود رابطة ايونية مستقطبة بين الكترونات مدارات ذرتي Se-P و Zr-d .

اذ ان كثافة الحالات تساوي 11.4 (state/eV). ومنه فان العنصر ZrS₂ هو سبيكة شبه ناقلة (Semi- conductor).

ونلاحظ ان كلما زادت قيمة كثافة الحالات الالكترونية نقصت قيمة الفجوة الطاقوية ، عند انتقال من S الى Se تسهل مرور الالكترونات من عصابة التكافؤ الى عصابة النقل .ومن خلال هذه النتائج فان الخصائص

الكهروضوئية لـ $ZrSe_2$ قد تكون احسن من ZrS_2 وذلك يستحسن دراسة الخصائص الكهروضوئية في المستقبل .

بالنسبة للسبيكة $ZrTe_2$:

يمثل الشكل (11.III) كثافة الحالات الكلية والجزئية لـ $ZrTe_2$ وللذرات ، حيث نلاحظ عدم وجود فاصل طاقي عند مستوي فارمي (E-Ef) اذ يوجد تداخل بين عصابتي النقل والتكافؤ (تداخل ضعيف) في هذا المجال تكون المدارات الذرية متداخلة فيما بينها مما يثبت عدم وجود الفجوة الطاقوية في كل من التقريبين GGA-PBEsol و TB-m BJ بحيث الفجوة الطاقوية حيث تقدر $0eV$.

اما بالنسبة لعصابتي النقل والتكافؤ نلاحظ نفس النتائج لكل من التقريبين GGA-PBEsol و TB-mBJ .

بحيث ان في المجال $[6.2, 1] eV$ تمثل عصابة النقل اذ ان الكترونات المدار $Zr-d$ هي المهيمنة على النقل

اما المجال من $[-4.3, 0] eV$ يمثل عصابة التكافؤ وينقسم الى ثلاث مجالات

1. $[-4.3, -3] eV$ نلاحظ عدم ترابط بين مدارات ذرتي $Zr-d$ و $Te-P$ قد يفسر وجود رابطة ايونية بينهما.

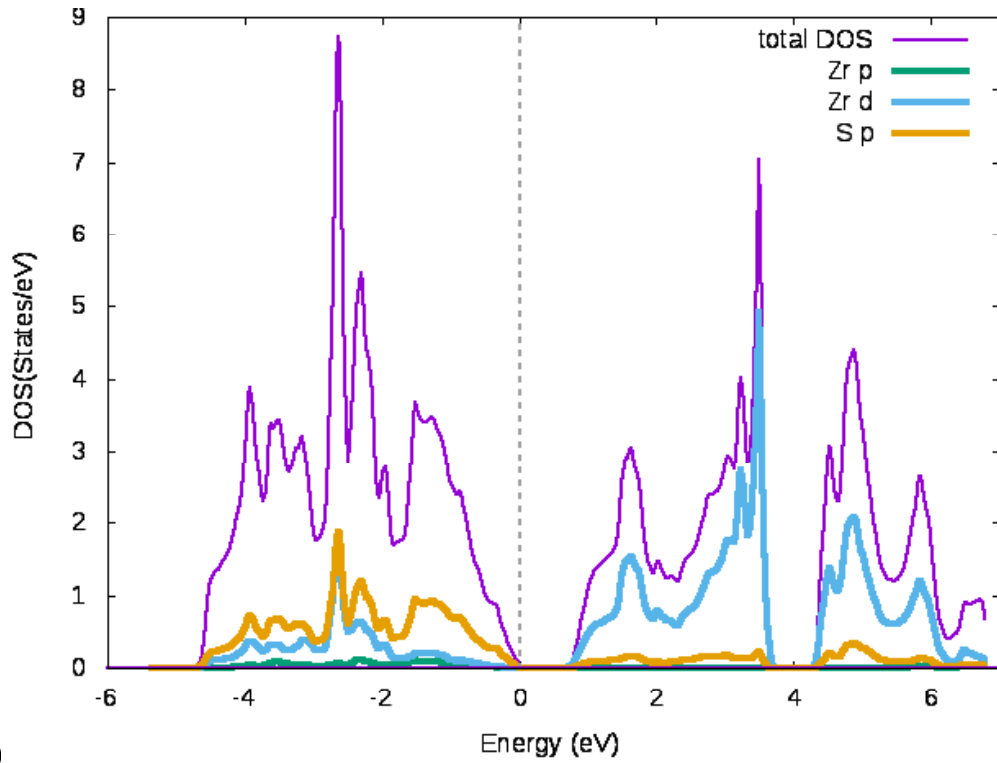
2. $[-2, -3] eV$ نلاحظ تطابق بين مدارات ذرتي $Zr-d$ و $Te-P$ قد يفسر وجود رابطة تكافؤية بينهما

