

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/07/2022/

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): طاوي عبد المالك

تحت عنوان

الخصائص البنيوية والإلكترونية لبعض أنصاف النواقل
(المركب $MgSiP_2$)

تمت المناقشة يوم 22 / 06 / 2022 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة المسيلة	اسم ولقب الاستاذ(ة) تركية غلاب
مشرفا و مقررا	جامعة المسيلة	اسم ولقب الاستاذ(ة) حكيم بعزير
مناقشا	جامعة المسيلة	اسم ولقب الاستاذ (ة) حدة تويري

السنة الجامعية: 2022/2021

شكر وعرقان

*** وما توفيقني الا بالله عليه توكلت وإليه أنيب ***

صدق الله العظيم

أتوجه بجزيل الشكر والامتنان لأستاذي القدير و المشرف علي هذه المذكرة الأستاذ

بعزيز عبد الحكيم الذي لم يبخل علي بتوجيهاته ونصائحه القيمة، كما أشكر

أعضاء لجنة المناقشة، لقبولهم مناقشة وتقييم هذا العمل، شاكرا

الأستاذة الفاضلة تركية غلاب لقبولها رئاسة اللجنة وتقييم المذكرة

والشكر موصول للأستاذة القديرة تويري حدة كعضو مناقش في اللجنة،

فلكم جميعا كل احترامي وتقديري .

أقدم شكر خاص الي كل أساتذتي في قسم الفيزياء تخصص الفيزياء التطبيقية علي كل

الجهود المبذولة طيلة هذه الفترة وعلي دعمهم المتواصل . أشكر كل زملائي وزميلاتي

في قسم الفيزياء التطبيقية .

إهداء

*** وما توفيقني الا بالله عليه توكلت وإليه أنيب ***

صدق الله العظيم

إلى من علمتني الصمود ، التي أنجبت ورت وسهرت ومازالت رمزا

للصبر والعطاء

أمي الغالية حفظها الله

إلى سندي وفخري ، صاحبي ومعلمي ، قائدي قدوتي

أبي الغالي حفظه الله

إلى إخوتي وأخواتي جميعا وأخص بالذكر أخي الجليل ميلود وجميع أهلي

إلى كل من كان لي عوناً وسنداً

*** أهدي هذا العمل المتواضع ***

قائمة الاشكال:

- الشكل (1.1): يمثل مخطط حزم الطاقة للمواد الموصلة وأشباه الموصلات والعوازل..... 5
- الشكل(2.1): الفاصل الطاقي بين عصابة التكافؤ و النقل..... 5
- الشكل (3.1): حركة الفجوة في شبه الموصل..... 7
- الشكل(4.1): التطعيم بالشوائب خماسية التكافؤ لتكوين البلورة السالبة..... 8
- الشكل(5.1): التطعيم بالشوائب ثلاثية التكافؤ..... 9
- الشكل(6.1): شكل لوحة شمسية..... 10
- الشكل (1.2): مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT..... 22
- الشكل (1.3): كمون (MT) «Muffin-Tin»..... 27
- الشكل(2.3): عدة نوافذ طاقة..... 35
- الشكل (3.3): بنية برنامج Wien2K..... 37
- الشكل (1.4): البنية البلورية للمركب $MgSiP_2$ 44
- الشكل (2.4): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $MgGeAs_2$ باستعمال تقريب LDA.... 48
- الشكل (3.4): يمثل منطقة بريليون الاولى رباعي..... 48
- الشكل (5.4): عصابة الطاقة للمركب $MgSiP_2$ المحسوبة في التقريب LDA-mBJ..... 50
- الشكل(6.4):كثافة الحالة للمركب $MgSiP_2$ في التقريب LDA..... 51
- الشكل(7.4):كثافة الحالة للمركب $MgSiP_2$ في التقريب LDA-mBJ .. Erreur ! Signet non défini.

قائمة الجداول:

- الجدول (1.4): قيم كل من $R_{mt} \times K_{max}$ ، K_{Point} للمركب $MgSiP_2$ حسب تقريب LDA. ... 45
- الجدول (2.4): قيم كل من ثوابت الشبكة $a(A^\circ)$ و $c(A^\circ)$ ، معامل الانضغاطية β و المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية β' للمركب $MgSiP_2$ 47
- لجدول (3.4): قيمة المانع الطاقي من أجل المركب $MgSiP_2$ في التقريب المستعمل LDA و LDA-mBJ 51



فهرس الموضوعات

فهرس الموضوعات

1 مقدمة

الفصل الأول :عموميات حول المواد الشبه موصلة

3 تمهيد :

4 1-الخواص العامة للمواد شبه الموصلة مثل ALS و GASb :

4 2-نظرية حزم الطاقة للمواد الصلبة ومفهوم فجوة الطاقة المحظورة Eg :

6 3-أشباه الموصلات النقية وغير النقية :

6 3-1 أشباه الموصلات النقية :

6 3-1-1 التوصيلية الذاتية لأشباه الموصلات النقية:

7 3-1-2 أشباه الموصلات الغير نقية (اللاذاتية) :

8 4-التطعيم :

8 4-1 أشباه النواقل النوع N:

8 4-2 أشباه النواقل النوع P:

9 5-تطبيقات أشباه النواقل

11 قائمة المراجع والكتب

الفصل الثاني : نظرية دالية الكثافة DFT

13 تمهيد :

13 1- معادلة شرودينغر للبلورة:

14 2- تقريب Born–Oppenheimer :

15 3- تقريب Hartree:

16 4-تقريب Hartree–Fock :

16 5-نظرية دالية الكثافة (DFT) :

16 5-1 نظرية Thomas–Fermi:

- 17 : Hohenberg-Kohn نظريتي 2-5
- 18 Kohn-Sham: معادلة 3-5
- 19 Kohn-Sham: حلول معادلة 4-5
- 20 : LDA تقريب كثافة الموضع 6-2
- 21 : GGA تقريب التدرج المعمم 7-2
- 21 : mBJ جونسن لبريك المعدل لبريك جونسن 8-2
- 23 قائمة المراجع:

الفصل الثالث : نظرية دالية الكثافة DFT

- 26 تمهيد :
- 27 :APW طريقة 1-1
- 28 :FP-LAPW مبدأ طريقة 2-2
- 29 :EI دور الطاقة الخطية 3-3
- 30 : الدوال الشعاعية 4-4
- 30 : 1-4 الدوال الشعاعية اللانسيبية 4-1
- 31 : 2-4 بنية الدوال الشعاعية 4-2
- 33 :Poisson حل معادلة 5-5
- 34 : FP - LAPW تحسين طريقة 6-6
- 35 : 1-6 نوافذ الطاقة المضاعفة 6-1
- 35 : 2-6 النشر على المدارات الموضعية 6-2
- 36 :Wien2K برنامج 7-7

الفصل الرابع : نظرية دالية الكثافة DFT

- 43 تمهيد:
- 44 $MgSiP_2$ البنية البلورية للمركب 1-1
- 46 الخصائص البنيوية 2-2
- 46 1-2 إيجاد ثوابت البنية 2-1

47	2-2 دراسة استقرار المركب $MgSiP_2$
48	3- الخصائص الالكترونية
49	1-3 عصابة الطاقة
51	4- كثافة الحالات الالكترونية
53	قائمة المراجع:
54	الخاتمة



مقدمة عامة

مقدمة عامة

تلعب فيزياء المواد دورا مهما و كبيرا في التطبيقات التكنولوجية الحالية ، بحيث ساهم هذا الدور في تطوير هذه التطبيقات في الكثير من المجالات و خاصة مجال المواد النصف ناقلة ، و التي أصبحت ذات أهمية تكنولوجية و تقنية بالغة ، تتمثل أهميتها مثلا في أنها تستخدم في صناعة الأجهزة الإلكترونية على مختلف وظائفها، منها الدارات المتكاملة، المعالج الدقيق Microprocesseur و الضابط الصغير Microcontrôleur والصمامات الثنائية وغيرها.

و نظرا لتطور نظرية ميكانيكا الكم الذي يعد أفضل تطور لوصف الحالة الفيزيائية و خاصة علم الذرة ،من خلال معادلة شرودنغر و حلولها لعدد محدد من الذرات ، تتم دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لبعض المواد ، أما للأنظمة المعقدة فنلجأ لمجموعة من التقريبات للحصول على معلومات أكثر دقة ،و من أبرز التقريبات النظرية الكثافة دالية DFT و تقريباتها.

لدراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية للمركب الثلاثي $MgSiP_2$. استخدمنا طريقة الأمواج المستوية خطيا LAPW ، في إطار دالية الكثافة DFT ضمن التقريب الانحدار المعمم GGA ، ولإجراء هذه الحسابات اتبعنا في إنجاز بحثنا الخطوات الآتية :

الفصل الأول : عموميات حول المواد الشبه الموصلة وأنواعها

✓ الفصل الثاني : تناولنا نظرية الكثافة DFT وتقريباتها LDA و LDA-mBJ

✓ الفصل الثالث: قمنا بشرح طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل والتعرف علي مبدأها .

✓ الفصل الرابع: تناولنا مختلف النتائج المتحصل عليها :

دراسة التقارب : $R_{MT} * K_{max}$ ، K_{point}

الخصائص البنيوية : بنية عصابات الطاقة – كثافة الحالات DOS .

وفي الأخير أنهينا المذكرة بخلاصة عامة .

الفصل الأول : عموميات حول المواد

الشبه موصلة

تمهيد :

تصنف المواد وفقا للخصائص الكهربائية الى ثلاثة فئات منها موصلات، عوازل و أشباه الموصلات، فالنواقل مثل الحديد و النحاس و الفضة و الألمنيوم...الخ، تتميز بوجود الكترونات حرة في الطبقة الخارجية بحيث تكون الكثافة الإلكترونية ما بين $(10^{23} \text{ e}^{-} \text{ cm}^{-3})$ إلى $(n=10^{22})$ و ذات مقاومة منخفضة جدا $(p \leq 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm})$ العوازل هي المواد الغير موصلة للتيار الكهربائي لديها مقاومة كبيرة $(p \geq 10^8 \Omega \cdot \text{cm})$ من بين هذه المواد الزجاج و البلاستيك و الخشب...الخ[5].

تتميز أشباه الموصلات بمقاومة تتغير من $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ إلى $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ وهي مواد صلبة يتم التحكم في موصلتها الكهربائية بإضافة عناصر أخرى، تكون مقاومتها الكهربائية ما بين الموصلات والعوازل، كما يمكن لمجال كهربائي خارجي تغيير درجة مقاومة شبه الموصل، فالأجهزة والمعدات التي يدخل في تصنيعها شبه موصلة هي أساس الإلكترونيات الحديثة والتي تشمل الراديو والكمبيوتر والهاتف والتلفزيون وأجهزة أخرى كثيرة. والأجزاء الإلكترونية التي تعمل بأشباه الموصلات تشمل الخلايا الشمسية والصمامات الثنائية والثنائيات باعثة الضوء وموحدات التيار التي تعمل بالسيليكون[6].

كما تمثل ألواح الطاقة الشمسية أكبر مثال لأجهزة التي تعمل بالمواد شبه الموصلة، حيث تقوم بتحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية[7].

في الموصلات المعدنية تقوم الإلكترونات بنقل التيار الكهربائي، أما في أشباه الموصلات فينتقل التيار الكهربائي عن طريق سيل من الإلكترونات تتجه إلى القطب الموجب، مصحوبا بسيل من الفجوات (ذات شحنة موجبة) خلال البناء الذري للمادة تتجه إلى القطب السالب.

