



N° d'ordre :

جامعة الموصل

كلية العلوم وعلوم الهندسة

قسم الفيزياء

مذكرة

للحصول على شهادة الماجستير

التخصص: فيزياء

فرع: فيزياء المواد

من طرف الطالب

بري السعدي

الموضوع

تأثير الضغط على الخصائص الإلكترونية محسوبة بطريقة

FP-LAPW للبلورات الثنائية

يناقش علناً يوم: 2008/06/30 أمام اللجنة المتكونة من :

رئيساً
مقرراً
ممتحن
ممتحن
ممتحن

جامعة الموصل
جامعة الموصل
جامعة سطييف
جامعة قسنطينة
جامعة الموصل

أستاذ محاضر
أستاذ محاضر
أستاذ محاضر
أستاذ التعليم العالي
أستاذ التعليم العالي

معيرش عبد المجيد
بعزيز حكيم
كسالي كمال
نويري عبد القادر
بن عريوة يونس

دفعة 2008/2007

تشكرات

بادئ ببدء أشكر الله عزوجل على توفيقه لنا بإتمام هذا العمل المتواضع لقد تم بعون الله إنجاز هذا العمل في مجمع الباحثين لجامعة المسيلة تحت إشراف الدكتور بعزیز حكيم الذي أشكره جزيل الشكر على إقتراحه للبحث وعلى كل ما قدمه لي من نصائح ومعلومات قيمة .

كما أخصص شكري الكبير إلى رئيس اللجنة: الدكتور معيرش عبد المجيد أستاذ محاضر بجامعة المسيلة على قبوله تقييم هذا العمل ورئاسة اللجنة.

ونتقدم بالشكر الجزيل الى أعضاء اللجنة الأساتذة : نویری عبد القادر ، بن عریوة یونس ، کمال کسالی على قبولهم تقييم هذا العمل وكأعضاء في لجنة المناقشة.

كما أشكر الاستاذة شريفي زوليخة على مساعدتها في إنجاز هذا العمل المتواضع.

كما أشكر أيضا زملائي في الدراسة قوريش عثمان، زارقة فارس، شامي صباح.

وفي الأخير أشكر أساتذة قسم الفيزياء على إهتمامهم وكل مساعداتهم، وأشكر كل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذا البحث .

الإهداء

إلى ذكرى ابي رحمه الله تعالى

إلى الوالدة الكريمة

إلى الإخوة عيسى، يحيى، خالد، النذير

إلى الأخوات زوليخة، زهور، فاطمة، نسيمة، آسيا

إلى الأصدقاء إبرير الميلود، موسى دغفل، كنان سمير، عريوة كمال

قائمة الجداول

- الجدول (1) : مقارنة النتائج ($a(A^0)$ ، β ، β' للمركبات *CdTe*، *CdSe*، *Cds* مع بعض
48 النتائج النظرية والحسابية الأخرى.....
- الجدول (2): مقارنة النتائج ضغط التحول الطوري المتحصل عليها ببعض النتائج
50 النظرية والتجريبية
- الجدول(3): قيمة المانع الطاقي في تقريبات التدرج المعمم، كثافة الموضع و *GGA*-
55 *EV*.....
- الجدول(4): معامل الايونية.....
66
- الجدول(5): النقاط الحرجة لثابت العزل ϵ_2 في تقريب التدرج المعمم، كثافة الموضع
67 و *GGA*- *EV* والموافقة للإنتقال للإلكترون $\Gamma_c \rightarrow \Gamma_v$
- الجدول(6): قيم الطاقة الموافقة للقمم الأساسية والموافقة لعلاقة التشتت *Kramars*-
68 *Kroning* في تقريب التدرج المعمم، كثافة الموضع و *GGA*-*EV*.....
- الجدول(7) : قيم ثابت عزل السكون $\epsilon_1(0)$ للمركبات *CdTe*، *CdSe*، *CdS* في
68 تقريبات التدرج المعمم، كثافة الموضع و *GGA*-*EV*.....

قائمة الأشكال

- 31 الشكل(01): مخطط لنظرية الكثافة الدالية
- 34 الشكل (02): شكل كمون (MT)
- 43 الشكل (03): مثال للنوافذ للحالة نصف القلبية
- 45 الشكل(04). بنية برنامجWien2K
- 51 الشكل(1.5): تغير الطاقة الكلية لمركب CdS بدلالة الحجم في تقريب التدرج المعمم
- 52 الشكل(2.5): تغير الطاقة الكلية لمركب CdS بدلالة الحجم في تقريب كثافة الموضع
- 52 الشكل(3.5): تغير الطاقة الكلية لمركب CdSe بدلالة الحجم في تقريب التدرج المعمم
- 53 الشكل(4.5): تغير الطاقة الكلية لمركب CdSe بدلالة الحجم في تقريب كثافة الموضع
- 53 الشكل(5.5): تغير الطاقة الكلية لمركب CdTe بدلالة الحجم في تقريب التدرج المعمم
- 54 الشكل(6.5): تغير الطاقة الكلية لمركب CdTe بدلالة الحجم في تقريب كثافة الموضع
- 56 الشكل(1.6): عصابة الطاقة لمركب CdTe في تقريب التدرج المعمم
- 56 الشكل(2.6): عصابة الطاقة لمركب CdTe في تقريب GGA-EV
- 57 الشكل(3.6): عصابة الطاقة لمركب CdSe في تقريب التدرج المعمم
- 57 الشكل(4.6): عصابة الطاقة لمركب CdSe في تقريب GGA-EV
- 58 الشكل(5.6): عصابة الطاقة لمركب CdS في تقريب التدرج المعمم
- 58 الشكل(6.6): عصابة الطاقة لمركب CdS في تقريب GGA-EV
- 60 الشكل(1.7): كثافة الحالات الكلية(DOS) لمركب CdSe في تقريب التدرج المعمم
- 60 الشكل(2.7): كثافة الحالات الكلية(DOS) لمركب CdS في تقريب التدرج المعمم
- 61 الشكل(3.7): كثافة الحالات الكلية(DOS) لمركب CdTe في تقريب التدرج المعمم
- 62 الشكل(1.8): المقطع الافقي في المستوي(100) في تقريب التدرج المعمم
- 63 الشكل(1.9): الصورة الجانبية للكمون في الاتجاه <100> في تقريب التدرج المعمم
- 63 الشكل(2.8): المقطع الافقي في المستوي (100) في تقريب التدرج المعمم
- 64 الشكل(2.9): الصورة الجانبية للكمون في الاتجاه <100> في تقريب التدرج المعمم
- 64 الشكل(3.8): المقطع الافقي في المستوي (100) في تقريب التدرج المعمم
- 65 الشكل(3.9) : الصورة الجانبية للكمون في الاتجاه <100> في تقريب التدرج المعمم

- 69 الشكل(1.10): الجزء الحقيقي والتخيلي لثابت العزل لمركب CdS في تقريب التدرج المعمم....
- 70 الشكل(2.10): الجزء الحقيقي والتخيلي لثابت العزل لمركب CdSe في تقريب التدرج المعمم...
- 70 الشكل(3.10): الجزء الحقيقي والتخيلي لثابت العزل لمركب CdTe في تقريب التدرج المعمم..
- 71 الشكل(1.11):قرينة الانكسارى n لمركب CdS في تقريب التدرج المعمم.....
- 71 الشكل(2.11):قرينة الانكسارى n لمركب CdSe في تقريب التدرج المعمم.....
- 72 الشكل(3.11):قرينة الانكسارى n لمركب CdTe في تقريب التدرج المعمم.....
- 72 الشكل(1.12):نسبة الطاقة المنعكسة لمركب CdS في تقريب التدرج المعمم.....
- 73 الشكل(2.12):نسبة الطاقة المنعكسة لمركب CdSe في تقريب التدرج المعمم.....
- 73 الشكل(3.12):نسبة الطاقة المنعكسة لمركب CdTe في تقريب التدرج المعمم.....
- 74 الشكل(1.13): معامل الإمتصاص I(w) لمركب CdS في تقريب التدرج المعمم....
- 74 الشكل(2.13): معامل الإمتصاص I(w) لمركب CdSe في تقريب التدرج المعمم...
- 75 الشكل(3.13): معامل الإمتصاص I(w) لمركب CdTe في تقريب التدرج المعمم...

01	
	الفصل الأول	
04	1. I
05(<i>Born _ Oppenheimer</i>)	. 2. I
06(<i>Hartree – Fock</i>) -	.3. I
06(<i>Hartree</i>)	1. 3. I
08(<i>Hartree – Fock</i>) -	2. 3. I
094. I
09(<i>T .B .M</i>)	1.4. I
12(<i>N.F.E.M</i>)	.2.4. I
15 3. 4. I
164.4. I
17(<i>Apw</i>)	. 5. 4. I
18(<i>KKR</i>)	. 6.4. I
19(<i>OPW</i>)	.7. 4.I
20(<i>K.P</i>)	.8.4. I
22(<i>Pseudo – Potentiel</i>)	. 9.4. I

الفصل الثاني

251. II
25(<i>Tomas – Fermi</i>) -	.2.II
27(<i>Hohenberg – Kohn</i>) -	. 3. II

28(<i>Kohn .Sham</i>) -	. 4. II
29 -	. 5. II
32 (<i>LDA</i>)	. 6. II
33 (<i>GGA</i>)	. 7. II
33GGA-EV	. 8. II

الفصل الثالث

34 1. III
35(<i>FP - LAPW</i>)	. 2. III
37 (E_l)	. 3. III
37 4. III
37 5. III
39 6. III
41 7. III
42 (<i>FP - LAPW</i>)	. 8. III
42 1. 8. III
43 2. 8. III
43 (<i>Spin - Orbit</i>) -	. 9. III

الفصل الرابع

46 1. IV
47 2. IV
49 3. IV
54 4. IV
54 1. 4. IV
59 5. IV

61 6. IV
65 2.6.IV
667. IV
76	

ملخص

مقدمة عامة

تلعب فيزياء المواد دوراً مهماً في التطبيقات التكنولوجية ، بحيث طور هذا الدور في كثير من المجالات . من بين المواد ذات الأهمية التكنولوجية والتقنية أنصاف النواقل (II - VI) وتتمثل أهميتها على أنها تستخدم في صناعة الصمامات الثنائية الكهروضوئية والصمامات ليزر اللون الأزرق . و في الطبقات الرقيقة للخلايا الشمسية .

في السنوات الأخيرة الخصائص الضوئية الخطية للمواد (CdS،CdSe،CdTe) تطورت في معظم الدراسات لتطبيقاتها التقنية بحيث تدخل في مجالات مهمة كالمجال: الذري ،الجزيئي، فيزياء الحالة الصلبة ، علم المواد، التحريك الكيميائي، علم السطوح البينية، البيوفيزياء، والتطبيقات الطبية.

هذا العمل هدفه دراسة التحول الطوري للمركبات السابقة من بني الموشورية السداسية (Wurzite) وأكبريتيد الزنك (Zinc-blende) المتبلورة في ضغط منخفض إلى بنية كلوريد الصوديوم (NaCl) الموجودة في ضغط عالي.

بالنسبة لمركب CdS يكون أكثر إستقرا في ضغط المنخفض في بنية الموشورية السداسية (Wurzite) [1،2،3،4،5،6،7] و يتحول طورياً تحت تأثير الضغط ليأخذ بنية متماسكة ومستقرة هي بنية كلوريد الصوديوم (NaCl).

نوع الانتقال الإلكتروني في بنية الموشورية السداسية (Wurzite) يكون مباشراً $\Gamma \rightarrow \Gamma$ في حين يتغير تحت تأثير الضغط ليصبح من النوع غير المباشر $L \rightarrow X$ بنية كلوريد الصوديوم (NaCl).

بالنسبة لمركب CdSe يكون أكثر إستقرا في ضغط المنخفض في بنية الموشورية السداسية (Wurzite) [1،2،3،4،5،6،7،8]، ويتحول طورياً تحت تأثير الضغط ليتبلور في بنية متماسكة ومستقرة هي بنية كلوريد الصوديوم (NaCl).

نوع الانتقال الإلكتروني في بنية الموشورية السداسية (Wurzite) يكون مباشراً $\Gamma \rightarrow \Gamma$ في حين يتغير تحت تأثير الضغط ليصبح من النوع غير المباشر $L \rightarrow X$ بنية كلوريد الصوديوم (NaCl).

بالنسبة لمركب CdTe يكون أكثر استقراراً في الضغط المنخفض في بنية كبريتيد الزنك (Zinc-blende) [1,3,5,4,9, 6]، ويتحول طورياً تحت تأثير الضغط ليأخذ بنية كلوريد الصوديوم (NaCl). نوع الانتقال الإلكتروني في بنية كبريتيد الزنك (Zinc-blende) يكون مباشراً $\Gamma \rightarrow \Gamma$ في حين يتغير تحت تأثير الضغط ليصبح من النوع غير المباشر $L \rightarrow X$ [11,10] في بنية (NaCl). و لدراسة تأثير الضغط على الخصائص البنيوية ، الإلكترونيات والضوئية استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) والتي تكون مبنية على كمون (MT) أو ما يسمى كمون خلية النحل، الذي يأخذ دالة موجة إلكترونات الحالة القلبية على شكل دالة شعاعيه وإلكترونات الحالة البينية كدالة موجة مستوية [12].

مع أخذ التقريب دالة الحالة النسبية، والذي يعتبر أن سرعة الإلكترونات تكون قريبة من سرعة الضوء. وتم إجراء هذه الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) حيث أنه لحساب كمون تبادلي - إرتباط استخدمنا التقريبات التالية :

تقريب كثافة الموضع (LDA) بحيث يأخذ هذا التقريب آخر تقسيم في منطقة بريلوين والذي يجعل من كثافة الإلكترونات ثابتة في تلك المنطقة [13-15].

و تقريب التدرج المعمم (GGA) وتقريب EV-GGA . بعد إجراء كل التقسيمات على منطقة بريلوين يأخذ كثافة الإلكترونات كتدرج للكثافة الإلكترونية [15،16] .

بحيث وجد أنه لتحديد الخصائص البنيوية تقريب كثافة الموضع (LDA) يكون أحسن من تقريب التدرج المعمم (GGA) أما لتحديد الخصائص الإلكترونية تقريب التدرج المعمم (GGA) يكون أفضل وتم حساب الخصائص الإلكترونية و الضوئية في تقريب EV-GGA لهدف تحسين نتائج تقريب التدرج المعمم (GGA).

خطة عملنا المقدمة في هذا البحث هي كما يلي :

في الفصل الأول من هذا العمل قدمنا نظرة شاملة لمختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة لمركبات أنصاف النواقل .

أما في الفصل الثاني تناولنا نظرية دالية الكثافة (DFT) ، بتقريباتها: تقريب كثافة الموضع (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA) وتقريب EV-GGA .

وفي الفصل الثالث قمنا بعرض تفصيلي لطريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) .
أما في الفصل الأخير تناولنا مختلف النتائج المتحصل عليها (الخصائص البنيوية، الإلكترونية، الضوئية، ...)
و دراسة التحول الطوري للبنى الموشورية السداسية (Wurzite) كبريتيد الزنك (Zinc-blende) الى بنية كلوريد الصوديوم (NaCl).

وفي الأخير قدمنا خلاصة عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها .

الفصل I

طرق حساب بنية عصابات الطاقة لمركبات

أنصاف النواقل

الفصل I

طرق حساب بنية عصابات الطاقة لمركبات أنصاف النواقل

1.I معادلة شرودينغر للبلورة :

تعتبر معادلة شرودينغر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات، يوصف نظام الجسيمات (أيونات + الكترونات) المتفاعلة بمعادلة شرودينغر التالية :

$$H\psi = E\psi \quad (1.I)$$

الهميلتونيان الكلي للجملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات و طاقة التفاعل فيما بينها و عند الإقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي ، عند غياب الحقل الخارجي الهاميلتونيان يكتب:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (2. I)$$

أين:

$$T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} = \sum -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i) \quad . \quad \text{طاقة الحركية للإلكترونات .}$$

$$T_N = \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_\alpha) \quad . \quad \text{طاقة الحركية للأنوية.}$$

$$V_{ee} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{|r_\alpha - r_j|} \right) \quad . \quad \text{طاقة تفاعل إلكترون- إلكترون.}$$

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \quad . \quad \text{طاقة تفاعل إلكترون- نواة.}$$

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad . \quad \text{طاقة تفاعل نواة- نواة.}$$

المعاملات i خاصة بالإلكترونات .

المعاملات α خاصة بالأنوية.

M, m كتل الإلكترونات و الأنوية على الترتيب.

$Z_\alpha e$ شحنة الأنوية.

$|R_\alpha - R_\beta|$ المسافة بين النواتين $\alpha; \beta$.

$|r_i - R_\alpha|$ المسافة بين النواة α والإلكترون i .

$|r_i - r_j|$ المسافة بين الإلكترون i, j .

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

في حالة السكون معادلة شرودينغر تكون مستقلة عن الزمن .

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (3. I)$$

بحيث تمثل ψ دالة الموجة و تتعلق بكل مواقع الجسيمات (إلكترونات + أنوية) ، E تمثل القيم الذاتية الموافقة .

معادلة شرودينغر لـ N ذرة تحوي $3(z+1)N$ متغير. مثلاً عندما $z = 14$ في 1 سم^3 يصبح لدينا 2.10^{24} مجهول تقريباً. أي أن معادلة شرودينغر بهذه الكيفية مستحيلة الحل، لذلك وضعت عدت تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها.

2.I تقريب الأديابتيكي (Born _ Oppenheimer).

هذا التقريب يعتمد على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الإلكترونات و كتل الأنوية ، بحيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [17].

معناه إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات و يؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما

$$T_{NN} = 0 \quad V_{NN} = cte .$$

أي يصبح الهاملتونيان الكلي للجملة مؤلف من هاملتونيان الكتروني و هاملتونيان نووي على الشكل :

$$H = V_{NN} + H_e \quad (4. I)$$

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (5. I)$$

ويسمى H_e بهاملتونيان الالكترونات .

إذن معادلة شرودينغر للإلكترونات هي:

$$H_e \psi_e(r, R) = [T_e + V_{ee} + V_{eN}] \psi_e(r, R) \quad (6. I)$$

هذه المسألة الأخيرة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى تقريب

هرتري- فوك.

I . 3. تقريب هارترى- فوك (Hartree – Fock) .

