

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 03/2019

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): سنسبيلة بوشارب

تحت عنوان

تطبيق نظرية دالية الكثافة وتقريباتها في دراسة الخواص البنيوية

والإلكترونية لأنواع مختلفة من السبائك

(Ti_2NiAl ، Al_2Sc ، $AlAs$ ، ZrN)

تمت المناقشة يوم 27 / 06 / 2019 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة المسيلة	محمد سالمى
مشرفا و مقررا	جامعة المسيلة	صباح فتاح
مناقشا	جامعة المسيلة	جمال علالى
مناقشا	جامعة المسيلة	صبرينة بوناب

السنة الجامعية: 2018/2019

تشكرات

الحمد لله نحمده و نستعينه ونستغفره.

أتقدم بجزيل الشكر إلى كل من ساهم في هذا العمل المتواضع، و اخص بالذكر الأستاذة فتاح صباح، على إشرافها وتتبعها المستمر ونصائحها القيمة في سبيل تقديم هاته المذكرة، وكذلك مساعدته الدائمة وتعبها، وحبها الدائم للعمل وهدفها في نجاح الطالب، وصبرها و عملها المتفاني.

اشكر كل من ساعدني في هاته المسيرة الدراسية و اخص بالذكر الأستاذ فوضيل سحنون ، والأستاذ مناد حرايز، والأستاذ بلهوشات حسين و أتقدم بالشكر لأعضاء اللجنة :محمد سالمى، جمال علالي، صبرينة بوناب.



الإهداء

الحمد لله نحمده ونستعينه ونستغفره ، الحمد لله حمدا كثيرا، والصلاة على
نبيه الأمين خير المبعوثين رحمة للعالمين أما بعد :

اهدي عملي المتواضع الذي هو ثمرة جهدي

إلى من حملتني تسعا، سهرت لأجلي فكانت لي سندا في هذه الدنيا، منبع
الحنان وشعلة أمليأمي الغالية أدامها الله

إلى أبي الغالي، إخوتي بلال ومحفوظ ، خير الدين ومحمد وأخواتي
فاطمة ومولودها الجديد المعتصم بالله ويسرى والى جميع عائلتي كبيرا
وصغيرا، والى تلاميذي وخاصة فريال وجهاد وزملائي واخص بالذكر
من صديقاتي مريم، إلى الكتاكت عيسى وتميم .

بوشارب سنسبيلة



مصطلحات

DFT: نظرية دالية الكثافة الالكترونية (*Density Functional Theory*)

LDA: تقريب كثافة الموضع (*Local Density Approximation*)

GGA: تقريب التدرج المعمم (*Generalized Gradient Approximation*)

APW: الامواج المستوية المزادة (*Augmented Plane Wave*)

LAPW: الامواج المستوية المزادة خطيا (*Linearised Augmented Plane Wave*)

FP –LAPW: الأمواج المستوية المزادة خطيا مع الكمون الكامل

FP –LAPW: *Full potential Linearized Augmented plane Wave*

PBE: *Perdew – Burke – Ernzerhof*

SCF: *Self Consistent Field*

ZB: منطقة بريلوان (*Brillouin Zone*)

β : معامل الانضغاطية (*Bulk modulus*)

β' : المشتقة الاولى لمعامل الانضغاطية (*pressure derivative*)

E_{xc} : طاقة التبادل و الارتباط (*Exchange –Correlation energy*)

E_F : طاقة فارمي (*Fermi energy*)

E_g : عرض شريط الطاقة الممنوعة (*Energy band gap*)

الفهرس

تشكرات

الاهداء

المصطلحات

قائمة الأشكال والجداول

مقدمة عامة

1

الفصل I: نظرية دالية الكثافة

4

1.1. مقدمة

4

2.1. معادلة شرودينغر (*Schrödinger*)

6

3.1. تقريب بورن-اوبنهايمر (*Born-Oppenheimer approximation*)

7

4.1. تقريب هارترى-فوك (*Hartree-Fock approximation*)

9

5.1. نظرية دالية الكثافة (*Density Functional Theory*) *DFT*

9

1.5.1. نظرية هوهنبارغ-كوهن (*Hohenberg Kohn theorems*)

11

2.5.1. معادلات كهون-شام (*Kohn-Sham equations*)

14

3.5.1. دالية تبادل-ارتباط

14

6.1. تقريبات دالية الكثافة

14

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

15

2.6.1. تقريب التدرج المعمم (*Generalized Gradient Approximation*) *GGA*

17

المراجع

الفصل II: طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا

20

1. II. مقدمة

20

2. II. بعض النظريات المستند إليها

20

1.2. II. نظرية Bloch

21

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

21

3.2. II. الكمون الكاذب (*Pseudopotential*)

22

3. II. طريقة الأمواج المستوية (*Augmented Plane Wave*) (*PAW*)

24

4. II. مبدأ طريقة *LAPW*

24

5. II. مبدأ طريقة *FP-LAPW*

25

1.5.II. برنامج *Wien2K*

26

2.5.II. استخدامات برنامج *Wien2K*

28

المراجع

الفصل III : بعض المفاهيم الفيزيائية و المواد المدروسة

30	III .1. السبائك
30	III .2. تصنيف المواد الصلبة
32	III .3. المواد المدروسة
35	المراجع
	الفصل IV : النتائج والمناقشة
37	IV .1. مقدمة
37	IV .2. ثوابت الحساب
38	IV .3. الخصائص البنيوية
41	IV .4. معادلات الحالة
42	IV .5. النتائج والمناقشة
49	IV .6. الخصائص الالكترونية
50	IV .6.1. عصابات الطاقة للسبيكة ZrN
51	IV .6.2. عصابات الطاقة للسبيكة Al ₂ Sc
51	IV .6.3. عصابات الطاقة للسبيكة AlAs
53	IV .6.4. عصابات الطاقة للسبيكة Ti ₂ NiAl
61	المراجع

قائمة الأشكال والجداول

الشكل I. 1 : مخطط يعطي العلاقة بين عدد كبير من العناصر لنظام في الحقيقة والتأثيرات المطبقة على النظام لكوهن- شام.

الشكل I. 2 : خوارزمي حل معادلة كوهن-شام.
الشكل II. 1: أنواع مختلفة من الكمونات الكاذبة.

الشكل II. 2: شكل كمن MT .

الشكل II. 3: بنية برنامج Wien2K .

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

الشكل III. 2 : الانتقالات الالكترونية المباشرة وغير المباشرة.

الشكل IV. 1 : البنية البلورية ZrN.

الشكل IV. 2: البنية البلورية Al₂Sc.

الشكل IV. 3: البنية البلورية AlAs .

الشكل IV. 4: البنية البلورية Ti₂NiAl.

الشكل IV. 5: منطقة بريلوين الأولى مرفقة بنقاط عالية التناظر.

الشكل IV. 6: يمثل عصابات الطاقة للعنصر ZrN في تقريبات (LDA), (GGA-PBE), (GGA-PBEsol).

الشكل IV. 7: يمثل عصابات الطاقة للعنصر Al₂Sc في تقريبات (LDA), (GGA-PBE), (GGA-PBEsol).

الشكل IV. 8: يمثل عصابات الطاقة للعنصر AlAs في تقريبات (LDA), (GGA-PBE), (GGA-PBEsol).

الشكل IV. 9: يمثل عصابات الطاقة للعنصر Ti₂NiAl في تقريبات (LDA), (GGA-PBE), (GGA-PBEsol).

الجدول رقم IV. 1: مجموعة ثوابت الحساب للسبائك المختارة للدراسة.

الجدول رقم IV. 2: البنية، المجموعة الخاصة وثابت الشبكة البلورية التجريبي للسبائك (ZrN), (AlAs), (Al₂Sc), (Ti₂NiAl).

الجدول رقم 3.IV: التوزيعات الالكترونية للعناصر .

الجدول رقم 4.IV: حساب ثابت الشبكة البلورية $a(\text{Å})$ ، ومعامل الانضغاطية β والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية β .

الجدول رقم 5.IV: نتائج ثابت الشبكة البلورية ومعامل الانضغاطية والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية بالطرق (LDA), (GGA-PBE), و (GGA-PBEsol) .

الجدول رقم 6.IV: نسبة الخطأ لثابت الشبكة البلورية بالطرق (LDA), (GGA-PBE), و (GGA-PBEsol) .

الجدول رقم 7.IV: نسبة الخطأ لقيمة الطاقة بالطرق (LDA), (GGA-PBE), و (GGA-PBEsol) (TB-mBJ)

الوثيقة 1.IV: تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للعنصر ZrN بطريقة (GGA-PBEsol), (GGA-PBE), (LDA).

الوثيقة 2.IV: تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للعنصر Al_2Sc بطريقة (GGA-PBEsol), (GGA-PBE), (LDA).

الوثيقة 3.IV: تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للعنصر AlAs بطريقة (GGA-PBEsol), (GGA-PBE), (LDA).

الوثيقة 4.IV: تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للعنصر Ti_2NiAl بطريقة (GGA-PBEsol), (GGA-PBE), (LDA).

مقدمة عامة

مقدمة عامة

مقدمة عامة

لفيزياء المواد دور مهم في التطبيقات التكنولوجية، وهذا الدور يتمثل في إيجاد مواد ذات استعمالات متعددة، ولأجل دراسة هاته المواد نستخدم إما التجربة أو طريقة المحاكاة، لكن التجربة تتميز بأخذها وقت كبير في العمل ومكلفة ماديا، على عكس *ab-initio* التي أصبحت أكثر استعمالا والتي ازداد تطورها مع زيادة تطور الإعلام الآلي بشكل عام والحواسيب بشكل خاص الذي رافقه تطور الجانب النظري لعلم المواد مثل نظرية دالية الكثافة التي تطورت وبشكل مبهر حيث ظهرت بالإضافة إلى (GGA،LDA) مشتقات لـ (GGA) ، (GGA-PBE) ، (GGA+U) ، (GGA-PBEsol) ، ... فأصبحت دراسة المواد الصلبة ممكنة ومتاحة لكن يتعين اختيار التقريبات الملائمة ، مع العلم ان تقريبات DFT تعطي قيم مقارنة سواء بالنقصان أو بالزيادة، وأحيانا ممتازة جدا مقارنة بالقيم التجريبية.

نود في هذا العمل المتواضع تطبيق كل من تقريب كثافة الموضع (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE)، تقريب التدرج المعمم المعدل للجسم الصلب (GGA-PBEsol) لحساب كمون تبادل-ارتباط على أنواع مختلفة للمادة الصلبة فاخترنا من المعادن ZrN، ومن بين المعادن Al_2Sc ، ومن أنصاف النواقل $AlAs$ ، ومن أنصاف المعادن Ti_2NiAl كعينات للمقارنة، من اجل دراسة الخصائص البنيوية و الالكترونية، وذلك باستعمال برنامج Wien2K حيث استخدمنا طريقة الأمواج المستوية والمزادة خطيا (Augmented Linearised Plane Wave) والكمون الكامل Full-Potential أو ما يسمى كمون خلية النحل، الذي يأخذ دالة الموجة والتي تكون مبنية على كمون الكترونات الحالة القلبية على شكل دالة شعاعية والكترونات الحالة البينية كدالة موجة مستوية، مع اخذ تقريب دالة الحالة النسبية والذي يعتبر ان سرعة الالكترونات تكون قريبة من سرعة الضوء.

مقدمة عامة

تم تقسيم هذه المذكرة إلى أربع فصول :

- تطرقنا في الفصل الأول إلى الجانب النظري المتعلق بهذا البحث المتواضع ، حيث لخصنا نظرية دالية الكثافة (DFT) ومشتقاتها (LDA)، (GGA-PBE) و (GGA-PBEsol).

- في الفصل الثاني قمنا بعرض تفصيلي لمعنى الكمون وتطرقنا لبعض أنواع الكمونات حيث خصصنا في هذا الموضوع الكمون الكامل و طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا ، وأخيرا عرجنا على برنامج Wien2K المستعمل في الدراسة الحالية لانجاز 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 عرضنا وناقشنا مختلف النتائج المتحصل عليها من خصائص بنيوية: ثابت الخلية $(a(A))$ ، معامل الانضغاطة (β) ، والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطة (β') . كما تطرقنا في دراسة الخصائص الالكترونية إلى بنية عصابات الطاقة لمعرفة نوعية السباتك المدروسة.

وختمنا بملخص عامة نلخص فيها مجمل النتائج المتحصل عليها .

الفصل I:

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 هوهنبارغ وكوهن التي قمنا بالتعقيب عليها كجانب نظري، ثم قمنا بتقديم معادلات كوهن-شام مع طرح مختلف التقريبات المستعملة من أجل إيجاد حل لمعادلة شرودينغر و تحديد قيمة الطاقة الكامنة للتبادل-ارتباط .

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

2.1. معادلة شرودينغر (Schrödinger) :

في الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات تعتبر معادلة شرودينغر [1] هي الأساس ، حيث يصف حالة النظام والجسيمات المتفاعلة من الإلكترونات وايونات بالمعادلة التالية:

$$(1.I) \quad \hat{H}\Psi = E\Psi$$

\hat{H} يمثل الهاملتونيان

Ψ دالة الموجة

E طاقة النظام

حيث جميع معلومات النظام متعلقة بإحداثيات الأنوية والإلكترونات:

$$(2.I) \quad \Psi = \Psi (r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots)$$

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

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

أين:

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

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

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

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

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

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 نواة α والإلكترون i

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

ومنه تكتب معادلة شرودينغر كالتالي :

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

إذن معادلة شرودينغر تصبح مستحيلة الحل بسبب وجود عدد كبير من المجاهيل ومنه وضعت تقريبات لتبسيط المعادلة نذكر منها

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

يستعمل تقريب بورن-اوبنهايمر [3] في مجموعة من الحسابات في فيزياء المواد [4,5] وتعتمد على فصل حركة الإلكترونات عن الانوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الإلكترونات وكتل الانوية، حيث ان كتلة الإلكترون اقل بكثير من كتلة النواة في حين ان السرعة الإلكترونات اكبر بكثير من سرعة النواة ، إذن نستطيع إهمال الطاقة الحركية للنواة ويؤخذ حد تفاعل الانوية فيما بينها ثابت، ومنه يصبح الهاملتونيان بالشكل التالي:

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

ومنه تكتب معادلة شرودينغر كالتالي:

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

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

E_e تمثل طاقة الإلكترونات التي تتأثر بحقل ناتج عن انويه ثابتة. وتبقى هذه المسألة مستحيلة الحل بالطرق الرياضية المعتادة فنستعين بتقريب آخر.