1-الخواص العامة للمواد شبه الموصلة مثل AIS و GaSb :

- تمتلك مقاومة ذات معامل حراري سالب.
- تكون قيمة مقاومتها النوعية بين (10^{-5} - 10^4) أوم - متر) .
- إن القدرة الكهربائية الحرارية التي يمكن أن تولدها هذه المواد عالية جدا.
- تمتلك المواد شبه الموصلة على نوعين من حاملات الشحنة وهما الفجوات و الإلكترونات.
- يمكن السيطرة على مقاومة(والتوصيلية) وذلك بإضافة شوائب ثلاثية التكافؤ أو خماسية التكافؤ

2-نظرية حزم الطاقة للمواد الصلبة ومفهوم فجوة الطاقة المحظورة Eg :

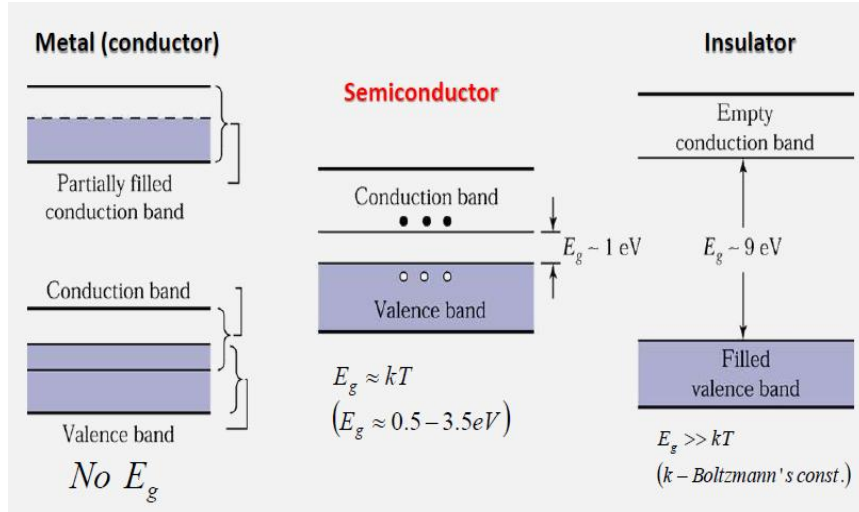
إن المواد الصلبة يمكن أن تصنف إلى ثلاثة أصناف وهي مواد موصلة ومواد عازلة ومواد شبه موصلة ، لقد اعتمد التصنيف على أساس تركيب الحزم للمادة وعلى مقدار فجوة الطاقة التي تفصل حزمة التوصيل عن حزمة التكافؤ كما هو موضح في الشكل(1.1).

تعد أشباه الموصلات بأنها مواد عازلة عند درجات الحرارة المنخفضة لكنها تصبح جيدة التوصيل الكهربائي نوعاً ما عند رفع درجة حرارتها، فإذا كانت حزمة التكافؤ مملوءة تماماً بالإلكترونات ولكي يتمكن الإلكترون من عبور فجوة الطاقة الصغيرة نسبياً للوصول إلى حزمة التوصيل، فإنه يحتاج طاقه حرارية $K_B T$ وهكذا تلعب الطاقة الحرارية دوراً مهماً في مساعدة الالكترونات على عبور فجوة الطاقة.

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

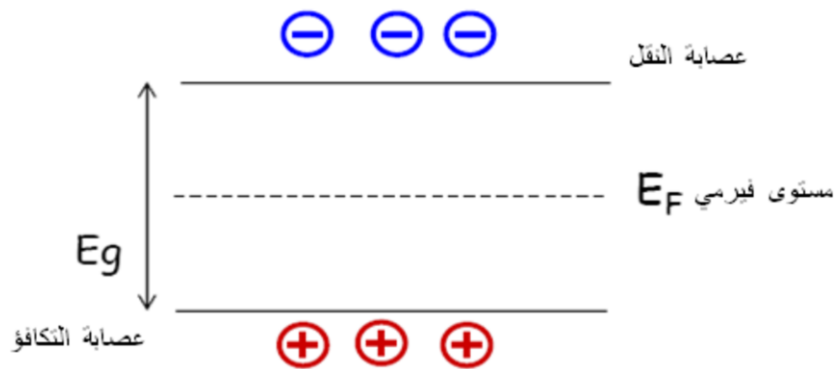
إن التوصيل الكهربائي في المواد العازلة قليل جداً وذلك لكون فجوة الطاقة كبيرة مما يجعل عدد الالكترونات المنقولة إلى حزمة التوصيل قليلة في درجات الحرارة الاعتيادية أو حتى في درجات الحرارة العالية، إن قيمة فجوة الطاقة في الكثير من المواد العازلة تتراوح بين 3-10 إلكترون

فولت، أما التوصيل الكهربائي في المواد شبه الموصلة فتكون معتدلة نوعاً ما عند درجة الحرارة العالية.



الشكل (1.1): يمثل مخطط حزم الطاقة للمواد الموصلة وأشباه الموصلات والعوازل.

أما عند درجات الحرارة الواطئة فيكون التوصيل الكهربائي قليل جداً وذلك لأن حزمة التوصيل تكون فارغة عند درجة حرارة الصفر المطلق، وكلما ارتفعت درجات الحرارة ينتقل عدد كبير من الإلكترونات إلى حزمة التوصيل وترفع قيمة التوصيل الكهربائي إلى حد كبير. [8] كما هو موضح في الشكل (2.1).



الشكل (2.1): الفاصل الطاقوي بين عصابة التكافؤ و النقل

3-أشباه الموصلات النقية وغير النقية :

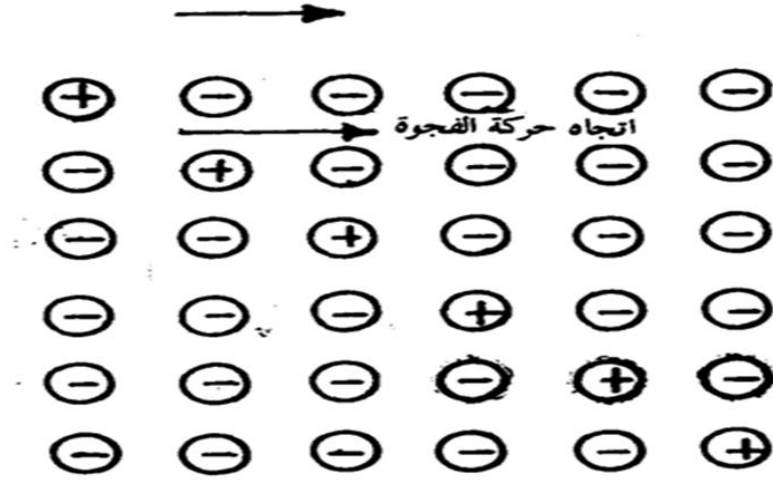
3-1 أشباه الموصلات النقية :

تدعى أشباه الموصلات النقية الخالية من الشوائب بأشباه الموصلات الذاتية حيث إن حزمة التكافؤ تكون مملوءة كلياً بالإلكترونات، بينما تكون حزمة التوصيل فارغة من الإلكترونات عند درجات حرارة واطئة. يوضح الشكل (2.1) تخطيطاً لحزمة التكافؤ المملوءة وحزمة التوصيل الفارغ وفجوة الطاقة Eg لشبه موصل ذاتي. فإذا رفعت درجة حرارة المادة شبه موصلة إلى درجات حرارة عالية نوعاً ما فإن عدداً معيناً من الإلكترونات الموجودة في حزمة التكافؤ يمكن أن تثار حرارياً وتنتقل إلى حزمة التوصيل تاركين مكانهم فجوات، إن الإلكترونات التي تصل حزمة التوصيل ستتملأ هذه الحزمة جزئياً وستكون جاهزة للتوصيل الكهربائي عند تسليط مجال كهربائي، أما بالنسبة إلى الفجوات المتكونة في حزمة التكافؤ فإنها تحمل شحنة موجبة لأنها ناجمة عن فقدان الإلكترون. إن وجود هذه الفجوات يسهل للإلكترون التحرك لشغلها تاركاً فجوة أخرى في مكانها الأصلي وهكذا تسري الإلكترونات متتابعة لتحتل الفجوات وفي كل مرة تترك فجوة أخرى جديدة وهكذا نرى أن للفجوات حركة عشوائية وفي اتجاهات إلى الحركة باتجاه المج

3-1-1 التوصيلية الذاتية لأشباه الموصلات النقية:

تكمن أهمية الفجوة في أنه يمكن اعتبارها ناقلة للتيار الكهربائي مثل الإلكترون، لإيضاح ذلك. فإننا نتخيل ما يحدث وهو أن إلكترون فيذره مجاورة يمكن أن يتحرك ليملأ تلك الفجوة خلفاً وراءه فجوة الشكل (4.2). في ذرة مجاورة أخرى أيضاً لملأ تلك الفجوة كما يوضحها أخرى ليتحرك إلكترون

ويعكس اتجاه الإلكترونات الحرة وذلك بسبب اختلاف الشحنة لكل منهما.



حركة الفجوة في شبه الموصل

الشكل (3.1): حركة الفجوة في شبه الموصل

وهكذا يمكننا أن نعتبر نظرياً أن الفجوة تتحرك بعكس اتجاه حركة الإلكترون، وعلى ذلك يمكن اعتبار الفجوة تمثل شحنة موجبة مقدارها يساوي مقدار شحنة الإلكترون وتتحرك في اتجاه معاكس لحركة الإلكترون. عند الصفر المطلق 0°K ، تكون الإلكترونات في أوطأ مستوى من الطاقة وعليه تكون الأواصر التساهمية ممتلئة وعندما يؤثر مجال كهربائي خارجي صغير فإن الإلكترونات لن تتحرك ولذلك فإن شبه الموصل يعتبر عازلاً وبارتفاع درجة الحرارة فإن هذه الطاقة الحرارية تكفي لتحطيم الأسرة التساهمية بإطلاق أحد إلكترونات الأسرة التساهمية من مكانه تاركاً فجوة [8].

3-1-2 أشباه الموصلات الغير نقية (اللاذاتية):

إن التآين الحراري في المواد الصلبة يعتمد كثيراً على درجة الحرارة حيث أن أي تغير طفيف في درجة الحرارة يحدث تغيراً جذرياً في عدد الشحنات الموجودة في شبه الموصل، وبهذا تكون التوصيلية . الموصل الحساسة جداً لدرجة الحرارة، إلا إن في الأجهزة الإلكترونية من الضروري السيطرة على أشباه موصلية المواد التي تؤدي الأغراض المطلوبة. ولهذا السبب تعالج أو تشوب (تطعم) المواد شبه الموصلية النقية مثل الألمنيوم أو الغاليوم بإضافة كميات قليلة من ذرات عناصر غريبة تسمى بالشوائب. فوجود الشوائب في شبه الموصل يزيد من موصليتها ويسيطر عليها من خلال كمية الشوائب المضافة ويختصر الاعتماد على درجة الحرارة ويؤدي إلى ظهور نوع واحد من حاملات

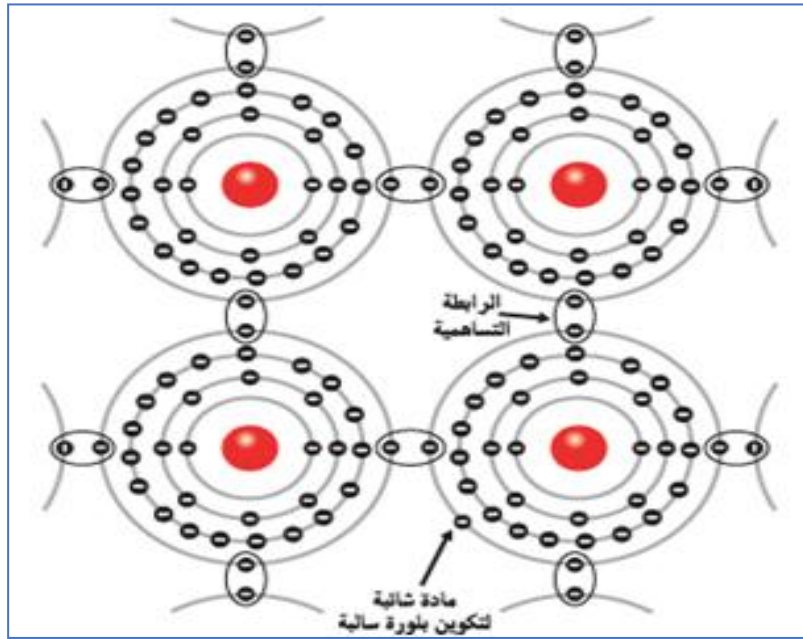
الشحنة وإختفاء أو تضاؤل النوع الآخر، وهناك نوعين من أشباه الموصلات الغير نقية : نوع سالب N ونوع موجب P.

4-التطعيم :

تعد عملية التطعيم لأنصاف النواقل ضرورية في تكنولوجيا أنصاف النواقل، الهدف منها الحصول على خواص كهربائية مميزة للنصف الناقل وتتم بإضافة -إلى هذا الاخير- كمية قليلة ومتحكم بها من الشوائب المطعمة المناسبة تكسبه خواص فيزيائية تختلف عما هي عليه في حالته النقية [9] [10].