3. $[0, -2] eV$ نلاحظ هيمنة الكترونات المدار ذرة $Te-P$ وقد يعود ذلك الى وجود رابطة ايونية مستقطبة بين الكترونات مدارات ذرتي $Zr-d$ و $Te-P$.

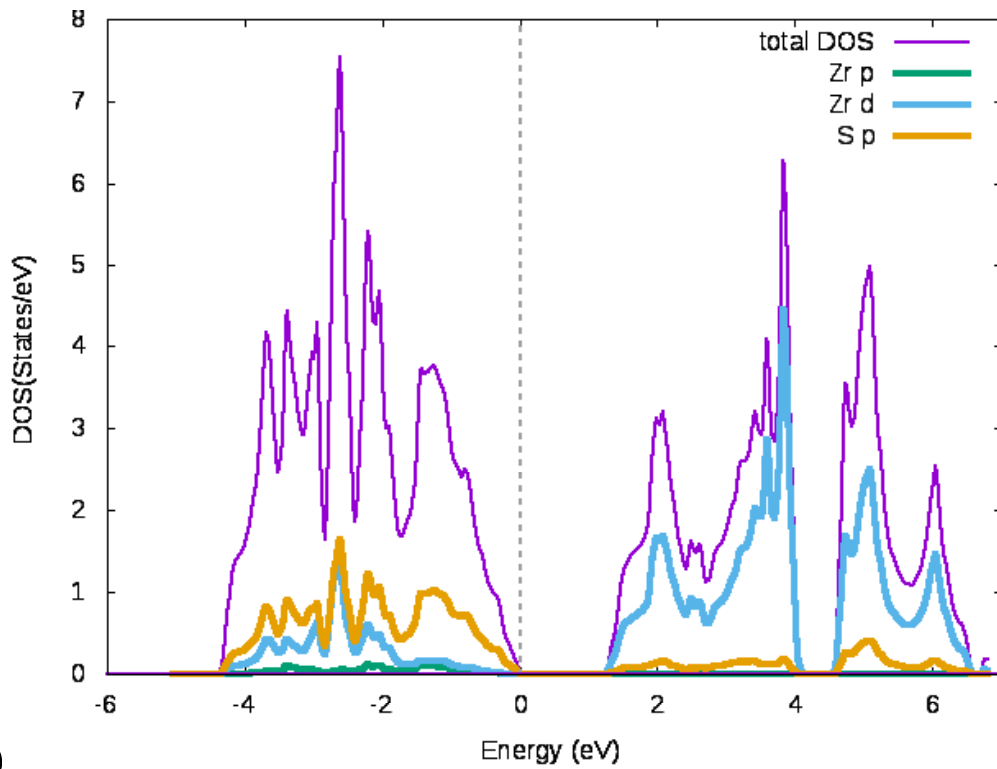
اذ ان كثافة الحالات تساوي $6.5 (state/eV)$ ، إذا العنصر $ZrTe_2$ هو مركب شبه معدن (Semi-metal).