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

في عام 1928 وضع هذا التقريب من طرف العالمين هارترى وفوك [6] حيث وضع العالم الانجليزي هارترى أول نموذج كمي لوصف الذرة متعددة الالكترونات وبعد سنوات قام العالم فوك بتطوير نموذج هارترى وكان ذلك عام 1930 وهو نموذج الإلكترون المستقل، أي ان كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الانوية وباقي الالكترونات الأخرى أي ننتقل من مشكلة عدد كبير من الالكترونات إلى مشكلة إلكترون وحيد و تكتب دالة الموجة الكلية للجملة كجاء دوال الحالة لكل الالكترونات على الشكل:

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

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

وتكتب الطاقة الكلية للجملة كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية:

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

وتكتب معادلة شرودينغر في الذرات أحادية الإلكترون كالتالي:

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

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

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

حيث:

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

$\rho(\hat{r})$ يمثل كثافة الإلكترون

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

ف نجد معادلة هارترتي التي عبارتها كالتالي:

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

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

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

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

ومنه معادلة هارترتي فوك تكتب كالتالي :

$$(17.I) \quad \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{ext}(r) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int \frac{|\Psi_j(\hat{r})|^2}{|r-\hat{r}|} d^3\hat{r} + V_{HF} \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r)$$

حيث:

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

نشير إلى ان من أهم المشاكل في حساب بنية عصابات الطاقة هو تحديد الكمون الداخلي للبلورة.

I.5 . نظرية دالية الكثافة (Density Functional Theory) DFT :

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

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 تطبيقاً لها .

I.5.1 . نظرية هوهنبارغ-كوهن (Hohenberg Kohn theorems) :

اعتبر كل من العالمان هوهنبارغ-كوهن ان الطاقة الكلية لنظام الكثرونات المتفاعلة في كمون خارجي

–كمون الانوية– هو دالة وحيدة لكثافة الالكترونات [8] $\rho(r)$

بحيث يعبر عن دالية الطاقة بـ:

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

من اجل نظام يحتوي على الكثرونات متفاعلة يكتب الهاملتونيان كالتالي:

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

ومنه تصبح المعادلة (19.I) بالشكل التالي:

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

ومنه تكتب العبارة:

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

أين:

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

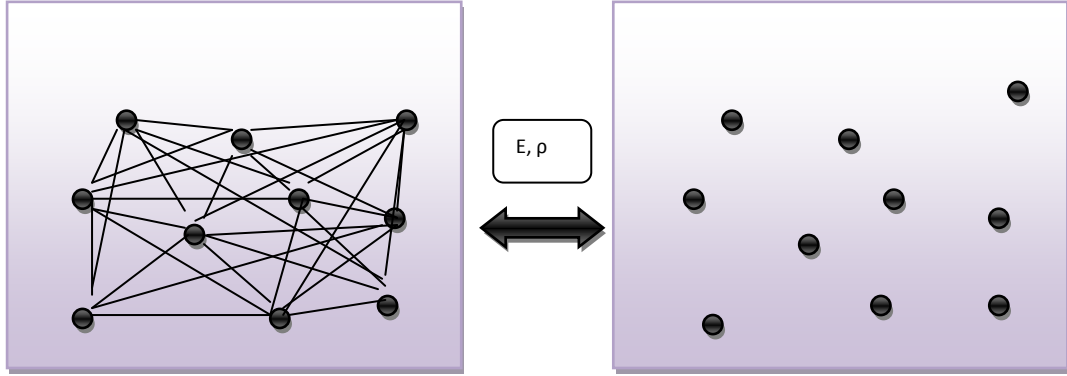
حيث برهن كل من العالمان ان الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات، وكل الخصائص المرتبطة بهذه الحالة هي دالة لكثافة الالكترونات وعبارتها كالتالي:

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

نظرية هوهنبورغ كوهن تؤكد وجود دالية الكثافة بدلالة طاقة النظام لكن لا تعطي أي معلومات على حل هذا المشكل .

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

درس في عام 1965 العالمان كوهن و شام [9] تغير الكثافة النظرية الوظيفية بطريقة عملية للحصول على كثافة الحالة الأساسية وفق العالمين هارترى- فوك



الشكل I.1 : مخطط يعطي العلاقة بين عدد كبير من العناصر لنظام في الحقيقة والتأثيرات المطبقة على النظام لكوهن- شام.

حيث افترضا العالمين كوهن - شام العبارة التالية:

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

T_e هي الطاقة الحركية للإلكترونات بدون تأثيرات خارجية و بنفس الكثافة.

أين تعرف $T_s[\rho]$ بالعبارة التالية:

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

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

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

$E_H[\rho]$ هي طاقة هارترلي حيث طاقة التأثير إلكترون-إلكترون معرفة بالمعادلة التالية:

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

في الأخير $F[\rho]$ تكتب بثلاث أجزاء:

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

أين يعرف طاقة تبادل-ارتباط :

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

المعادلة المعبرة عن الكثافة تكتب بالشكل:

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

إذن:

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

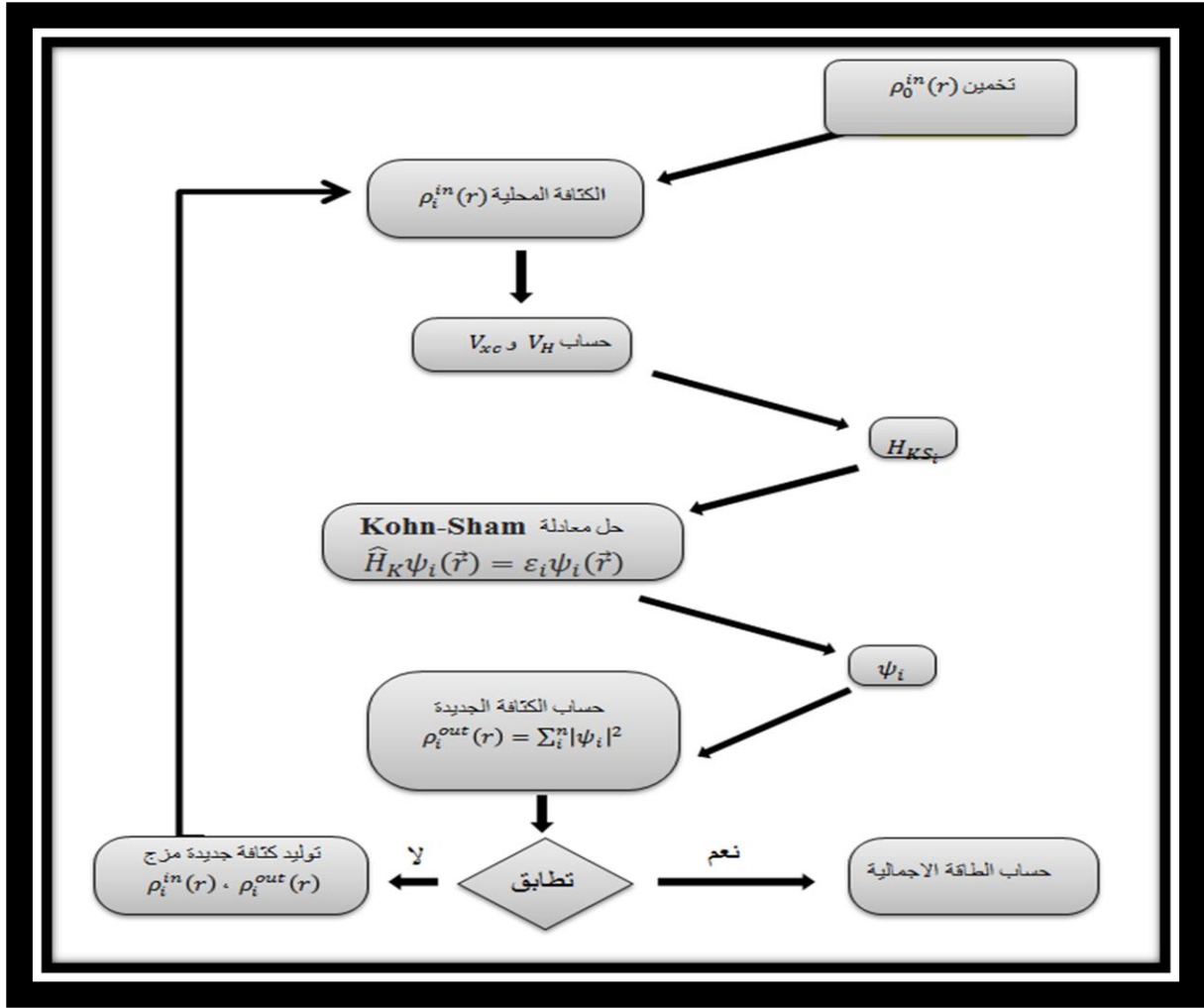
و في الأخير تكتب معادلة كوهن-شام لاكترون:

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

الكثافة في هذه الحالة تكتب كالتالي:

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

أين المجموع هو عبارة عن الحالات المشغولة



الشكل I 2. : خوارزمية حل معادلة كوهن-شام.

الكمون الفعال V_{eff} هو الكمون الذي يحتوي على كمون خارجي V_{ext} في التوزيع الكلاسيكي [10]

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

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

حيث $V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)}$ هو كمون تبادل-ارتباط أين 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، لكن في الحالة العامة هي غير معروفة القيمة مما يجبرنا على الانتقال إلى تقريب آخر.

3.5.I. دالية تبادل-ارتباط:

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

6.I. تقريبات دالية الكثافة :

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

هو تقريب أسس وفق نموذج الغاز المتجانس للإلكترون لتوماس-فارمي [12,11] الذي يحتوي على اقرب مفهوم يشرح بتبسيط طاقة تبادل-ارتباط. إلا ان الكثافة الالكترونية لغاز لا متجانس يمكن اعتبارها موضعيا متجانسة.

طاقة تبادل-ارتباط يمكن كتابتها بالشكل:

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

$E_{XC}^{LDA}[\rho]$ تمثل طاقة تبادل-ارتباط الخاصة بالإلكترون في غاز الالكترونات الموزعة توزيعاً منظماً أين:

ϵ_{xc} هو مجموع طاقة تبادل ϵ_c وطاقة الارتباط ϵ_x

$$(38.I) \quad \epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$$

توزيع التبادل يعطى بمعادلة ديراك [13] للغازات المتجانسة :

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

حيث:

$$r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3}\right)^{-1/3}$$

الذي هو نصف قطر واينر سايتز Wigner-Seitz [14] (نصف قطر الدائرة

التي تحتوي على إلكترون واحد) .

وجد ان الكمون غير معلوم لهذا يمكن كتابته بمتغير حسب المعادلة التالية:

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

هناك عدة أعمال تعبر عن ϵ_{xc} مثل فرضيات Vosko و Wilk [15] و Perdew-Wang [16] و

Perdew-Zunger [17]. غالبا ما تكون طريقة LDA ممتازة النتائج خاصة اذا كانت قيمة التغير في

الكثافة ضعيف، وقد ثبت ان النتائج المتحصل عليها خاصة البنيوية للمادة والحالة المستقرة لها غالبا ما

تكون مرضية بالنسبة للمواد مكثفة البنية و تعطي قيم اقل للفواصل الطاقوي.

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

هو تقريب يأخذ بعين الاعتبار عدم التجانس في الكثافة الالكتروني $\rho(r)$ عبر التدرج $\nabla\rho(r)$ أي

ان تقريب GGA هو تصحيح لتقريب LDA حيث ان طاقة تبادل - ارتباط لا تتعلق فقط بالكثافة

الالكترونية الموضعية بل تتعلق كذلك بتدرج الكثافة الالكترونية العبارة المتحصل عليها نعيد ترجمتها

كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم GGA إذن طاقة تبادل- ارتباط في تقريب التدرج المعمم تأخذ الشكل التالي:

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

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

هناك عدد من العبارات المقترحة لتقريب GGA، ومن ابرز العبارات الأكثر استعمالاً تلك التي اقترحت من طرف كل Perdew- Wang [17] Perdew- Ernzerhof (PW91) و Perdew- Burke. Ernzerhof على شكل

(PBE) [18].

غالبا عند حساب ثابت الشبكة في الحالات الفيزيائية الصلبة تكون القيم المحصل عليها اكبر من القيم التجريبية بأخطاء من رتبة 1%-2% فظهرت تصحيحات أخرى GGA من أهمها PBESol [19] التي هي تصحيح لـ GGA-PBE تطبق على الأجسام الصلبة والتي أعطت قيم مقارنة للتجربة بامتياز [20].

إذا كانت القيم المتحصل عليها بمشتقات دالية الكثافة LDA و GGA-PBE و GGA-PBESol قريبة من القيم التجريبية سواءا بالزيادة أو بالنقصان نقوم بتصحيح TB-mBJ الخاصة بالعالم تران وبلاها المعدلة من طرف بيك-جونسون (Tran and Blaha modified Becke-Johnson) [21].

References

- [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 semiconducteurs 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, thèse de Doctorat (Université 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 mechanics of many-electron systems, Proc.Roy.Soc (London) 123, 714-733 (1929)
- [14] E. Wigner, *On the interaction of electrons in Metals*, Phys. Rev. 46, 1002-2011(1934).
- [15] 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).
- [16] J. P. Perdew and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Phys. Rev. B 45, 13244-13249 (1992).
- [17] J. P. Perdew and A. Zunger, *self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems*, Phys. Rev. B 23, 5048-5079 (1981).
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev. Lett. 77, 3865-3868 (1996).
- [19] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces*, Phys. Rev. Lett. 100, 136406: 1-4 (2008).
- [20] L. He, F. Liu, G. Hautier, M.J.T. Oliveira, M. A. L. Marques, F. D. Vila, J. J. Rehr, G. M. Rignanese, and Aihui Zhou, *Accuracy of generalized gradient approximation functionals for density-functional perturbation*, Phys. Rev. B 89, 064435: 1-15(2014).
- [21] Half-metallic full-Heusler compound Ti₂NiAl: A first-principles study
Lei Feng, Chengchun Tang, Shuangjin Wang, Wenchen He, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 5187 5189

الفصل II :

طريقة الأمواج المستوية المزاحة خطيا والكمون الكامل

FP-LAPW

II. 1. مقدمة:

في الفصل السابق عرجنا على الحلول لمشاكل طاقة التبادل للالكترونات مع بعضها ومع النواة، فتطرقنا 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 APW وسبب 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 Bloch :

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

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

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 Bloch [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

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

حيث:

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

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:

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

أين :

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

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

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 Bloch 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، حيث اعتبر ان الطاقة الكلية للالكترونات 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 على ان الالكترونات القريبة من النواة لا تؤثر على الروابط الكيميائية، إذن يشرح هذا التقريب ان التوزيع الالكتروني للالكترونات القريبة من النواة في جسم صلب معزولة حيث تصنف هذه الالكترونات على أنها من النواة ويسمى هذا التقريب بتقريب الحالة القلبية *Frozen-core approximation* [4].