1-4 اشباه النواقل النوع N:

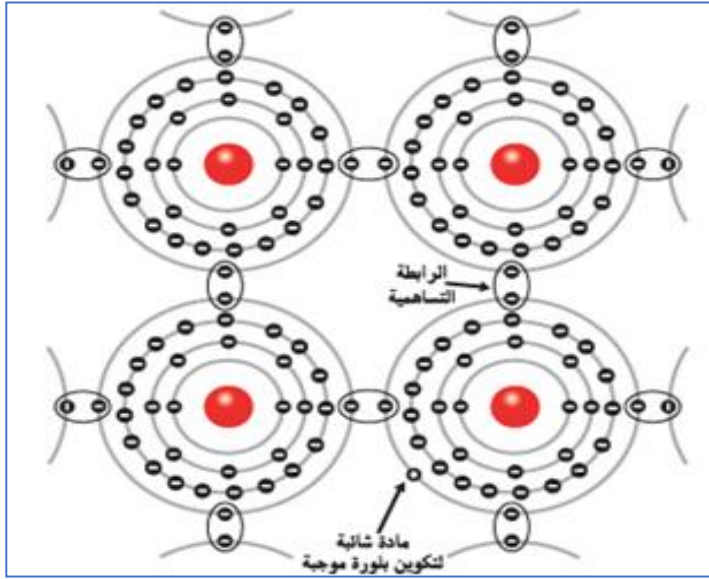
هي مواد شبه موصلة نقية طعمت بذرات خماسية التكافؤ مثل الفوسفور أو الزرنيخ هو الانتيمون، مما يجعل عدد الإلكترونات الحرة فيها أكبر من عدد الفجوات كما هو موضح في الشكل(4.1).



الشكل(4.1): التطعيم بالشوائب خماسية التكافؤ لتكوين البلورة السالبة

2-4 أشباه النواقل النوع P:

هي مواد شبه موصلة نقية مثل السليكون أو الجرمانيوم طعمت بذرات ثلاثية التكافؤ مثل الالمنيوم و الجاليوم و البارون مما يجعل عدد الفجوات فيها أكبر من عدد الالكترونات كما يوضحه الشكل(5.1).



الشكل(5.1): التطعيم بالشوائب ثلاثية التكافؤ

5- تطبيقات أشباه النواقل

تستعمل أشباه النواقل في صناعة الأجهزة الالكترونية على مختلف وظائفها، منها الدارات المتكاملة، المعالج الدقيق Microprocesseur و الضابط الصغير Microcontrôleur وغيرها، تعتبر من الأدوات الأساسية في صناعة الالكترونيات. تستخدم كعدادات لقياس الأشعة السينية و أشعة جاما و عدادات الجسيمات الأولية المستخدمة في فيزياء الجسيمات الأولية.

تلاقي حاليا إهتماما كبيرا في مجال إستغلال الأشعة الشمسية لتوليد الطاقة الكهربائية بواسطة الألواح الشمسية كما هي موضحة في الشكل (6.1)، فالخلايا الشمسية المصنوعة من أشباه النواقل مثل الجرمانيوم و السيليسيوم و غيرها تقوم بعملية التحويل الكهروضوئي، ويقصد بالتحويل الكهروضوئي تحويل الإشعاع الشمسي أو الضوئي مباشرة إلى طاقة كهربائية بواسطة الخلايا الشمسية.

إن الخلية الشمسية هي وصلة ثنائية (diode) من أشباه الموصلات بحيث الضوء الساقط على سطحها يستطيع أن ينفذ إلى منطقة الإتصال (P-n junction) حيث تتحول الأشعة الساقطة على الخلية الشمسية إلى طاقة كهربائية. خلية شمسية مصنوعة من مادة شبه موصلة إسمها السليكون ورمزها الكيميائي(S)



الشكل (6.1) : شكل لوحة شمسية

قائمة المراجع والكتب

- [1] Dr.ah.souici, physique des semi-conducteurs, Groupe de physico-chimie dematériaux et catalyse, faculté des sciences exacte, université de Bejaia Algérie.
- [2]Mehta ،V. K. 2008-01-01 .[Principles of Electronics](#).
- [3] Feynman,Richar .Feynman Lectures on Physics .Basic Booksc. 1963
- [4] Hani .M.H.Al-Sultani, SEMICONDUCTORS,Department of General Science, University of Babylon.
- [5] charles kittel, Physique de l'état solide, édition, page(220-235, 537-555) (2003) BORDAS, Paris (1983).
- [6] عزيز داخل، مقدمة في فيزياء الجسم الصلب، ديوان المطبوعات الجامعية (1988) (178-163).الجزائر الصفحة



الفصل الثاني : نظرية دالية الكثافة DFT

تمهيد :

من أجل معرفة مختلف الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة علينا دراسة النظام المتعلق بسلوك الإلكترونات حيث تتفاعل كهربائياً مع الأيونات و في ما بينها (تفاعل نواة-نواة ، إلكترون-نواة ، إلكترون-إلكترون). ولهذا تكون معادلة شرودينغر (Schrödinger) مستعصية الحل حسابياً، لذلك تستخدم نظرية دالية الكثافة DFT كوسيلة رياضية من أجل حل معادلات ميكانيك الكم الأساسية.

1- معادلة شرودينغر للبلورة:

كل الأجسام البلورية نستطيع إعتبارها كنظام واحد يتكون من جسيمات أخف (الإلكترونات) والثقيلة (الأنوية). والحالة المستقرة للجسيمات توصف بمعادلة شرودينغر [1]:

$$H\psi = E\psi \quad (1 - 2)$$

في حالة السكون معادلة شرودينغر تكون مستقلة عن الزمن

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (2 - 2)$$

ψ هي الدالة الموجية و تتعلق بكل إحداثيات (أنوية+إلكترونات) ، E هي القيم الذاتية الموافقة و H يمثل مؤثر الهاميلتونيان للبلورة حيث يكون مؤلفاً من الطاقة الحركية لكل الجسيمات و طاقة التفاعل فيما بينها، حيث يكتب في غياب الحقل الخارجي علي الشكل :

$$H = V_{ee} + V_{nn} + V_{ne} + T_n + T_e \quad (3 - 2)$$

1- الطاقة الحركية للإلكترونات:

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \quad (4 - 2)$$

حيث m_e كتلة الإلكترونات

2- الطاقة الحركية للأنوية:

$$T_n = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2M_n} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i \quad (5 - 2)$$

حيث M_n كتلة الأنوية

3- طاقة تفاعل إلكترون - إلكترون:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (6 - 2)$$

\vec{r}_{ij} المسافة بين الإلكترونين i, j

4- طاقة تفاعل إلكترون - نواة:

$$V_{en} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (7 - 2)$$

$|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$ المسافة بين النواة α و الإلكترون/

5- طاقة تفاعل نواة - نواة :

$$V_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (8 - 2)$$

$|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$ المسافة بين النواتين α, β

يمكن كتابة هاملتون عل النحو التالي:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \\ + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (9 - 2)$$

تحتوى معادلة شرودينغر على $3(Z + 1)N_\alpha$ متغير لمول واحد من الذرات، فنجد في $1cm^3$ من البلورات 10^{22} ذرة ، و بهذه الكيفية معادلة شرودينغر مستحيلة الحل إلا من خلال عدد من التقريبات، أولاً تقريب بورن-أوبنهايمر (تقريب الكاسم).

2- تقريب Born-Oppenheimer :

المعادلة (9 - 2) معقدة جدا بحيث لا يمكن حلها من الناحية التحليلية، حيث تم تبسيطها، في عام 1927 من طرف ماكسبورن و روبرت وبنهايمر اللذان اقترحا حل تقريبي لتبسيط معادلة شرودينغر حل، يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الإختلاف الكبير بين كتلة الإلكترونات وكتلة الأنوية، حيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [2]، وبذلك تصبح الطاقة الحركية للأنوية معدومة ($T_n = 0$) و طاقة تفاعل نواة نواة ثابتة: $V_{nn} = cte$

أي يصبح الهاملتونيان للجملة مؤلف من هاملتونيان إلكتروني وهاملتونيان نووي علي الشكل :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (10.2)$$

H_e يمثل هاميلتونيان لإلكترونات.

إذن تصبح معادلة شرودينغر للإلكترونات هي :

$$H_e \psi(r, R) = E \psi(r, R) \quad (11.2)$$

لا يمكن حل المعادلة بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى بتقريب هارترتي.

3- تقريب Hartree:

في سنة 1928 تمكن العالم الإنكليزي هارترتي من وضع أول نموذج كمي لوصف الذرة متعددة الإلكترونات [3]، على نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل إلكترون يتحرك منفردا في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى:

$$H = \sum_i H_i \quad (12.2)$$

تكتب دالة الموجة الكلية للجملة كجداء دوالا لحالة لكل الإلكترونات على الشكل :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (13.2)$$

و تكتب الطاقة الكلية للجملة كمجموعة الطاقة الموافقة لكل حالة إلكترونية :

$$E = \sum E_i \quad (14.2)$$

ومنه معادلة شرودينغر تصبح:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (15.2)$$

1- الطاقة الكامنة للإلكترون في حقل الأنوية k:

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (16.2)$$

R_k يمثل موضع الأنوية.

2- الكمون الفعال لهارترتي:

$$V_H(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (17.2)$$

4- تقريب Hartree-Fock :

في عام 1930 بين فوك أن الدالة الموجية لهارترتي لا تحترم مبدأ إستبعاد باولي [4]، ولذلك قام فوك بتطوير نموذج ج هارترتي بإدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات [5] بحيث توجد $N!$ إحتمال لوضع N إلكترون على N موضع $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$.

حيث حل محل الدالة الموجية محددات سلاتر [6] التي كتبها على النحو التالي:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (18.2)$$

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

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

5- نظرية دالية الكثافة (DFT) :

لحساب بنية عصابات الطاقة يتم التركيز على اختيار شكل كمون دالة الموجة ، نستخدم عنصر الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ الطاقة E و التي تكون كدالة للإحداثيات (x,y,z) وتعود هذه الفكرة الأساسية إلي النموذج الذي وضعه توماس و فارمي .

5-1 نظرية Thomas-Fermi:

في 1927 صاغ توماس- فارمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتناهية لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز المتجانس [7,8]، وذلك بتقسيم منطقة برليوين نجد في آخر تقسيم تعتبر كثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من المناطق المقسمة، ومنه نكتب طاقة النظام الكلية E على الشكل التالي:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)] dr \quad (19.2)$$

تعطى كثافة غاز المتجانس على الشكل :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (20.2)$$

حيث E_f طاقة فارمي.

ومنه نكتب طاقة فارمي علي الشكل التالي:

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} (\rho(\vec{r}))^{2/3} \quad (21.2)$$

والطاقة الحركية لغاز متجانس هي :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (22.2)$$

بتعويض المعادلة (21.1) في (22.1) نجد :

$$T = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} (\rho(\vec{r}))^{5/3} \quad (23.2)$$

الطاقة الحركية لتوماس- فارمي هي :

$$T_{TF}(\rho) = \int T dr = \frac{3\hbar^2}{10m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int (\rho(\vec{r}))^{5/3} d\vec{r} \quad (24.2)$$

نظرية توماس- فارمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات، ومنه فإن الطاقة الكلية لنظام

الإلكترونات في تقريب توماس- فارمي تكتب علي الشكل :

$$E_{TF}(\rho) = \frac{3\hbar^2}{10m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int (\rho(\vec{r}))^{5/3} d\vec{r} + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (25.2)$$

في هذا النموذج أجريت بعض التحسينات:

1- فعل التبادل المقترح من طرف ديراك :

$$E_{TFD}(\rho) = E_{TF}(\rho) - C_X \int [\rho(\vec{r})^{4/3}] d\vec{r} \quad (26.2)$$

2- فعل الارتباط المقترح من طرف فينغزن :

$$E_C(\rho) = - \frac{0.056[\rho(\vec{r})]^{4/3}}{0.079 + [\rho(\vec{r})]^{1/3}} \quad (27.2)$$

هذا النموذج أعطى صورة عن إمكانية الاعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية، و

بإهمال الارتباط بين الإلكترونات نحصل على نتائج ضعيفة.