إذا $ZrTe_2$ يحمل خصائص الكترونية جيدة مقارنة مع ZrS_2 و $ZrSe_2$ نظرا لغياب الفجوة الطاقوية للسبيكة $ZrTe_2$ (ذات خاصية شبه معدنية) قد تكون ذات أهمية في مجال الكهروضوئي .

ومن اجل التأكد من نوع الروابط يجب دراسة الكتلة الفعالة m^* ، ونظرا لضيق الوقت والظروف الصحية الراهنة (Covid-19) تعذر علينا دراستها.



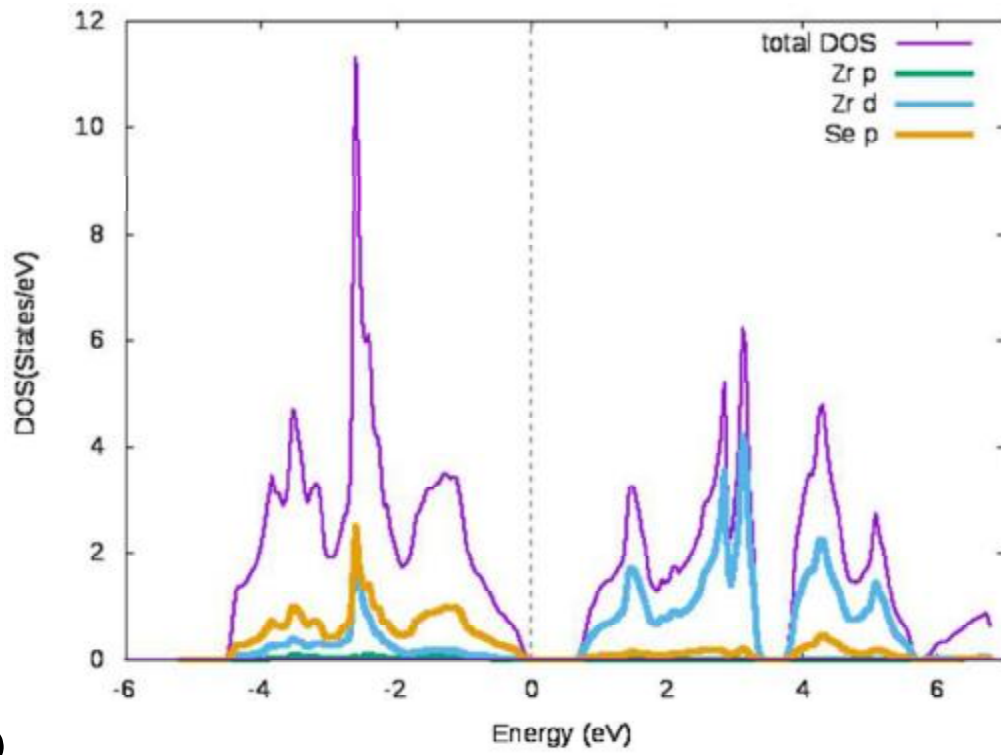
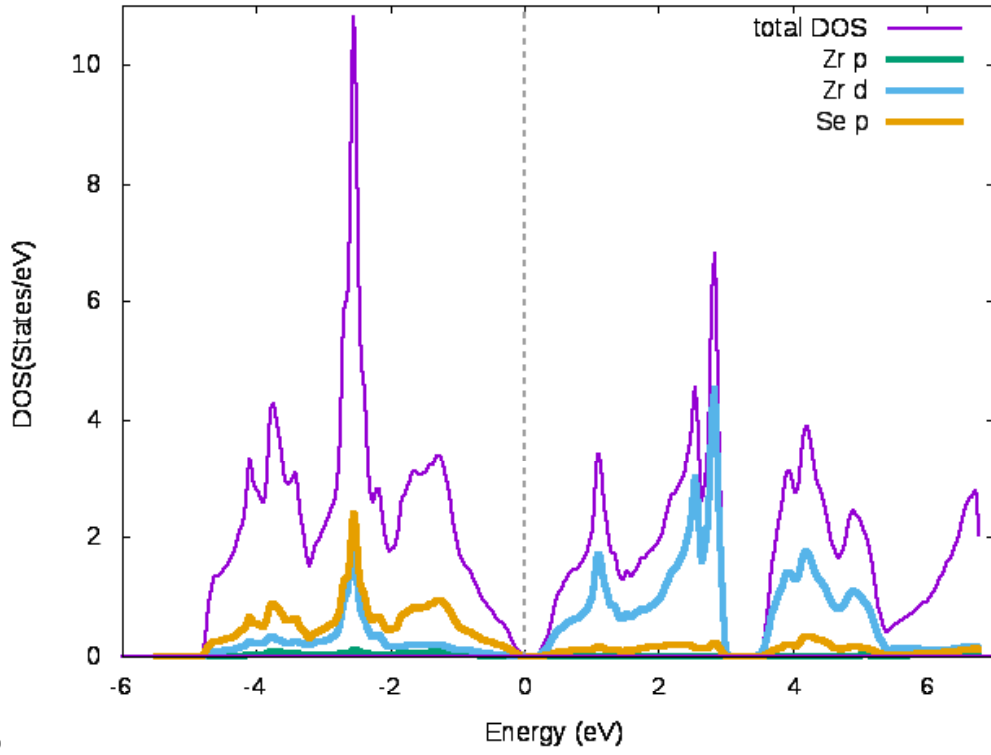
(أ)