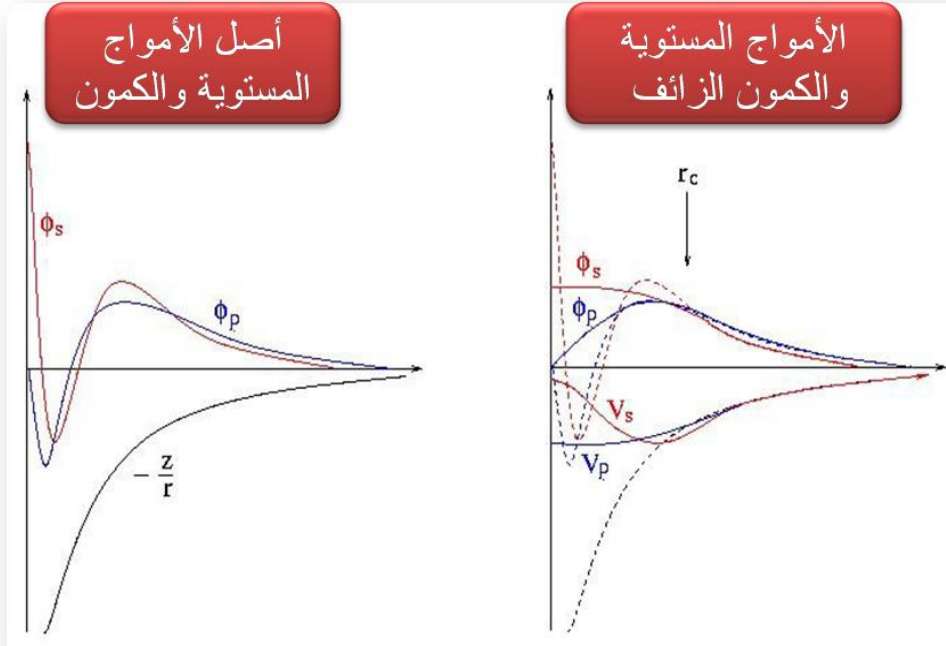
II. 2. 3. الكمون الكاذب (Pseudopotential) :

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

للكمون الكاذب الخصائص التالية :

- يكون تجميعي (تكميلي) : مجموع الكمونات الكاذبة فردية هو الكمون الكاذب الكلي للذرات.
- تحويلي: أي يمكن استعمال نفس الكمون الكاذب في الأوساط الكيميائية المختلفة

- ينتج من التغيرات المنخفضة للكمون كما في حالة الكمون الباطني الحقيقي

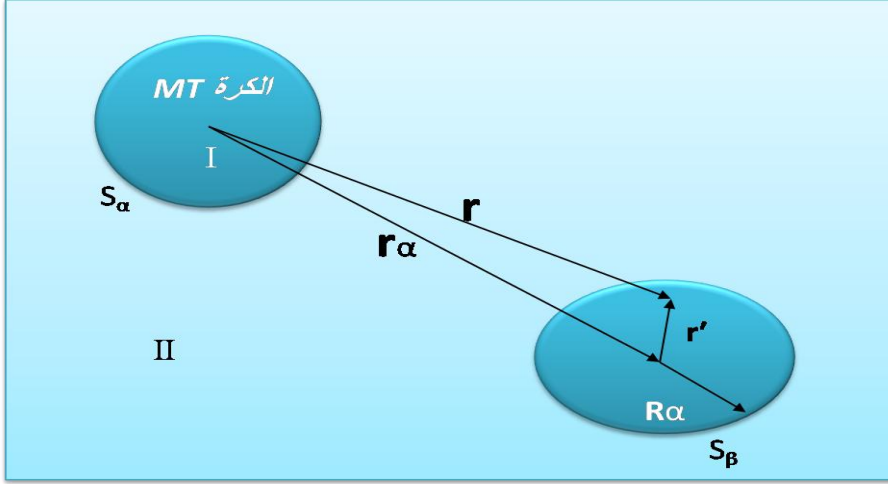


الشكل II 1: أنواع مختلفة من الكمونات الزائفة.

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

اقترح سلتر [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 إلى منطقتين كما هو موضح في الشكل II 2. [7-9] :



الشكل II. 2: 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 البينية تحيط بالكرات. وتشمل الالكترونات ضعيفة الارتباط بالانوية .
 وبالتالي يعبر عن الدالة وحيدة الموجة بالعلاقة:

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

أين:

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

Ω : يمثل حجم الخلية الموحدة

y_{lm} : الدالة التوافقية الكروية

C_G : معاملات النشر

حلول معادلة شرودينغر في الأخير تكون كالتالي :

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

$V(r)$: 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 سلتر. تتميز طريقة LAPW بان دالة الكرة MT تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية $u_l(r)Y_m^l(\hat{r})$ و مشتقاتها $u_l(r)Y_m^l(\hat{r})$ بالنسبة للطاقة E_l ، $u_l(r)$ مماثلة الصيغة و شبيهة لدالة الطريقة APW حيث تخضع الدوال $u_l(r)$ للشرط التالي:

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

و تعطى عبارات الدوال الأساسية كالتالي :

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

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 حيث تكتب العبارة من الشكل :

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

أين :

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

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

II . 5 . مبدأ طريقة الامواج المستوية المزدادة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW :

طريقة الامواج المستوية المزدادة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW [11, 12] 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_I و العلاقة الخاصة بالكرة (MT) V_{MT} .

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

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

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

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

1.5.II. برنامج Wien2K :

استخدمنا في حسابتنا البرنامج Wien2K الذي هو برنامج غير مجاني تم تطويره في معهد كيمياء المواد بالجامعة التقنية في فيينا من طرف (Blaha P, و B. k Schwarz, S Trickey) [13] ويعتمد على نظرية دالية الكثافة بدمج طريقة الأمواج المستوية المزدادة خطيا و الكمون 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 نتبع الخطوات التالية:

1 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 (space group) ، مواقع الذرات ونصف قطر كرة MT لكل ذرة (RMT)

2 - برنامج الإعداد (Initialization):

يقوم هذا البرنامج بوضع جميع المعطيات لحل معادلة كوهن-شام وذلك بالاسناد 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 .

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 و يحسب المجموعة النقطية لمواقع الخاصة بالذرات يولد المعامل الأساسي لهرمونية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضوعي.

في حين ان دورات الحساب الذاتي **SCF** محددة في النقاط التالية :

LAPW₀ : يولد الكمون انطلاقاً من الكثافة الالكترونية.

LAPW₁ : حساب عصابات التكافؤ، القيم الذاتية والأشعة الذاتية.

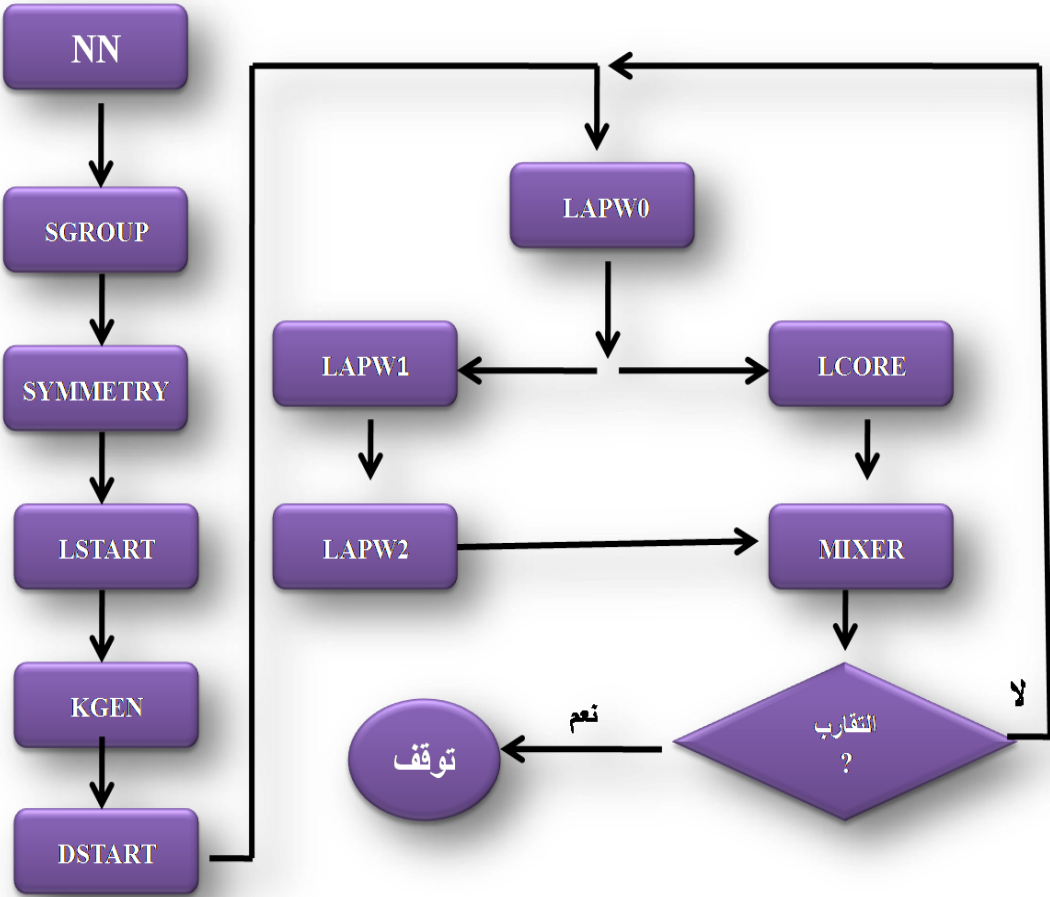
LAPW₂ : حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

LCORE : حساب الحالات القلبية و الكثافة القلبية.

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

2.5.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،....



الشكل II 3: بنية برنامج Wien2K .

References

- [1] F. Bloch, *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*, Z. Physic 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 Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 9501031.1.2 (2001).

الفصل III:

بعض المفاهيم الفيزيائية و المواد المدروسة

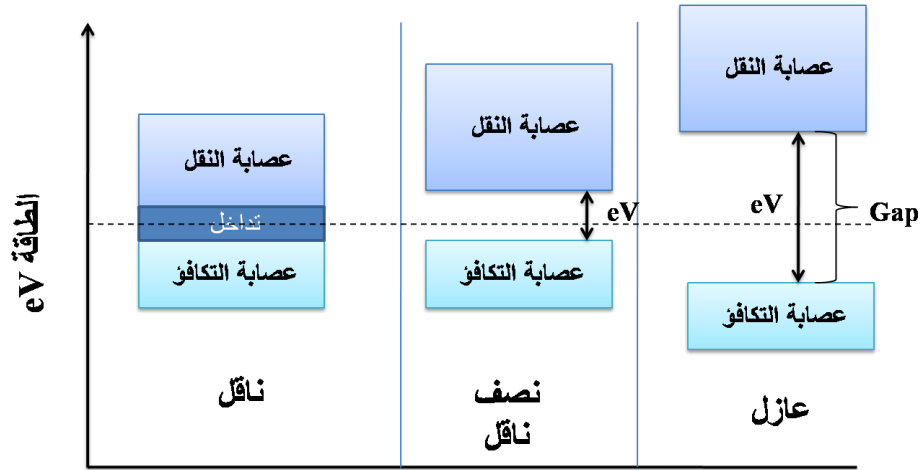
سننترق في هذا الفصل إلى بعض المفاهيم الفيزيائية المتداولة في عملنا الحالي ولمحة بسيطة حول المواد التي قمنا بدراستها حيث سنعرض الفرق بينها و سبب اختيارنا لها.

III. 1. السبائك:

هي مواد تتكون من الفلز وعنصر آخر على الأقل. تحتوي معظم السبائك على كمية كبيرة من الفلز الرئيسي أو الأساسي وكميات اقل من المكونات الأخرى التي تكون فلزات أو لا فلزات مثل الكربون والسليكون. و العديد من الفلزات النقية اللينة جدا قد تحتوي على عيوب يمكن التغلب عليها بمزجها بعناصر أخرى. قد تحتوي السبيكة الواحدة على ثلاث أو أربع مواد أخرى مختلفة أو أكثر.

III. 2. تصنيف المواد الصلبة:

صنفت المواد الصلبة حسب ناقليتها 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 أنصاف النواقل ومعدومة في النواقل مثل المعادن. يمثل الشكل III. 1 مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف الناقلة والمواد العازلة. كما ظهرت تسميات أخرى مثل ما بين المعادن وأنصاف المعادن فأما بالنسبة للفرق بين النصف المعدن و النصف الناقل فهو يكمن في ان النصف المعدن له خاصية المعدن من جهة و خاصية النصف الناقل من جهة اخرى . واما بالنسبة لما بين المعادن فهي سبائك مكونة من معادن لكن بروابط لا معدنية.



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

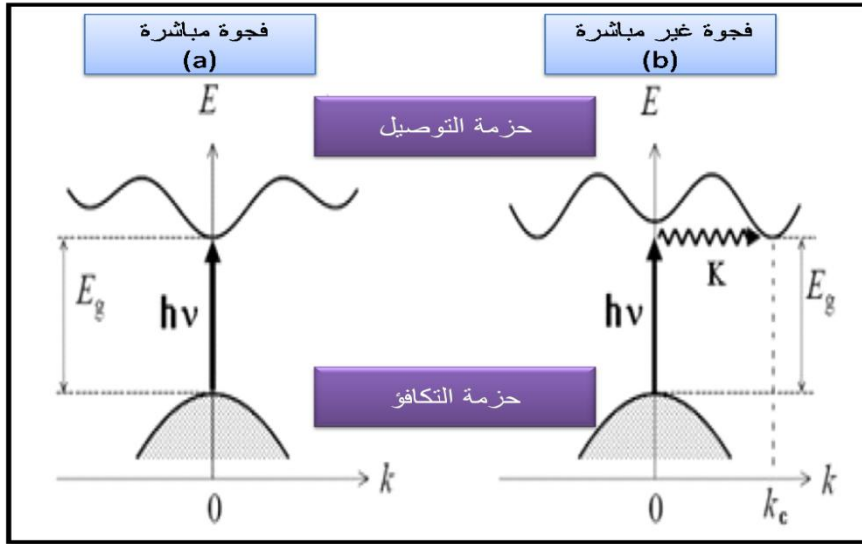
نميز نوعين من الفجوات الطاقوية كما يوضحه الشكل III.2

❖ فجوة طاقوية مباشرة (Gap direct)

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

❖ فجوة طاقوية غير مباشرة (Gap indirect)

عند انتقال الإلكترون من أعلى قمة في حزمة التكافؤ إلى أدنى قمة في حزمة التوصيل بصورة غير عمودية يسمى عندها هذا الانتقال بالانتقال غير المباشر [1] وحينئذ تكون الفجوة غير مباشرة.

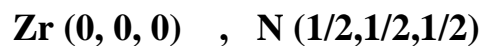


الشكل III.2: الانتقالات الالكترونية المباشرة وغير المباشرة.