5-2 نظريتي Hohenberg-Kohn :

في سنة 1964 تم إعادة صياغة نظرية الكثافة الدالة (DFT) المقترحة من قبل فارمي و وضع نظرية

دقيقة لنظام متعدد الجسيمات وذلك بفضل تقريب هوهنبارغ- كوهن الذي يقوم على النظريتان

الأساسيتان:

النظرية الأولى :

تعتمد على أخذ الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي $V_{ext}(r)$ (كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$:

$$E = E(\rho) \quad (28.2)$$

حيث أن دالية الطاقة

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (29.2)$$

حيث أن T و U كمون تفاعل و الطاقة الحركية لإلكترونات على الترتيب

بتطبيق تقريب هارترى فوك نجد:

$$E_{H.K}(\rho) = F_{H.K}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (30.2)$$

$$F_{H.K}(\rho) = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + G(\rho) \quad (31.2)$$

حيث أن $G(\rho)$ تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية و طاقة التفاعل لهارترى، دوال الكثافة الإلكترونية تبقى صحيحة مهما كان شكل قوة الكمون الخارجي وعدد الإلكترونات.

النظرية الثانية :

برهنا بأن كثافة الحالة الأساسية تعطي كثافة الحد الأدنى ، وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالية الكثافة الإلكترونات كالتالي:

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (32.2)$$

هوهنبارغ- كوهن برهنا على أن الكثافة الحقيقية للحالة الأساسية تعطي أقل طاقة، وكل الخصائص الأخرى تكون بدلالة كثافة الطاقة الحالة الأساسية في نظام الإلكترونات ، الكمون الخارجي يتم تحديده باستخدام مبدأ التغيرات.

3-5 معادلة: Kohn-Sham

تكتب كثافة الإلكترونات على شكل مجموع كثافة الجسيمات ومن أجل الحصول على طاقة الحالة الأساسية نستعمل مبدأ التغيرات [9]، تعطي الكثافة بـ:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (33.2)$$

ϕ_i الحالة المشغولة للإلكترون i

دالية الطاقة الكلية للإلكترونات $E_e(\rho)$:

$$E_e = T + V \quad (34.2)$$

حيث T الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل

و V كمون التفاعل إلكترون-إلكترون.

طاقة هارترى-فوك $E_{H.K}(\rho)$:

$$E_{H.F} = T_0 + V = T_0 + (V_H + V_X) \quad (35.2)$$

حيث الطاقة T_0 الحركية للإلكترونات الحرة.

V_H كمون إرتباط الإلكترونات و V_X كمون تبادل الإلكترونات

دالية $F_{H.F}$ هي:

$$F_{H.F} = T - T_0 + T_0 + V \quad (36.2)$$

$V_C = T - T_0$ كمون إرتباط الإلكترونات.

$$F_{H.F} = (V_C + V_X) + T_0 + V_H \quad (37.2)$$

$V_{XC} = V_C + V_X$ هو كمون تبادل-إرتباط.

ومنه دالية الطاقة الكلية

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{XC}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (38.2)$$

معادلة كوهن-شام :

$$(T + V_{ext} + V_H + V_{XC})\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (39.2)$$

4-5 حلول معادلة Kohn-Sham:

تتركز مختلف الطرق لحساب بنية عصابات الطاقة مبدئياً على DFT و ترتب حسب استخدامها

للكثافة، الكمون و مدارات كوهن-شام [10]، وبالتالي دالة الموجة الأساسية هي :

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (40.2)$$

بحيث أن $\phi_\alpha(r)$ المعادلة الأساسية و $C_{i\alpha}$ هي معاملات النشر لدالة الموجة.

إذا يجب حل المعادلات الأساسية (r) لحساب معاملات $C_{i\alpha}$ وذلك بطريقة الدورات التكرارية بحيث

تكون الطاقة الكلية في القيمة الدنيا :

حلول معادلة كوهن - شام تعطي:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (41.2)$$

حيث O مصفوفة التغطية و H هاميلتونيان كوهن

و لتبسيط الحساب نحل معادلة كوهن- شام من أجل نقاط تناظر في المنطقة بري لوان الأولى و لذلك نستخدم حلقة تكرارية كما في الشكل (1-1) بحيث ندخل الكثافة الأولية للشحنة ρ_{in} في التكرار الأول لحساب كثافة جديدة ρ_{out} . إذا تغيرت الكثافة أو الطاقة (معيار التقارب) ، نرجع إلى الخطوة الأولى ونقوم بالمرج بين الكثافتين ρ_{in} و ρ_{out} بالطريقة التالية:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (42.2)$$

i : درجة التكرار

α : معامل المرح

ونواصل الحلقة التكرارية على هذا النحو حتى نتحصل على التقارب المطلوب.

6-تقريب كثافة الموضع LDA :

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانسة باعتباره موضعيا متجانس [11]، بحيث تعطى طاقة تبادل-إرتباط في هذا التقريب بـ:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}(\rho)\rho(\vec{r})d\vec{r}^3 \quad (43.2)$$

تقريب LDA يعتبر ε_{XC} طاقة كلية وهي مقسمة لجزئين بحيث :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (44.2)$$

مساهمة طاقة تبادل الإلكترون في هذا التقريب تعطى بالعلاقة لدراك [12]:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}, \rho^{1/3} = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{4\pi^2}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad (45.2)$$

r_s نصف قطر فيغندر-سينتر [13] (نصف قطر كرة يحتوى الإلكترون).

مساهمة الارتباط من أجل كثافة عالية يعطى بالعلاقة بردي و زنغر [14]:

$$\varepsilon_c(\rho) = C_0 \ln(r_s) - C_1 + C_2 r_s \ln(r_s) - C_3 r_s^3 \quad (46.2)$$

مع

$$C_0 = 0.0031091, C_1 = 0.046644, C_2 = 0.00664, C_3 = 0.01043.$$

مساهمة الارتباط من أجل كثافة منخفضة يعطى بعلاقة فوسكو، ويلك و نصير [15]:

$$\varepsilon_c(\rho) = -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (47.2)$$

7- تقريب التدرج المعمم GGA :

تقريب تدرج المعمم [16]GGA، تصحيحات LDA المستخدم حاليا أخذت بعين الإعتبار تغير كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر تدرج $\Delta\rho(r)$ تأخذ طاقة التبادل-إرتباط الشكل التالي :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}) \nabla \rho(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (48.2)$$

$\nabla \rho(\vec{r})$: تدرج الكثافة الإلكترونية.

8- التقريب المعدل لبريك جونسن mBJ :

حيث قدم Tran-Bla [17] سنة 2009 أطروحة حول نسخة معدلة لدالية بريك جونسن، هذه الأخيرة برهنت بسرعة نجاعتها بالنسبة لطرق الحساب الأكثر استعمالا [11]LDA و [16]GGA. وذلك من أجل حساب فجوة الطاقة بتغيير في الكمون لبريك جونسن علي الشكل:

$$v_{x;\sigma}^{mBJ}(r) = c v_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (49.2)$$

حيث

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2$$

Becke-Roussel الكمون $v_{x;\sigma}^{BR}$

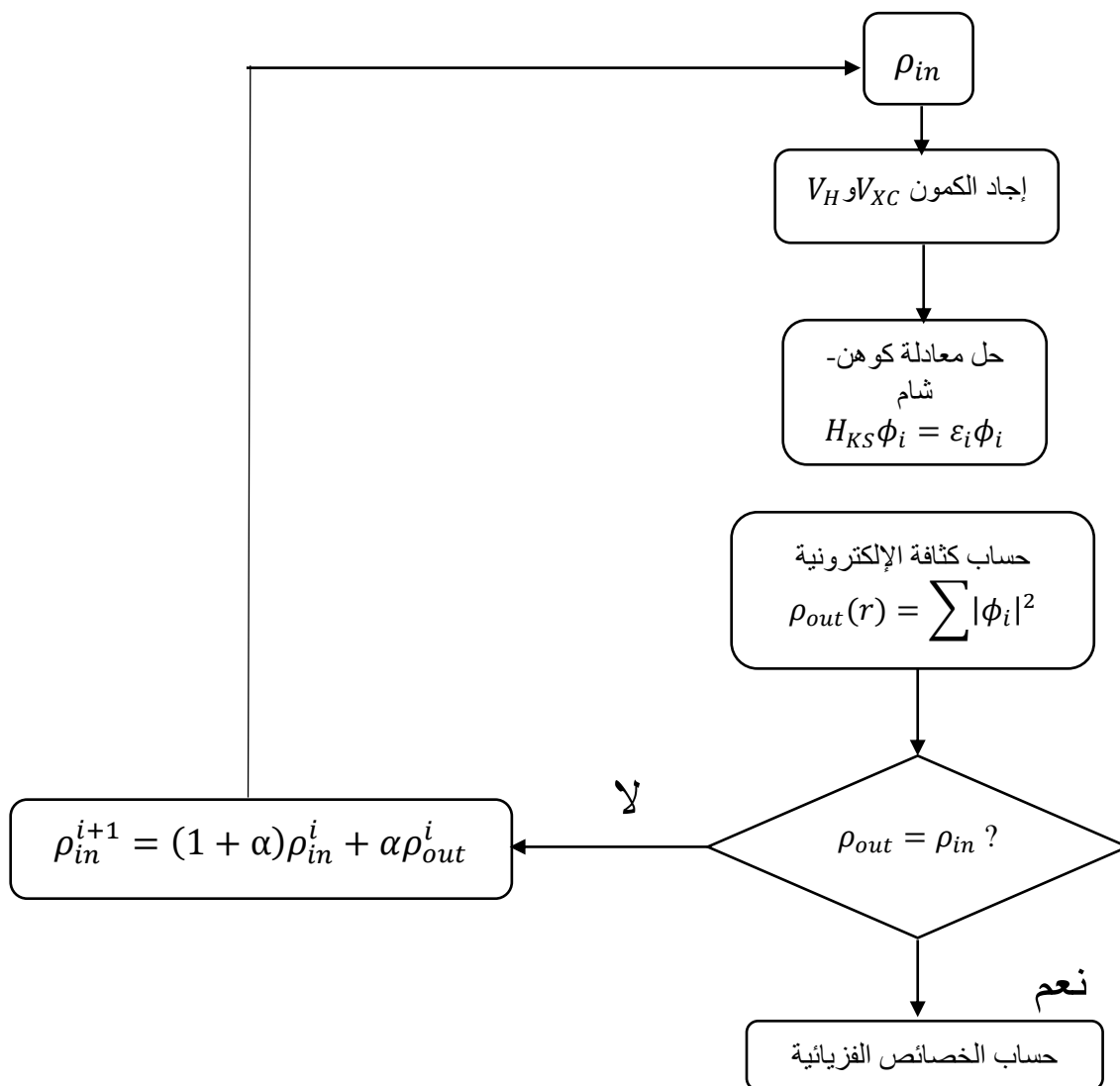
نشير أنه إذا اخترنا $c = 1$ لدالية بريك جونسن [18] هذا الثابت المختار يتعلق خطيا مع الجذر

$$\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$$

الشكل المقترح لـ c كالتالي :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} d^3 r \right)^{1/2} \quad (50.2)$$

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



الشكل (1.2) : مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT

- [1] P. Kireev, La physique des semi-conducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leipzig) 84, 87 ,457 (1927).
- [3]. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1928, 24, 89.
- [4] W. Pauli Jr., *Z. Physik*, 1925, 31, 765
- [5] V.Z. Fock, *Z. Phys.* 1930, 61, 126.
- [6] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 1929, 34, 1293
- [7] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Philos. Soc* 23 (1928) 542.
- [8] E. Fermi. *Z. Phys* 48 (1928) 73.
- [9] d.j. singh, plane waves, pseudo-potentials, and lapw method, Kluwer academic publisher, boston, 1994.
- [10] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a stepbystep introduction Belgium August 6, 2004.
- [11] J.P. Perdew, W. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (13) (1992) 244; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, *Chem. Phys. Lett.* (1990) 399.
- [12] p.a.m. dirac, *proc. Cambridgephilos.soc.* 26,376(1930).
- [13] e. wingner, *phys.rev.* 46,1002(1934).
- [14] j.p. perdew, a. zunger, *phys.rev.* b23,5048(1981).
- [15] s.h. vosko, l. wilk, and m. nusair, *can.j.phys.* 58,1200(1980).
- [16] D. Langreth, J. Perdew, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 546
- [17] F. Tran and P. Blaha, *Phys Rev.Lett* 102, 226401 (2009).
- [18] A.D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006).