I . 3 . 1 تقريب هارترى (Hartree) :

يعتمد تقريب (Hartree) [18]، على نموذج الإلكترون المستقل (المنفرد) في البداية و ذلك

بإهمال حد تفاعل إلكترون- إلكترون. أي تكتب دالة الموجة الكلية للجملة كجاء دوال الحالة لكل

الإلكترونات على الشكل :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i) . \quad (7. I)$$

و الطاقة الكلية للجملة كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية كالتالي :

$$E = \sum E_i \quad (8. I)$$

إذن معادلة شرودينغر للإلكترون تصبح :

$$H \psi_i(r, R) = E \psi_i(r, R) \quad (9. I)$$

و بما أن الإلكترونات في حالة تفاعل دائم، و بإدخال حد التفاعل إلكترون- إلكترون يصبح الهاميلتونيان

على الشكل :

$$H_e = -\sum \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,l} -\frac{Z_e e^2}{|r_i - R_l|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - R_j|} \quad (10. I)$$

$$H_e = H_i + H_{ij}$$

$$H_e |\psi_n^e\rangle = E_n^e |\psi_n^e\rangle \quad (11. I)$$

و تعطى الطاقة الكلية للجملة بـ :

$$E_n = \frac{\langle \psi_n^e | H_e | \psi_n^e \rangle}{\langle \psi_n^e | \psi_n^e \rangle} \quad (12. I)$$

بعد إدخال حد التعامد نجد :

$$E_n = \sum_i \langle \psi_i | H_i | \psi_i \rangle + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \psi_i \psi_j \rangle \quad (13. I)$$

هذه الحلول تمثل القيمة المتوسطة للطاقة لإختيار كفي لـ Ψ_i حسب مبدأ التغير .

ملاحظة : مبدأ التغير هو أحسن إختيار Ψ_i والذي يجعل من قيمة E أصغريه . إذن في معادلة شرودينغر

(معادلة Hartree) يصبح الإلكترون j في الموضع r_j يخضع لكمون الشبكة U_j ، زائد الكمون

الكولومبي ، ودالة الموجة لنظام الفرميونات تكون ضد تناظرية بالنسبة لتبادل عنصرين أي.

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_j, r_k, \dots) = -\psi(r_1, r_2, \dots, r_k, r_j, \dots) \quad (14.I)$$

I . 3. 2. تقريب هارترى- فوك (Hartree _ Fock) :

حسن $Fock$ [19]، تقريب $Hartree$ وذلك بإدخال مبدأ $Spin$ لنظام الالكترونات بحيث توجد

N ! احتمال لوضع N إلكترون على N موضع $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$.

مثلا أول إمكانية هي :

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3)\dots\psi_N(r_N) \quad (15. I)$$

وثاني إمكانية هي :

$$\psi_1(r_1)\psi_3(r_2)\psi_2(r_3)\dots\psi_N(r_N) \quad (16. I)$$

عند تطبيق كل التبديلات نحصل على N ! حد لنفس النوع .

دالة الموجة هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الإعتبار الإشارتين (+) و (-) لتصبح بشكل محدد

يدعى محدد Slater

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (17. I)$$

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

من بين الصعوبات التي تصادف حساب بنية عصابات الطاقة هو تحديد الكمون داخل البلورة.

I. 4. طرق حساب بنية عصابات الطاقة لمركبات أنصاف النواقل:

بالاعتماد على التقريبات السابقة ، توجد عدة طرق نظرية لحساب بنية عصابات الطاقة نذكر

منها:

I. 1.4. طريقة الإلكترون شديد الارتباط (T . B . M):

هذا التقريب [20] ، النظري هو أول تقريب لحساب بنية عصابات الطاقة- رتبة صفر- يصف

حالة الإلكترونات لذرة معزولة، لنفرض سحابة إلكترونات لأي عقدة من الشبكة البلورية الهاميلتونيان

الكلي للجملة يكون دوري على البلورة بحيث نجد في هذه الطريقة أن مستويات الطاقة ودالة

الموجة الموافقة والكمون البلوري تكون من طبيعة ذرية، يكتب هاميلتونيان H_{at} لذرة موجودة في الشبكة

البلورية بـ:

$$H_a = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_a(r) \quad (18. I)$$

أين $V_a(R)$ يمثل كمون الذرة a المرتبطة بالشبكة المعطاة ، القيم الذاتية و دوال الموجة تعطى من معادلة شرودينغر التالية:

$$H_a \psi_a(r) = E_a \psi_a(r) \quad (19. I)$$

Ea : هي طاقة الإلكترون (القيم الذاتية) .

$\psi_a(r)$ دالة الموجة المكافئة .

نبحث عن حل معادلة شرودينغر للإلكترونات :

$$H \psi = E \psi \quad (20. I)$$

حيث :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \quad (21. I)$$

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (22. I)$$

دالة الموجة $\psi(r)$ يمكن تشكيلها من دوال الموجة الذرية $\psi_n(\vec{r} - \vec{R}_n)$ والتي تمثل دوال موجة الالكترونات الخاصة بالذرة n :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n C_n \psi_n(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (23. I)$$

المعاملات C_n طريقة إختيارها عندما $\psi(r)$ تحقق شرط إنسحاب بلوخ.

$$\psi(r + R) = \exp(ikr)\psi(r) \quad (24. I)$$

$$C_n = \exp(ikr) \quad \text{بحيث أن :}$$

و

$$\psi(r) = \sum_n \exp(ikR_a)\psi_a(r - R) \quad (25. I)$$

بعد إدخال تأثير باقي الذرات على الإلكترون a نحسب الطاقة $E(k)$ لتقريب الإلكترون شديد الإرتباط من معادلة شرودينغر التالية:

$$H\psi(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \sum_n V_a(r - R) + W(r) \right] \psi(r) = E(k)\psi(r) \quad (26. I)$$

أين $\sum_a V_a(r - R_a)$ يمثل الكمون الدوري الناتج عن باقي الذرات .

$W(R)$ يمثل كمون التفاعل بين الذرات ، وعبارة طاقة الإلكترونات هي:

$$E(k) = \frac{\int \psi^*(r)H\psi(r)d^3r}{\int \psi^*(r)\psi(r)d^3r} \quad (27. I)$$

$$E(k) = \frac{\int \psi^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \sum_n V_a(r - R) + W(r) \right] \psi(r)d^3r}{\int \psi^*(r)\psi(r)d^3r} \quad (28. I)$$

نقوم بنشر التكامل لنحصل على :

$$E(k) = E_a + C + \sum_p \exp(ikR_p) A(P) \quad (29. I)$$

$$C = \int \psi_a^*(r) \left\{ \sum_{n \neq 0} V_a(r - R_n) - W(r) \right\} \psi_a(r) d^3 r \quad (1.30. I)$$

$$A(P) = \int \psi_a^*(r) \left[\sum_{n \neq P} V_a(r - R_n) + W(r) \right] \psi_a(r - R_P) d^3 r \quad (2.30. I)$$

حيث C هو القيمة المتوسطة لطاقة الإلكترونات لأي ذرة خاضعة لتأثير الذرات الأخرى.
 $A(p)$ طاقة تبادل الإلكترونات.

I 2.4. طريقة الإلكترون شبه الحر (N.F.E.M) :

في تقريب الإلكترون شبه الحر يوضع تفاعل الإلكترون مع الحقل الدوري ضعيفا بالنسبة للطاقة الحركية للإلكترونات، و تأثير حقل الشبكة يشبه إضطراب دوري [20]، هذا التقريب يعكس بصورة جيدة حالة الإلكترونات السطحية أي (ضعيفة الارتباط بالنواة).
 يعطى الهاميلتونيان بـ :

$$H = T + V(r) \quad (31. I)$$

يمثل $V(r)$ حد الإضطرابات :

$$V(r) = W(r)$$

نظرية الإضطرابات تسمح بحساب التصحيحات على الطاقة $E^{(0)}$ ودالة الموجة $\psi^{(0)}$ لنظام الإلكترون الحر، طاقة الإلكترونات ودالة الموجة تكون على الشكل:

$$E(k) = E^{(0)}(k) + E^{(1)}(k) + E^{(2)}(k) \quad (32. I)$$

$$\psi(r) = \psi^{(0)}(r) + \psi^{(1)}(r) + \psi^{(2)}(r) \quad (33. I)$$

معادلة شرودينغر للإلكترون الحرهي:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi^{(0)}(r) = E^{(0)} \psi^{(0)}(r). \quad (34. I)$$

في التقريب الصفري طاقة الإلكترونات تكون:

$$E^{(0)}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (35. I)$$

و دالة الموجة :

$$\psi_k^{(0)}(r) = V^{-1/2} \exp(ikr) \quad (36. I)$$

V : حجم البلورة .

لحساب $E(k)$ يجب معرفة العنصر المصفوفي للإضطراب.

$$E^{(1)}(k) = \langle \psi_k^{(0)} | W | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (37. I)$$

$$E^{(2)}(k) = \sum_{k' \neq k} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | W | \psi_{k'}^{(0)} \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \quad (38. I)$$

ولأن W يكون دوري يمكن وضعه على شكل سلسلة فورييه :

$$V(r) = W(r) = \sum_G V(G) \exp(iGr) \quad (39. I)$$

$$E^{(1)}(k) = \frac{1}{V} \int e^{-ikr} V(r) e^{ikr} d^3 r \quad (40. I)$$

$$= \frac{1}{V} \int \exp(ikr) \sum_G V(G) \exp(iGr) \exp(ikr) d^3 r$$

$$E^{(1)}(k) = \frac{1}{V} \sum_G V(G) \int \exp(iGr) d^3r = \langle V \rangle \quad (41. I)$$

نحسب :

$$W_{KK'} = \langle \psi_K^{(0)} | W | \psi_{K'}^{(0)} \rangle \quad (42. I)$$

$$W_{KK'} = \frac{1}{V} \int \exp(ikr) \sum_G V(G) \exp(iGr) \exp(ik'r) d^3r \quad (43. I)$$

$$W_{KK'} = \frac{1}{V} \sum_G V(G) \int e^{i(K'-k+G)r} d^3r \quad (44. I)$$

$$W_{KK'} = \sum_G V(G) \delta_{K, K'+G}$$

$$W_{KK'} = \begin{cases} V(G) & \vec{K} = \vec{K}' + \vec{G} \\ 0 & \vec{K} \neq \vec{K}' + \vec{G} \end{cases} \quad (45. I)$$

في أول تقريـب $E^{(1)}(k) = \langle V \rangle$ متوسط الطاقة الكمنة لا يعتمد على K .

أما في التقريب الثاني :

$$E^{(2)}(k) = \sum_K \frac{|W_{KK'}|^2}{E^{(0)}(k) - E^{(0)}(\vec{k} - \vec{G})} \quad (46. I)$$

و دالة الموجه تكون على الشكل التالي :

$$\psi(r) = \psi^{(0)}(r) + \sum_{K \neq K'} \frac{\langle \psi_K^{(0)} | V | \psi_{K'}^{(0)} \rangle}{E_K^{(0)} - E_{K'}^{(0)}} \psi_{K'}^{(0)}(r) \quad (47. I)$$

$$\psi(r) = \psi_K^{(0)}(r) + \sum_G \frac{V(G)}{E^{(0)}(r) - E^{(0)}(k - G)} \psi_{K+G}^{(0)}(r) \quad (48. I)$$

عندما $E^{(0)}(\vec{k}) \neq E^{(0)}(\vec{k} - \vec{G})$ التصحيح المتعلق بالطاقة يكون مهملاً و طيف الطاقة $E(k)$ لا يتغير كثيراً. عندما $E^{(0)}(\vec{k}) = E^{(0)}(\vec{k} - \vec{G})$ فان طيف الطاقة يتغير بقوة ويظهر ما تسمى عصابة ممنوعة عرضها $2V(G)$ عند حدود منطقة بريليون، أي التي تفصل بين عصابتي الطاقة المسموحة.

طريقة $NFEM$ و TBM يمكن استخدامها لحساب بنية العصابات لكن هي تمثل الحالة الحدية للبنية الإلكترونية للحالة الصلبة.

I. 4. 3 الطريقة الخلوية:

هي أول محاولة لحساب بنية العصابات الطاقة قدمت من طرف فيغنز- زايتس [21]، وذلك بالإعتماد على علاقة بلوخ.

$$\Psi(r + R) = \exp(ikr)\Psi(r) \quad (49. I)$$

حلول معادلة شرودينغر داخل خلية أساسية يمكن تعميمه على أي خلية أولية كيفية بحيث يتحقق شروط بلوخ التالية:

$$\psi(r) = \exp(-ikr)\psi(\vec{r} + \vec{R}) \quad (50. I)$$

$$n(\vec{r})\vec{\nabla}\psi(\vec{r}) = -\exp(-ik\vec{R})n(\vec{r} + \vec{R})\vec{\nabla}\psi(\vec{r} + \vec{R}) \quad (51. I)$$

$$\vec{r} \quad \vec{r} + \vec{R} \quad V(r) \quad U(r)$$

و $\vec{R} + \vec{r}$ تحدد نقطتين على مساحة الخلية.

\vec{N} شعاع الناظم على المساحة.

أول تقريب لهذه الطريقة هو تعويض الكمون الدوري $V(r)$ داخل الخلية الأولية لـ فيغنز- زايتس بكمون دوري $U(R)$. والذي يمكن اختياره ككمون ناتج عن أيون يقع في مركز خلية فيغنز- زايتس وإهمال مشاركة الأيونات الأخرى، حلول معادلة شرودينغر تأخذ الشكل التالي:

$$\psi_{lm}(r) = Y_{lm}(\theta, \varphi)\chi_l(r). \quad (52. I)$$

أين Y_{lm} تكون هرمونية كروية.

الدالة الشعاعية التي تحقق المعادلة التفاضلية التالية:

$$\chi_l''(r) + \frac{2}{r} \chi_l'(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - V(r) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \chi_l(r) = 0 \quad (53. I)$$

معناه أن الترتيبات الخطية $\psi_{lm}(\vec{r})$ أيضا تكون حل لمعادلة شرودينغر .

$$\psi(r, E) = \sum_{l, m} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{l, E}(r) \quad (54. I)$$

هذه المعادلة يجب أن تخضع للشروط الحدودية، هذه الأخيرة تُعطي جملة معادلات A_{lm} التي تستعمل في حساب الطاقة $E(k)$ بإعدام محدد النظام، التطبيق الشهير لطريقة الخلايا في حساب المستويات الطاقوية لعصابة التكافؤ للصدويوم من طرف فيغنز- زائيس .

I. 4.4 طريقة الامواج المستوية :

في هذه الطريقة يُعطى الكمون $V(R)$ للبلورة بشكل كمون دوري و يكتب على شكل سلسلة فورييه

[19].

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V(\vec{G}) \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (55. I)$$

دالة الموجة تكون دالة دورية أيضاً :

$$\psi(r) = \sum_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}r) C(k) \quad (56. I)$$

يجب أن تحقق معادلة شرودينغر نظام المعادلات :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(r) + V(r) \psi(r) = E(k) \psi(r) \quad (57. I)$$

نعوض (55. I) و (56. I) في (57. I) ونضرب في e^{ikr} و نكامل على dr^3 لنجد :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}C(K')K'^2 + \sum_G C(\vec{K}' - \vec{G})V(G) = E(k)C(K') \quad (58. I)$$

نظام المعادلات $C(k')$ يسمح بحساب $E(k)$ بحيث تكون المعاملات $V(R)$ معلومة.

I 5.4 طريقة الموجة المستوية المتزايدة (Apw):

في طريقة Apw تعطي مكونات الجسم الصلب ذرات تتكون من قلب كروي نصف قطره R_0

تخضع لكمون كروي و منطقة بينية كمونها ثابت (يؤخذ معدوم) [20] .

نوع الكمون يسمى كمون (M.T) (خلية النحل) الذي يعرف بـ:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} U(|\vec{r} - \vec{R}|) & |r - R| < r_0 \\ U(\vec{r}_0) = 0 & |r - R| > r_0 \end{cases} \quad (59.I)$$

عُرِضت هذه الطريقة من طرف سلتر بحيث تمثل $\psi_K(\vec{r})$ تراكب لعدد منته من الأمواج المستوية في

المنطقة البينية و دالة الموجة الذرية في منطقة القلب:

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Phi_k(r) = E\Phi_k(r) & |r - R| < r_0 \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Phi_k(r) + U(|\vec{r} - \vec{R}|)\Phi_k(r) = E\Phi_k(r) & |r - R| > r_0 \end{cases} \quad (60. I)$$

دالة الموجة للإلكترونات تمثل بـ:

$$\phi_K(r) = \theta(\vec{r} - \vec{r}_0)A \exp(iKr) + \sum_n \theta(\vec{r}_0 - \vec{r})\psi_n^a(r)A_n \quad (61. I)$$

تعرف دالة الموجة في طريقة (Apw) :

$$\theta(\vec{r} - \vec{r}_0) = \begin{cases} 1 & r > r_0 \\ 0 & r < r_0 \end{cases} \quad (62. I)$$

إن طريقة (Apw) تحاول تقريب الحل الأكثر صحة لمعادلة شرودينغر للبلورات بتراكب خطي للتتابع (Apw) و الممثلة في المعادلة الآتية :

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_K C_K \phi_{k+K}(\vec{r}) \quad (63. I)$$

K شعاع الشبكة المعكوسة، حيث أن المجموع يتم على كل أشعة الشبكة المعكوسة . والطاقة تحسب باستخدام مبدأ التغيرات .

$$E[\psi(\vec{r})] = \frac{\int \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{\nabla} \psi(r)|^2 + V(\vec{r}) |\psi(\vec{r})|^2 \right) dr}{\int |\psi(\vec{r})|^2 dr} \quad (64. I)$$

$$V(\vec{r}) = \sum_R U(|\vec{r} - \vec{R}|) \quad \text{مع أن}$$

أستخدمت طريقة (APW) في حساب بنية عصابات المعادن (Fe.Zr.Zn) من طرف ماتيس (Mothis) .

6.4. I . طريقة (KKR) :

مثل الطريقة السابقة يُعطى كمون (MT) [20] ، و قاعدة التكامل لمعادلة شرودينغر .

$$\psi_k(r) = \int dr G_{E(k)}(r - r') V(r') \psi_k(r') \quad (65. I)$$

حيث أن التكامل يجرى على كل الفضاء.

V(R') يمثل كمون (MT) . بحيث أن $G_E(r - r')$ تساوي:

$$G_E(r-r') = \frac{-e^{iK|r-r'|}}{4\pi|r-r'|} \quad (66. I)$$

أين :

$$K = \begin{cases} \sqrt{2mE/\hbar^2} & E > 0 \\ i\sqrt{2m(-E)/\hbar^2} & E < 0 \end{cases} \quad (67. I)$$

في كرة نصف قطرها R_0 دالة الموجة تحقق التكامل التالي :

$$\int d\Omega' \left[g_{k,E(k)}(r_0\theta\varphi, r_0\theta'\varphi') \frac{\partial}{\partial r} \psi(r\theta'\varphi') \Big|_{r=r_0} - \psi(r_0\theta'\varphi') \frac{\partial}{\partial r} g_{k,E(k)}(r_0\theta\varphi, r\theta'\varphi') \Big|_{r=r_0} \right] = 0 \quad (68. I)$$

أين

$$g_{k,E}(r-r') = \sum_R G_E(r-r'-R) \exp(ikR) \quad (69. I)$$

وحلول معادلة شرودينغر هي:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_l(r) \quad (70. I)$$

نعوض $\psi(\vec{r})$ في التكامل ونضرب في Y_{lm}^* و نكامل على $d\theta d\varphi$ على كل (m,l) لنحصل على سلسلة معادلات خطية تتعلق بـ E و K و نعدم المحدد لنجد الطاقة $E(K)$.