III.3. المواد المدروسة :

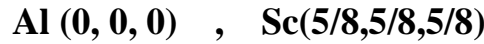
اهتم العلماء في السنوات الأخيرة بدراسة الخصائص الفيزيائية لعناصر مختلفة للمواد الصلبة بأنواعها وبطرق متعددة و قد اخترنا في عملنا هذا عنصرا من كل نوع ، حيث اخترنا :

• من المعادن (Metal) اخترنا (ZrN) الذي يستعمل في الطاقات النظيفة وهو من أهم المعادن المستعملة في المستقبل وما نلاحظه ان البنيات الالكترونية وطيف الاهتزاز الخاصة بهذا المعدن ما زالت قيد الدراسة [2-5]. وهو يستعمل في العديد من المجالات الصناعية بسبب خصائصه البنيوية المميزة و ناقلية العالية للكهرباء،.... هذا المعدن صيغته من الشكل AX حيث (A= Zr, X= N) و ينتمي الى المجموعة (Fm-3m) (N°=225) التي تتبلور في شكل بلوري مكعب إذ تتمركز الذرات في المواضع التالية :



• أما بالنسبة لعناصر ما بين المعادن (inter-metal) كان اختيارنا على (Al₂Sc) و هو مركب يتميز بخصائص مغناطيسية ممتازة، و ناقلية فائقة. و هو مزيج من المعدنين Al و Sc و صيغته من الشكل

A_2X حيث ($A=Al, X=Sc$). نذكر ان سبيكة ما بين المعادن تتشكل من بعض المكونات الخاصة في ظروف ضغط معينة، حيث أنها عبارة عن تناوب للذرات التي تشكل بنية دورية مما يؤدي إلى تشكل هاته السبيكة في حالة وجود فرق كبير في الكهروسلبية، وهذا يؤدي إلى تنوع في الكثافة الالكترونية حيث تتولد روابط معدنية لكن ليس بشكل دائم لأنها تصبح تساهمية جزئيا أو أيونية. سبيكة Al_2Sc تتبلور في شكل بلوري مكعب مركز الوجوه حسب البنية ($C15$). التي هي بنية مكعبة مركزة الوجوه معرفة بالمجموعة ($Fd-3m$) ($N^{\circ}=227$) ومن هذا المنطلق فان البنية البلورية تأخذ شكل رباعي الأسطح، فيجري الانضمام لهاته الأسطح من قبل القمم والرؤوس ما يلخص ان الذرات الخاصة بالعنصر X تشغل الفراغات بين رباعيات الوجوه لتشكل شبكة من نوع ماسي حيث ان الشبكة هي مكعب مركز الوجوه يحتوي على 8 عقد Al_2X في الخلية الواحدة. و تتموضع الذرات كالتالي :



• أما بالنسبة لأنصاف النواقل (semi-conducteur) فقد اخترنا ($AlAs$) الذي هو احد أنصاف النواقل الأكثر أهمية في المواد الالكتروضوئية ، هذه المادة تتميز بخصائص فيزيائية ممتازة ما يجعلها مركز اهتمام لميدان التطبيقات التكنولوجية، خاصة استخدامها المتكرر في الهياكل المبنية بناء على شكل [6-8] $GaAs$. فهو من الصيغة XP ($X=Al, P=As$). هذه السبيكة في الشروط العادية (الطبيعية) هي من بنية (zinc blende) من مجموعة التناظر ($F-43m$) ($N^{\circ}=216$) مع العلم ان شبكة zinc blende ذات بنية مكعبة مركزة الوجوه (cfc) إذ تتمركز الذرات في المواضع التالية [9]:



• وأخيرا كمثال لأنصاف المعادن (half-metal) فقد أخذنا (Ti_2NiAl) الذي هو من نوع الهسلير (Heusler) صيغته X_2YZ اين يكون العنصرين X و Y ينتميان للمعادن الانتقالية والعنصر Z هو عنصر مغناطيسي ويستعمل هذا المركب في بناء الأجهزة الحساسة من الرتبة النانوية بسبب تميزه بالسبين الالكتروني وهو محل عدة دراسات لأهميته في مجال spinotronique. ان استعمال هاته المواد يكمن في مجالات متعددة وهذا راجع لسهولة تفاعلها مع مواد مختلفة كالهيدروجين والأكسجين ... فنتميز هذه السبائك بخصائصها الميكانيكية و المغناطيسية الجيدة جدا وهي فائقة التوصيل، على سبيل المثال فان البحوث المستقبلية تحاول استخدام رواسب بعض المواد في التوربينات المعدنية لتحسين خصائصها. هذه السبيكة تنتمي الى المجموعة (F-43m) ($N^\circ=216$) وتتموضع الذرات كالتالي :



Reference

- [1] Fahrenbruch A. L. and Bube R. H. Led, *Fundamentals of Solar Cells*, Academic, New York, (1993).
- [2] C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 63, 155106 (2001).
- [3] W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* 62, 13538 (2000).
- [4] E. I. Isaev, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, R. Ahuja, Y. K. Vekilov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, and B. Johansson, *J. Appl. Phys.* 101, 123519 (2007).
- [5] R. Heid, K.-P. Bohnen, B. Renker, T. Wolf, and H. Schober, *Phys. Rev. B* 71, 092302 (2005).
- [6] J. Singh, *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*, Cambridge University Press, New York, 2003.
- [7] F. Annane, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, *Comput. Mater. Sci.* 50, 274 (2010).
- [8] B. Amrani, *Superlatt. Microstruct.* 40, 65 (2006).
- [9] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7e édition. Dunod, Paris, 1998.

الفصل IV:

النتائج والمناقشة

IV.1. مقدمة:

ان معرفة الخصائص البنيوية في فيزياء المواد أمر لا بد منه ، وخاصة إذا كان الأمر يتعلق بالمحاكاة لأنه يعطينا معلومات عن البنية المجهرية للمادة فلأجل دراسة الخصائص الفيزيائية للمادة (الالكترونية ، المرنة، الضوئية ، المغناطيسية....) فلا بد من المرور بالخصائص البنيوية. في هذا الفصل سندرس الخصائص البنيوية و الالكترونية لمواد متعددة باستعمال نظرية DFT و تقريباتها (LDA) (GGA-PBE) (GGA-PBEsol) والمعروضة في الفصل الأول، و باستعمال طريقة (FP-LAPW) والمعروضة في الفصل الثاني، والمدرجين في برنامج Wien2K الذي استعملناه في دراستنا.

نذكر ان الهدف من الدراسة ليس دراسة المواد بقدر دراسة مقارنة مدى صلاحية مشتقات نظرية دالية الكثافة في دراسة خصائص المواد بأنواعها ،لذلك قمنا باختيار سبائك ثنائية وثلاثية ذات بنية مكعبة لتسهيل الحسابات واعتمدنا و بشكل عشوائي في اختيارنا عنصر من كل صنف من المواد، حيث اخترنا من المعادن (Metal) ZrN ومن أشباه النواقل (semi-conducteur) AlAs و اخترنا من بين المعادن (inter-metal) Al₂Sc و من بين انصاف المعادن (half-metal) اخترنا Ti₂NiAl .

IV.2. ثوابت الحساب :

لحساب الخصائص الفيزيائية ولأجل الحصول على الدقة المرجوة 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 شمولية كل الالكترونات القلبية في كرة (Muffin-tin)

• تجنب التداخل بين كرات (Muffin-tin)

➤ معامل القطع $K_{max} * R_{MT}$

- RMT 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.
- K_{Point} النقاط المعتبرة من منطقة بريلوين.

تم تحديد ثوابت الحساب الموضحة في الجدول 1.IV

عدد النقاط K_{Point}	$K_{max} * R_{MT}$	السبائك
500	7	ZrN
500	7	Al ₂ Sc
500	7	AlAs
1000	8	Ti ₂ NiAl

الجدول رقم 1.IV: مجموعة ثوابت الحساب للسبائك المختارة للدراسة

ثم أدخلنا هذه المعطيات في برنامج Wien2k لكل من (ZrN), (Al₂Sc), (AlAs), و (Ti₂NiAl).

وذلك باستعمال مشتقات دالية الكثافة الثلاث (LDA), (GGA-PBE), (GGA-PBEsol) لكل سبيكة على حدى.

3.IV. الخصائص البنيوية :

من اجل دراسة الخصائص البنيوية ارتأينا إلى حساب ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية و مشتقة

معامل الانضغاطية وذلك باستعمال المعطيات المدونة في الجدول رقم 2.IV:

تجربة ثابت الشبكة $a_0(\text{Å})$	البنية و المجموعة الخاصة	السبائك
4.585[1]	Fm-3m 225 Zr (0, 0, 0) N (1/2,1/2,1/2)	ZrN
7.580[2]	Fd-3m 227 Al (0, 0, 0) Sc(5/8,5/8,5/8)	Al ₂ Sc
5,6605[3]	F-43m 216 Al (0, 0, 0) As (1/4,1/4,1/4)	AlAs
6.195[4]	F-43m 216 Ti (0, 0, 0) Ti (1/4, 1/4, 1/4) Ni (1/2, 1/2, 1/2) Al (3/4, 3/4, 3/4)	Ti ₂ NiAl

الجدول رقم 2.IV: البنية، المجموعة الخاصة وثابت الشبكة البلورية التجريبي للسبائك

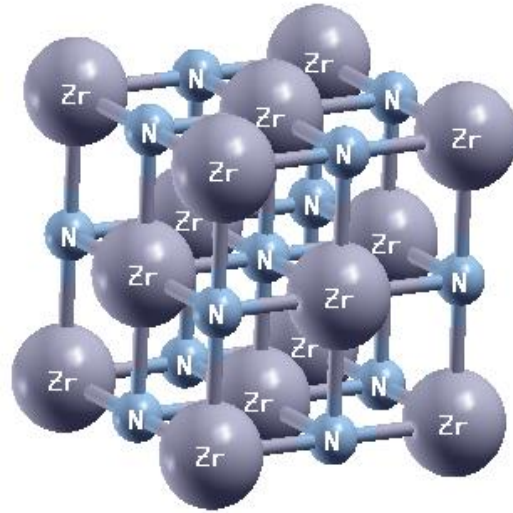
(ZrN), (AlAs), (Al₂Sc), (Ti₂NiAl)

تعطى التوزيعات الالكترونية للعناصر Al, As, N, Zr, Ti, Sc في الجدول 3.IV كالتالي :

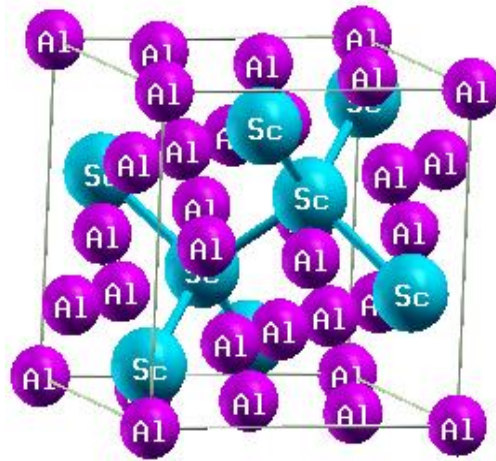
اسم المركب	العدد الذري Z	التوزيع الالكتروني
الومنيوم Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
زرنيخ As	33	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$
نيتروجين N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
زركونيوم Zr	40	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^2$
تيتانيوم Ti	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$
سكانديوم Sc	21	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$

الجدول رقم 3.IV: التوزيعات الالكترونية للعناصر

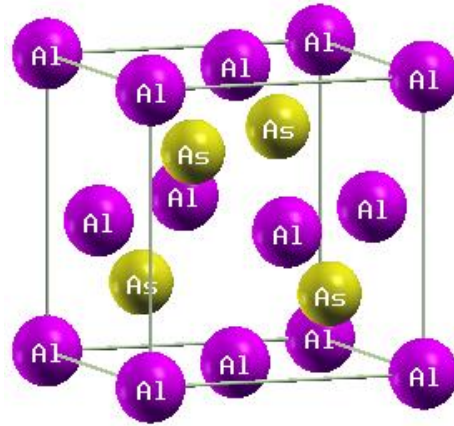
وعموما هذه المركبات تتبلور في بنية مكعبة متماسكة ومستقرة ، فتكون البنية المجهرية للسبائك حسب الأشكال 1. IV, 2. IV, 3. IV, 4. .



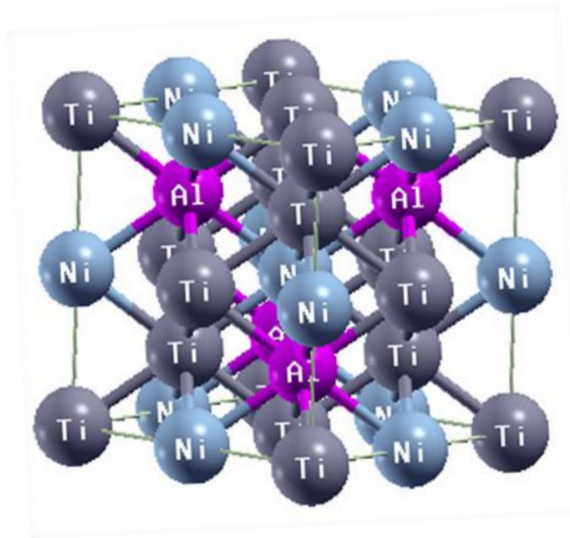
الشكل 1.IV: البنية البلورية ZrN



الشكل 2.IV: البنية البلورية Al₂Sc



الشكل IV.3: البنية البلورية AlAs

الشكل IV.4: البنية البلورية Ti₂NiAl

كما يتعين علينا حساب الطاقة الكلية من اجل قيم مختلفة لثوابت الشبكة البلورية a (\AA) بجوار القيمة

التجريبية (a_0) ثم رسم منحنى قيم الطاقة بدلالة الحجم (a^3) ثم تكييفها بمعادلات الحالة المختلفة.

IV.4. معادلات الحالة :

1- معادلة Murnaghan:

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

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:

ب- معادلة Birch-Murnaghan :

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

ج- معادلة Vinet-Rose :

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

د- معادلة Poirier-Tarantola :

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

IV. 5. النتائج والمناقشة :

قمنا بحساب ثابت الشبكة البلورية $a(\text{\AA})$ ، ومعامل الانضغاطية β والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية β' فأنجزنا الحسابات بثلاث تقريبات (LDA), (GGA-PBE), (GGA-PBESol) للسبائك الأربعة. فكانت النتائج معروضة على شكل أربع معادلات حالة المذكورة أعلاه والمدرجة في الجدول رقم 4.IV.