(ب)

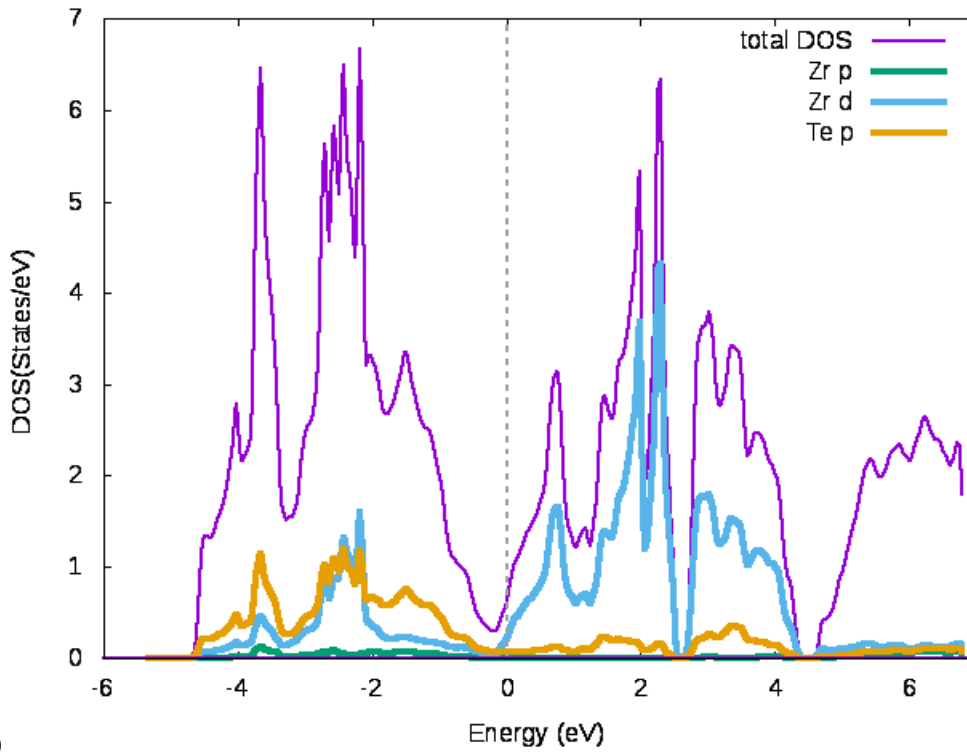
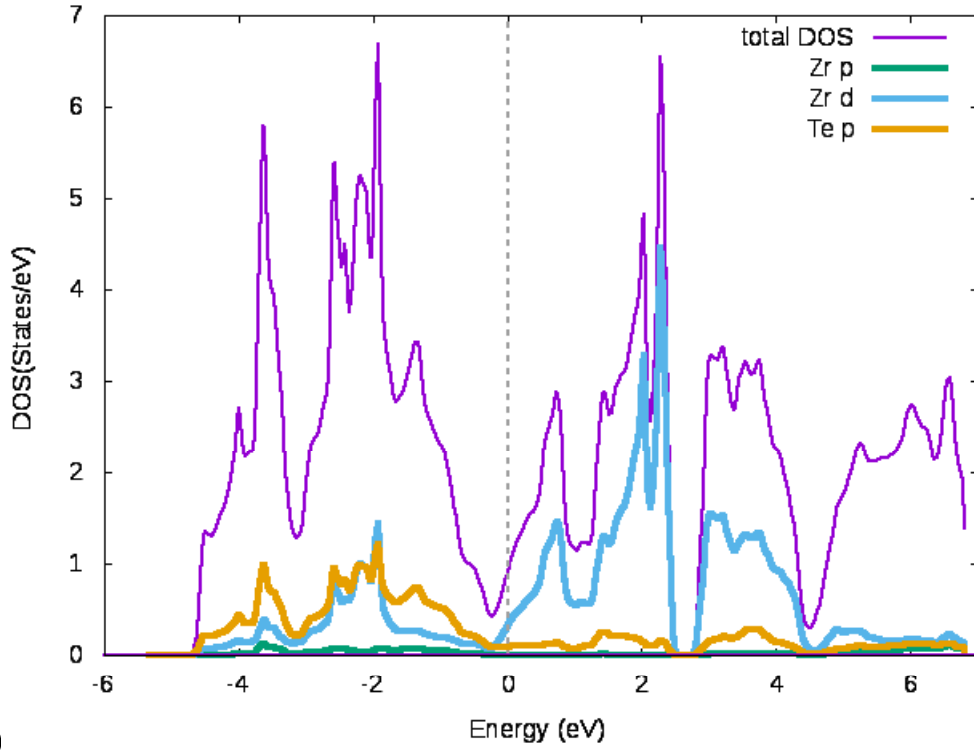
الشكل (9.III) كثافة الحالات الكلية والجزئية لـ ZrS_2 في تقريب GGA-PBEsol (أ)