I. 7.4 طريقة الأمواج المستوية المتعامدة (OPW) :

عرض هرينغ (Hering) [22] ، هذه الطريقة، حيث لاحظ عند تطبيق تقريب دوال الموجة إلى دوال موجة مستوية الطول ليست جيدة، لأنها لا تأخذ بعين الاعتبار الهزاز السريع للإلكترونات القلبية، هنا نعرف دالة الموجة المستوية المتعامدة (OPW).

$$\psi_k(r) = \exp(ikr) + \sum_c b_c \Phi_k^c(r) \quad (71. I)$$

C خاصة بالمنطقة القلبية.

المجموع \sum يتم على كل مستويات المنطقة القلبية.

Φ_k^c عموماً تمثل الدوال الذرية.

الثابت b_c يحسب من تعامد Ψ_c على كل مستوى من مستويات القلب .

$$\int dr \Phi_k^c \psi_k(r) = 0 \quad (72.I)$$

الدالة ψ_k تحقق شروط بلوخ كما في طريقة (APW)، نختار حلول معادلة شرودينغر كترتيبات خطية لموجة مستوية متعامدة.

$$\Psi_k(\vec{r}) = \sum_K C_K \psi_{k,K}(\vec{r}) \quad (73. I)$$

المعاملات C_K و الطاقة $E(k)$ تحسب من مبدأ التغيرات.

I 8.4 طريقة (K.P):

هذه الطريقة قُدمت من طرف كين [23] ، وهي تعتمد على نظرية الاضطرابات ، مبدأ هذه

الطريقة كالتالي: بفرض أننا نعرف حل معادلة شرودينغر للحالة K_0 ، يمكن إيجاد حل بالتقريب لهذه

الحالة المعطاة:

دالة الموجة:

$$\psi_{nk}(r) = \exp(iKr) U_{nk}(r) \quad (74. I)$$

مع أن:

$$U_{nk}(r) = U_{nk}(r + R) \quad (75. I)$$

ψ_{nk} تحقق معادلة شرودينغر:

$$\left[\frac{P^2}{2m} + V(r) \right] \psi_{nk}(r) = E(K) \psi_{nk}(r) \quad (76. I)$$

بعد الحساب نجد (77. I) :

$$\frac{p^2}{2m} \exp(ikr) U_{nk}(r) = \exp(ikr) \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{2\hbar k}{2m} + \frac{p^2}{2m} \right] U_{nk}(r) + V(r) \psi_{nk}(r) = E(k) \exp(ikr) U_{nk}(r)$$

يمكن كتابة هذه المعادلة على الشكل :

$$\left| \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(r) + \frac{\hbar k p}{m} + \frac{p^2}{2m} \right| U_{nk}(r) = E(k) U_{nk}(r) \quad (78. I)$$

بما أننا نعرف الحل لكل العصابات n في حالة معينة k_0

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} + \frac{2mV(r)}{2m} \right\} U_{nk_0}(r) = E(r) U_{nk_0}(r) \quad (79. I)$$

نضع :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (80. I)$$

إذن :

$$H_0 U_{nk}(r) = E(k) U_{nk_0}(r) \quad (81. I)$$

بتعويض (80. I) في (81. I) نجد :

$$\left(H_0 + \frac{\hbar k p}{m} \right) U_{nk}(r) = \left(E(k) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) U_{nk}(r) \quad (82. I)$$

نعتبر الجزء $\frac{\hbar k p}{m}$ كإضطراب للحالة k_0 .

من الضروري استعمال نظرية الإضطرابات لإيجاد التصحيحات :

$$E^{(1)}(k) = \left\langle U_{nk_0} \left| \frac{\hbar k p}{m} \right| U_{nk_0} \right\rangle \quad (83. I)$$

$$E^{(2)}(k) = \sum_{n' \neq n} \frac{\left| \langle U_{nk_0} | \hbar k p | U_{n'k_0} \rangle \right|^2}{E_n(k_0) - E_{n'}(k_0)} \quad (84. I)$$

وتكتب الطاقة بالشكل:

$$E(k) = E^{(0)}(k) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E^{(1)}(k) + E^{(2)}(k) \quad (85. I)$$

I. 9.4. طريقة الكمون الكاذب (Pseudo - Potentiel) :

قدمت هذه الطريقة من طرف فرمي (*Fermi*) في 1934 أثناء دراسته للحالة الذرية للطبقات الرقيقة [20] ، بعد ذلك بسنوات إستخدم هيلمان (*Hellman*) الطريقة في حساب مستويات الطاقة للألكانات، وفي سنة 1950 خواص أنصاف النواقل ، إن طريقة الكمون الكاذب هي إمتداد لطريقة (*OPW*) الذي يأخذ إلكترونات التكافؤ، مثل طريقة (*OPW*) الدالة Ψ_k تُعطي كمجموع دوال الموجة للحالات الذرية المشغولة قليبا Φ_k^c .

$$\Psi_k = \Phi_k^v + \sum_c b_c \Phi_k^c \quad (86. I)$$

دالة الموجة Ψ يمكن أن تكون معامدة مع كل الحالات القلبية Φ_k^c .

$$\langle \Phi_k^v | \Psi_k \rangle = 0 \quad (87. I)$$

$$\Rightarrow \Psi_k = \Phi_k^v - \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (88. I)$$

حيث Ψ_k تحقق معادلة شرودينجر:.

$$H\Psi_k = E_k \Psi_k \quad (89. I)$$

بتعويض (87.I) في (88.I) نحصل على :

$$H\Phi_k^v - H \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k \quad (90. I)$$

أيضا نعرف :

$$H\Phi_k^c = E_k^c \Phi_k^c \quad (91. I)$$

إذن :

$$H\Phi_k^v - E_k^c \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k = E_k \left[\Phi_k^v + \sum_c - \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \right] \quad (92. I)$$

$$H\Phi_k^v + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Phi_k^v \quad (93. I)$$

مع أن :

$$V_R \Phi_k^v = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (94. I)$$

إذن نكتب المعادلة (92.I) بشكل مختصر كالتالي :

$$(H + V_R)\Phi_k^c = E_k \Phi_k^v \quad (95. I)$$

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V_e + V_R \right) \Phi_k^v = E_k \Phi_k^v \quad (96. I)$$

$V_p = V_c + V_R$ التي تكون ضعيفة.

V_c كمون الجذب للقلب السالب.

V_R كمون التندافع الموجب.

الفصل II

نظرية دالية الكثافة

الفصل II

نظرية دالية الكثافة

1.II. مقدمة:

في مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة يتم التركيز على اختيار العناصر: كمون، دالة الموجة. لحساب الطاقة الكلية للنظام E . فيما يلي نستخدم في كتابة كل المؤثرات، شكل دالة الموجة، الكمون لحساب الطاقة E عنصر الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ ، والتي تكون كداله للإحداثيات (x, y, z) . أي تكتب الطاقة الكلية E لنظام الإلكترونات بالشكل:

$$E = E(\rho) \quad (1.II)$$

2.II. نظرية توماس- فارمي (Tomas .Fermi):

في 1927 توماس- فارمي صاغ الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس [13]، و ذلك بإجراء عدة تقسيمات عنصرية على منطقة بريلوين. حيث عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من المناطق المقسمة. إذن تكتب الطاقة الكلية للنظام E على الشكل:

$$E = \int \varepsilon_i [\rho(r)] dr \quad (2.II)$$

تعطى كثافة غاز متجانس بـ :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (3.II)$$

الطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (4.II)$$

من (4.II) و(3.II) نجد:

$$T = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad E_f = \frac{\rho^{3/2}}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \frac{2}{h^2} \quad (5.II)$$

الطاقة الحركية لتوماس-فارمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2) \int \rho^{3/5} dr \quad (6.II)$$

نظرية توماس-فارمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات، إذن الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في تقريب توماس-فارمي تأخذ الشكل التالي :

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr + \int V(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (7.II)$$

كما أجريت بعض التحسينات لهذه النظرية :

أولاً- فعل التبادل المقترح من طرف ديراك (*Dirac*):

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{4/3} dr \quad (8.II)$$

ثانياً- فعل الارتباط المقترح من طرف فيغنز (*Wigner*):

$$E_c[\rho] = - \frac{0.056 \rho^{4/3}}{0.079 + \rho^{1/3}} \quad (9.II)$$

نعود لنذكر أن تقريب توماس- فارمي هو تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات.

3.II. نظرية هوهنبارغ- كوهن (Hohenberg – Kohn) :

هذين الأخيرين [14] أخذ الطاقة الكلية للنظام الإلكتروني المتفاعلة في كمون خارجي(كمون

الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ بحيث :

$$E = E(\rho) \quad (10.II)$$

حيث قاما ببرهان أن الكثافة التي تُعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط. وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات كالتالي:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (11.II)$$

بحيث يُعبر عن دالية الطاقة بـ

$$\begin{aligned} E(\rho) &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= F_{H.k}(\rho) + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \end{aligned} \quad (12.II)$$

بحيث:

$$F_{H.k}(\rho) = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (13.II)$$

أين T, U كمون تفاعل والطاقة الحركية للإلكترونات على الترتيب .

باستخدام تقريب هرتري نجد :

$$F_{H.K}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho) \quad (14.II)$$

حيث $G(\rho)$ تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية و طاقة تفاعل هرتري .

كما أثبت هوهنبارغ- كهون أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى F_{HK} .

4.II معادلة كوهن- شام (Kohn .Sham) :

في 1965 كهون-شام [15،25] كتب كثافة الإلكترونات كمجموع كثافة الجسيمات مع استخدام

مبدأ التغيرات للحصول على طاقة الحالة الأساسية، بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة بـ :

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r)\Psi_i(r) \quad (15.II)$$

دالية الطاقة الكلية للإلكترونات $E_e(\rho)$ و $E_{H.F}(\rho)$ طاقة هرتري- فوك تعطى بـ :

$$E_e = T + V \quad (16.II)$$

$$E_{H.F} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (17.II)$$

حيث T الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل .

V كون التفاعل إلكترون_إلكترون.

V_H كمون هرتري.

T_0 الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_x كمون تبادل الإلكترونات والذي يعرف بـ: $V_x = V - V_H$.

V_c كمون ارتباط الإلكترونات والذي يعرف بـ: $V_c = T - T_0$.

إذن الدالية $F_{H.k}$ هي :

$$F_{H.K} = T + V + T_0 - T_0 \quad (18.II)$$

$$= T_0 + V_H + (V_x + V_c)$$

$V_{xc} = V_x + V_c$ هو كمون تبادل- ارتباط.

أي دالية الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (19.II)$$

معادلة كهون- شام هي :

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (20.II)$$

5.II. حلول معادلة كوهن- شام :

تركز مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئياً على (DFT) و ترتب حسب استخدامها

للكثافة، الكمون و مدارات كهون- شام [28] ، الطريقة $FP - LAPW$ تعتمد على مدارات كهون- شام .

إذ أن دالة الموجة الأساسية هي:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (21.II)$$

بحيث أن $C_{i\alpha}$ هي معاملات النشر لدالة الموجة.

عمليا لحساب المعاملات $C_{i\alpha}$ يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في

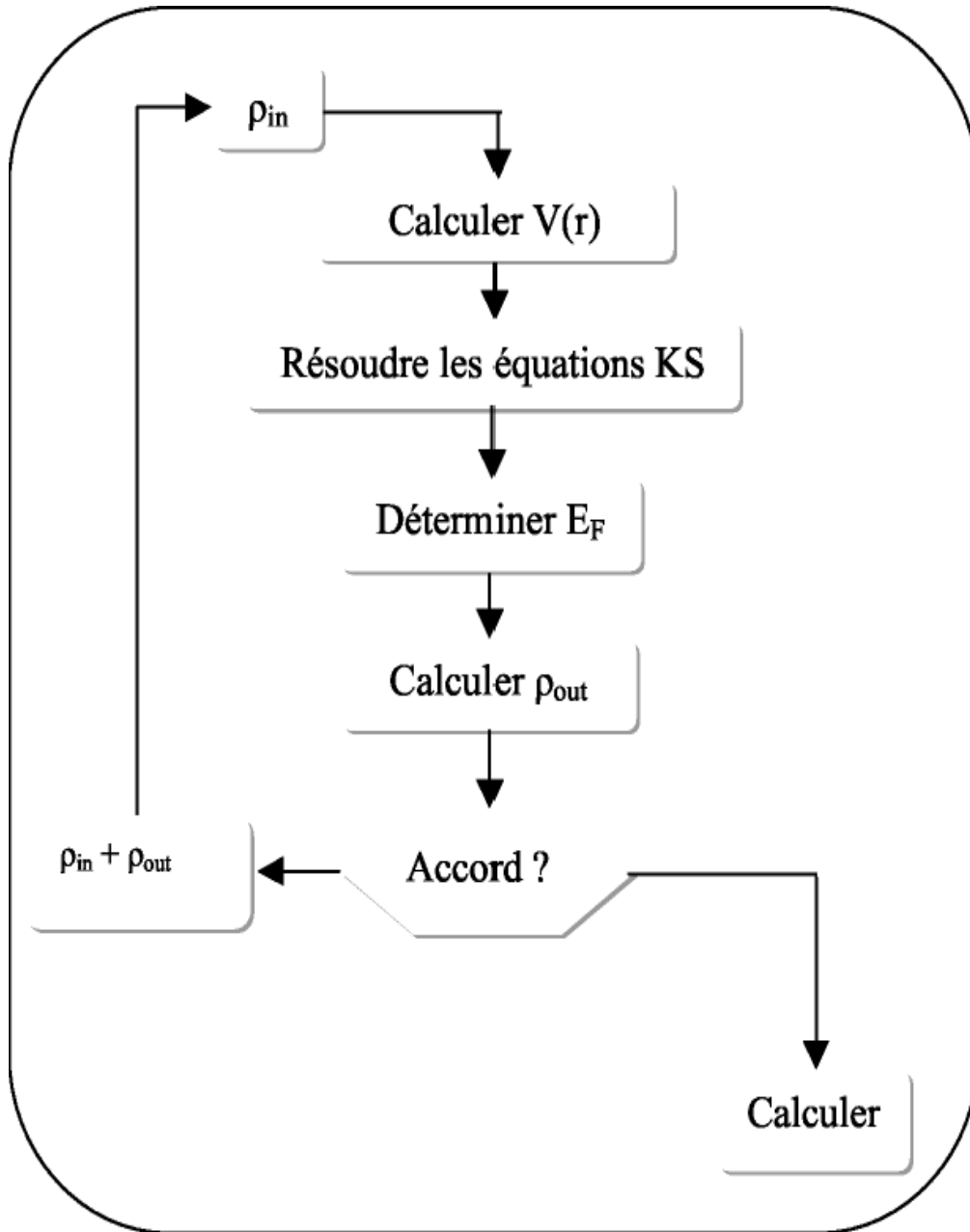
الشكل (1) بحيث تؤخذ طاقة النظام أصغريه:

حل معادلة كهون-شام هي :

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (22.II)$$

H هميلتونيان كهون-شام.

O مصفوفة التغطية .



شكل 01: مخطط لنظرية دالية الكثافة

6.II . (LDA) :

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات اللا متجانس باعتباره موضعيا متجانس

[15-13] ، بحيث تعطى طاقة تبادل-ارتباط بـ :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (23.II)$$

و باستخدام مبدأ سبين (*Spin*) تكتب طاقة تبادل-ارتباط بـ :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr^3 \quad (24.II)$$

مع العلم أن طاقة تبادل-ارتباط تقسم إلى قسمين.

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (25.II)$$

طاقة تبادل هي : $\varepsilon_x = -0.4582/r_s$ و ذلك باستخدام الوحدات الذرية و $\rho = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$.

طاقة ارتباط هي : $\varepsilon_c = \frac{-0.44}{r_s + 7.8}$.

ولحساب كثافة الإلكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي :

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad (26.II)$$

. 7.II (GGA) :

تصححات (LDA) المستخدم حاليًا أخذت بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر تدرج $\nabla\rho(r)$ [15] ، أي أن النتيجة المحصل عليها في تقريب كثافة الموضع (LDA) نعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم (GGA) .

إن : طاقة تبادل- إرتباط في تقريب التدرج المعمم تأخذ الشكل التالي :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) dr^3 \quad (27.II)$$

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

. 8.II : GGA – EV

من المعلوم أن تقريبات كثافة الموضع (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA) تعطي قيمة المانع الطاقى أقل من القيم التجريبية وذلك راجع إلى أن تقريبات كثافة الموضع و تقريب التدرج المعمم لديهما شكل بسيط بحيث لا يكفي للحصول على صيغة الحقيقية لكمون تبادل-إرتباط (engle و vosko) انطلاقاً من هذا العجز قاما بإيجاد صيغة جديدة لدالية (GGA) من أجل إيجاد أفضل صيغة لكمون تبادل-إرتباط أين يكون فيها الاعتماد على طاقة التبادل أقل نسبي هذا التقريب GGA – EV والذي يعطي قيم جيدة للمانع الطاقى والخصائص الأخرى التي تتعلق أساساً بدقة كمون تبادل- إرتباط على العكس في حساب ثابت الشبكة معامل الانضغاطية والمشتقة الأولى لهذا المعامل تكون النتائج بعيدة عن القيم التجريبية[16].

الفصل III

طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا

FP-LAPW

الفصل III

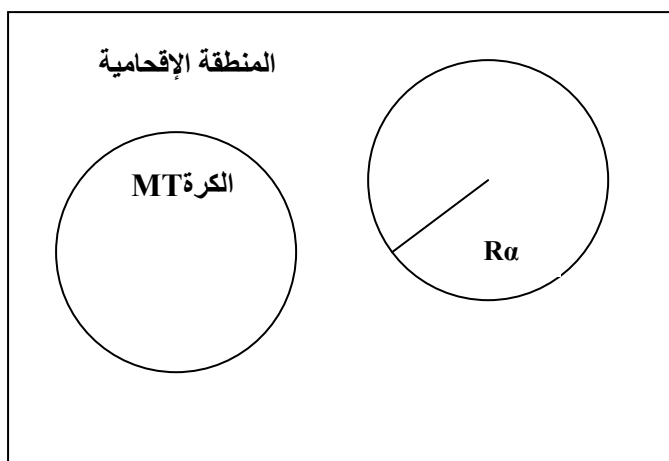
طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا

1.III . مقدمة :

عرض أندرسون (Andersen) [12،27]، هذه الطريقة و هي أساسا تحسين لطريقة (APW) وقام

سلتر (Slater) بتطبيقها، حيث أن كمون (MT) (خلية النحل) يكون على الشكل :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (1.III)$$



شكل 02: شكل كمون (M.T)

-أولاً . حلول شعاعية لمعادلة شرودينغر داخل الكرة .