الفصل الثالث : طريقة الأمواج

المستوية (FP-LAPW)

تمهيد :

توجد عدة طرق لحساب عصابات الطاقة والتي تنقسم إلى ثلاث أقسام رئيسية هي على النحو التالي:

-الطرق التجريبية التي تتطلب حساباتها نتائج تجريبية.

-الطرق شبه التجريبية والتي تتطلب أثناء الحساب نتائج تجريبية ومعطيات أساسية في نفس الوقت.

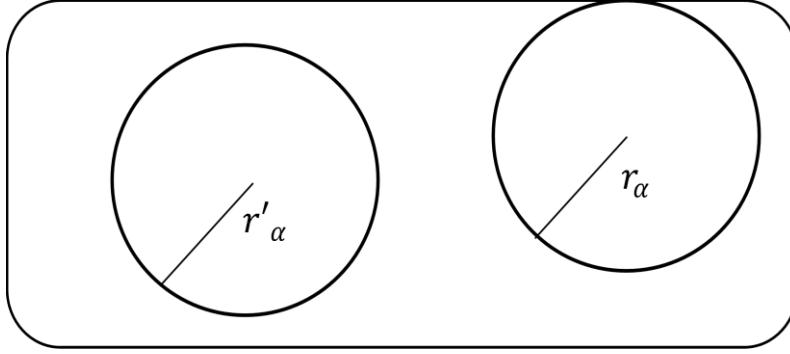
-الطريقة الأساسية التي تتطلب حساباتها معطيات أساسية فقط .

في السنوات الأخيرة ، طور الباحثين طرق حسابات تعتمد بالأساس على مفاهيم نظرية تسمى طرق المبدأ الأول ، من خلالها نستطيع وضع ثلاث مجموعات للطرق لحل معادلة شرودينغر تعتمد على نظرية دالية الكثافة DFT:

- الطرق التي تعتمد على تركيبة خطية للمدرات الذرية [11,12](LCAO)تستعمل مثلا في العصابات d للمعادن الانتقالية .
- طرق مشتقة من الأمواج المستوية المتعامدة [12,13](OPW)وهي الأنسب لعصابات النقل من نوع (S-P) للمعادن البسيطة.
- الطرق الخلوية من النوع أمواج مستوية متزايدة [14](APW)وطريقة الدالية Green Kohn، Korring و Rostoker (KKR) تتطبق على أكبر مجموعة من المواد.
- طرق الخطية التي وضعها أندرسن [4]: الموجات المستوية المتزايدة خطيا (LAPW) و مدارات « Muffin-Tin » الخطية (LMTO)، تسمح لنا بتوفير كثير من الرتب لهذا المقدار أثناء زمن الحساب

1- طريقة APW:

في سنة 1937م نشر سلاتر [1] بحثه المتعلق بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW ، ولكتابة دالة الموجة الإلكترونية قام بوضع كمون "Muffin-Tin" كتقريب لوصف كمون الشبكة البلورية وذلك بتقسيم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين:



الشكل (1.3): كمون (MT) « Muffin-Tin »

المنطقة الأولى (الكرة MT): يتغير فيها الكمون بشدة كبيرة تشمل الأنوية و الإلكترونات شديدة الارتباط.

المنطقة الثانية (المنطقة البينية) : تشمل الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية.

حيث تختلف حلول معادلة شرودينغر حسب المنطقة المعتبرة :

حلول شعاعية لمعادلة شرودينغر داخل كرة MT :

$$\phi(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad r < r_\alpha \quad (1.3)$$

أمواج مستوية في المنطقة الإقحامية :

$$\phi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})r} \quad r > r_\alpha \quad (2.3)$$

Ω يمثل حجم خلية الوحدة.

Y_{lm} الدالة التوافقية الكروية

$C_{\vec{G}}, A_{lm}$ معاملات النشر

\vec{G} شعاع الإنتقال في الشبكة المعكوسة

$U_1(r)$ هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر للجزء الكروي (M.T) تكتب كالتالي :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_1(r) = 0 \quad (3.3)$$

E_l الطاقة الخطية.

$V(r)$ يمثل الكمون داخل الكرة

تكون الدالة الشعاعية (القطرية) المعرفة في العلاقة السابقة (3.3) متعامدة لكل الحالات

الذاتية القلبية داخل الكرة وتنتهي شروط التعامد عند حدودها [2] وتصبح معادلة شرودينغر كالتالي :

$$\begin{aligned} (E_1 - E_2)rU_1U_2 \\ = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \end{aligned} \quad (4.3)$$

ولضمان إستمرارية الدالة $\phi(\vec{r})$ علي سطح الكرة MT تنتشر المعاملات A_{lm} بدلالة

المعاملات C_G الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة الإقحامية وبعد الحسابات الجبرية نجد:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}U_L(r)} \sum_G C_G J_l(|k+g|r_\alpha) Y_{lm}^*(k+G) \quad (5.3)$$

الدوال الذاتية G تصبح متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة MT بالتالي نتحصل علي دالة

أساسية APWS وهي حلول معادلة شرودينغر داخل الكرة MT الموافقة للطاقة E_l أي نتحصل علي عصابة الطاقة الموافقة للمعامل G .

لكن وجدت صعوبة في الدوال $U_l(r_\alpha)$ وذلك لأن في حالة نقصان المعاملات A_{lm} تصبح قيم $U_\alpha(r_\alpha)$ معدومة على سطح الكرة وبالتالي الدوال الشعاعية تكون منفصلة على الدوال الموجية في المنطقة الإقحامية، ولحل هذه المشكلة أدخل كولينغ [3] وأندرسن [4] مجموعة من التغيرات على طريقة APW منها تمثيل الدالة الشعاعية $\phi(r)$ خارج كرة MT بترتيبات خطية $U_l(r)$ مع إمتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة $\dot{U}_l(r)$ ، سمية بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW .

2- مبدأ طريقة FP-LAPW:

قدم أندرسون [4] طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW حيث أن الدالة الأساسية في الكرة MT هي عبارة عن مزيج خطي لدالة الشعاعية $U_l Y_{lm}(r)$ وأشتقاقها $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ بدلالة الطاقة U_l تعرف مثل دالة APW (3.3)، والدالة $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ تخضع لشروط التالية [5]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (6.3)$$

في الحالة اللانسيية ، الدالة الشعاعية $U_l(r)$ و $\dot{U}_l(r)$ على سطح الكرة (MT) تكون مستمرة مع الموجة المستوية في المنطقة الإقحامية ، إذن دالة الموجة المستوية المتزايدة تصبح دالة أساسية للطريقة FP-LAPW :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (7.3)$$

A_{lm} : هي معاملات الموافقة للدالة $U_l(r)$

B_{lm} : هي معاملات الموافقة للدالة $\dot{U}_l(r)$

الدوال LAPWs هي عبارة عن موجة مستوية وحيدة في منطقة الإقحامية مثل طريقة APW ، و الدالة الشعاعية يمكن نشرها بالقرب من E_l كالتالي [6]:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E_l, r) + 0(E - E_l)^2 \quad (8.3)$$

حيث أن $0(E - E_l)^2$ يمثل الخطأ الرباعي الطاقوي.

طريقة LAPW تضمن استمرار دالة الموجة على سطح كرة MT .

الطريقة FP-LAPW تدخل خطأ على الدالة الموجية من رتبة $(E - E_l)^2$ وأخرى على عصابات الطاقوية من رتبة $(E - E_l)^4$ بالرغم من رتبة هذا الخطأ الدوال LAPWs تشكل قاعدة جيدة، التي تسمح لنا بالطاقة E_l واحد نتحصل على كل عصابات تكافؤ في أكبر منطقة طاقوية.

3- دور الطاقة الخطية E_l :

الدوال U_l و U_l^* متعامدتان مع الحالات القلبية على سطح كرة MT لكن هذه شروط ليست كافية عندما تكون الحالات القلبية موافقة لنفس القيمة l ، ومن جهة أخرى نأخذ الخلط بين الحالات نصف قلبية مع حالة التكافؤ ، فهو غير معالج في الطريقة APW ، لذلك يجب إختيار الطاقة E_l بدقة للدوال الغير متعامدة مع أي حالة من حالات إلكترونات القلبية وذلك في طريقة FP-LAPW ، ولهذا يجب تغيير E_l لإجراء الحساب، ولحل أحسن نستخدم النشر على المدارات الموضع مع أخذ أكبر

نصف قطر ممكن لـ MT، لإجراء حساب دقيق للبنية الإلكترونية يجب ملاحظة إختلاف الطاقة الخطية E_l أنها مستقلة عن بعضها البعض.

4-الدوال الشعاعية :

الدوال الأساسية لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW تكون موجة مستوية في المنطقة الإقحامية، و التي تنتشر على شكل دالة شعاعية داخل كرة MT، تحت شرط أن الدوال الأساسية لها اشتقاق يكون مستمر على سطح كرة MT فبنية الدوال الأساسية للطريقة FP-LAPW تصبح تحدد بـ:

$$1- \text{دوال شعاعية } U_l(r) \text{ و مشتقتها بالنسبة للطاقة } \dot{U}(r)$$

2- المعاملات A_{lm}, B_{lm} تكفي لتحقيق الشروط الحدودية من أجل إجراء الحساب في القطع المغلق Cutoff و أخذ العزم الزاوي L_{max} ، و لتمثيل القطع المغلق G_{max} يمثل أكبر طول للموجات المستوية خارج الكرة (MT) من أجل نصف قطر الكرة R_α - استراتيجيا نختار القطع المغلق Cutoff لضمان التقارب في طريقة FP-LAPW .

4-1 الدوال الشعاعية اللانسية :

في الحالة اللانسية الدوال $U_l(r)$ الشعاعية تكون حلول معادلة شرودينغر التالية للكمون الكروي والطاقة الخطية E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (9.3)$$

أين $V(r)$ هو الكمون الكروي لكرة (MT) .

الاشتقاق بالنسبة للطاقة $\dot{U}_l(r)$:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (10.3)$$

تقنين الحلول الشعاعية $U_l(r)$ و $\dot{U}_l(r)$:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (11.3)$$

الدالة $\dot{U}_l(r)$ تكون مقننة.

$$N_1 \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 U_1^2(r) dr \quad (12.3)$$

شروط التقنين في طريقة FP-LAPW يمكن تعويضها بالمعادلة التالية:

$$R_\alpha^2 [U_1'(R_\alpha) \dot{U}_1(R_\alpha) - U_1(R_\alpha) \dot{U}_1'(R_\alpha)] = 1 \quad (13.3)$$

مع أن

$$U_\alpha'(E, r) \equiv \frac{\partial U_1'(E, r)}{\partial r} \text{ و } \dot{U}_1(E, r) \equiv \frac{\partial U_1(E, r)}{\partial E}$$

هذه المعادلة تستخدم في حل عدديا الدوال U_1 و \dot{U}_1 ، بالتقنين نستطيع كتابة U_1 علي الشكل التالي:

$$U_1(E + \delta) = U_1(E) + \delta \dot{U}_1(E) + \dots \quad (14.3)$$

مع اختيار تقنين $\dot{U}_1(r)$ أي $\|\dot{U}_1(r)\|$ يشير لرتبة عرض الطاقة E_1 ، الخطأ على الطاقة الخطية يكون مقبول حسب أندرسن

$$\|\dot{U}(r)\| \cdot |E_1 - E| \leq 1 \quad (15.3).$$

إذا كان هذا الإختيار غير ممكن نلجأ إلي :

- 1- تقسيم المجال الطافي إلى نوافذ وتعالج كل نافذة طاقة مفصولة.
- 2- استخدام النشر علي مواضع المدارات (هذا في الواقع طريقة الدرجة الثانية).
- 3- التقليل من الحجم يعني تقليل من تقنين المشتقة.

2-4 بنية الدوال الشعاعية :

في حالة العناصر الثقيلة التي لديها عدد ذري كبير ، نأخذ بعين الإعتبار التأثير النسبي. حيث أن التأثيرات النسبية تدخل فقط في الدالة الشعاعية داخل الكرة (MT) ، ولإدخال هذا التأثير يجب إستبدال المعادلة (9.3) و (10.3) بمعادلة لدرارك وإشتقاقها بالنسبة للطاقة. تقنيا عدة علماء تعرضو [7,4] لحل معادلة ديرارك بإهمال تأثير فعل سبين- مدار وإدراجه فيما بعد.