في تقريب TB-mBJ (ب).



الشكل (10.III) كثافة الحالات الكلية والجزئية ل $ZrSe_2$ في تقريب GGA-PBEsol (أ) و

في تقريب TB-mBJ (ب).



(أ) الشكل (11.111) كثافة الحالات الكلية والجزئية ل في تقريب GGA-PBEsol ZrTe2

و في تقريب TB-mBJ (ب).

- [1] D.L. Greenway J. phys. chem. solide 26(1965)1445.
- [2] Kar, Joydeep Chatterjee, Luminita Harnagea, Y. Kushnirenko, A. V. Fedorov, Deepika Shrivastava, B. B. Buchner, P. Mahadevan, and S. Thirupathiah: 1907.03987v1 [cond-mat.mtrl-sci] 9 Jul 2019.
- [3] Yumnam, G.; Pandey, T.; Singh, A.K. High temperature thermoelectric properties of Zr and Hf based transition metal dichalcogenides: A first principles study. J. Chem. Phys. 2015, 143, 234704. [CrossRef][PubMed].
- [4] A. J. S. Machado, N. P. Baptista, B. S. de Lima, N. Chaia, T. W. Grant, L. E. Corrêa, S. T. Renosto, A. C. Scaramussa, R. F. Jardim, M. S. Torikachvili, J. A. Aguiar, O. C. Cigarroa, L. T. F. Eleno, and Z. Fisk, Phys. Rev. B 95 (2017), 10.1103/physrevb.95.144505.
- [5] J. M. Luttinger, Phys. Rev. 119, 1153 (1960)
- [6] M. Oshikawa, Phys. Rev. Lett. 84, 3370 (2000)
- [7] Yumnam, G.; Pandey, T.; Singh, A. K. High Temperature Thermoelectric Properties of Zr and Hf Based Transition Metal Dichalcogenides: a First Principles Study. J. Chem. Phys. 2015, 143, 234704.
- [8] A. Ghafari, M. Moustafa, G. D. Santo, L. Petaccia, and C. Janowitz, Appl. Phys. Lett. 112, 182105 (2018).