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 Murnaghan لإكمال دراستنا. فمثلنا منحنيات الطاقة بدلالة الحجم وفق معادلة الحالة Murnaghan كما تبينه الوثائق رقم 1.IV، 2.IV،

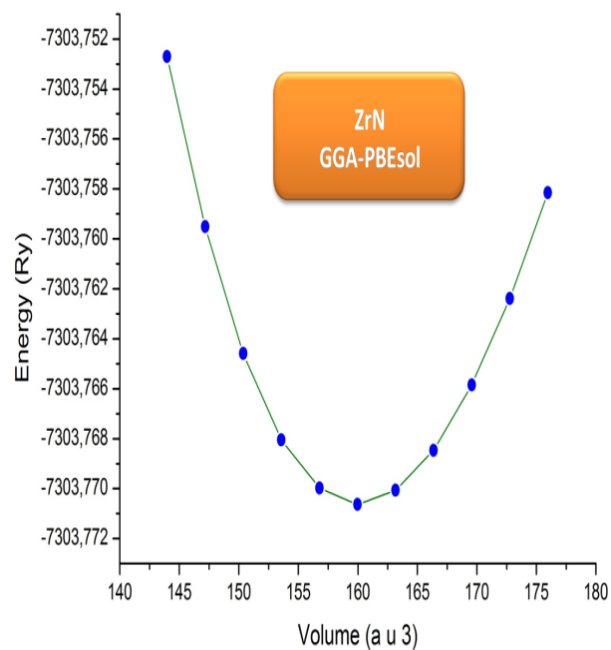
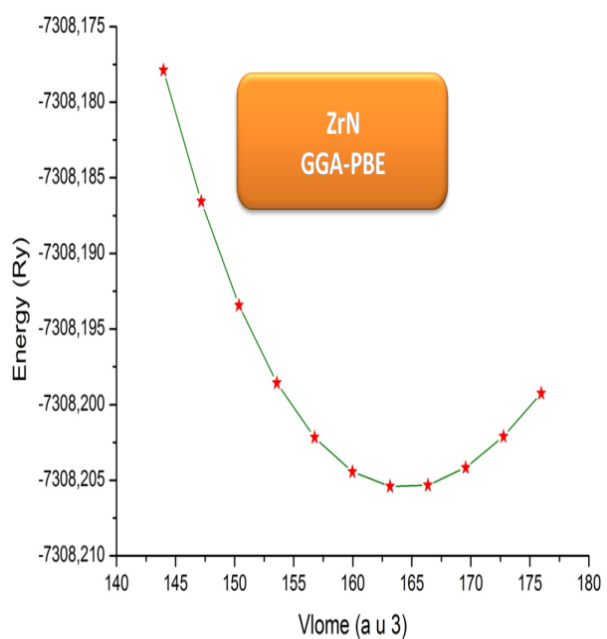
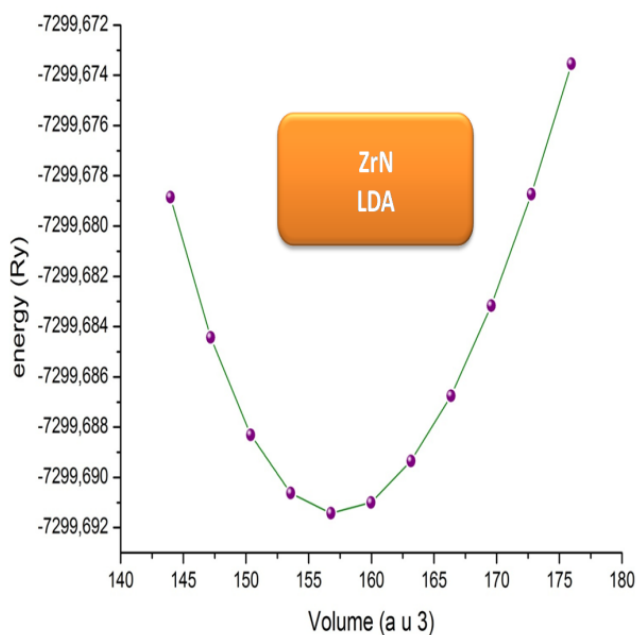
3.IV، 4.IV حيث لاحظنا ان منحنى تغيرات الطاقة يتناقص إلى قيمة سفلى ثم يزداد (أي هناك قيمة حدية سفلى E_{\min} توافق حجم معين) هذه القيمة تتوافق مع قيمة كثافة الحالة الأساسية للجسيمات حيث ترتبط جميع

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \text{ الحالة الخصائص الفيزيائية بهذه الحالة}$$

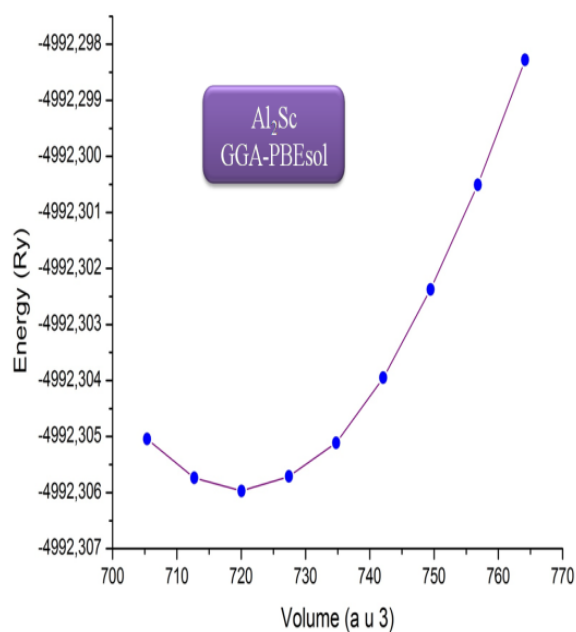
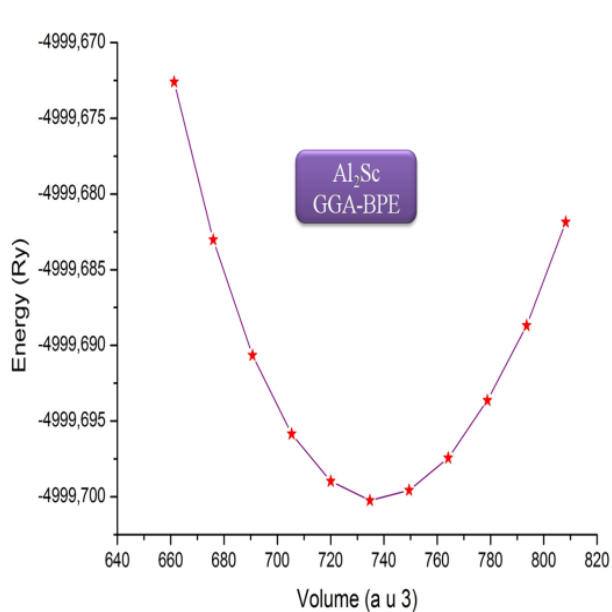
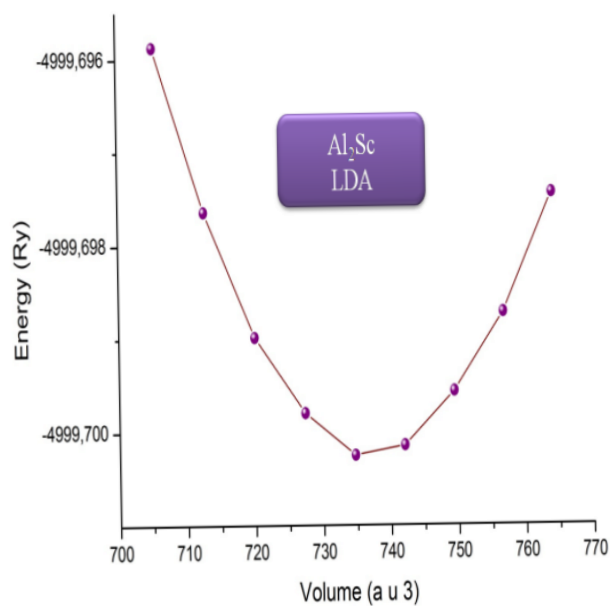
	LDA			GGA-PBE			GGA-PBEsol		
	a(Å)	β	β'	a(Å)	β	β'	a(Å)	β	β'
Al ₂ Sc	7.5886 ⁽¹⁾	87.6078	3.0930	7.5878 ⁽¹⁾	88.9827	3.3057	7.5284 ⁽¹⁾	71.8558	4.3825
	7.5886 ⁽²⁾	87.6538	3.1000	7.5878 ⁽²⁾	89.2422	3.3405	7.5285 ⁽²⁾	72.0910	4.4511
	7.5885 ⁽³⁾	87.6385	3.1302	7.5878 ⁽³⁾	89.2719	3.3236	7.5285 ⁽³⁾	72.2046	4.4841
	7.5885 ⁽⁴⁾	87.6327	3.1440	7.5878 ⁽⁴⁾	89.2916	3.3102	7.5285 ⁽⁴⁾	72.3747	4.5113
ZrN	4.5336 ⁽¹⁾	284.8605	4.2253	4.6018 ⁽¹⁾	254.145	4.0789	4.5607 ⁽¹⁾	271.874	4.1302
	4.5336 ⁽²⁾	285.7818	4.1822	4.6017 ⁽²⁾	254.434	4.2120	4.5607 ⁽²⁾	272.774	4.1611
	4.5337 ⁽³⁾	286.1803	4.1623	4.6016 ⁽³⁾	254.583	4.2759	4.5606 ⁽³⁾	273.182	4.1741
	4.5337 ⁽⁴⁾	286.5921	4.1352	4.6015 ⁽⁴⁾	254.797	4.3481	4.5606 ⁽⁴⁾	273.635	4.1832
AlAs	5.6338 ⁽¹⁾	75.5430	4.5553	5.7332 ⁽¹⁾	71.8550	4.3825	5.6790 ⁽¹⁾	71.8558	4.3825
	5.6339 ⁽²⁾	75.8273	4.5159	5.7330 ⁽²⁾	72.0910	4.4511	5.6789 ⁽²⁾	72.0910	4.4511
	5.6339 ⁽³⁾	75.9565	4.4983	5.7329 ⁽³⁾	72.2046	4.4841	5.6788 ⁽³⁾	72.2046	4.4841
	5.6340 ⁽⁴⁾	76.1201	4.4561	5.7328 ⁽⁴⁾	72.3747	4.5113	5.6788 ⁽⁴⁾	72.3747	4.5113
Ti ₂ NiAl	6.0571 ⁽¹⁾	144.8226	4.3362	6.2036 ⁽¹⁾	123.9671	3.9808	6.1278 ⁽¹⁾	134.3381	4.2000
	6.0579 ⁽²⁾	145.3436	4.1129	6.2023 ⁽²⁾	124.9592	4.0600	6.1281 ⁽²⁾	135.4861	4.1347
	6.0582 ⁽³⁾	145.5252	4.0246	6.2031 ⁽³⁾	125.4061	4.0921	6.1282 ⁽³⁾	135.9663	4.1041
	6.0585 ⁽⁴⁾	145.6118	3.9314	6.2030 ⁽⁴⁾	125.8935	4.1076	6.1284 ⁽⁴⁾	136.4118	4.0552

الجدول رقم 4.IV: حساب ثابت الشبكة البلورية a(Å)، ومعامل الانضغاطية β والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية β' .

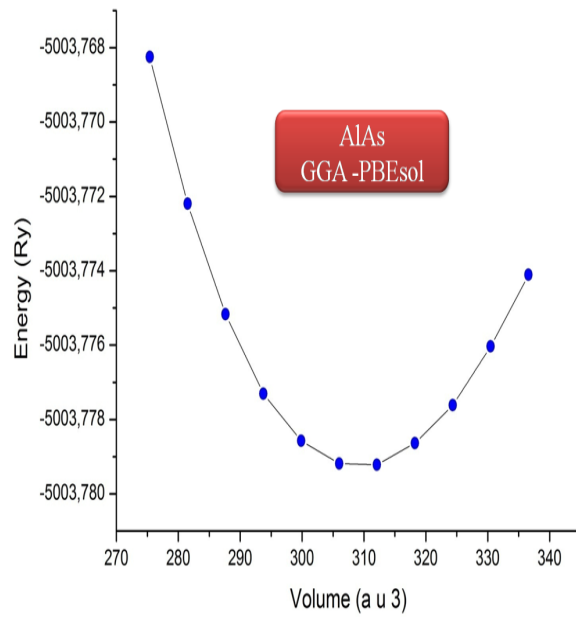
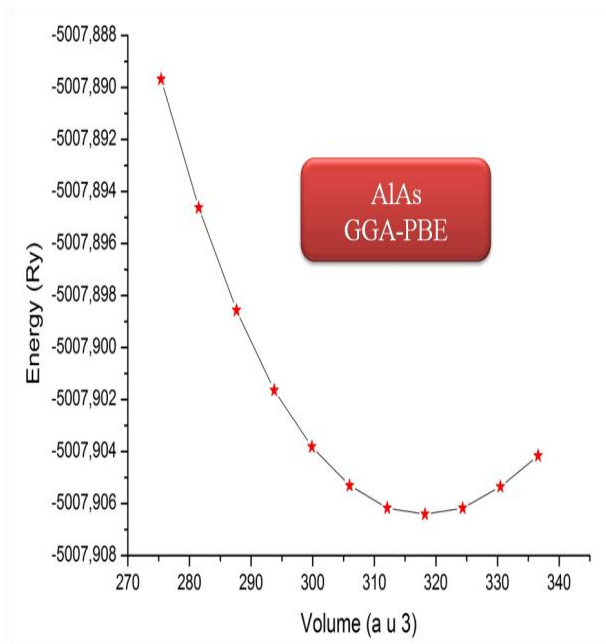
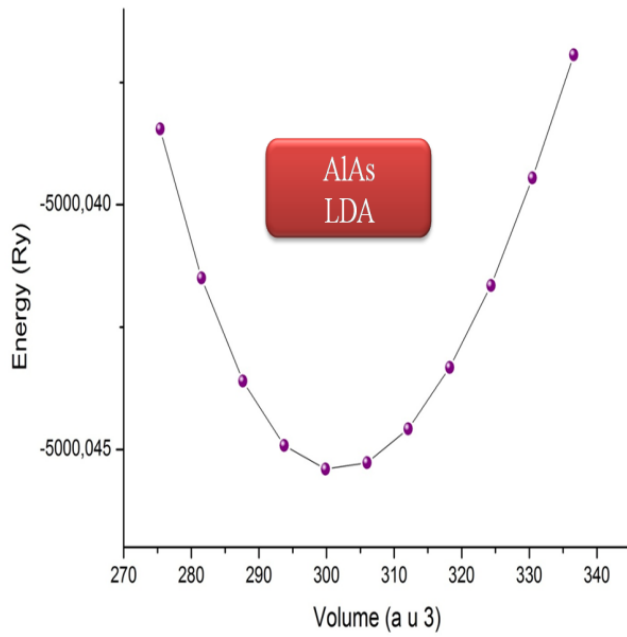
- (1) Murnaghan
- (2) Birch-Murnaghan
- (3) Vinet-Rose
- (4) Poirier-Tarantola