حل معادلة ديرارك:

$$\psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k X_{kv} \\ -if \sigma_r X_{kv} \end{bmatrix} \quad (16.3)$$

K : عدد كوانتي نسبي

X_{kv} : سبين - مدار لمركبين و الإحداثية الشعاعية تمت إزالته. [15] Koelling-harmon استعمل دالة جديدة:

$$\begin{aligned} \phi_k \\ = \frac{1}{2MC} g'_k \end{aligned} \quad (17.3)$$

مع:

$$M = m + \frac{1}{2C^2} (E - V) \quad (18.3)$$

حيث أن g'_k مشتق الشعاعي لـ g_k ، m الكتلة و C سرعة الضوء في الفراغ. الحل بدلالة العدد الكوانتي كالتالي :

$$\begin{aligned} \phi_{lms} \\ = \left[\frac{i}{2MC} \sigma_r \left(\begin{array}{c} g_l Y_{lm} X_s \\ -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \end{array} \right) Y_{lm} X_s \right] \end{aligned} \quad (19.3)$$

حيث X_s : سبين-مدار اللانسيبية.

بتحديد $p_l = rg_l$ و $P_l = rC\phi_l$ المعادلة السلمية النسبية تصبح:

$$\begin{aligned} p'_l \\ = 2MQ + \frac{1}{2} p_l \end{aligned} \quad (20.3)$$

$$\begin{aligned} Q'_l = -\frac{1}{2} Q + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} \right. \\ \left. + (V - E_l) \right] p_l \end{aligned} \quad (21.3)$$

هذه المعادلة الأخيرة يمكن حلها عدديا كما هو الحال بالنسبة لمعادلة شرودينغر اللانسيبية باستخدام طريقة إعطاء شروط الحدودية.

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{p} = C \frac{1}{\left(\frac{2Z}{C} \right)} \left[l(l+1) + 1 - \left(\frac{2Z}{C} \right)^{1/2} \right. \\ \left. - 1 \right] \end{aligned} \quad (22.3)$$

عبارة سبين- مدار تأخذ من العبارة (20.3) . الإشتقاق بالنسبة للطاقة مشابهة لحالة اللانسيبية.

$$\dot{P}_1 = 2(\dot{M}Q_1 + M\dot{Q}_1) + \frac{1}{r}\dot{p}_1 \quad (23.3)$$

$$\dot{Q}_1 = -\frac{1}{r}\dot{Q}_1 \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_1) \right] \dot{p}_1 - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] p_1 \quad (24.3)$$

تحديد الدوال g_1 و f_1 من الحل Q_1 و P_1 ، نفس الدوال تستعمل من أجل حساب كثافة الشحنة و عناصر المصفوفة . وهكذا U_1^2 تستبدل في المعادلة (11.3) بالعبارة $g_1^2 + f_1^2$.

5- حل معادلة Poisson:

في معادلة K.S الكمون المستخدم كمون تبادلي- ارتباط وكمون كولوم (مجموع كمون هرتري و كمون النواة).

باستخدام معادلة بواسون. يمكن تحديد كمون كولوم:

$$\nabla^2 V_C(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (25.3)$$

تكامل هذه المعادلة يكون فقط ممكن في فضاء الشبكة المعكوسة ، ولهذا هيومان [8] وفيتر [9] إقترحو طريقة للحل تسمى شبه- الشحنة وترتكز على ملاحظتين:

1- كثافة الشحنة مستمرة وتتغير ببطيء في المنطقة الإقحامية وسريعة جدا داخل الكرة.

2- كمون كولوم في المنطقة الإقحامية لا يتعلق فقط بشحنة هذه المنطقة لكن أيضا بالشحنة داخل الكرة، في المنطقة الإقحامية كثافة الشحن تتشر كسلسلة فورييه:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (26.3)$$

دوال الموجة $e^{i\vec{G}\vec{r}}$ تحسب إنطلاقا من معادلة باسل j_e

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{j_l(\vec{G}\vec{r})}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (27.3)$$

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha| Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha)) \quad (28.3)$$

حيث :

r إحداثية الشعاعية و r_α موضع الكرة α .

الكمون كولوم يصبح:

$$\begin{aligned} V_C(\vec{G}) \\ = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \end{aligned} \quad (29.3)$$

نكامل المعادلة (29.3) فنجد:

$$\begin{aligned} V_{PW} &= \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) \\ &= \sum_V V_V^{PW}(r) K_V(r) \end{aligned} \quad (30.3)$$

حيث أن V_{PW} كمون المنطقة الأقمامية.

و $K_V(r)$ يعطى بالعلاقة :

$$\begin{aligned} K_V(r) \\ = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \end{aligned} \quad (31.3)$$

باستخدام معادلة غرين نقوم بحساب الكمون داخل كرة MT :

$$\begin{aligned} V_V(r) &= V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right] \\ &+ \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_V(r') + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_V(r') \right. \\ &\left. - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R_x} dr' r'^{l+2} \rho_V(r') \right\} \end{aligned} \quad (32.3)$$

حيث: $\rho_V(r')$ يمثل الجزء الشعاعي لكثافة الشحنة.

6- تحسين طريقة (FP - LAPW) :

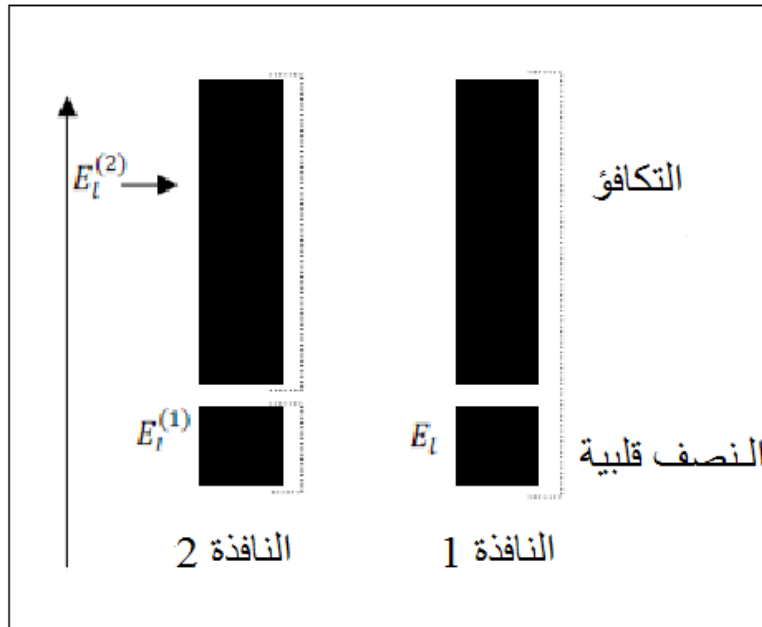
الطاقة الخطية E_1 مهمة جدا في طريقة (FP - LAPW) ، لأنه بالقرب من E_1 نحسب عصابة الطاقة بدقة. أما في الحالات النصف قلبية التي تكون بين الحالات القلبية وحالات التكافؤ يوجد مشكل أساسي ولحلله نستعمل طريقتين:

- إستعمال نوافذ الطاقة المضاعفة.

- إستخدام النشر على مدار الموضع.

6-1 نوافذ الطاقة المضاعفة :

التقنية المستعملة لمعالجة مشكلة حالات نصف قلبية بتقسيم الطيف الطاقوي إلى نوافذ والتي تكافئ الطاقة $E_1[4]$. هذه التقنية موضحة في الشكل (2.3).



الشكل (2.3) : عدة نوافذ طاقوية

تعالج هذه المسألة باختيار أي نافذة للحالة المكافئة و ذلك للفصل بين حالات التكافؤ و النصف قلبية.

6-2 النشر على المدارات الموضعية :

النشر في طريقة FP - LAPW في المدارات الموضعية وذلك بتغيير المدارات الأساسية من أجل تجنب إستعمال عدة نوافذ للطاقة، وهكذا يتم إيجاد مجموعة عصابات الطاقة إنطلاقا من نافذة واحدة. Singh أعطي للمدار الرمز "Lo[10]" لديه شكل مركب خطي لدالتين شعاعيتين مسؤولة عن طاقتين مختلفتين و الإشتقاق بالنسبة للطاقة لهذه الدوال :

$$\Phi_{im} = \begin{cases} 0 & r > r_\alpha \\ |A_{im}U_i(r, E_{1,l}) + B_{im}\dot{U}_1(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_1(r, E_{2,l})|Y_{lm}(r) & r < r_\alpha \end{cases} \quad (33.3)$$

المعامل C_{lm} هيمنتفسيطبيعة المعاملات A_{lm} و B_{lm} .

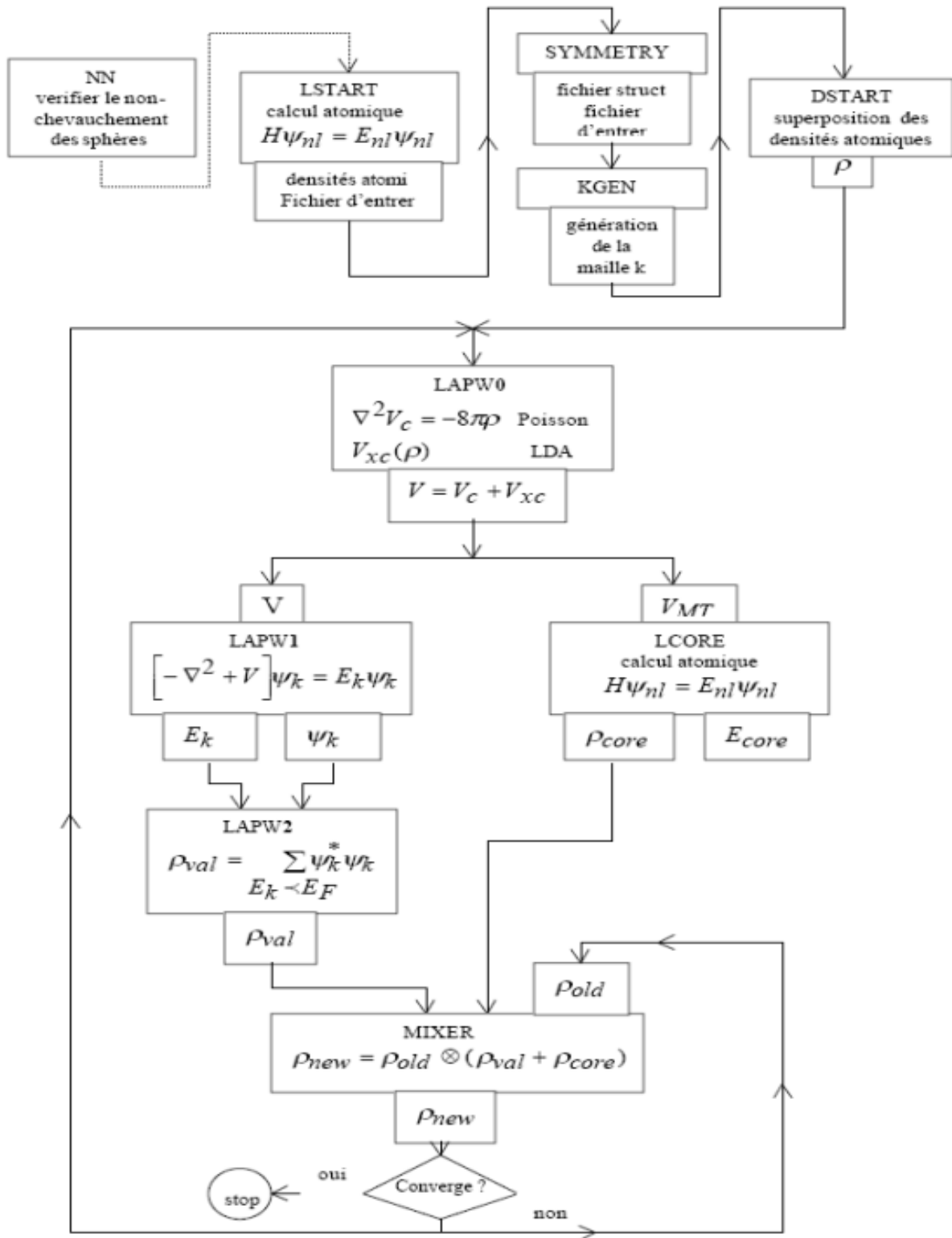
7-برنامج Wien2K:

في عملنا استخدمنا طريقة FP-LAPW، المدمجة في برنامج [16]Wien2K حيث يشمل برامج فرعية منفصلة الشكل (3.3) :

- NN: هذا البرنامج يحدد المسافة بين جوار الأقرب للذرات كما يساعد في إيجاد نصف القطر الذري للكرة
- LSTART: برنامج يولد الكثافة الذرية ويحدد كيفية التعامل مع المدرات المختلفة في حساب عصابات الطاقة
- SYMMETRY: فهو يولد عملية التناظر في الجملة ، يحسب المجموعة النقطية للمواقع الخاصة بالذرات يولد المعامل الأساسي لتوافقية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضعي.
- KGEN : يولد الشبكة k في منطقة بريلون.
- DSTART : يولد كثافة إنطلاق لدورة SCF المنتجة من الكثافة الذرية والمولدة من .LASTART

يقوم بتهيئة الحساب و تكراره إلى غاية الوصول للتقريب المطلوب. وهي منسقة في الخطوات التالية :

- LAPW0 : يولد كمون إنطلاقا من الكثافة.
- LAPW1 : حساب عصابة التكافؤ ، القيم الذاتية والأشعة الذاتية.
- LAPW2 : حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.
- LCORE : حساب الحالات القلبية والكثافة.
- MIXER : يخلط الكثافة الداخلة و الخارجة



الشكل (3.3): بنية برنامج Wien2K

- [1] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1,35 (1964).
- [2] T. L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [3] D. D. Koelling and G. O. Arbman, *J. Phys.* F5, 661 (1979).
- [5] M. B. Kanoun, *Thèse de doctorat, université de Tlemcen* (2004).
- [6] S. Cottenier, ISBN 807215 (2002) 90.
- [7] J.H. Wood and A.M. Boring, *Phys. Rev.* B18 (1978) 2701.
- [8] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 662.
- [9] M. Weinert, *J. Math. Comp.* 17 (1963) 2433.
- [10] D. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev.* B 43 (1991) 1441.
- [11] F. Bloch, *Z.Phys.* 52, 555 (1928).
- [12] J. C. Slater « *Quantum Theory of Molecules and solids* », V2, Ch.8 (1965).
- [13] C.Herring, *Phys.Rev.* 57,1169 (1940).
- [14] J.C.Slater, *Phys.Rev.*51, 846 (1937).
- [15] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *Phys.Rev.* B 33(1986) 823.

[16]P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz,
WIEN2K, an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating
crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn.Universitat Vienna, Austria),
2001.ISBN 3-9501031-1-2.

الفصل الرابع : النتائج والمناقشة

تمهيد:

نريد في هذا الفصل دراسة الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة $a(A^\circ)$ ، معامل الانضغاطية β والمشتقة الاولى لهذا المعامل β')، الخصائص الالكترونية (بنية عصابات الطاقة، كثافة الحالات الكلية والجزئية)، للمركب $MgSiP_2$.

تم الحصول على النتائج في سياق نظرية دالية الكثافة DFT وذلك باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل [1](FP-LAPW) والمدمجة في برنامج Wien2k [2].

من أجل دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية استخدمنا التقريبين التاليين:

- تقريب كثافة الموضع (LDA) [3]،

- تقريب المعدل لبيك جونسون (LDA-mBJ) [4]

من أجل الحصول على نتائج جيدة حول الخصائص الإلكترونية وتحسين المانع الطاقى.

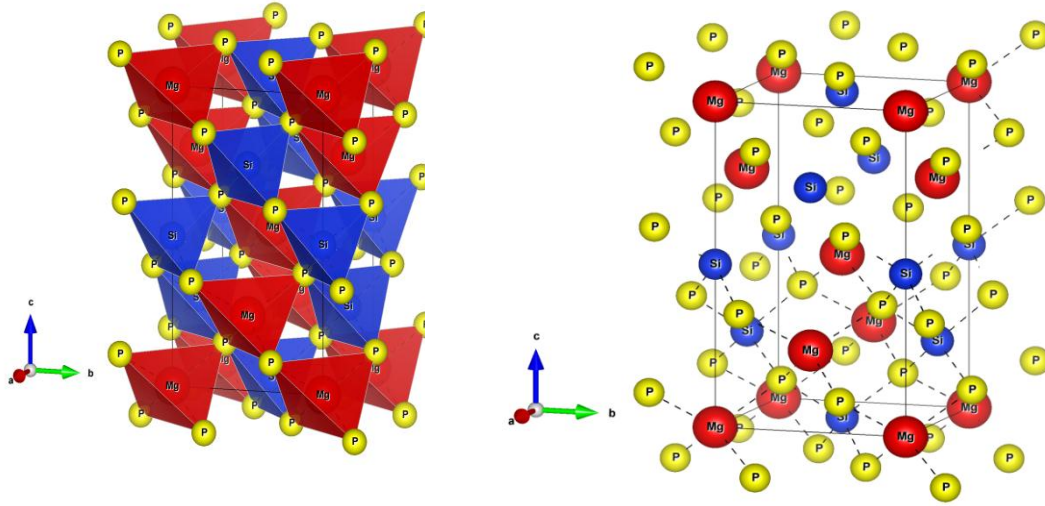
1- البنية البلورية للمركب $MgSiP_2$

لدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للمركب $MgSiP_2$ حيث يعتبر من المركبات التي تستعمل في تطبيقات الفعل الكهروضوئي وكذا الخلايا الشمسية والصمامات الثنائية. حيث يتبلور في بنية رباعي مع تناظر 42d- (زمرة فراغية 122) كما هو موضح في الشكل (4.1) و تحتوي على 3 ذرات تحتل المواقع التالية:

$$(Mg);(0,0.5,0.25).$$

$$(Si);(0.5,0,0.25).$$

$$(P);(0.792579,0.25,0.62500).$$



الشكل (1.4): البنية البلورية للمركب $MgSiP_2$

التوزيع الإلكتروني لكل عنصر كيميائي

$$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 : [Mg]$$

$$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^2 : [Si]$$

$$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^3 : [P]$$

أول خطوة في الحساب هي إيجاد القيم التالية:

1. إختيار قيمة R_{MT} (نصف قطر الكرة MT) لذرات Mg ، Si ، و P يعتمد على شرطين أساسيان:

- تجنب تداخل كرة (MT).
 - يجب ان تكون أغلبية الالكترونات القلبية داخل الكرة (MT).
2. معامل RK_{max} يعطي بالعلاقة:

$$RK_{max} = R_{MT}^{\min} \times K_{max} \quad (1.4)$$

R_{MT}^{\min} : أصغر قطر للكرة MT

K_{max} : الشعاع الناظمي للموجة المستوية

3. K_{point} تعرف على أنها عدد النقاط K في منطقة بريليون الأولى. في الجدول (1.4) تم

إختيار أنصاف أقطار كرة (MT) وانتقاء اختياري للنقاط الخاصة $R_{MT} * K_{max}$ و K_{point}

حسب تقريب LDA وذلك باستخدام الحساب الذاتي SCF للمركب $MgSiP_2$.

المركب	الوسائط	LDA
$MgSiP_2$	$R_{MT} * K_{max}$	8
	K_{point}	1000
	$R_{MT} (Mg)$	2.4
	$R_{MT} (Si)$	1.97
	$R_{MT} (P_2)$	2.07

الجدول (1.4): قيم كل من $R_{MT} * K_{max}$ ، K_{point} للمركب $MgSiP_2$ حسب تقريب LDA.

2- الخصائص البنيوية

1-2 إيجاد ثوابت البنية

لقد تم حساب طاقات الحالة الأساسية كدالة لحجم الخلية للمركب $MgSiP_2$ في حالة بدون سبين والمبينة في الجدول (1.4).

لحساب ثابت الشبكة البلورية $a(A^0)$ استخدمنا معادلة الحالة لمرنغهان [5] تعطى بالعلاقة التالية:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' + 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (2.4)$$

V_0 : حجم الحالة الأساسية

E_0 : طاقة الحالة الأساسية المسؤولة عن الحجم

B : معامل الانضغاطية ويعرف بالعلاقة التالية:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.4)$$

B' : المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (4.4)$$

في حالة الاتزان نجد ثابت الشبكة يوافق القيمة الحدية الدنيا للطاقة.

الجدول (2.4) يوضح النتائج المتحصل عليها لثوابت الشبكة البلورية $a(A^0)$ و $c(A^0)$ ومعامل الانضغاطية β والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية β' .

المركب	الثوابت	LDA	[7]حسابات اخرى
$MgSiP_2$	$a(A^0)$	5.9131	5.750
	$c(A^0)$	10.989	10.2475
	c/a	0.538092	/
	$\beta(GPa)$	62.3321	83.5985
	β'	4.8086	4.2962
	$E_{min}(Ry)$	-27247.526712	-4682,573239

الجدول (2.4): قيم كل من ثوابت الشبكة $a(A^0)$ و $c(A^0)$ ، معامل الانضغاطية β و المشتقة

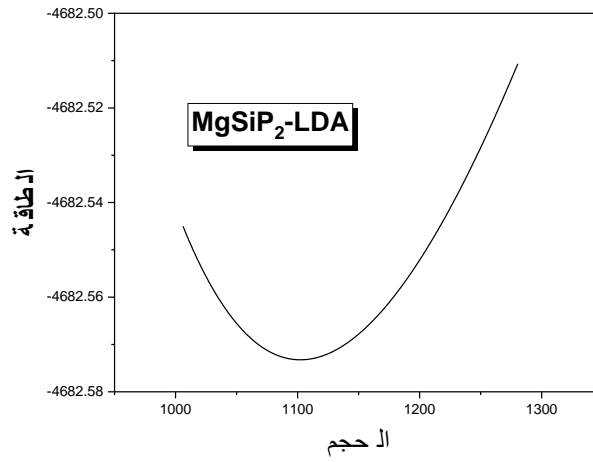
الأولى لمعامل الإنضغاطية β' للمركب $MgSiP_2$

وكانت النتائج المتحصل عليها كالتالي:

- النتائج المتحصل عليها بخصوص ثوابت الشبكة البلورية $a(A^0)$ و $c(A^0)$ ومعامل الانضغاطية β والطاقة الدنيا $E_{min}(RT)$ متوافقة مع الحسابات النظرية المتوفرة .

2-2 دراسة استقرار المركب $MgSiP_2$

تحليل المنحنى : تحليل المنحنى : الشكل (2.4) يمثل تغيرات الطاقة بدلالة الحجم حيث لاحظنا ان منحنى تغيرات الطاقة يتناقص إلى قيمة سفلى ثم يزداد (والتي تقدر $-27247.526712eV$ توافق حجم ضعيف)

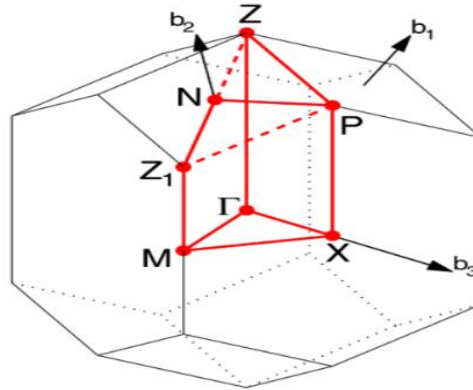


الشكل (2.4): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $MgSiP_2$ باستعمال تقريب LDA.

من خلال هذا المنحني يمكن استنتاج ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية وذلك باستعمال معادلة مولفان.