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

تطرقنا في هذا العمل الى دراسة نظرية للخصائص البنيوية، الالكترونية للسبائك $(S, Se, Te=X)ZrX_2$ مستخدمين حسابات المبدأ الأول في اطار نظرية دالية الكثافة DFT وذلك باستخدام طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW، المدمجة في برنامج Wien2k، وقد تم اعتماد النسخة الجديدة لتقريب التدرج المعمم و المعدل للمواد الصلبة من اجل معالجة كمون التبادل والارتباط (GGA-PBEsol) المدمجة في برنامج Wien2k. تتوافق معاملات البنية البلورية المحسوبة للحالة الأساسية توافقا جيدا مع المعطيات التجريبية و النظرية المتوفرة.

- الزيادة في ثوابت الشبكة عند استبدال ذرة S بذرة Se و Te
- يتناقص معامل الانضغاط β ويزداد معامل الانضغاطية β' بطريقة ملحوظة عند استبدال ذرة S ، بواسطة Se ثم Te.

فيما يخص الخواص الالكترونية، وجدنا أن إدراج تقريب دالية TB-mBJ لمعالجة كمون التبادل والارتباط يحسن وصف البنية الالكترونية.

- حيث وجدنا ان سبائك $ZrSe_2$ و ZrS_2 من أنصاف النواقل ذات فاصل طاقي غير مباشر قيمته 1.25 eV و 0.66eV على الترتيب.
- اما بالنسبة لسبيكة $ZrTe_2$ فهي من اشباه المعادن.

وحسابات كثافة الحالة الكلية للمركبين $ZrSe_2$ و ZrS_2 تؤكد وجود الفاصل الطاقي . كما توضح كثافة الحالات الجزئية للمركبات $(S, Se, Te=X)ZrX_2$ ان منطقة عصابة النقل في كل المركبات الثلاث يهيمن عليها و بشكل رئيسي مساهمة المدار d للذرة Zr . النقل تم تحديدها عن طريق تحليل الحالات. من خلال دراسة كثافة الحالات ل ZrS_2 و $ZrSe_2$ تؤكد انهم من انصاف النواقل من خلال وجود فجوة طاوية عند مستوى فارمي تقدر ب 1.25eV و 0.66 eV على التوالي. وان الكترونات المدار d للذرة Zr هي المسؤولة عن النقل بحيث تقدر كثافة الحالات ب 8.8 (state/eV) و 11.4 (State/eV)

تؤكد دراسة كثافة الحالات ل $ZrTe_2$ حيث نلاحظ تداخل للمدارات في مستوى فارمي (تداخل ضعيف) مما يثبت عدم وجود الفاصل الطاقي 0eV مما يؤكد انه من انصاف المعادن وان الكترونات المدار d للذرة Zr هي المسؤولة عن النقل بحيث تقدر كثافة الحالات ب 6.5 (state/eV) .

- كلما زادت كثافة الحالات الالكترونية في المدارات نقصت قيمة الفجوة الطاوية عند الانتقال من ذرة S الى Se .
- قد تكون الخصائص الكهروضوئية لسبيكة $ZrSe_2$ احسن من سبيكة ZrS_2 .
- سبيكة $ZrTe_2$ تحمل خصائص الكترونية جيدة مقارنة بسبيكة $ZrSe_2$ و سبيكة ZrS_2 نظرا للخاصية الشبه معدنية قد تكون ذات أهمية في المجال الكهروضوئي .