-ثانياً . موجة مستوية في المنطقة الإقحامية .

في حين أن $U(r)$ هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر للجزء الشعاعي الذي يكتب :

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

R_α يمثل نصف قطر كرة $(M.T)$.

$V(R)$ يمثل الكمون .

E_l الطاقة الخطية .

في حين أن الدالة الشعاعية المعرفة في (2.III) تكون معامدة لكل الحالات الذاتية القلبية،

ولضمان استمرارية الدالة $\phi(r)$ على سطح الكرة $(M.T)$ تُنشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات

C_G الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة الإقحامية، بعد الحسابات الجبرية نحصل على:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_l)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+g) \quad (3.III)$$

III . 2 . مبدأ طريقة $FP - LAPW$:

في طريقة $FP - LAPW$ الدالة الأساسية داخل كرة $(M.T)$ تكون على شكل ترتيبات خطية

للدالة الشعاعية [28] ، $U_l(r)Y_{lm}(r)$ و $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ بالنسبة للطاقة .

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \{ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (4.III)$$

الدالة U_l تُعرف مثل دالة الطريقة (APW)، و الدالة $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ تخضع لشرط التالي :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (5.III)$$

في الحالة اللانسيبية الدوال U_l و \dot{U}_l مضمونة الاستمرارية على سطح كرة (M.T) أي الاستمرارية مع الموجة المستوية في الخارج. إذن الدالة $LAPW_s$ تصبح دالة أساسية للطريقة $FP - LAPW$ أين المعاملات B_{lm} المكافئة للدالة U_l لها نفس طبيعة الدالة $LAPW_s$ تكون الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الإقحامية، داخل الكرة الدالة $LAPW_s$ تعتمد على الدالة APW_s لما تختلف E_l قليلا عن عصابة الطاقة E . الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعية APW_s معناه أن الدالة U_l يمكن أن تنشر على الدالة المشتقة و الطاقة E_l بالشكل :

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (6.III)$$

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

إذن طريقة $FP - LAPW$ تضمن استمرار دالة الموجة على سطح كرة (M.T) .

III.3 . دور الطاقات الخطية E_l :

الدوال U_l و U_l معامدتان لأي حالة قلبية بدقة متناهية على سطح كرة (MT) [29] ، لكن هذه الشروط ليست كافية عندما تكون الحالات القلبية موافقة لنفس القيمة l ، ومن جهة أخرى نأخذ خطر الخلط بين الحالات نصف القلبية مع حالة التكافؤ، فهو غير معالج في الطريقة APW ، إذن الدوال الغير معامد لأي حالة قلبية في طريقة $FP-LAPW$ يلزم اختيار دقيق للطاقة E_l . أحسن حل في هذه الحالة يكون باستخدام النشر على مدارات الموضع فقط ، و يختار أكبر نصف قطر ممكن لكرة (MT) مع أنه يجب ملاحظة أن مختلف الطاقات الخطية E_l يجب أن تعرف على أنها مستقلة عن بعضها البعض.

III.4 . بنية الدوال الشعاعية:

الدوال الأساسية لطريقة $FP-LAPW$ تكون موجة مستوية في المنطقة الإقمامية [28] ، و التي هي نشر على شكل دالة شعاعية داخل كرة (MT) ، تحت شرط أن الدوال الأساسية لها اشتقاق يكون مستمر على سطح كرة (M.T) فبنية الدوال الأساسية للطريقة $FP-LAPW$ تصبح تحدد بـ :

أولاً- دوال شعاعية $U_l(r)$ لها مشتقة بالنسبة للطاقة $U(r)$.

ثانياً- 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} الموجات المستوية خارج الكرة (MT) من أجل نصف قطر الكرة R_x .

- استراتيجياً نختار القطع المغلق $CutOff$ لضمان التقارب في طريقة $FP-LAPW$.

III.5 . الدوال الشعاعية اللانسيبية :

في الحالة اللانسيبية الدوال الشعاعية $U_l(r)$ تكون حلول معادلة شرودينغر التالية [28] .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (7.III)$$

أين $V(R)$ هو الكمون الكروي لكرة $(M.T)$ في $L=0$ ، الطاقة الخطية الموافقة الشروط الحدودية $rU_l(0) = 0$ حالياً مطبقة ، الإشتقاق بالنسبة للطاقة E_l هو:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (8.III)$$

الحلول الشعاعية تصبح مقننة في كرة (MT) :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (9.III)$$

حيث أن U_l هو حل متجانس للمعادلة لا متجانسة على شكل :

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (10.III)$$

باستخدام شروط التقنين يتضح أن الدالة U_l ومشتقتها تكونا متعامدتان .

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (11.III)$$

و الدالة U_l تكون مقننة .

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (12.III)$$

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

$$R_\alpha^2 (U'_\alpha(R_\alpha) \dot{U}_\alpha(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_\alpha(R_\alpha)) = 1 \quad (13.III)$$

مع أن :

$$U'_\alpha(E, r) \equiv \frac{\partial U'_l(E, r)}{\partial r} \quad (14.III)$$

$$\dot{U}_l(E, r) \equiv \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \quad (15.III)$$

6.III . الدوال الشعاعية النسبية :

عندما تقترب سرعة الإلكترون من سرعة الضوء تُصحح الدالة الشعاعية اللانسية الى دالة شعاعية نسبية، بحيث أن التأثيرات النسبية تدخل في الحساب داخل كرة $(M.T)$ و تهمل في المنطقة الإقحامية. التغيرات النسبية تعتمد أساسا بتعويض (6.II) و (7.II) في معادلة ديراك المكافئة [29] (15.III). تقنياً تعرض عدة علماء [29-32] لحل معادلة ديراك مع أخذ الكمون كروي و إهمال في البداية تأثير فعل سبين- مدار و إدراجه فيما بعد.

هاميلتونيان ديراك يعطى بـ:

$$H_D = C \alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (16.III)$$

α, β تأخذ الشكل المصفوفي التالي:

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

ψ الشعاع الذاتي لهاملتونيان ديراك H_D و يكتب :

$$\Psi \begin{bmatrix} \phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (17.III)$$

حيث : ϕ تدعى المركبة الكبيرة للدالة الموجية، و χ المركبة الصغيرة .

إذن معادلة شرودينغر تصبح:

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\phi \quad (18.III)$$

$$c(\sigma p)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (19.III)$$

من المعادلتين (18.III) و (19.III) ينتج:

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\phi + V\phi = \varepsilon\phi \quad (20.III)$$

باستخدام التقريب:

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (21.III)$$

مع العلاقة :

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (22.III)$$

ينتج:

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (23.III)$$

نعود لنحصل على معادلة تفاضلية تحقق الدالة ϕ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p])\phi = \varepsilon\phi \quad (24.III)$$

في حالة الكمون يقبل تناظر كروي:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}\cdot\vec{S})\right]\phi = \varepsilon\phi \quad (25.III)$$

لما يكون الحد الأخير دالة ذاتية للعزم *Spin* حلول معادلة ديراك داخل كرة (MT) هي :

$$\Psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -if_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (26.III)$$

في حين ان الدوال f_k و g_k تحقق المعادلة الشعاعية الآتية :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad (27.III)$$

$$\frac{df_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{(k-1)}{r}g_k + 2Mcf_k \quad (28.III)$$

7.III. تحديد الكمونات:

الكمون المستخدم في معادلة *K.Sh* يشتمل على حد تبادلي-إرتباط و حد الكمون

الكولبي $V_c(r)$ ، حد الكمون الكولمبي هو مجموع كمون هرتري $[V_H(r)]$ ، و كمون النواة $V_c(r)$ الذي يحسب من معادلة بواسن من كثافة الشحن (إلكترونات و أنوية) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (29.III)$$

تكامل هذه المعادلة يكون فقط ممكن في فضاء الشبكة المعكوسة. طريقة الحل تسمى *Pseudo_charge*

[33] و تتركز على ملاحظتين :

أولاً-كثافة الشحنة مستمرة حيث تتغير ببطئ في المنطقة الإقحامية و سريعة جدا داخل الكرة.

ثانياً- الكمون الكولمبي في المنطقة الإقحامية متعلق مرة بالشحنة الإقحامية و متعددة الشحن داخل

الكرة

في المنطقة الإقحامية كثافة الشحن تنشر كسلسلة فورييه :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (30.III)$$

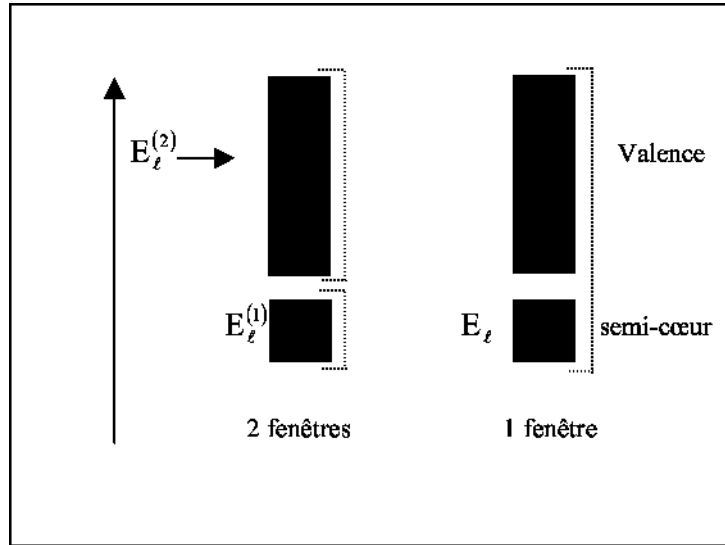
8.III . تحسين طريقة (FP – LAPW) :

الهدف من طريقة FP-LAPW هو الحصول على عصابة الطاقة بدقة بجوار الطاقة الخطية E_l [27] ، في كل المواد (المركبات) يكفي اختيار الطاقة E_l إلى جوار مركز العصابة. هذا المشكل أساسي في الحالات النصف قلبية التي تكون بين الحالات القلبية و حالات التكافؤ. و تم حل هذا المشكل بطريقتين:

- استعمال نوافذ الطاقة المضاعفة.
- استخدام النشر على مدار الموضع.

8.III . 1 . نوافذ الطاقة المضاعفة :

التقنية الجد مستعملة لمعالجة مشكل الحالات نصف القلبية هي تقسيم الطيف الطاقوي إلى نوافذ و التي تكافئ الطاقة E_l . تعالج هذه المسألة باختيار أي نافذة للحالة المكافئة و ذلك للفصل بين حالات التكافؤ و النصف قلبية .



شكل 03:

III.2.8. النشر على المدارات الموضعية:

النشر في طريقة $FP-LAPW$ يكون على تغيرات مدار الموضع أساسا لكي نتجنب

استخدام عدة

نوافذ للطاقة. ولذلك اقترح العلماء ترتيبات [34-36] خطية للدالتين شعاعيتين المكافئة لطاقتين مختلفتين و الإشتقاق بالنسبة للطاقة لهذه الدوال :

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (31.III)$$

أين المعاملات A_{lm}, B_{lm}, C_{lm} لها نفس الطبيعة للمعاملات .

III.9. دراسة فعل سبين _ مدار (Spin - Orbit) :

حد $Spin-Orbit$ مهمل في التقريب النسبي، و هو مهم في حساب بنية العصابات و

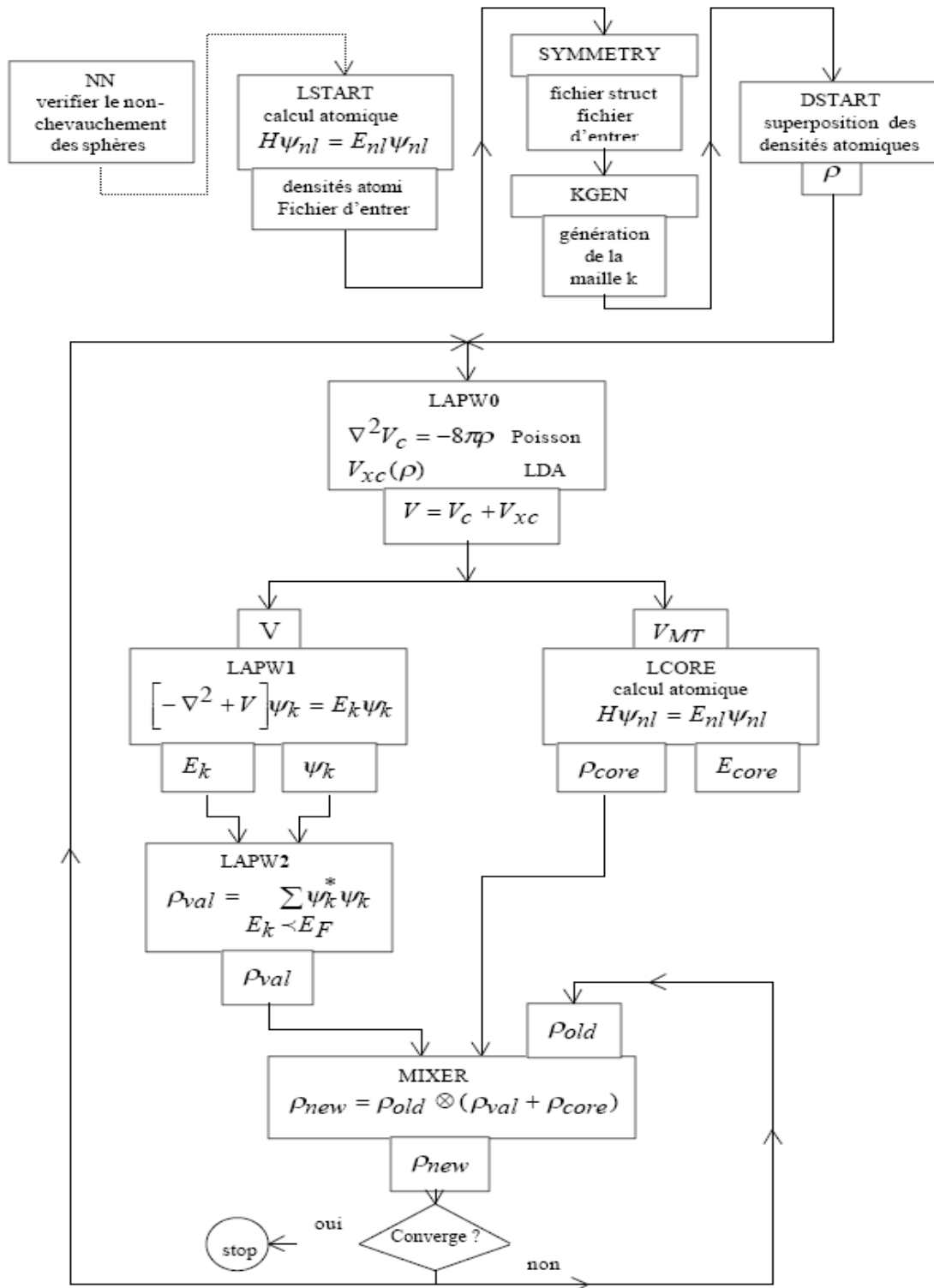
الخصائص الإلكترونية للمواد التي تحوي العناصر الثقيلة أو العينات المغناطيسية.

عناصر مصفوفة $Spin - Orbit$ داخل الكرة يمكن حسابها من التالي :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_G^\sigma | H^{SO} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = & \sum_{l,m,l',m'} [A_{lm}^*(G)A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle] + \\ & B_{lm}^*(G)A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\ & A_{lm}^*(G)B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\ & B_{lm}^*(G)B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \end{aligned} \quad (32.III)$$

$$\langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\delta_{ll'} (\chi_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma L Y_{l'm'} \chi_{\sigma'}) \int dr P_l P_{l'} \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (33.III)$$

أين P_l هو الجزء المهم للدالة الشعاعية U_l و V جزء الكمون الكروي.



الشكل (4). بنية برنامج Wien2K

الفصل IV

النتائج و المناقشة

الفصل III

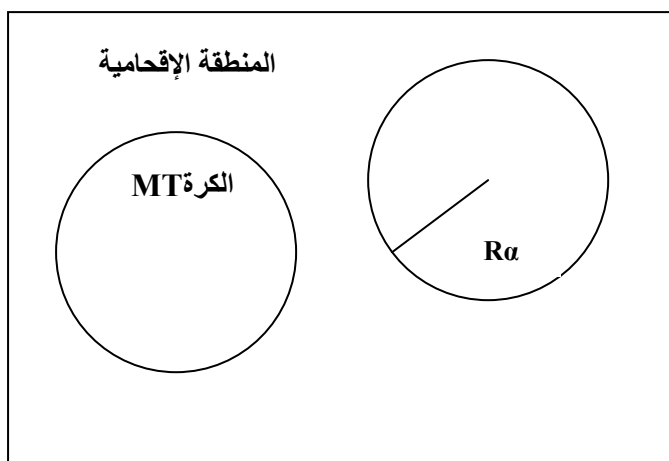
طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا

1.III . مقدمة :

عرض أندرسون (Andersen) [12،27]، هذه الطريقة و هي أساسا تحسين لطريقة (APW) وقام

سلتر (Slater) بتطبيقها، حيث أن كمون (MT) (خلية النحل) يكون على الشكل :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (1.III)$$



شكل 02: شكل كمون (M.T)

-أولاً . حلول شعاعية لمعادلة شرودينغر داخل الكرة .

-ثانياً . موجة مستوية في المنطقة الإقحامية .

في حين أن $U(r)$ هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر للجزء الشعاعي الذي يكتب :

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

R_α يمثل نصف قطر كرة $(M.T)$.

$V(R)$ يمثل الكمون .

E_l الطاقة الخطية .

في حين أن الدالة الشعاعية المعرفة في (2.III) تكون معامدة لكل الحالات الذاتية القلبية،

ولضمان استمرارية الدالة $\phi(r)$ على سطح الكرة $(M.T)$ تُنشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات

C_G الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة الإقحامية، بعد الحسابات الجبرية نحصل على:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_l)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+g) \quad (3.III)$$

III . 2 . مبدأ طريقة $FP - LAPW$:

في طريقة $FP - LAPW$ الدالة الأساسية داخل كرة $(M.T)$ تكون على شكل ترتيبات خطية

للدالة الشعاعية [28] ، $U_l(r)Y_{lm}(r)$ و $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ بالنسبة للطاقة .