3- الخصائص الإلكترونية

أهمية الخصائص الإلكترونية في المادة تسمح لنا بتحليل وفهم طبيعة الروابط التي تتشكل بين العناصر المختلفة للمادة ، وتشمل هذه الخصائص (عصابات الطاقة، كثافة الشحنة وكثافة الحالة). هذه العصابة تمثل في المنطقة بريليون الأولى للبنية الرباعية (I-42d) بالشبكة المعكوسة وفق خطوط واصلة بين النقاط عالية التناظر موضحة في الشكل (3.4)



الشكل (3.4) : يمثل منطقة بريليون الاولى رباعي

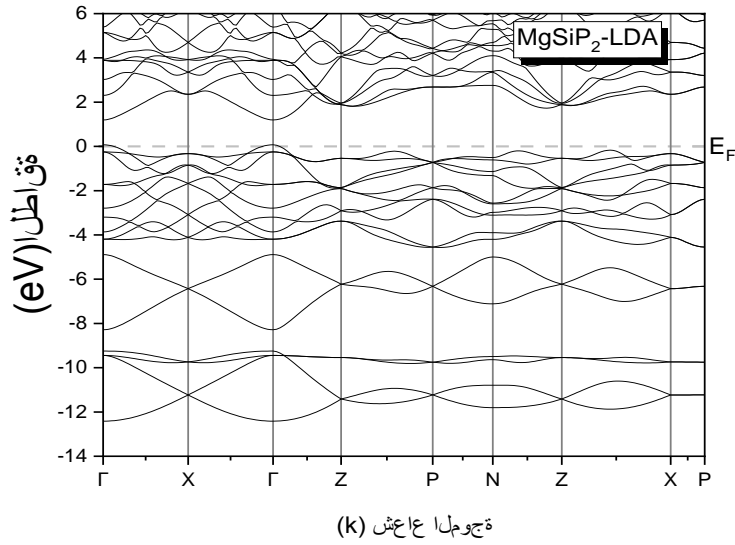
3-1 عصابة الطاقة

تعتمد الخواص الفيزيائية للبلورات على مخططات عصابة الطاقة للإلكترونات، حسب نموذج بور للذرة المعزولة فإن المستويات الطاقية تكون مفرغة، يفصلها فاصل طاقة يتغير بين مستوى و آخر، في المواد الصلبة تكون الذرات متقاربة كفاية مما يؤدي إلى تفاعلها مع بعضها، في هذه الحالة فإن كل مستوي طاقة في الغلاف الخارجي ينقسم على نفسه إلى عدة مستويات طاقية مكونا حزما طاقية متميزة تسمى عصابات الطاقة، نسمي عصابة التكافؤ آخر عصابة ممثلة كليا بالإلكترونات نسمي عصابة التي تعقبها مباشرة عصابة النقل، و نسمي فاصل الطاقة الفجوة الطاقية.

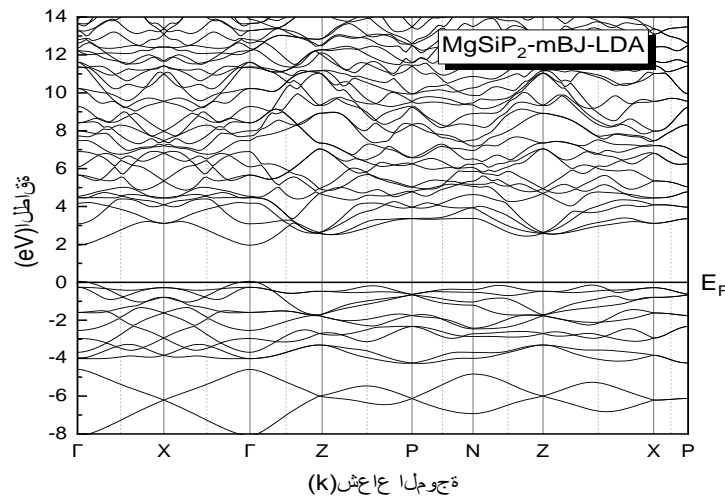
نجد في المواد العازلة و نصف ناقلة عصابة التكافؤ تكون مشغولة كليا بالإلكترونات، بينما عصابة النقل تكون فارغة و يمكننا التفريق بين المواد العازلة و النصف الناقلة عن طريق فاصل الطاقة بينهما و التي تكون أكبر في العوازل منها في أنصاف النواقل.

نقوم بدراسة تغيرات الطاقة للإلكترون بدلالة شعاع الموجة K في الفضاء المعكوس، لإيجاد المانع الطاقية الذي يمثل الفرق بين القيمة الحدية العظمى لعصابة التكافؤ والقيمة الحدية الصغرى لعصابة النقل في نفس النقطة أو نقطتين مختلفتين للمركب $MgSiP_2$.

الشكل (4.4) و (5.4) يبينان عصابة الطاقة للمركب $MgSiP_2$ المحسوبة في التقريب LDA وفق خطوط عالية التناظر في منطقة بريليون للمركب $MgSiP_2$ وذلك في تقريبات LDA، LDA-mBJ،



الشكل (4.4): بنية عصابة الطاقة بدلالة شعاع الموجة للمركب $MgSiP_2$ المحسوبة في التقريب LDA



الشكل (5.4): بنية عصابة الطاقة بدلالة شعاع الموجة للمركب $MgSiP_2$ المحسوبة في التقريب LDA-mBJ

حسب التمثيل البياني لعصابات الطاقة المبينة في الشكلين (4.4)، (5.4) نجد النتائج التالية:

وجدنا أن المركب $MgSiP_2$ لديه خاصية نصف ناقل مهما كان التقريب المستعمل LDA أو LDA-mBJ وياتنقل مباشر (مانع طاقي مباشر $(\Gamma-\Gamma)$)

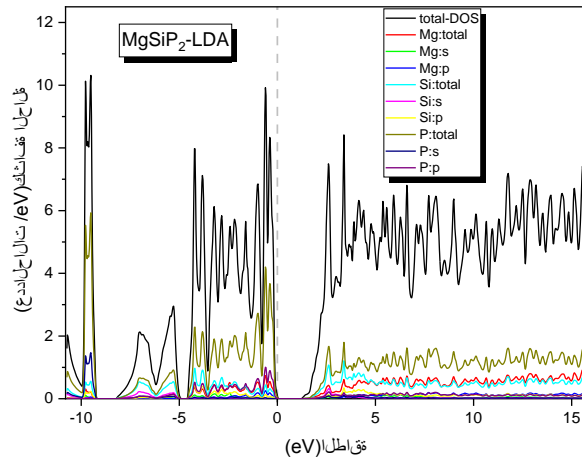
قيمة المانع الطاقي الموجودة في المركب $MgSiP_2$ موضحة في الجدول أدناه:

حسابات أخرى [7]	E_g (eV)		المركب
	LDA-mBJ	LDA	
1.371	1.999	1,236	$MgSiP_2$

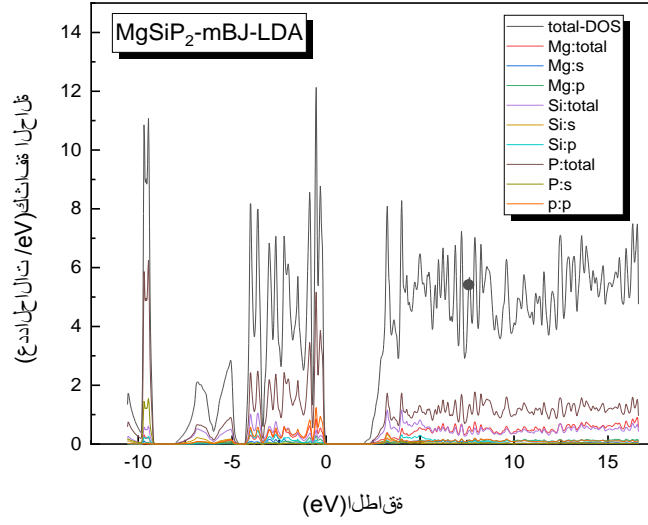
الجدول (3.4): قيمة المانع الطاقى من أجل المركب $MgSiP_2$ في التقريب المستعمل LDA و LDA-mBJ

4- كثافة الحالات الإلكترونية

من أجل معرفة أصل بنية عصابات الطاقة الإلكترونية، قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية و الجزئية للمركب $MgSiP_2$ حيث استخدمنا لحسابها تقريبين وهما LDA و LDA-mBJ .



الشكل (6.4): كثافة الحالة للمركب $MgSiP_2$ في التقريب LDA



الشكل (7.4): كثافة الحالة للمركب $MgSiP_2$ في التقريب LDA-mBJ

حسب التمثيل البياني لكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب المبين في الشكل (6.4) و الشكل (7.4) نجد النتائج التالية

نلاحظ وجود ثلاث مناطق لعصابة التكافؤ يفصل بينها فجوة طاقية.

- المنطقة الأولى بين $[-10eV, -9eV]$ نلاحظ أن مساهمة السوي الطاقى S للذرة P أكبر من مساهمة المستوي الطاقى P للذرة Si
- المنطقة الثانية بين $[-8eV, -5eV]$ عصابة الطاقة ناتجة عن تراكب المستوي الطاقى P للذرة Si في حين مساهمة المستوي الطاقى
- المنطقة الثالثة بين $[-4eV, E_f]$ نلاحظ أن مساهمة المستوي الطاقى P للذرة Si أكبر من مساهمة المستوي الطاقى S للذرتين Mg و P من المدار S .
- المنطقة الرابعة بين $[E_f, 15eV]$ مساهمة المستوي الطاقى P للذرة P والمستوي S للذرة P تكون أكبر

قائمة المراجع:

- [1] L. Hedin and B. I. Lundqvist, j. phys. C 4, 2064 (1971).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, P. sorantin, and S. B. TRICKEY? Comput. Phys. Commun. 59,399 (1990)
- [3] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev.lett 102.226401 (2009).
- [5] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [6] Sadao adachi. properties of semi-conductor aloy (2009) john. wieley& sons .ltd. isbn.
- [7] First-principle calculations of structural, electronic, optical, elastic and thermal properties of MgXAs₂ (X = Si, Ge) compounds
S CHEDDADI et autres Pramana – J. Phys. (2017) 89:89

الخلاصة:

لأنصاف النواقل أهمية كبرى في وقتنا الحاضر، نظرا لما تكتسبه من أهمية كبرى في مختلف المجالات ، خاصة في الاستخدامات التقنية ، و لذلك في إطار اهتمامنا بدراسة مجموعة من الخصائص للمركب $MgSiP_2$ قمنا بتطبيق عمليات حسابية لدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لهذا المركب قصد معرفتها نظريا ، حيث أجريت هذه الدراسة باستعمال برنامج (WIEN2K) الذي يركز على نظرية دالية الكثافة DFT معتمدين بذلك على تقريب LDA و LDA-mBJ، و توصلنا خلال ذلك إلى وصف للخصائص البنيوية و الإلكترونية ، مثل استنباط بنية العصابات ، كثافة الحالات DOS .

- الخصائص البنيوية:

كانت النتائج الخاصة بإيجاد الخصائص البنيوية قريبة من حسابات سابقة أو نتائج نظرية.

- الخصائص الإلكترونية:

النتائج الإلكترونية المحصل عليها في دراستنا تؤكد بأن العينة المدروسة وهي المركب $MgSiP_2$ لديه خاصية نصف ناقل مهما كان التقريب المستعمل LDA أو LDA-mBJ و بانتقال غير مباشر من خلال ما أظهرته عصابات الطاقة .

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية للمركب $MgSiP_2$. الهدف هو التحقق من الوسائط الفيزيائية مثل ثابت التوازن، كثافة الحالات، بنية عصابات. الطريقة المستخدمة هي طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل المدمجة في برنامج WIEN2K وهذا في إطار نظرية دالية الكثافة في تقريب LDA و LDA-mBJ. كلمات مفتاحية: أنصاف النواقل ، نظرية الكثافة DFT ، طريقة الأمواج المستوية خطيا

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié des propriétés structurales et électroniques du composé. $MgSiP_2$ L'objectif est de vérifier les paramètres physiques tels que paramètres du réseaux , la densité d'états et la structure des bandes. La méthode utilisée est la méthode d'onde plane linéairement augmentée et la latence complète intégrée dans WIEN2K sous la théorie de la dalia de densité de l'approximation de LDA et LDA-mBJ.

Mots clés: Semi-conducteur, la théorie densité DFT, la méthode d'onde plate linéairement augmentée.

Abstract

In this work we studied the structural, electronic properties of the compound $MgSiP_2$. The goal is to check physical media such as constant balance, density of cases, and structure of bands. The method used is the linearly increased flat wave method and full latency integrated into WIEN2K under the density dalia theory of LDA and LDA-mBJ approximation.

Keywords: Semi-conductors, DFT theory, linearly increased flat wave method.