الخلاصة العامة

- عند تغيير من ذرة S الى Se والى Te نلاحظ تحسن في الخصائص الالكترونية ولذلك يستحسن دراسة الخصائص الكهروضوئية في المستقبل . ونظرا لضيق الوقت والظروف الصحية الراهنة (covid-19) تعذر علينا دراستها .

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

الملخص:

في هذا العمل، قدمنا مساهمة في دراسة نظرية للخصائص البنيوية و الإلكترونية للسبائك (S,Se,Te=X) ZrX_2 مستخدمين حسابات المبدأ الأول في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) وذلك باستخدام طريقة الأمواج المستوية المزايدة خطيا مع الكمون الكامل (FP-LAPW)، وقد تم اعتماد النسخة الجديدة لتقريب التدرج المعمم من أجل معالجة كمون التبادل والارتباط (GGA-PBEsol) المدمجة في برنامج Wien2k. تتوافق معاملات البنية البلورية المحسوبة للحالة الأساسية توافقا جيدا مع المعطيات التجريبية و النظرية المتوفرة. فيما يخص الخواص الإلكترونية، وجدنا أن إدراج تقريب دالية TB-mBJ لمعالجة كمون التبادل والارتباط يحسن وصف البنية الإلكترونية. حيث وجدنا ان المواد ZrS_2 و $ZrSe_2$ من أنصاف النواقل ذات فاصل طاقي غير مباشر قيمته 1.246 eV و 0.658eV على الترتيب. بينما مادة $ZrTe_2$ من أشباه المعادن .

الكلمات المفتاحية : حسابات المبدأ الأول، الثوابت البنيوية، البنية الإلكترونية، ZrX_2 (S,Se,Te=X) ، FP-LAPW

Résumé :

Par ce travail, nous avons apporté une contribution à l'étude théorique des propriétés structurales et électroniques des alliages ZrX_2 (X=S,Se,Te) en se basant sur les calculs du premier de principe. En adoptant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec le potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation du gradient généralisé Perdew –Burke –Ernzerhof pour les solides (GGA-PBEsol) intégré au logiciel Wien2k. Les paramètres de la structure cristalline calculés pour l'état fondamentale concordent bien avec les données expérimentales et théoriques disponibles. Concernant, les propriétés électroniques, nous avons constaté que l'inclusion de la fonctionnelle (TB-mBJ) pour aborder le potentiel d'échange et de corrélation améliore la description de la structure électronique. Nous avons constaté que les matériaux ZrS_2 et $ZrSe_2$ sont des semi-conducteurs avec un gap indirect de 1.246 et 0.658 eV respectivement. Alors que $ZrTe_2$ est un matériau semi-métallique.

Mots-clefs : calculs premier principe, propriétés structurales, propriétés électroniques, ZrX_2 (X=S,Se,Te) , FP-LAPW

Abstract :

The structural and electronic properties of ZrS_2 , $ZrSe_2$ Through this work, we present a contribution to the theoretical study of the structural and electronic properties of ZrX_2 alloys (X = S, Se, Te) using the first-principle calculations based on the density functional theory (DFT). By adopting the full potential augmented plane waves (FP-LAPW) . The exchange-correlation effects were treated within the new version of the generalized gradient approximation Perdew –Burke –Ernzerhof for solids (GGA-PBEsol) integrated into the Wien2k software. The calculated equilibrium structural parameters agree well with the available experimental and theoretical data. Regarding the electronic properties, we found that the inclusion of the electronic exchange and correlation through the developed functional (TB-mBJ) improves the description of the electronic structure. We have noticed that the ZrS_2 and $ZrSe_2$ materials are semiconductors with an indirect gap of 1.246 eV and 0.658 eV respectively. While $ZrTe_2$ is a semi-metallic material

Keywords: first principle calculations, structural properties, electronic properties , ZrX_2 (X=S,Se,Te) , FP-LAPW