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \{ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (4.III)$$

الدالة U_l تُعرف مثل دالة الطريقة (APW)، و الدالة $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ تخضع لشرط التالي :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (5.III)$$

في الحالة اللانسيبية الدوال U_l و \dot{U}_l مضمونة الاستمرارية على سطح كرة (M.T) أي الاستمرارية مع الموجة المستوية في الخارج. إذن الدالة $LAPW_s$ تصبح دالة أساسية للطريقة $FP - LAPW$ أين المعاملات B_{lm} المكافئة للدالة U_l لها نفس طبيعة الدالة $LAPW_s$ تكون الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الإقحامية، داخل الكرة الدالة $LAPW_s$ تعتمد على الدالة APW_s لما تختلف E_l قليلا عن عصابة الطاقة E . الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعية APW_s معناه أن الدالة U_l يمكن أن تنشر على الدالة المشتقة و الطاقة E_l بالشكل :

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (6.III)$$

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

إذن طريقة $FP - LAPW$ تضمن استمرار دالة الموجة على سطح كرة (M.T) .

III.3 . دور الطاقات الخطية E_l :

الدوال U_l و U'_l معامدتان لأي حالة قلبية بدقة متناهية على سطح كرة (MT) [29] ، لكن هذه الشروط ليست كافية عندما تكون الحالات القلبية موافقة لنفس القيمة l ، ومن جهة أخرى نأخذ خطر الخلط بين الحالات نصف القلبية مع حالة التكافؤ، فهو غير معالج في الطريقة APW ، إذن الدوال الغير معامد لأي حالة قلبية في طريقة $FP-LAPW$ يلزم اختيار دقيق للطاقة E_l . أحسن حل في هذه الحالة يكون باستخدام النشر على مدارات الموضع فقط ، و يختار أكبر نصف قطر ممكن لكرة (MT) مع أنه يجب ملاحظة أن مختلف الطاقات الخطية E_l يجب أن تعرف على أنها مستقلة عن بعضها البعض.

III.4 . بنية الدوال الشعاعية:

الدوال الأساسية لطريقة $FP-LAPW$ تكون موجة مستوية في المنطقة الإقمامية [28] ، و التي هي نشر على شكل دالة شعاعية داخل كرة (MT) ، تحت شرط أن الدوال الأساسية لها اشتقاق يكون مستمر على سطح كرة (M.T) فبنية الدوال الأساسية للطريقة $FP-LAPW$ تصبح تحدد بـ :

أولاً- دوال شعاعية $U_l(r)$ لها مشتقة بالنسبة للطاقة $U(r)$.

ثانياً- 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} الموجات المستوية خارج الكرة (MT) من أجل نصف قطر الكرة R_x .

- استراتيجياً نختار القطع المغلق $CutOff$ لضمان التقارب في طريقة $FP-LAPW$.

III.5 . الدوال الشعاعية اللانسيبية :

في الحالة اللانسيبية الدوال الشعاعية $U_l(r)$ تكون حلول معادلة شرودينغر التالية [28] .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (7.III)$$

أين $V(R)$ هو الكمون الكروي لكرة $(M.T)$ في $L=0$ ، الطاقة الخطية الموافقة الشروط الحدودية $rU_l(0) = 0$ حالياً مطبقة ، الإشتقاق بالنسبة للطاقة E_l هو:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (8.III)$$

الحلول الشعاعية تصبح مقننة في كرة (MT) :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (9.III)$$

حيث أن U_l هو حل متجانس للمعادلة لا متجانسة على شكل :

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (10.III)$$

باستخدام شروط التقنين يتضح أن الدالة U_l ومشتقتها تكونا متعامدتان .

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (11.III)$$

و الدالة U_l تكون مقننة .

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (12.III)$$

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

$$R_\alpha^2 (U'_\alpha(R_\alpha) \dot{U}_\alpha(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_\alpha(R_\alpha)) = 1 \quad (13.III)$$

مع أن :

$$U_{\alpha}'(E, r) \equiv \frac{\partial U_l'(E, r)}{\partial r} \quad (14.III)$$

$$\dot{U}_l(E, r) \equiv \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \quad (15.III)$$

6.III . الدوال الشعاعية النسبية :

عندما تقترب سرعة الإلكترون من سرعة الضوء تُصحح الدالة الشعاعية اللانسية الى دالة شعاعية نسبية، بحيث أن التأثيرات النسبية تدخل في الحساب داخل كرة $(M.T)$ و تهمل في المنطقة الإقحامية. التغيرات النسبية تعتمد أساسا بتعويض (6.II) و (7.II) في معادلة ديراك المكافئة [29] (15.III). تقنياً تعرض عدة علماء [29-32] لحل معادلة ديراك مع أخذ الكمون كروي و إهمال في البداية تأثير فعل سبين- مدار و إدراجه فيما بعد.

هاميلتونيان ديراك يعطى بـ:

$$H_D = C \alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (16.III)$$

α, β تأخذ الشكل المصفوفي التالي:

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

ψ الشعاع الذاتي لهاملتونيان ديراك H_D و يكتب :

$$\Psi \begin{bmatrix} \phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (17.III)$$

حيث : ϕ تدعى المركبة الكبيرة للدالة الموجية، و χ المركبة الصغيرة .

إذن معادلة شرودينغر تصبح:

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\phi \quad (18.III)$$

$$c(\sigma p)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (19.III)$$

من المعادلتين (18.III) و (19.III) ينتج:

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\phi + V\phi = \varepsilon\phi \quad (20.III)$$

باستخدام التقريب:

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (21.III)$$

مع العلاقة :

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (22.III)$$

ينتج:

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (23.III)$$

نعود لنحصل على معادلة تفاضلية تحقق الدالة ϕ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p])\phi = \varepsilon\phi \quad (24.III)$$

في حالة الكمون يقبل تناظر كروي:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}\cdot\vec{S})\right]\phi = \varepsilon\phi \quad (25.III)$$

لما يكون الحد الأخير دالة ذاتية للعزم *Spin* حلول معادلة ديراك داخل كرة (MT) هي :

$$\Psi_{k\nu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\nu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\nu} \end{bmatrix} \quad (26.III)$$

في حين ان الدوال f_k و g_k تحقق المعادلة الشعاعية الآتية :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad (27.III)$$

$$\frac{df_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{(k-1)}{r}g_k + 2Mcf_k \quad (28.III)$$

7.III. تحديد الكمونات:

الكمون المستخدم في معادلة *K.Sh* يشتمل على حد تبادلي-إرتباط و حد الكمون

الكولبي $V_c(r)$ ، حد الكمون الكولمبي هو مجموع كمون هرتري $[V_H(r)]$ ، و كمون النواة $V_c(r)$ الذي

يحسب من معادلة بواسن من كثافة الشحن (إلكترونات و أنوية) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (29.III)$$

تكامل هذه المعادلة يكون فقط ممكن في فضاء الشبكة المعكوسة. طريقة الحل تسمى *Pseudo_charge*

[33] و تتركز على ملاحظتين :

أولاً-كثافة الشحنة مستمرة حيث تتغير ببطئ في المنطقة الإقحامية و سريعة جدا داخل الكرة.

ثانياً- الكمون الكولمبي في المنطقة الإقحامية متعلق مرة بالشحنة الإقحامية و متعددة الشحن داخل

الكرة

في المنطقة الإقحامية كثافة الشحن تنشر كسلسلة فورييه :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (30.III)$$

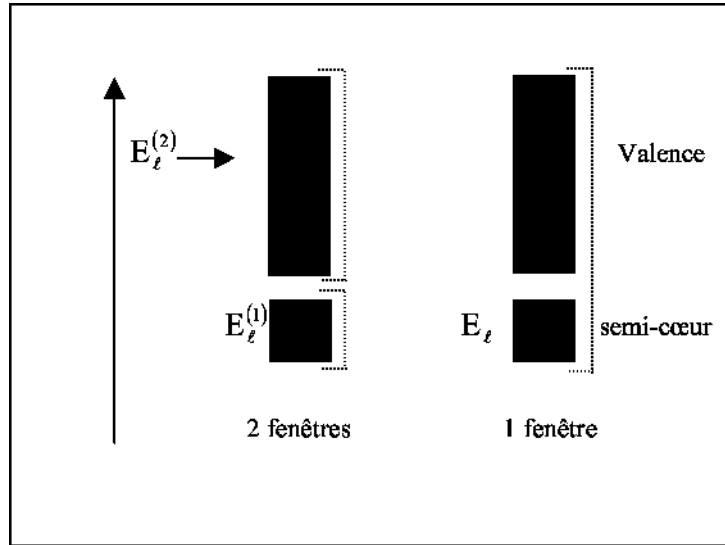
8.III . تحسين طريقة (FP – LAPW) :

الهدف من طريقة FP–LAPW هو الحصول على عصابة الطاقة بدقة بجوار الطاقة الخطية E_l [27] ، في كل المواد (المركبات) يكفي اختيار الطاقة E_l إلى جوار مركز العصابة. هذا المشكل أساسي في الحالات النصف قلبية التي تكون بين الحالات القلبية و حالات التكافؤ. و تم حل هذا المشكل بطريقتين:

- استعمال نوافذ الطاقة المضاعفة.
- استخدام النشر على مدار الموضع.

8.III . 1 . نوافذ الطاقة المضاعفة :

التقنية الجد مستعملة لمعالجة مشكل الحالات نصف القلبية هي تقسيم الطيف الطاقوي إلى نوافذ و التي تكافئ الطاقة E_l . تعالج هذه المسألة باختيار أي نافذة للحالة المكافئة و ذلك للفصل بين حالات التكافؤ و النصف قلبية .



شكل 03:

III.2.8. النشر على المدارات الموضعية:

النشر في طريقة $FP-LAPW$ يكون على تغيرات مدار الموضع أساسا لكي نتجنب

استخدام عدة

نوافذ للطاقة. ولذلك اقترح العلماء ترتيبات [34-36] خطية للدالتين شعاعيتين المكافئة لطاقتين مختلفتين و الإشتقاق بالنسبة للطاقة لهذه الدوال :

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (31.III)$$

أين المعاملات A_{lm}, B_{lm}, C_{lm} لها نفس الطبيعة للمعاملات .

III.9. دراسة فعل سبين _ مدار (Spin - Orbit) :

حد $Spin-Orbit$ مهمل في التقريب النسبي، و هو مهم في حساب بنية العصابات و

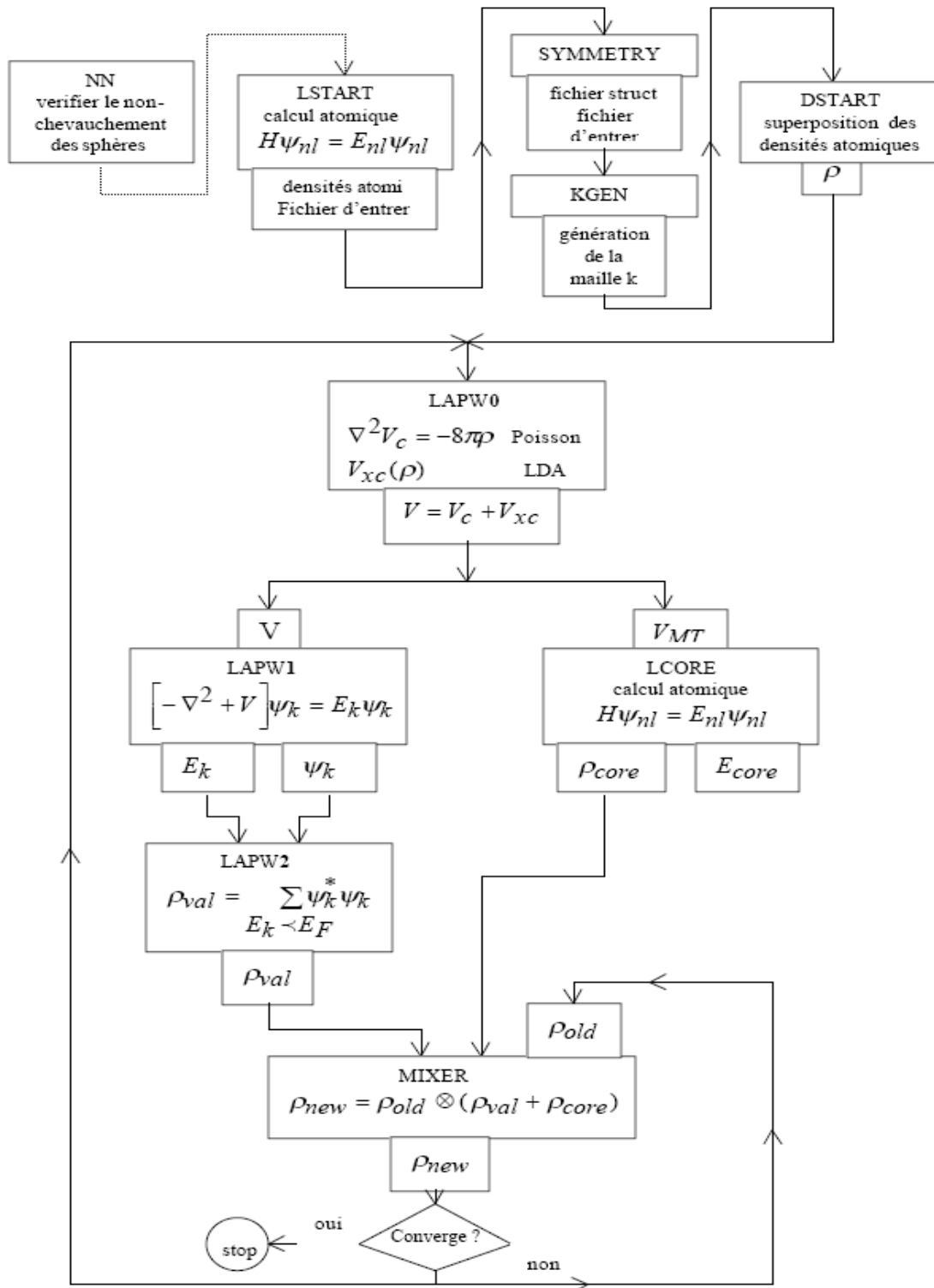
الخصائص الإلكترونية للمواد التي تحوي العناصر الثقيلة أو العينات المغناطيسية.

عناصر مصفوفة $Spin - Orbit$ داخل الكرة يمكن حسابها من التالي :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_G^\sigma | H^{SO} | \varphi_{G'}^{\sigma'} \rangle = & \sum_{l,m,l',m'} [A_{lm}^*(G)A_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle] + \\ & B_{lm}^*(G)A_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\ & A_{lm}^*(G)B_{l'm'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle + \\ & B_{lm}^*(G)B_{l'm'}(G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | \dot{U}_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \end{aligned} \quad (32.III)$$

$$\langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi\delta_{ll'} (\chi_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma L Y_{l'm'} \chi_{\sigma'}) \int dr P_l P_{l'} \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (33.III)$$

أين P_l هو الجزء المهم للدالة الشعاعية U_l و V جزء الكمون الكروي.



الشكل (4). بنية برنامج Wien2K

الفصل IV

النتائج و المناقشة

الفصل IV

النتائج و المناقشة

1.IV .مقدمة :

في السنوات الأخيرة الخصائص الضوئية الخطية للمواد (CdS،CdSe،CdTe) تطورت في معظم الدراسات لتطبيقاتها التقنية بحيث تدخل في مجالات مهمة كالمجال: الذري، الجزيئي، فيزياء الحالة الصلبة، علم المواد، التحريك الكيميائي، علم السطوح المتداخلة، البيوفيزياء، والتطبيقات الطبية.

في هذا العمل تم تحديد الخصائص (البنوية، الإلكترونية و الضوئية.....) للمركبات CdS، CdSe، CdTe في بنية كلوريد الصوديوم (NaCl) ودراسة التحول لطوري من البنى المشورية السداسية (Wurzite) أو كبريتيد الزنك (Zinc-blende) إلى بنية كلوريد الصوديوم (NaCl) تحت تأثير الضغط.

لدراسة تأثير الضغط على الخصائص البنيوية، الإلكترونية والضوئية استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) والتي تكون مبنية على كمون (MT) أو ما يسمى كمون خلية النحل، الذي يأخذ دالة موجة إلكترونات الحالة القلبية على شكل دالة شعاعيه وإلكترونات الحالة البينية كدالة موجة مستوية. وتم إجراء هذه الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) المدمجة في برنامج wien2k، حيث أنه لحساب كمون تبا دل – إرتباط استخدمنا التقريبات التالية: تقريب كثافة الموضع (LDA) بحيث يأخذ هذا التقريب آخر تقسيم في منطقة بريلوين والذي يجعل من كثافة الإلكترونات ثابتة في تلك المنطقة. و تقريب التدرج المعمم (GGA) وتقريب EV-GGA. بعد إجراء كل التقسيمات على منطقة بريلوين يأخذ كثافة الإلكترونات كتدرج للكثافة الإلكترونية.

كما أخذ التقريب النسبي لدالة الموجة داخل كرة (MT)، مع اخذ بعين الاعتبار العزم

الزاوي $L_{\max} = 10$.

يعطى التوزيع الإلكتروني للعناصر الكيميائية Cd, Te, Se, S على الشكل:

بالنسبة لعنصر Cd التوزيع الإلكتروني هو: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$.

و عنصر Te التوزيع الإلكتروني هو: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^4$.

و عنصر Se التوزيع الإلكتروني هو $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^4$.

أما عنصر S التوزيع الإلكتروني هو $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$.

أما عنصر S التوزيع الإلكتروني فهو $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

وتم اختيار أنصاف أقطار كرة (M.T) لكل عينة. في تقريب كثافة الموضع وتقريب التدرج المعمم

على الشكل التالي :

2.1(u.a)، 2.3(u.a)، 2.5(u.a) للعناصر S، Se، Te على الترتيب أما لعنصر Cd فكانت

2.2(u.a) في مركب CdS و 2.4(u.a) في كل من مركبي CdSe و CdTe . وتم انتقاء اختياري

للسقاط الخاصة (R_{mt}, K_{max}) ، (K_{point}) وذلك حسب كل من تقريبي كثافة الموضع و التدرج

المعمم وذلك باستخدام الحساب الذاتي (Self Consistent) . Kpoint في تقريب التدرج

المعمم (GGA) كانت 900، 1000، 1000 للمركبات CdS ، CdSe ، CdTe على التوالي .

Kpoint في تقريب كثافة الموضع (LDA) كانت 800، 1000، 1000 للمركبات CdSe، CdTe،

CdS على التوالي .

Rmt*Kmax في تقريب التدرج المعمم (GGA) و في تقريب كثافة الموضع (LDA)

هي 9.5، 9.5، 9 للمركبات CdS، CdSe، CdTe على التوالي .

2.IV. الخصائص البنيوية :

لقد تم حساب طاقات الحالة الأساسية كدالة لثابت الشبكة للمركبات $CdTe, CdSe, Cds$ في تقريبي:

تقريب كثافة الموضع وفي تقريب التدرج المعمم ، والممثلة في الجدول رقم (1) .