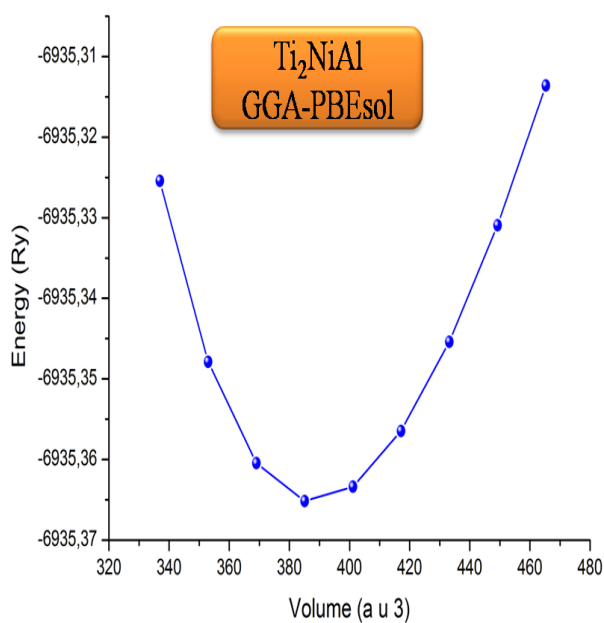
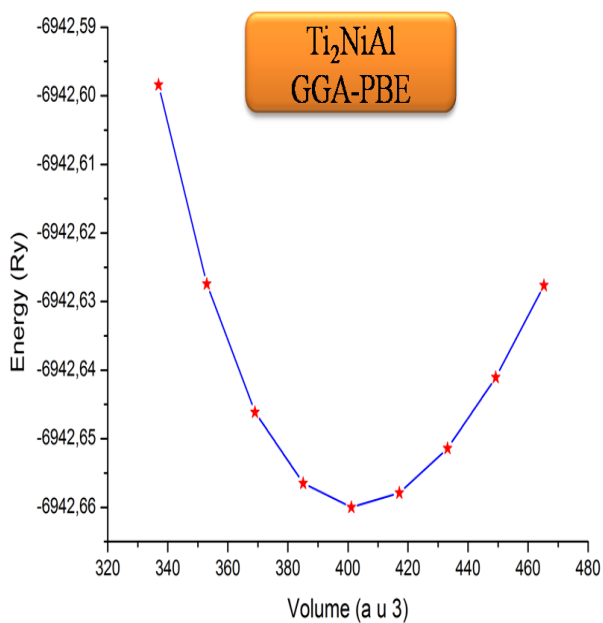
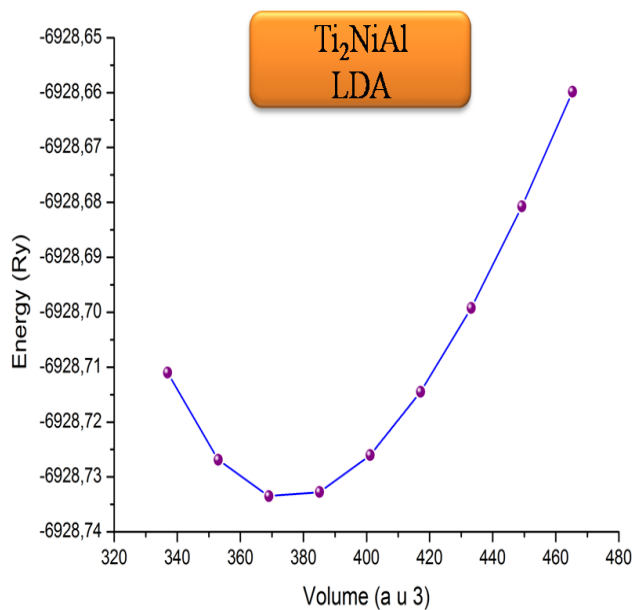
الوثيقة 1.IV: تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للعنصر ZrN بطريقة (LDA), (GGA-PBE), (GGA-PBEsol).



الوثيقة 2.IV: تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للعنصر Al₂Sc بطريقة (LDA), (GGA-PBE), (GGA-PBEsol).



الوثيقة 3.IV: تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للعنصر AIAs بالطرق (LDA), (GGA-PBE), (GGA-PBEsol).



الوثيقة 4.IV: تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للعنصر Ti₂NiAl بطريقة (LDA), (GGA-PBE), (GGA-PBEsol).

و بعدها قمنا بمقارنة النتائج المتحصل عليها حسابيا بالطرق (LDA), (GGA-PBE), و (GGA-PBEsol) لكل من السبائك (ZrN) و (Al₂Sc), (AlAs), و (Ti₂NiAl) مع النتائج التجريبية المتوفرة حيث اخترنا للمقارنة النتائج الموافقة لمعادلة الحالة Murnaghan. (جدول رقم 5.IV) ف سجلنا الملاحظات التالية :

➤ معظم قيم ثابت الشبكة البلورية مقارنة للنتائج التجريبية.

➤ القيم المحسوبة لمعامل الانضغاطية ومشتقة معامل الانضغاطية، من اجل جميع السبائك و بالطرق

المختلفة كانت جيدة و مقارنة للقيم النظرية المتاحة في المراجع.

كما قمنا بحساب نسبة الخطأ مقارنة بالقيم التجريبية فتحصلنا على النتائج المدونة في الجدول رقم 6.IV

فلاحظنا ان :

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

التجربة		GGA-PBEsol		GGA-PBE		LDA		السبائك
β β'	a_0 (Å)	β β'	a (Å)	β β'	a (Å)	β β'	a (Å)	
270 ^[5] 4.28 ^[6]	4.5850 ^[1]	271.874 4.1302	4.5607	254.145 4.0789	4.6018	284.8605 4.2253	4.5336	ZrN
92.00 ^[7] /	7.5800 ^[2]	71.8558 4.3825	7.5284	88.9827 3.3057	7.5878	87.6078 3.0930	7.5886	Al ₂ Sc
74.±4 ^[8] 5.01±1 ^[8]	5.6605 ^[3]	71.8558 4.3825	5.6790	71.8550 4.3825	5.7332	75.5430 4.5553	5.6338	AlAs
/ /	6.1950 ^[4]	134.3381 4.2000	6.1278	123.9671 3.9808	6.2036	144.8226 4.3362	6.0571	Ti ₂ NiAl

الجدول رقم 5.IV: نتائج ثابت الشبكة البلورية ومعامل الانضغاطية والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية بالطرق (LDA), (GGA-PBE), و (GGA-PBEsol).

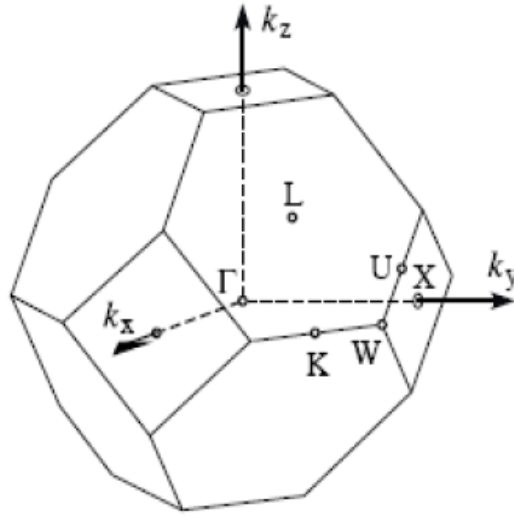
المواد	Ti ₂ NiAl	AlAs	Al ₂ Sc	ZrN
التجريبي (Å) a ₀	6.1950	5.6605	7.5800	4.5850
LDA	6.0571 -2.28%	5.6338 -0.47%	7.5886 0.11%	4.5336 -1.13%
GGA-PBE	6.2036 0.14%	5.7332 1.26%	7.5878 0.10 %	4.6018 0.37 %
GGa-PBEsol	6.1278 -1.09 %	5.6790 0.33%	7.5284 -0.68%	4.5607 -0.53%

الجدول رقم IV. 6: نسبة الخطأ لثابت الشبكة البلورية بالطرق (LDA), (GGA-PBE), و (GGA-PBEsol)

6.IV الخصائص الالكترونية:

تتجلى أهمية الخصائص الالكترونية للمواد الصلبة في تحديد نوعية المادة المدروسة، معرفة طبيعة الروابط المختلفة بين ذراتها، هذه الخصائص توضح عن طريق بنية العصابات، وكثافة الحالة . في الفيزياء الصلبة ، نظرية عصابات الطاقة هي تشكيل الطاقة مع اخذ الالكترونات الداخلية، من معادلة الانتشار $E(K)$ ومن هذه المعادلة يمكن إيجاد قيم مهمة وأهمها الطاقة E_g (الفصل الطاقوي أو الفجوة الطاقوية)، الكتلة الفعالة، عرض عصابة التكافؤ ، انتقال الالكترونات بالاستعانة بقيمة الفصل الطاقوي E_g يمكن معرفة نوعية المواد إما عازلة ، معدن ، شبه ناقل ، أو نصف معدنوتبريرها بدراسة كثافة الحالة. في هذا الجزء سنقوم بعرض و مناقشة عصابات الطاقة للسبائك (Al₂Sc) , (AlAs) , (ZrN) و (Ti₂NiAl). مع تحديد الطبيعة الالكترونية لهذه العناصر، وذلك باستخدام طريقة الأمواج المستوية المزدادة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW) (حالة التقريب النسبي لدالة الموجة) أين تحصلنا على عصابات الطاقة وفق خطوط واصلة بين النقاط عالية التناظر في منطقة بريلوين للمركبات (AlAs) , (ZrN) و (Al₂Sc) و (Ti₂NiAl). باستعمال تقريبات (GGA-PBE), (GGA-PBEsol), (LDA) نذكر ان منطقة بريلوين الأولى للبنية المكعبة و المعرفة في فضاء الشبكة المعكوسة، تتميز بنقاط عالية التناظر التالية الممثلة في الشكل IV.5.

$\Gamma (0.0.0)$, $X(1/2.0.1/2)$, $W(1/2.1/4.3/4)$, $K(3/8.3/8.3/4)$, $L (1/2.1/2.1/2)$



الشكل IV.5: منطقة بريلوين الأولى مرفقة بنقاط عالية التناظر.

في الحسابات التالية قمنا باستعمال التناظر الذاتي (SCF) (Self-consistent) مع اخذ قيم ثوابت الشبكة البلورية $a(\text{\AA})$ المحسوبة سابقاً في الخصائص البنوية .

IV.6.1. عصابات الطاقة للسبيكة ZrN :

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

$[-14,12] \text{ eV}$ ، حيث درست بالاتجاهات الأساسية في منطقة بريلوين، وفقاً لنقاط عالية التناظر

$X, Z, \Delta, \Gamma, \Lambda, L, W, K$. نلاحظ في هذه الحالة التحام بين عصابتي النقل والتكافؤ في النقطة X

وذلك مهما كانت دالية الكثافة المختارة (GGA-PBEsol), (GGA-PBE), (LDA) هذا التداخل

($E_g = 0 \text{ eV}$) يؤكد الخاصية المعدنية (metal) للسبيكة (ZrN).

IV. 6. 2. عصابات الطاقة للسبيكة Al_2Sc :

بنية عصابات الطاقة للعنصر Al_2Sc رسمت كما في الشكل رقم IV 7. من حدود المجال الطاقوي

eV [-14,12] ، حيث درست بالاتجاهات الأساسية في منطقة بريلوين، وفق النقاط عالية التناظر

: K و $W, L, \Lambda, \Gamma, \Delta, X, Z$. العصابات جمعت في ثلاث مجموعات مفصولة عن بعضها البعض :

أول مجموعة متواجدة في المجال الطاقوي eV [-4.5، -9.5]. أما المجموعة الثانية فهي محصورة من

(-4.5) إلى غاية مستوي فارمي. ما نلاحظه جيدا وجود تداخل شديد بين عصابتي النقل وعصابة التكافؤ

كما هو واضح في النقاط L, Λ, X مع ثبات غياب الفجوة الطاقوية ، هذا التداخل للعصابات المتواجد على

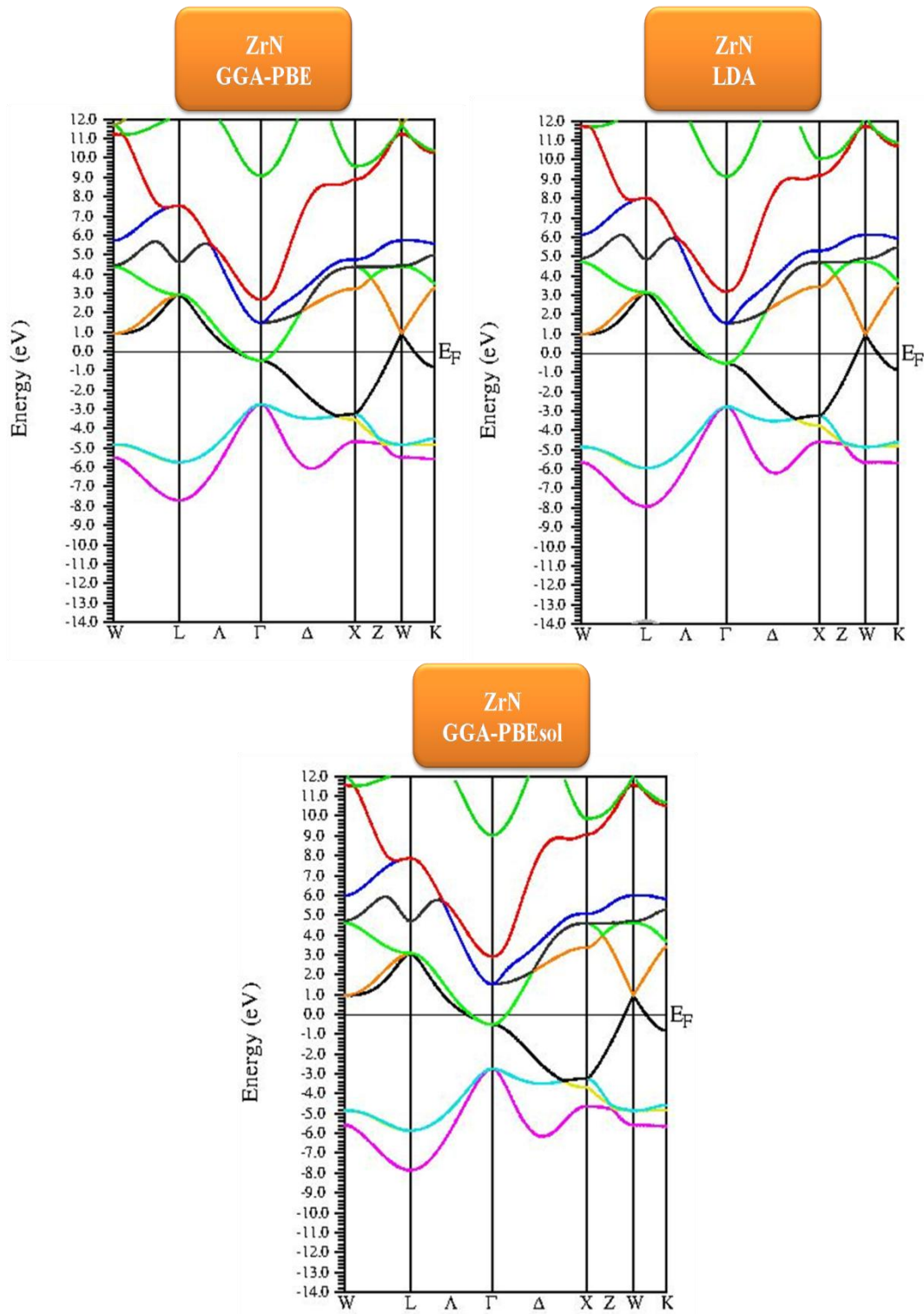
مستوى فارمي، يؤكد الخاصية المعدنية لهذا المركب لكن يتعين دراسة الروابط.