بالنسبة لمركب CdS كانت نتائج ثابت الشبكة البلورية $a(A^\circ)$ في تقريب التدرج المعم وفي تقريب كثافة الموضع جيدة ، مقارنة مع الحسابات النظرية [39,9,3] ، و نفس الشيء بالنسبة لنتائج معامل الانضغاطية β والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية β' .

أما بالنسبة لمركب CdSe و مركب CdTe نتائج ثابت الشبكة البلورية $a(A^\circ)$ ومعامل الإنضغاطية β ، والمشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية β' في تقريب كثافة الموضع أحسن من تقريب التدرج المعم بالمقارنة مع النتائج الحسابية [35-33] والنظرية [9,3] لذلك لتحديد الخصائص البنيوية تقريب كثافة الموضع أحسن من تقريب التدرج المعم .

β'			β			$a(A^\circ)$			
النتائج النظرية	كثافة الموضع (LDA)	التدرج المعم (GGA)	النتائج النظرية	كثافة الموضع (LDA)	التدرج المعم (GGA)	النتائج النظرية	كثافة الموضع (LDA)	التدرج المعم (GGA)	
3.74[6]	4.4876*	4.4194*	55[39]	63.2454*	46.8764*	5.801[39]	5.9385*	6.1346*	CdTe
5.1[34]	4.2246[3]		72.8[35]	66.40[3]		5.932 [36]	5.92 [3]	5.9366[29]	
			69[37]			5.932[37]			
	4.7239*	4.3923*	59.1[39]	78.5006*	60.7058*		5.5717*	5.7473*	CdSe
	4.0065[9]			84.96 [9]			5.5762[3]	5.71[9]	
						5.646[39]			
	4.5283*	3.9512*		92.1601*	74.884*		5.3441*	5.503*	CdS
	3.9685[9]			99.68[3]			5.3529[3]		
			65[39]	86.7 [9]			5.44[9]		
						5.312[39]			

* حساباتنا

الجدول (1) : قيم كل من ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية و المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية $a(A^\circ)$ ، β ، β' للمركبات CdS ، CdSe، CdTe و مقارنة النتائج المتحصل عليها مع بعض النتائج النظرية والحسابية.

3.IV . ضغط التحول البنيوي :

في دراسة التحولات الطورية تحت تأثير الضغط للمركبات $CdTe.CdSe.Cds$ من بنى كلوريد الصوديوم (NaCl)، كبريتيد الزنك (Zinc-blende) و الموشورية السداسية (Wurzite) وذلك في تقريبي التدرج المعمم وكثافة الموضع، وجدنا أن المركبين $CdSe.Cds$. هما أكثر استقرارا في البنية الموشورية السداسية (Wurzite) أما مركب $CdTe$ فهو مستقر في بنية كبريتيد الزنك (Zinc-blende) في تقريبي التدرج المعمم وكثافة الموضع [2،3،9]. وحيث أن كل المركبات السابقة تحت تأثير الضغط المرتفع تتبلور في بنية كلوريد الصوديوم (NaCl).

وضغط التحول الطوري بالنسبة لمركب $CdSe$ في كل من تقريبي التدرج المعمم وكثافة الموضع ومركب CdS في تقريب التدرج المعمم كانت النتائج جيدة مقارنة مع النتائج التجريبية [4، 40،5] ، والنتائج النظرية [36،37،7،41،42،43،44] أما مركب CdS في تقريب كثافة الموضع فكانت النتائج متوسطة.

أما مركب $CdTe$ فينتقل طوريا من بنية كبريتيد الزنك (Zinc-blende) إلى بنية كلوريد الصوديوم (NaCl) وذلك في كل من تقريبي التدرج المعمم وكثافة الموضع، وقد كانت نتائج ضغط التحول الطوري في تقريب كثافة الموضع أحسن من تقريب التدرج المعمم.

إن نتائج ضغط التحول البنيوي P_T المتحصل عليها للمواد المدروسة موضحة في الجدول (2).

إن نتائجنا متطابقة مع تلك النتائج المنشورة في المراجع النظرية [7،38،9،2] والتجريبية

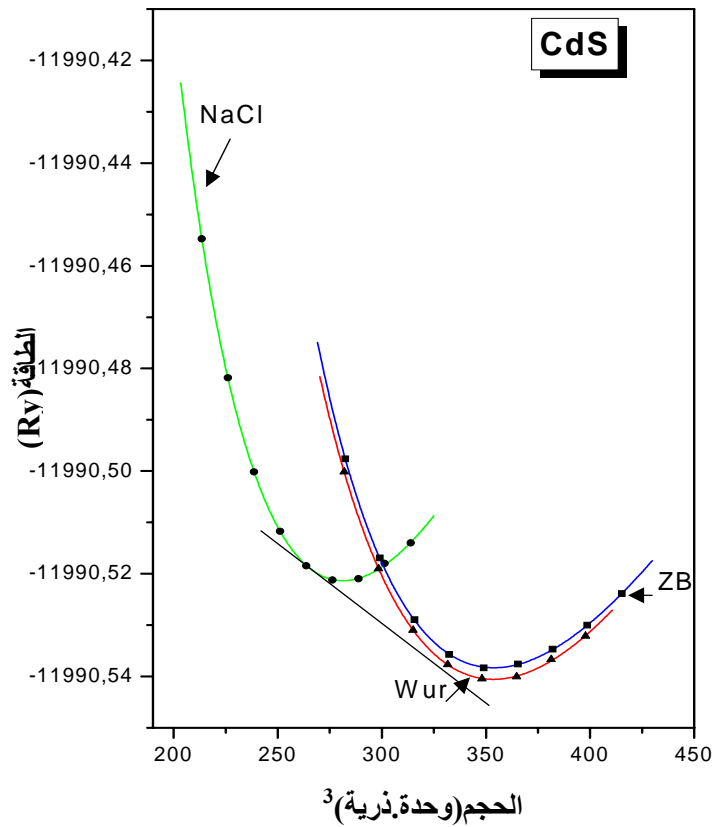
[7 ، 37 ، 5].

النتائج التجريبية	النتائج النظرية	كثافة الموضع (LDA)	الترج المعمم (GGA)	الانتقال	
4 [7, 37, 4]	4 [38] 4.48[7] 2.3[42]	2.244* 4.48 [9]	4.1*	من الموشورية السداسية الى كلوريد الصوديوم	CdS
		2.5 [2]		من كبريتيدالزنك الى كلوريد الصوديوم	
2.3 [7, 37, 4]	2[38] 2.33[7] 1.72[43] 2.52[41] 2.5[45,44]	2.193* 2.33[9]	2.60*	من الموشورية السداسية الى كلوريد الصوديوم	CdSe
		2.75[3]		من كبريتيدالزنك الى كلوريد الصوديوم	
3 [7, 37, 5]	3[38] 2.8 [7]	2.46* 3.5[2] 2.8[4]	4.01*	من كبريتيدالزنك الى كلوريد الصوديوم	CdTe

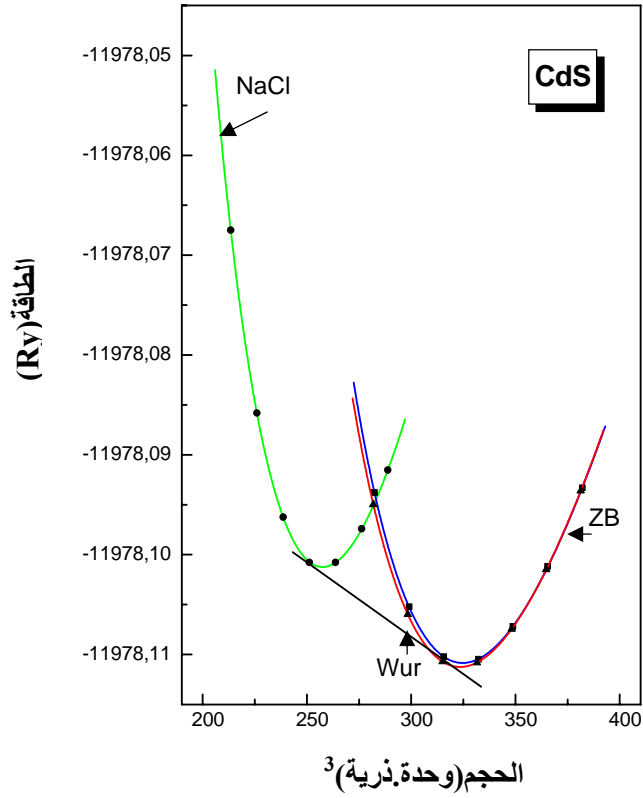
* حساباتنا

الجدول (2) : أنواع التحولات الطورية وقيمة ضغط التحول الطوري للمركبات CdS, CdSe, CdTe في كل من تقريبي التدرج المعمم و تقريب كثافة الموضع و مقارنة نتائج ضغط التحول الطوري المتحصل عليها مع بعض النتائج النظرية والتجريبية.

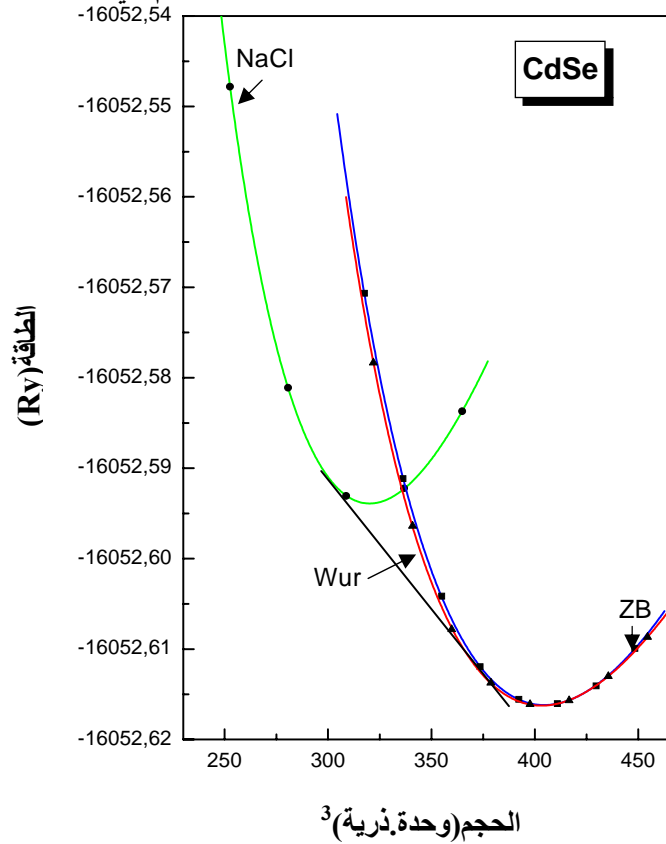
تمثل الأشكال (5.4.3.2.1.5 و 6) تغيرات الطاقة الكلية لمركبات CdTe, CdSe, CdS بدلالة الحجم لبنى كلوريد الصوديوم (NaCl)، كبريتيد الزنك (Zinc-blende) و الموشورية السداسية (Wurzite) في تقريبي التدرج المعمم وكثافة الموضع، ويتم التحول الطوري للمركبين CdSe, Cds من بنية الموشورية السداسية إلى بنية كلوريد الصوديوم (NaCl) في كل من تقريبي التدرج المعمم وكثافة الموضع



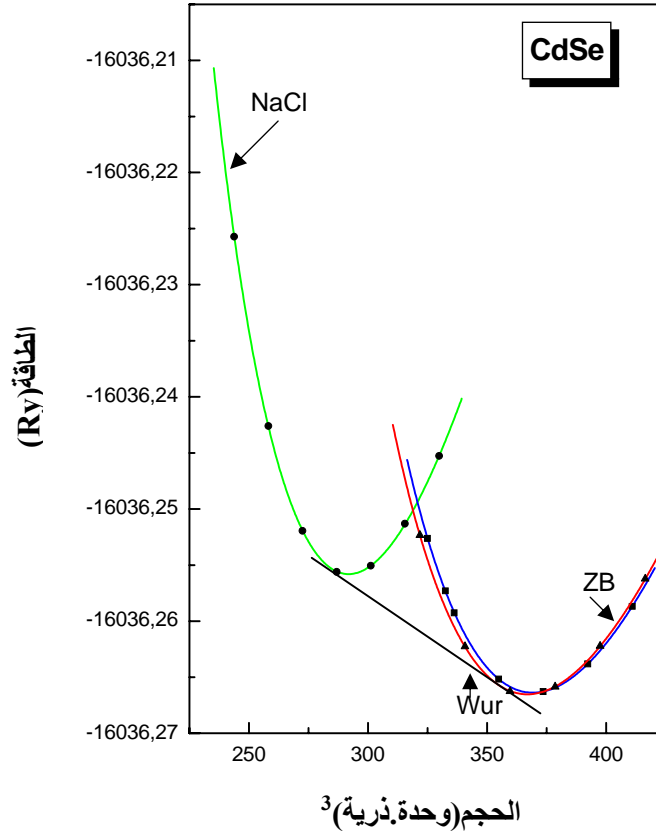
الشكل (1.5) : تغير الطاقة الكلية لمركب CdS بدلالة الحجم في تقريب التدرج المعمم



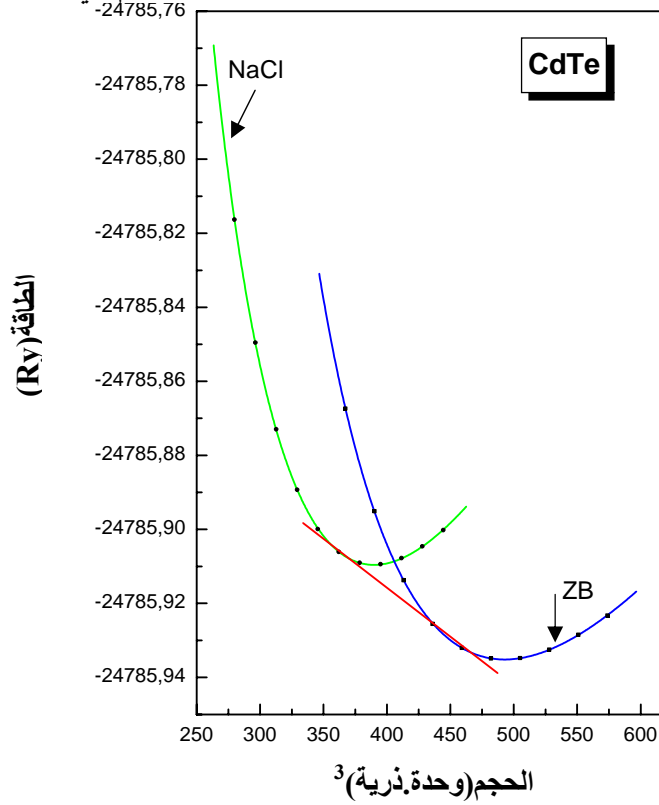
الشكل (2.5): تغير الطاقة الكلية لمركب CdS بدلالة الحجم في تقريب كثافة الموضع



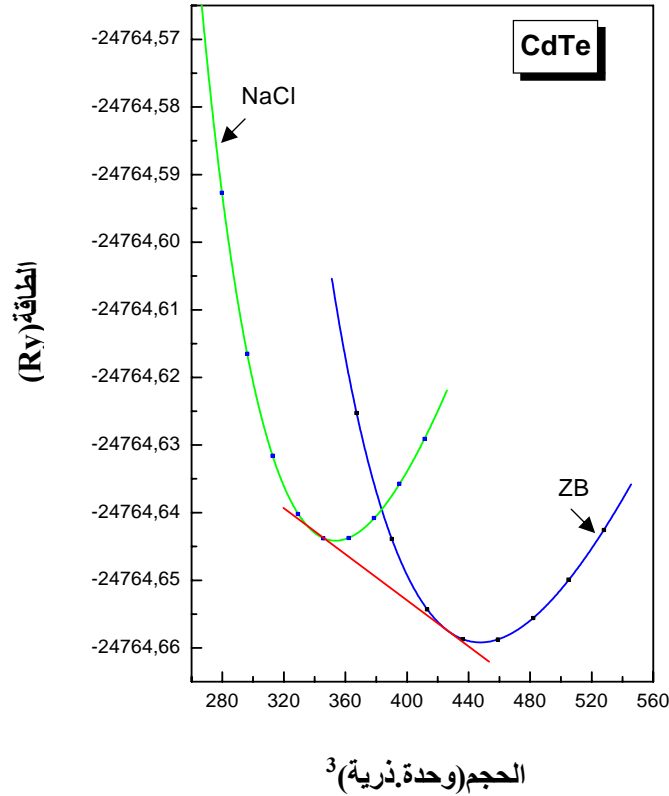
الشكل (3.5): تغير الطاقة الكلية لمركب CdSe بدلالة الحجم في تقريب التدرج المعمم



الشكل (4.5): تغير الطاقة الكلية لمركب CdSe بدلالة الحجم في تقريب كثافة الموضع



الشكل (5.5): تغير الطاقة الكلية لمركب CdTe بدلالة الحجم في تقريب التدرج المعمم



الشكل(6.5): تغير الطاقة الكلية لمركب CdTe بدلالة الحجم في تقريب كثافة الموضع

IV. 4. الخصائص الالكترونية :

IV. 4. 1. عصابات الطاقة :

باستخدام طريقة $FP-LAPW$ (التقريب النسبي لدالة الموجة) تحصلنا على عصابات الطاقة في النقاط

عالية التناظر للمركبات $CdTe.CdSe.Cds$ في تقريبات التدرج المعمم ، كثافة الموضع و $GGA-EV$

لبنية كلوريد الصوديوم (NaCl) .

المركب $CdTe$ هو مركب نصف معدني، يمتاز بانتقال الكتروني غير مباشر من نوع $X \rightarrow L$ وذلك في

كل التقريبات السابقة.

أما قيمة المانع الطاقي للمركبات $CdS.CdSe.CdTe$ فهي معطاة في الجدول(3).

CdTe	CdSe	CdS	
$ X_c-L_v $	$ X_c-L_v $	$ X_c-L_v $	
-1.25895	-0.3941	0.23586	التدرج المعمم (GGA)
-1.52842	-0.69032	-0.17959	كثافة الموضع (LDA)
-0.89561	0.06811	0.76832	GGA-EV

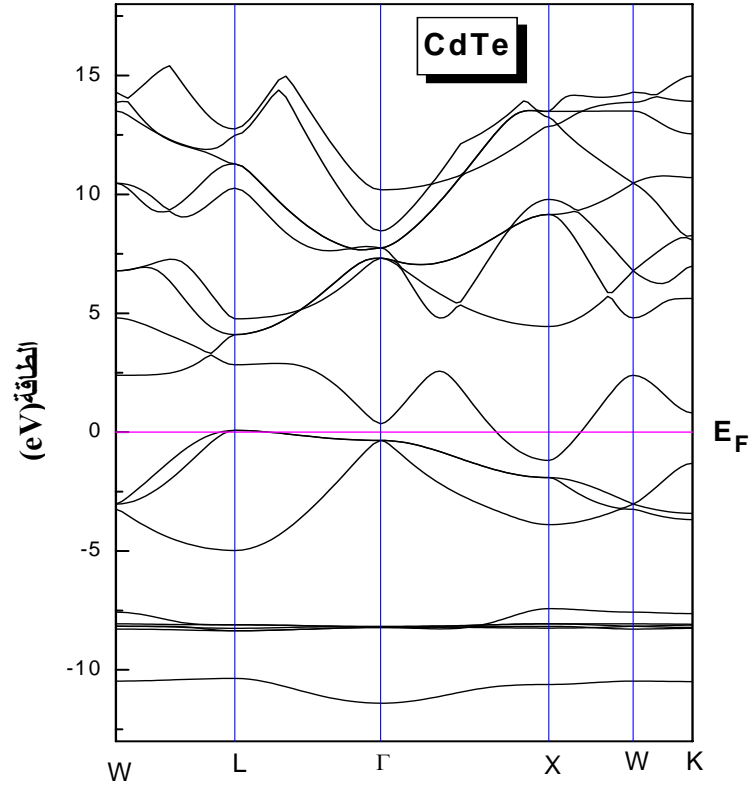
الجدول (3): قيمة المانع الطاقى في تقريبات التدرج المعمم (GGA)، كثافة الموضع (LDA) وفي تقريب (GGA-EV)

من خلال النتائج المحصل عليها باستعمال التقريبات السابقة، تقريب (GGA-EV) حسن من قيمة المانع الطاقى بالمقارنة مع تقريبي التدرج المعمم (GGA) وكثافة الموضع (LDA). يوضح الشكلين (6، 1 و 2) بنية عصابات الطاقة لمركب CdTe في تقريبي التدرج المعمم و GGA-EV و من الملاحظ هنا أن عصابة الطاقة لهذا المركب هي جد شبيهة بالنتيجة النظرية [49،48].

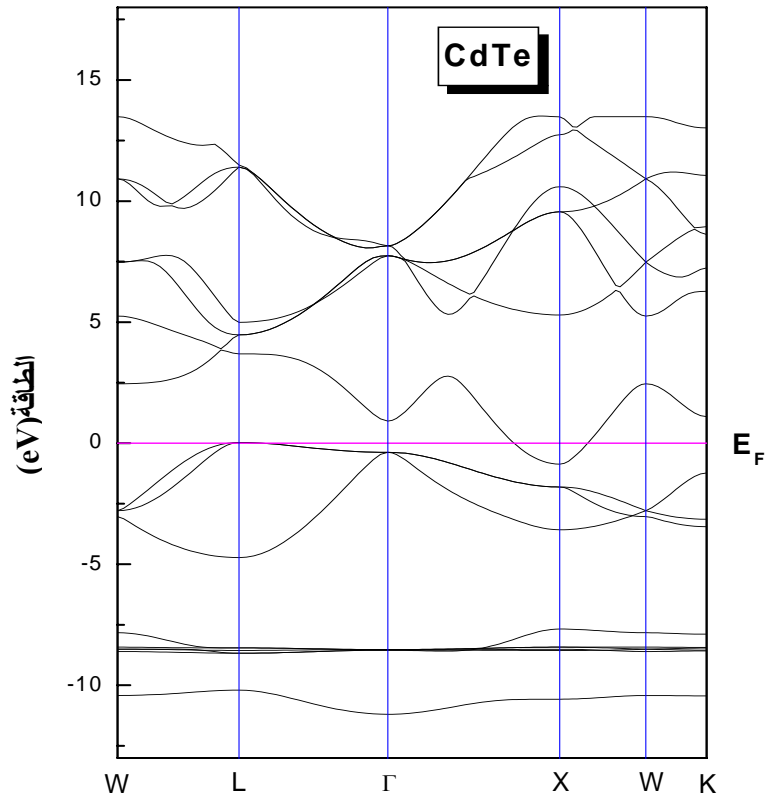
مركب CdSe في تقريب التدرج المعمم و كثافة الموضع هو مركب نصف معدني ، وكانت نتائج المركب في تقريب GGA -EV على أنه نصف ناقل، وفي كل التقريبات السابقة المركب CdSe يمتاز بانتقال الكتروني غير مباشر من النوع $L \rightarrow X$ وهي نفس الدراسة المتحصل عليها تجريبياً [47،46].

يمثل الشكلين (6، 3 و 4) عصابات الطاقة للمركب في CdSe التدرج المعمم، GGA-EV. بالنسبة لمركب CdS في تقريب كثافة الموضع وجدنا انه مركب نصف معدني وقد تحصلنا في تقريبي التدرج المعمم ، GGA -EV على نصف ناقل بحيث أن الانتقال الالكتروني في كل التقريبات السابقة على انتقال الكتروني غير مباشر من النوع $L \rightarrow X$ وهو ما تؤكدته النتيجة التجريبية [46،43].

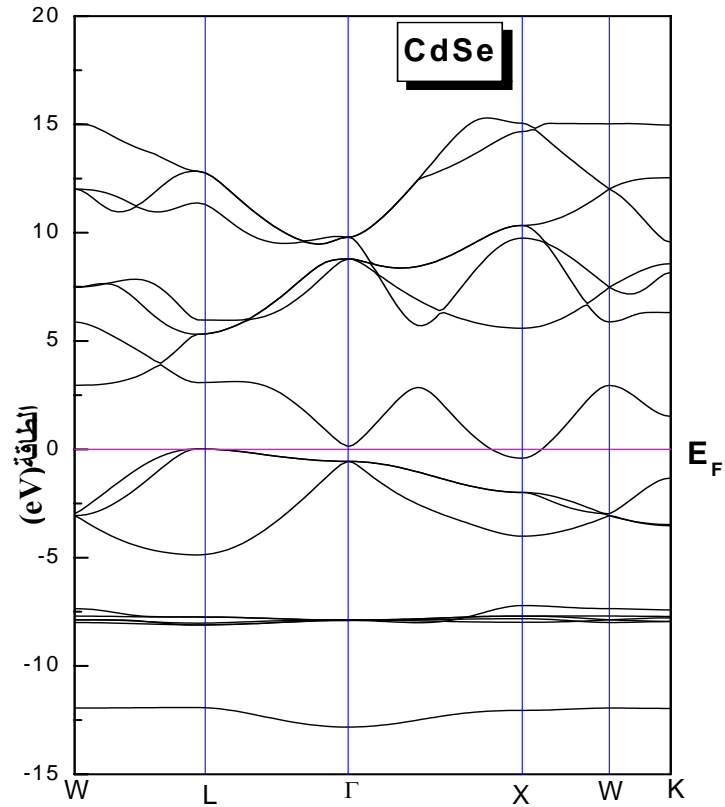
يوضح الشكلين (6، 5 و 6) بنية عصابات الطاقة لمركب CdS في التدرج المعمم، GGA-EV.



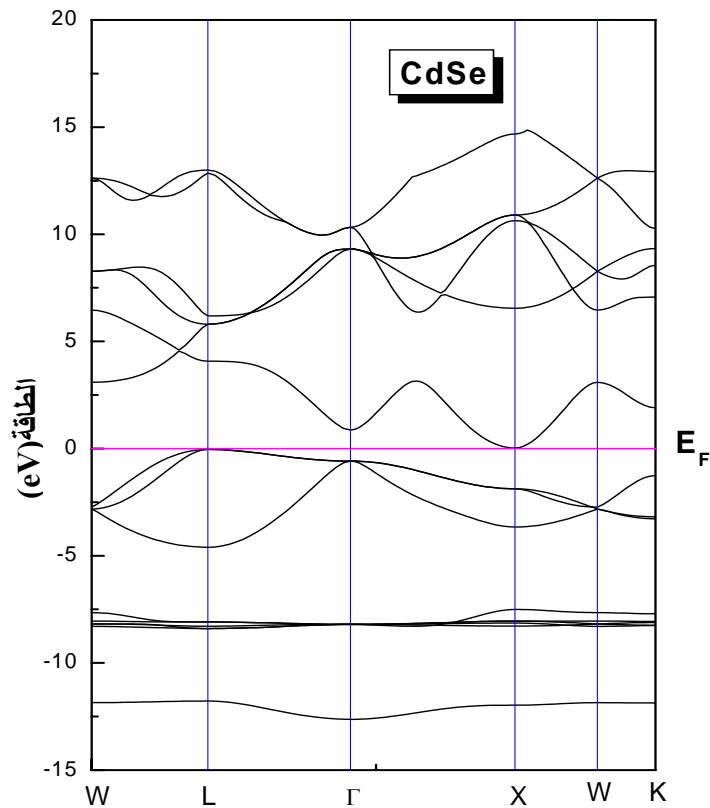
الشكل (1.6): عصابة الطاقة لمركب CdTe في تقريب التدرج المعمم



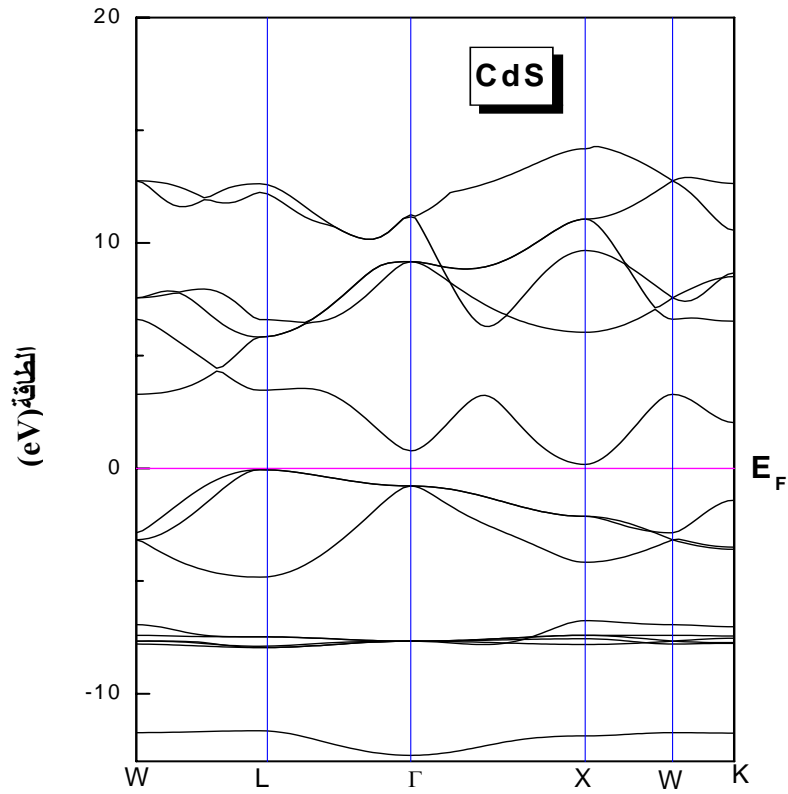
الشكل (2.6): عصابة الطاقة لمركب CdTe في تقريب GGA-EV



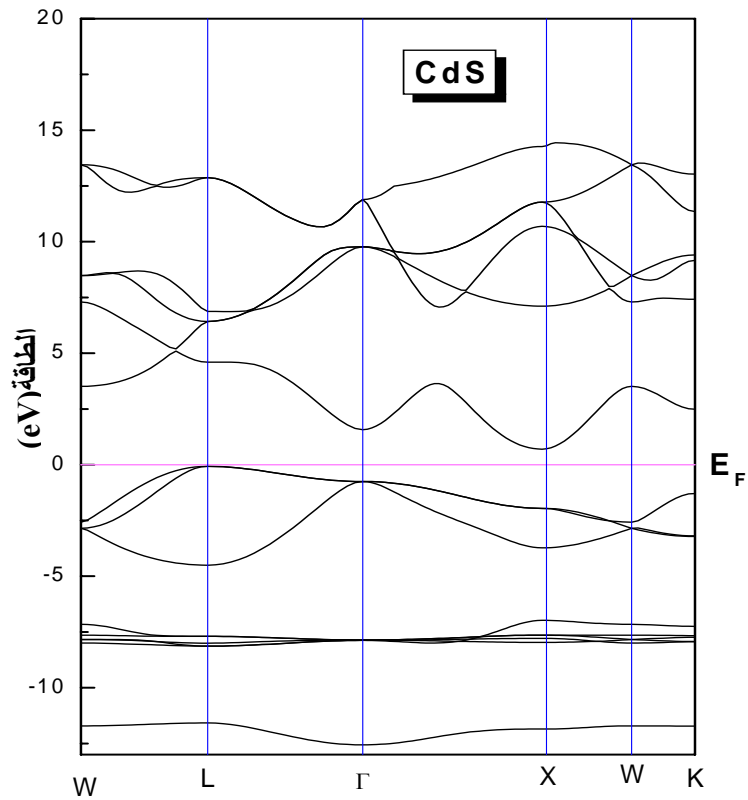
الشكل (3.6): عصابة الطاقة لمركب CdSe في تقريب التدرج المعمم



الشكل (4.6): عصابة الطاقة لمركب CdSe في تقريب GGA-EV



الشكل (5.6): عصابة الطاقة لمركب CdS في تقريب التدرج المعمم



الشكل (6.6): عصابة الطاقة لمركب CdS في تقريب GGA-EV

IV.5. كثافة الحالات الكلية :

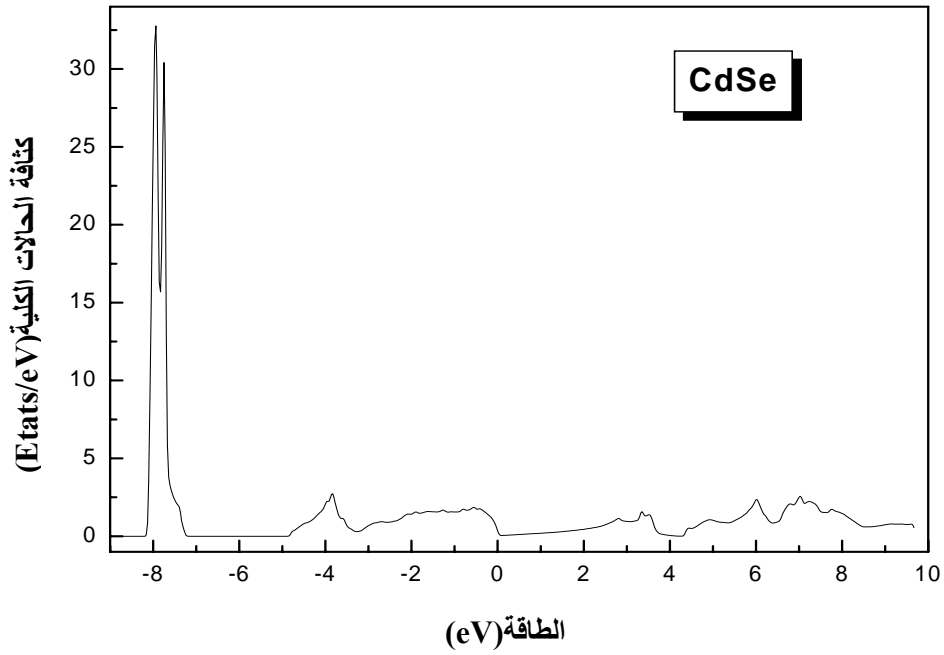
كثافة الحالات الكلية (Dos) للمركبات CdS،CdSe،CdTe حسب طريقة (Tetraèdre) حيث استخدمنا لحسابها عدد من النقاط الخاصة حسب كل مركب (CdS ← 35، CdSe ← 45، CdTe ← 45). تبين الأشكال (7، 2.1، و 3) كثافة الحالات الكلية للمركبات CdS،CdSe،CdTe على الترتيب وذلك في تقريب التدرج المعمم.

المركبين $CdS, CdSe$ لهما نفس الشكل العام ، بوجود عصابة تكافؤ وحيدة في تقريبي التدرج المعمم وتقريب كثافة الموضع، يعود تشكل هذه العصابة إلى تجمع إلكترونات السوي الطاقى d ، (كما تظهره كثافة الحالات الجزئية) .

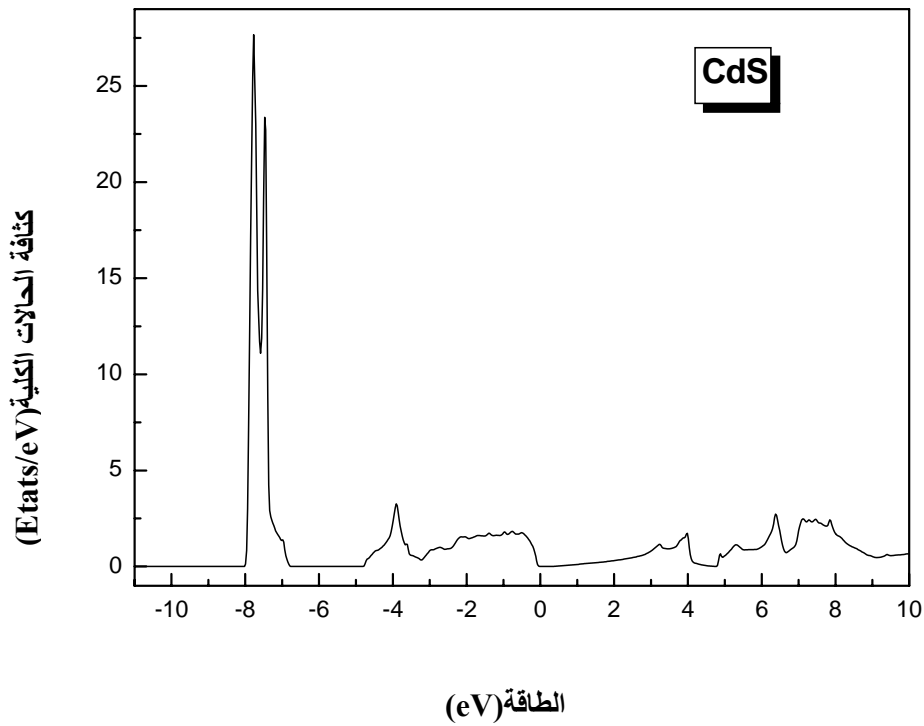
كثافة الحالات لمركب $CdTe$ في كل من التقريبي السابقين لهما نفس الشكل العام لكن بوجود عاصبتي تكافؤ VB_1 ، VB_2 .

VB_1 يعود تشكل هذه العصابة إلى تجمع إلكترونات السوي الطاقى d .