IV. 6. 3. عصابات الطاقة للسبيكة $AlAs$:

عصابات الطاقة للمركب $AlAs$ ممثلة في الشكل IV 8. من حدود المجال الطاقوي eV [-14,12]

• نلاحظ انه في حالة (LDA) الشرائط الطاقوية جمعت في مجموعتين منفصلتين تشتركان في

نقطتين ، أول مجموعة متواجدة في المجال الطاقوي eV [-12 ، 0].



الشكل 6.IV: يمثل عصابات الطاقة للعنصر ZrN في تقريبات (LDA), (GGA-PBE), (GGA-PBEsol).

أما المجموعة الثانية فهي محصورة من مستوي فارمي إلى غاية 12eV. ما نلاحظه جيدا وجود تداخل بين

عصابتي النقل وعصابة التكافؤ في الموضعين Γ ، X أي عدم وجود الفجوة الطاقوية $E_g = 0\text{eV}$

أما بالنسبة لل داليتين (GGA-PBE) ، (GGA-PBESol) فنلاحظ ان العصابات جمعت في

مجموعتين منفصلتين يفصل بينهما حاجز طاقي: المجموعة الأولى في المجال الطاقي eV [-12 ، 0] و

المجموعة الثانية في المجال الطاقي من 1.459eV إلى غاية 12eV حيث نلاحظ جيدا أنهما مفصولتان

بفجوة طاقوية غير مباشرة (Γ - X) صغيرة نسبيا فكانت قيمتها $E_g=1.609\text{eV}$, $E_g=1.459\text{eV}$ على التوالي

حيث نلاحظ ان هذه القيم هي اقل من القيمة التجريبية $E_g(\text{exp})=2.22\text{ eV}$ وبنسبة أخطاء 27.52% و

34.28% على الترتيب. نقول ان في هذه الحالة الدالية GGA أعطت قيم مقارنة و بالنقصان.

لذلك ارتأينا إلى إعادة حساب قيمة الفاصل الطاقي بطريقة (TB-mBJ) للدالية (GGA -PBESol)

من اجل التصحيح فوجدنا $E_g=2.259\text{eV}$ وبذلك اقتربنا إلى القيمة التجريبية بخطأ قيمته 1.76 %.

ان وجود الفاصل الطاقي وقيمة صغيرة ($< 4\text{eV}$) يدل على ان العنصر (AlAs) يتميز بخاصية شبه

ناقل (semi-conducteur).

IV. 6. 4. عصابات الطاقة للشبكة Ti_2NiAl :

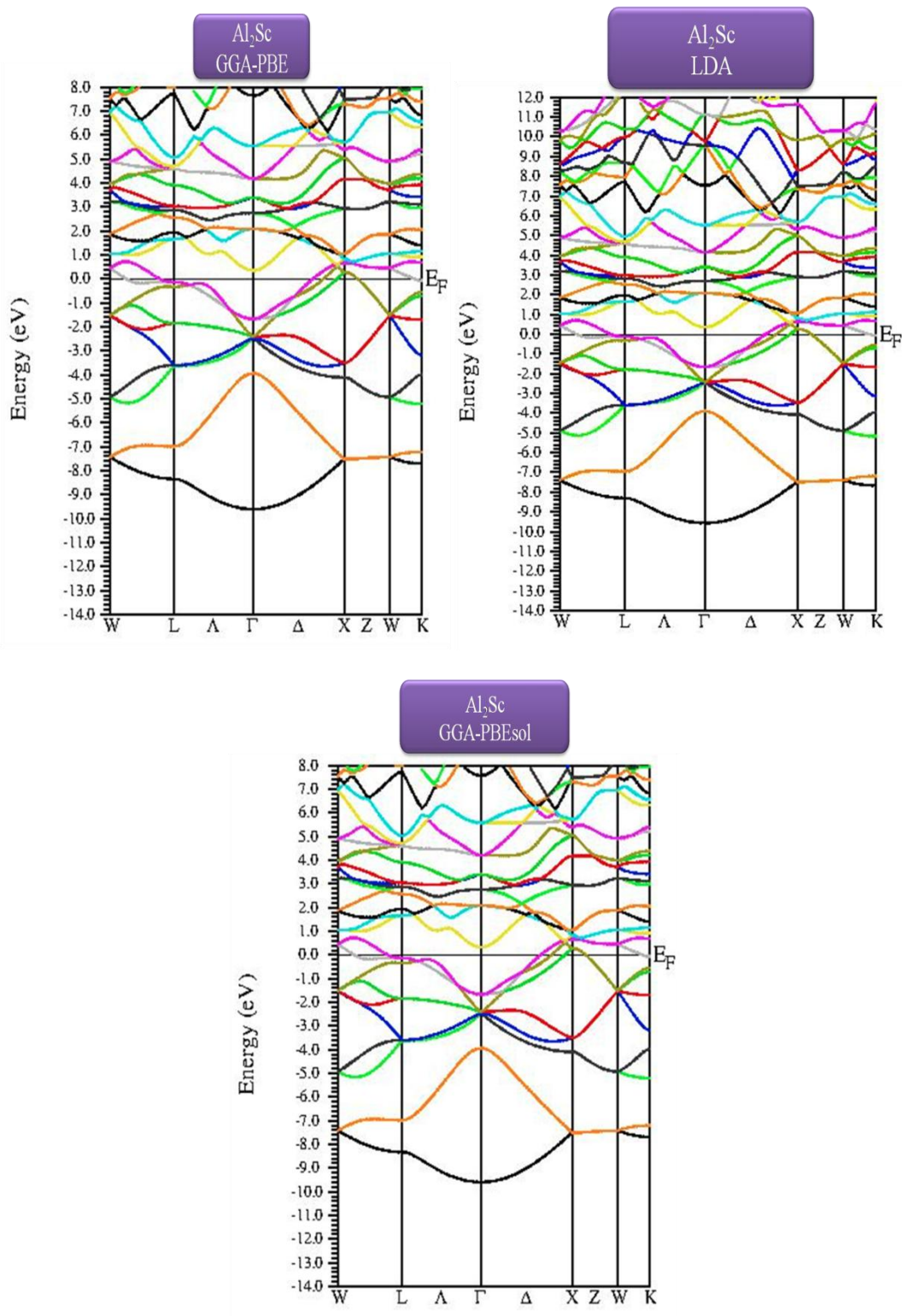
بنية عصابات الطاقة للعنصر Ti_2NiAl رسمت كما في الشكل رقم IV. 9 من حدود المجال الطاقي

eV [-14,12] ، حيث درست بالاتجاهات الأساسية في منطقة بريلوين، وفق النقاط عالية التناظر

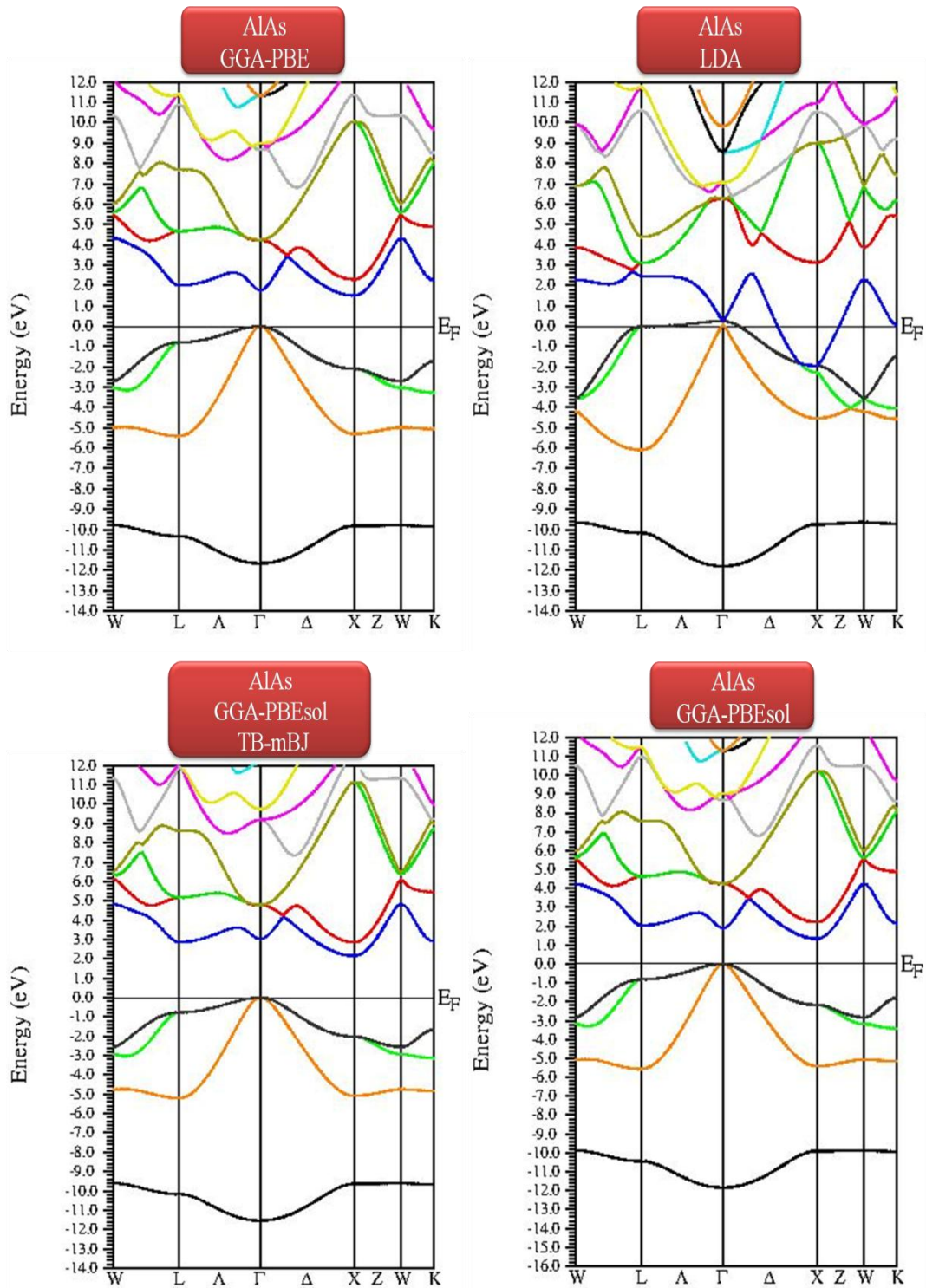
K و W , L , Λ , Γ , Δ , X , Z . قمنا بتلخيص جميع النتائج في الجدول رقم IV. 7.

E_g (eV)	(LDA)	(GGA PPE)	(GGA PBE Sol)	(TB-mBJ)	(exp) التجريبي
AlAs	0 100%	1.609 27.52%	1.459 34.28%	2.259 1.76%	2.22 [9]
Al₂Sc	0	0	0	/	0
ZrN	0	0	0	/	0[10]
Ti₂NiAl	0.572 0.35 %	0.51 -10.52%	0.523 -8.24%	0.556 - 2.46%	0.57 [11]

الجدول رقم IV. 7: نسبة الخطأ لقيمة الطاقة بالطريقة (LDA), (GGA-PBE), و (GGA-PBEsol) و (TB-mBJ)



الشكل 7.IV: يمثل عصابات الطاقة للعنصر Al_2Sc في تقريبات (LDA), (GGA-PBE), (GGA-PBEsol).



الشكل IV.8: يمثل عصابات الطاقة للعنصر AlAs في تقريبات (LDA), (GGA-PBE), (GGA-PBEsol).

من ملاحظتنا وجدنا ان هذا المركب :

• يتميز بخاصية معدنية بسبب التداخل الشديد و الواضح بين عصابتي النقل والتكافؤ في كل النقاط $W, L, \Lambda, \Gamma, \Delta, X, Z, K$ بالنسبة لسبين أعلى وذلك لجميع الداليات المستعملة في الدراسة (GGA-PBEsol), (GGA-PBE), (LDA). ويعني ان هذا المركب له خاصية معدنية في حالة سبين أعلى.

• أما بالنسبة لسبين أسفل فنلاحظ وجود فجوة طاقوية غير مباشرة قيمتها هي $E_g = 0.572 \text{ eV}$ و $E_g = 0.51 \text{ eV}$ و $E_g = 0.523 \text{ eV}$ عند استعمال الداليات (GGA-PBEsol), (GGA-PBE), (LDA) على التوالي و بنسب أخطاء 0.35% و 10.52% و 8.24% - ثم أعدنا الحساب بطريقة (TB-mBJ) من اجل التقريب (GGA-PBEsol) فكانت قيمة الفاصل الطاقوي هي $E_g = 0.556 \text{ eV}$ و بنسب خطأ 2.46% وبذلك كانت القيمة المحسوبة مقارنة بامتياز للقيمة التجريبية. ان وجود هذه الفجوة يدل على ان هذا المركب له خاصية نصف ناقل في حالة سبين أسفل.

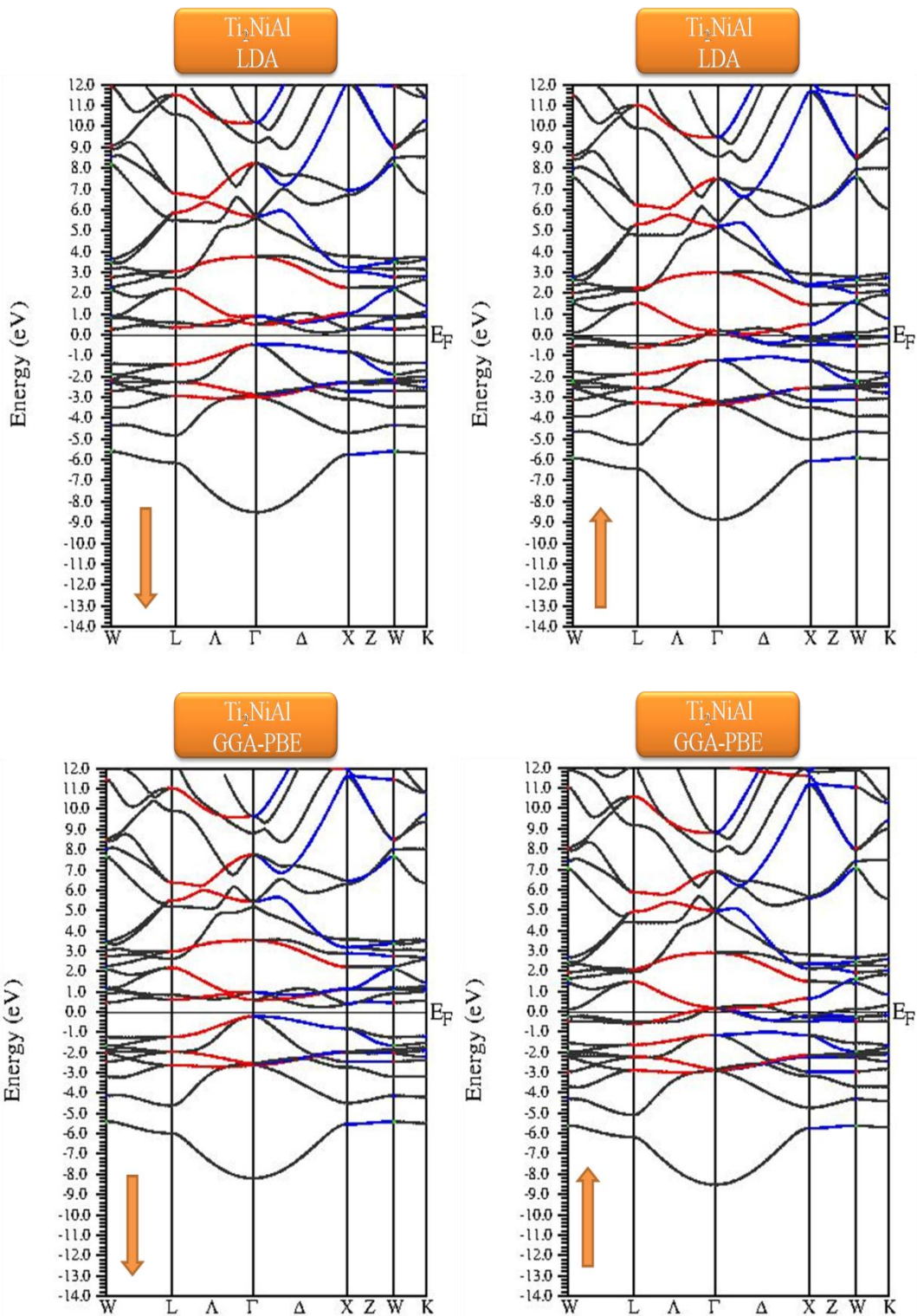
• بما ان المركب يتميز بخاصية معدنية في حالة سبين أعلى وخاصية نصف ناقل في حالة سبين أسفل إذن يمكن للمركب ان يكون نصف معدن ومن اجل التأكد من هذه الخاصية يجب التطرق إلى دراسة .DOS

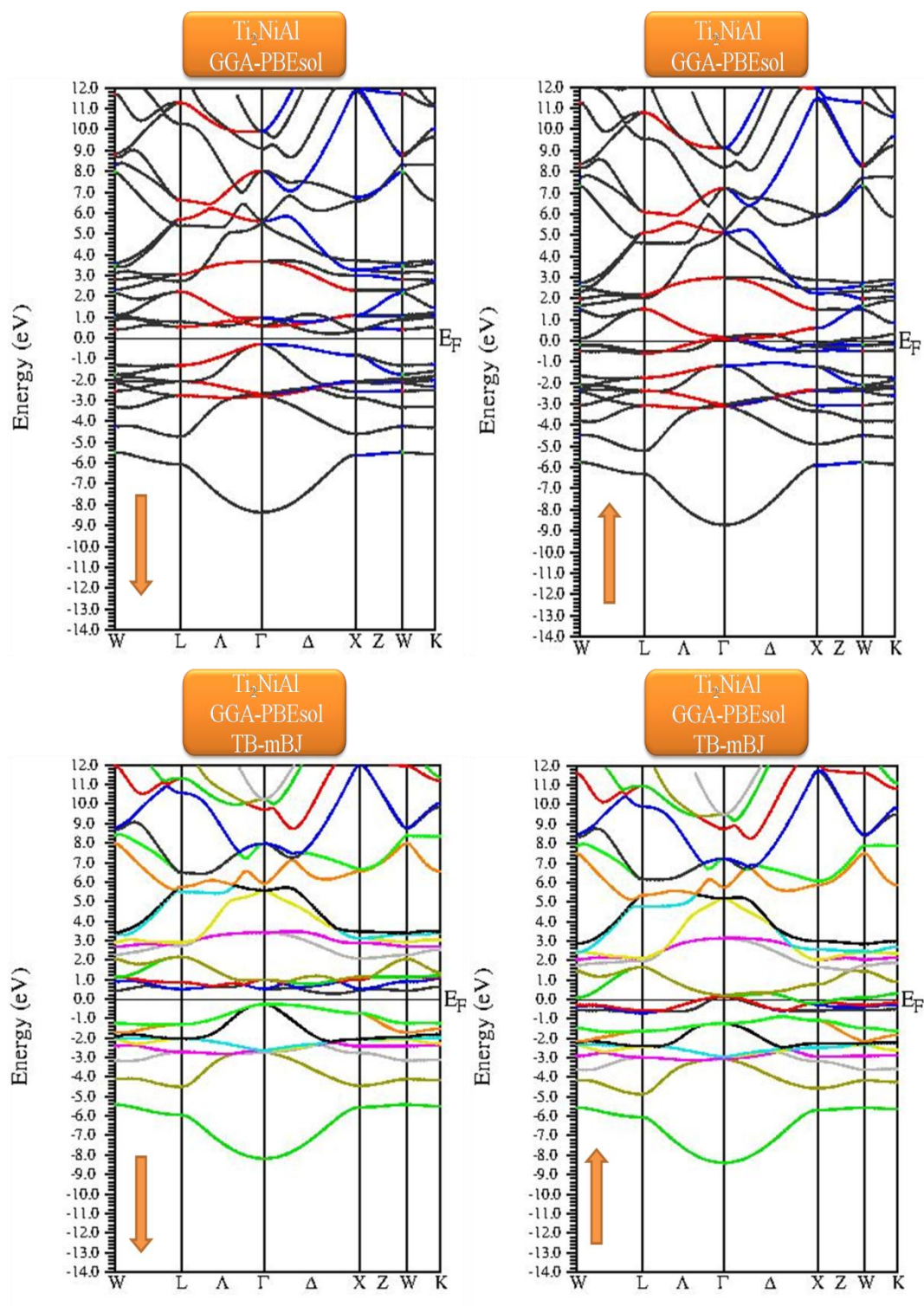
من خلال دراستنا للخصائص البنيوية و الالكترونية بمختلف الداليات (GGA-PBE), (LDA), (GGA-PBEsol) تبين انه:

- بالنسبة للخصائص البنيوية فالخطأ في حساب ثابت الشبكة البلورية لا يتعدى 2% سواءا بالزيادة أو بالنقصان مما يبين مدى صلاحية هذه التقريبات .
- بالنسبة للخصائص الالكترونية فقد تبين ان:

- القيمة المحسوبة للفاصل الطاقوي ببالية الكثافة (LDA) كانت مقارنة جدا للقيمة التجريبية.

- أما بالنسبة (GGA-PBE) و (GGA-PBEsol) فقد أعطت نتائج مقارنة بالزيادة مما توجب استعمال تصحيح TB-mBJ الذي أظهر قيمة مقارنة جدا من القيم التجريبية.





الشكل IV.9: يمثل عصابات الطاقة للعنصر Ti_2NiAl في تقريبات (LDA), (GGA-PBE), (GGA-PBEsol). .

References

- [1] K. Aigner, W. Lengauer, D. Rafaja & P. Ettmayer, *J. Alloys Compds.* 215, 121-1, (1994)
- [2] Kripjakevic PI, Zaluckij II. *Ibid* 1964:144
- [3] Jasprit Singh, *Physics of Semiconductors and Their Heterostructures*, McGraw-Hill, New York (1993).
- [4] Lei Feng Half-metallic full-Heusler compound Ti_2NiAl : A first-principles study. *Journal of Alloys and Compounds* (2011).
- [5] X.J. Chen, V.V. Struzhkin, S. Kung, H.K. Mao, R.J. Hemley, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 014501.
- [6] X.J. Chen, V.V. Struzhkin, Z.G. Wu, M. Somayazulu, J. Qian, S. Kung, A.N. Christensen, Y.S. Zhao, R.E. Cohen, H.K. Mao, R.J. Hemley, *PNAS* 102 (2005) 3198.
- [7] B. Mayer, H. Anton, E. Bolt, M. Methfessel, J. Sticht, J. Hariss, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11 (2003) 23–32.
- [8] R.G. Greene, H. Luo, T. Li, A. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* 72, 2045 (1994).
- [9] B. Monemar, *Phys. Rev. B* 8, 5711 (1973).
- [10] First-principles investigations on electronic, elastic and thermodynamic properties of ZrC and ZrN under high pressure, Aimin Hao, Tiejun Zhou, Yan Zhu, Xinyu Zhang, Riping Liu, *Materials Chemistry and Physics* 129 (2011) 99– 104
- [11] Half-metallic full-Heusler compound Ti_2NiAl : A first-principles study
Lei Feng, Chengchun Tang, Shuangjin Wang, Wenchen He, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 5187–5189.

خلاصة عامة

خلاصة عامة:

لقد قمنا في هذه المذكرة بدراسة الخواص البنيوية، والالكترونية لسبائك مختلفة الأنواع (ZrN) و (AlAs), (Al₂Sc) و (Ti₂NiAl). وباستعمال طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا و الكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية (DFT)، المدرجة في برنامج Wien2k لقد استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) وتقريب التدرج المعمم الخاص بالأجسام الصلبة (GGA-PBEsol) لمعالجة كمون تبادل-ارتباط V_{XC} وذلك لحساب الخواص البنيوية، ثم الخواص الالكترونية. يمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها فيما يلي:

1 - الخواص البنيوية

هناك تقارب جيد بين نتائج حسابات المعاملات البنيوية من ثابت الشبكة البلورية $a(\text{Å})$ ومعامل الانضغاطية β والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية β' حيث لم يكن اختيار معادلة الحالة Murnaghan، Birch-Murnaghan، Vinet-Rose، Poirier-Tarantola، مهما إذ كانت معظم النتائج المتحصل عليها لكل عنصر بالمعادلات الأربعة متقاربة برتبة 10^{-3} . ان حساب ثابت الشبكة البلورية $a(\text{Å})$ لم يتأثر اختيار دالية الكثافة (LDA)، (GGA-PBE)، و (GGA-PBEsol)، إذ كانت كل النتائج مقارنة للتجربة بنسبة خطأ لم تتجاوز 2% سواءا بالزيادة أو بالنقصان مما يبين مدى صلاحية هذه التقريبات في حساب الخصائص البنيوية التي لا تتأثر باختيار دالية الكثافة بالنسبة للمواد المدروسة في هذه المذكرة.

2 - الخواص الالكترونية

بينت نتائج الحسابات في دراسة شرائط الطاقة تداخل أو عدم تداخل عصابتي النقل والتوصيل للمواد المدروسة، حيث تمكنا من ملاحظة وجود الفجوة الطاقوية من عدم وجودها ثم حسابها بمختلف الداليات فتمكنا من تصنيف (ZrN) من المعادن (Metal)، و Al₂Sc من بين المعادن (inter-metal)،

وAlAs من اشباه النواقل (semi-conducteur) وأخيرا Ti_2NiAl من انصاف معادن (half-metal) غير أننا لاحظنا تباعدا في القيم بالنسبة للسبيكة الواحدة من جهة واختلاف بالنسبة للدالية الواحدة اذا انتقلنا من سبيكة لأخرى . فاستعملنا تصحيح TB-mBJ لتقدير قيمة الفجوة الطاقوية في حالة وجودها. لقد أعطى هذا التصحيح قيم مقارنة جدا للقيم التجريبية حيث وجدنا $E_g = 2.259 \text{ eV}$ وبنسبة خطأ 1.76 % للسبيكة الشبه ناقله AlAs كما وجدنا $E_g = 0.556 \text{ eV}$ وبنسبة خطأ 2.46 % فقط في حالة حاملات الشحنة ذات السبين الأسفل للسبيكة Ti_2NiAl التي تتميز بالاستقطاب السبيني .

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخواص البنيوية والالكترونية في إطار نظرية دالية الكثافة لبعض السبائك ZrN و $AlAs$ ، Al_2Sc و Ti_2NiAl . تم إجراء هذه الدراسة وفق حسابات المبدأ الأول باستخدام طريقة الكمون الكامل وطريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً (FP-LAPW) ضمن تقريب الكثافة الموضعية (LDA)، وتقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) الذي طوره Perdew- Burke-Ernzerhor وكذلك نسخة (GGA-PBEsol) المعدلة للمواد الصلبة. تم حساب المعاملات من ثابت الشبكة البلورية، ومعامل الانضغاطية والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية لمختلف نسخ معادلات الحالة (EOS). تتوافق جيداً النتائج فيما بينها المتحصل عليها بالطرق المختلفة من ناحية، ومن ناحية أخرى فإن ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة تتفق جيداً مع المعطيات التجريبية المتاحة. بالنسبة لحسابات الخواص الالكترونية، فقد تمت معالجة تأثير التبادل والارتباط إضافة إلى LDA، GGA-PBE و GGA-PBEsol وكذلك (TB-mBJ) كمون Tran-blaha المعدل من طرف Becke Johson لمنع الإفراط في التقدير أو التقليل من قيمة فجوات الطاقة. نوقشت النتائج التي تم الحصول عليها وتمت مقارنتها مع المعطيات التجريبية المتاحة.

الكلمات المفتاحية: حسابات المبدأ الأول - ثابت الشبكة البلورية - سبائك مكعبة - الخواص الالكترونية .

Abstract

In this work we report a density functional study of the structural and electronic properties of the some alloys Zrn, AlAs, Al_2Sc and Ti_2NiAl . These first-principle calculations have been performed using the full potential linearised augmented plane wave method (FP-LAPW) within the local density approximation (LDA), the generalized gradient approximation developed by Ernzerhor- Burke- Perdew (GGA-PBE) and the new version (GGA-PBEsol) developed for solids. The calculated structural parameters like the lattice parameters, the bulk modulus and its pressure derivate were calculated from different versions of the equation of state (EOS). One can appreciate the good agreement between the values obtained from the different procedures. In the ether hand the calculated structural data. For the electronic properties calculation, the exchange and correlation effects weret treated in addition of agreement with the LDA, GGA-PBE, GGA-PBEsol by the Tran-blaha modified by Becke Johson (TB-mBJ) potential to prevent the overestimation or the underestimation of the energy gaps. The obtained results are discussed and compared to the available experimental data.

Key words: first-principle calculations, structural parameters, cubic alloys, electronic properties