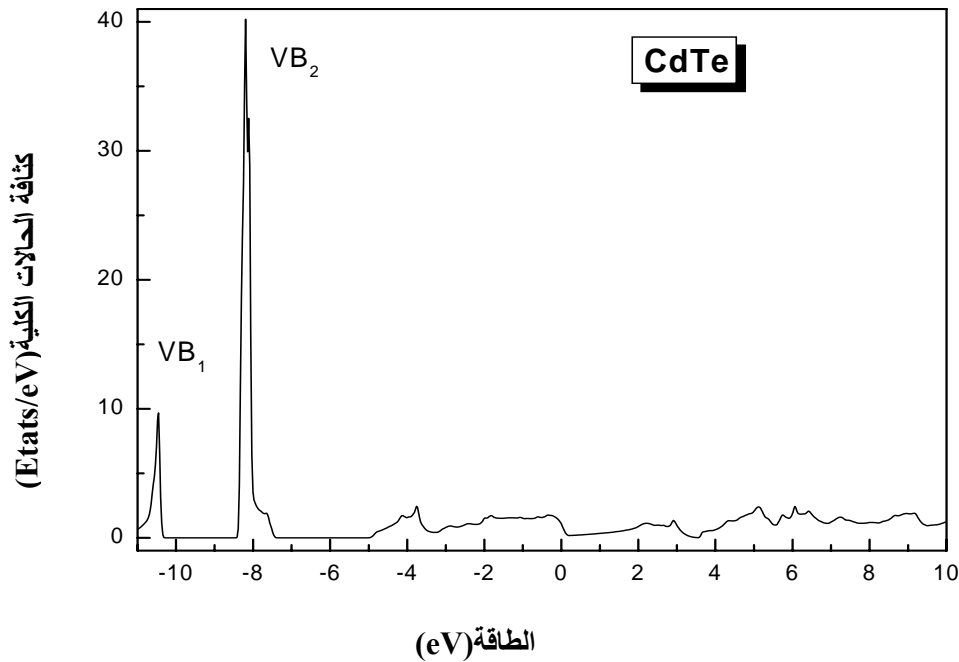
VB_2 سبب تشكل هذه العصابة إلى تجمع إلكترونات السوي الطاقى s .



الشكل (1.7): كثافة الحالات الكلية (Dos) لمركب CdSe في تقريب التدرج المعمم



الشكل (2.7): كثافة الحالات الكلية (Dos) لمركب CdS في تقريب التدرج المعمم



الشكل (3.7): كثافة الحالات الكلية (Dos) لمركب CdTe في تقريب التدرج المعمم

IV. 6. كثافة الشحنة :

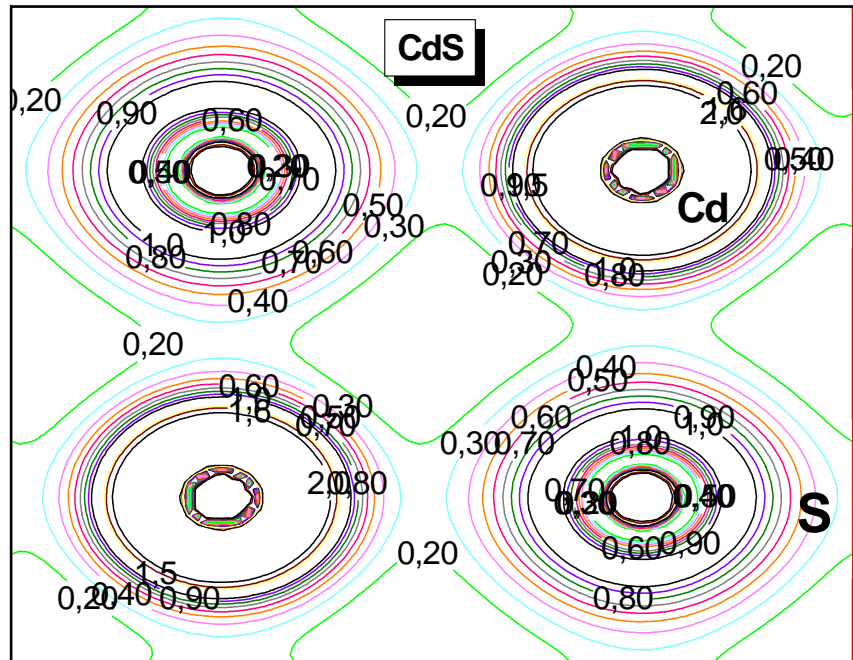
لتحد يد طبيعة الرابطة الكيميائية للمواد CdTe ، CdSe ، CdS قمنا بحساب كثافة الشحنة باستخدام العلاقة [52] :

$$\rho(r) = 2 \sum_n \sum_k |\psi_{nk}(r)|^2 \quad (1. IV)$$

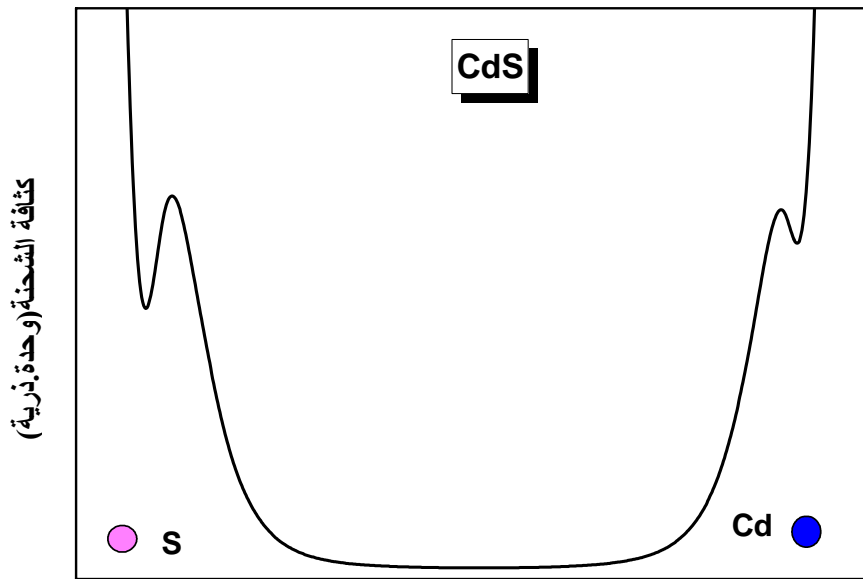
أولا نقوم بحذف كل إلكترونات الحالات القلبية ونستخدم فقط إلكترونات حالات التكافؤ لبنية كلوريد الصوديوم في تقريبي التدرج المعمم و كثافة الموضع ، وقد اختير في تحديد المقطع الأفقي في المستوي (100) والموضحة في الأشكال (8،1،2 و 3) .

النتائج المحصل عليها في تقريب التدرج المعمم مشابهة كثيرا لتقريب كثافة الموضع ، بحيث لاحظنا أن كثافة الشحنة الذرات S ، Se ، Te هي أكبر من كثافة شحنة الذرة Cd إذن

فالذرات Te , Se , S تلعب دور الأيون السالب الشحنة و الذرة Cd هي الأيون الموجب الشحنة. نفس النتائج تحصلنا عليها في دراسة كثافة الشحنة لما أخذنا منظر جانبي وهذا باستعمال كل من تقريبي التدرج المعمم و كثافة الموضع وهي ممثلة في الأشكال (9 ، 1 ، 2 و 3) مقارنة مع النتائج المتحصل عليها لما أخذنا المقطع الأفقي لكثافة الشحنة .

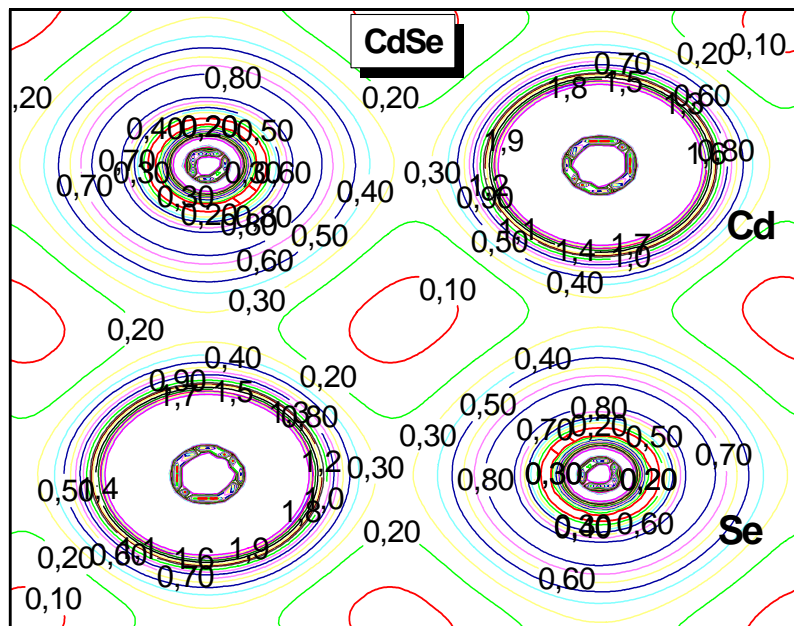


الشكل(1.8): المقطع الأفقي في المستوي (100) في تقريب التدرج المعمم

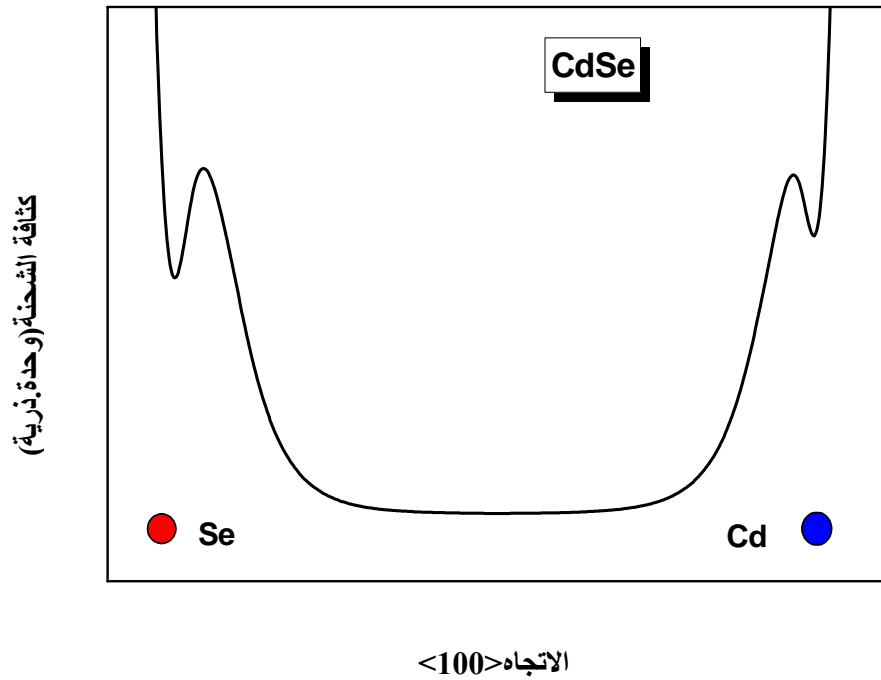


الاتجاه <100>

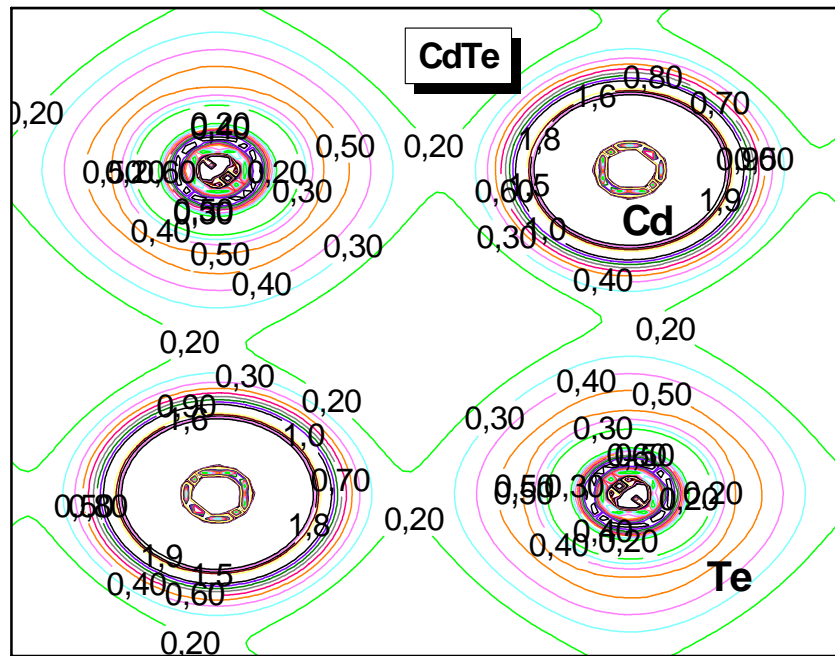
الشكل (1,9): الصورة الجانبية للكُمون في الاتجاه <100> في تقريب التدرج المعمم



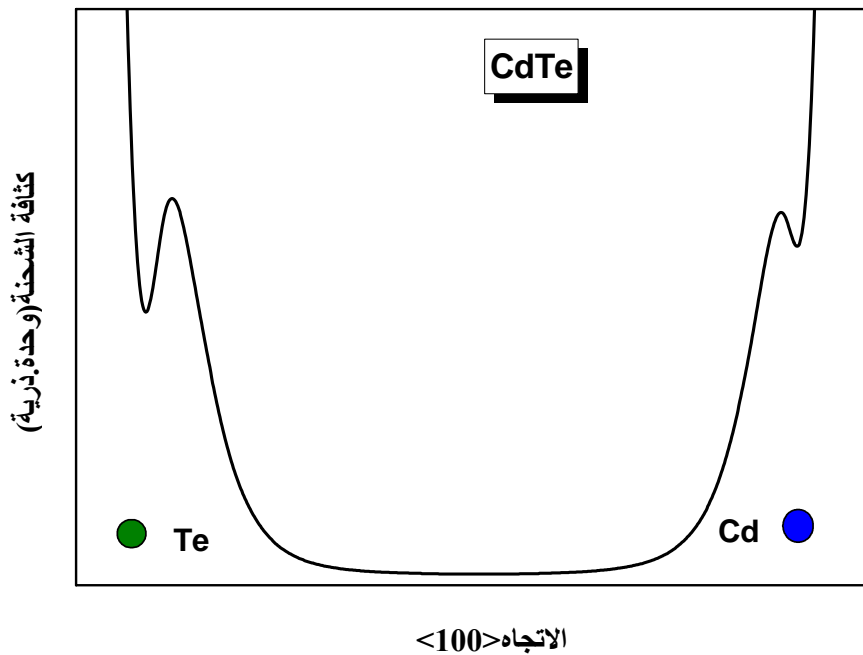
الشكل (2,8): المقطع الأفقي في المستوي (100) في تقريب التدرج المعمم



الشكل (2,9): الصورة الجانبية للكمون في الاتجاه $\langle 100 \rangle$ في تقريب التدرج المعمم



الشكل (3,8): المقطع الأفقي في المستوي (100) في تقريب التدرج المعمم



الشكل (3,9): الصورة الجانبية للكمون في الاتجاه <100> في تقريب التدرج المعمم

IV . 2. 6 . معامل الأيونية :

لتحديد معامل الأيونية استعملنا تقريب الزاوي [52،51] و الذي هو قاعدة تجريبية بحيث يُعطى معامل

الأيونية f_i بالعلاقة التالية :

$$f_i = \left(\frac{S_A}{S_A + \lambda S_C} \right)^2 \quad (2.IV)$$

بحيث $S_C . S_A$ تمثل مساحة الايونات السالبة والموجبة على التوالي :

وتأخذ λ القيم التالية : $\lambda = -1$ للعناصر الأساسية وأنصاف النواقل III-V .

$\lambda = 1$ لأنصاف النواقل (II -VI و II-IV) .

النتائج المحصل عليها ممثلة في الجدول التالي:

CdTe	CdSe	CdS	
الأيونية	الأيونية	الأيونية	
0.5492	0.5438	0.5535	التدرج المعمم (GGA)
0.5501	0.5524	0.5506	كثافة الموضع (LDA)

الجدول(4). قيم معامل الأيونية محسوبة في كل من تقريب التدرج المعمم وتقريب كثافة الموضع

من خلال القيم الموجودة في الجدول نلاحظ أن المركبات المدروسة ذات طبيعة أيونية وهذا راجع لكون الشحنة متمركزة في جهة الايون السالب.

7. IV . الخصائص الضوئية :

بما أن العينات مكعبة التناظر نحسب ثابت عزل وحيد يكفي لتحديد الخصائص الضوئية

[53] ، في التالي $\epsilon(w)$ هو ثابت العزل كدالة للتردد w والذي يكتب على الشكل

$$\epsilon(w) = \epsilon_1(w) + i\epsilon_2(w) :$$

الجزء التخيل $\epsilon_2(w)$ يعطى بالعلاقة التالية :

$$\epsilon_2(w) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 w^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} |M_{cv}(k)|^2 \delta[w_{cv}(k) - w] d^3k \quad (3. IV)$$

ويُعطى بالتكامل على كل منطقة بريلوين الأولى .

$$M_{cv}(k) = \langle u_{ck} | e \cdot \nabla | u_{vk} \rangle$$

كمون الحقل الكهربائي

$$\hbar w_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$$

عصابة النقل إلى عصابة التكافؤ والطاقة

تكافئ طاقة العبور بين العصابتين.

العلاقة بين الجزء التخيلي ϵ_2 والجزء الحقيقي ϵ_1 معطاة في قاعدة Kramers-Kronng [53].

$$\epsilon_1(w) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{w' \epsilon_2(w')}{w'^2 - w^2} dw' \quad (4. IV)$$

حيث p هو الجزء المهم من التكامل .

ϵ_1, ϵ_2 يستعمل في حساب قرينة الانكسار n حيث

$$n(w) = \left[\frac{\epsilon_1(w)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(w) + \epsilon_2^2(w)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5. IV)$$

لحساب الخصائص الضوئية . يجب تكثيف الأمواج في منطقة بريلوين المقسمة بحيث استخدمنا 256 موجة في منطقة بريلوين المقسمة .

النتائج المحصل بالنسبة لثابت العزل في تقريبي التدرج المعمم مماثلة لتقريب كثافة الموضع.

تحليل ϵ_2 يظهر وجود انحناء بزيادة الطاقة (في النقاط الحرجة التالية) لثابت العزل ϵ_2 هي :

EV-GGA (eV)	كثافة الموضع (eV)	التدرج المعمم (eV)	
2.25	1.98	1.61	CdS
1.28	1.96	0.74	CdSe
1.20	1.15	0.72	CdTe

الجدول(5): النقاط الحرجة لثابت العزل ϵ_2 في تقريب التدرج المعمم، كثافة الموضع و EV-GGA

والموافقة للانتقال الإلكتروني $\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$.

النقاط السابقة تعطي عتبة مباشرة لانتقالات الإلكترونات بين عصابتي النقل و التكافؤ وهو ما يعرف بحدود حواف الامتصاص [52] والموافق للانتقال الالكتروني $\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$ بالنسبة للمركبات CdS

و CdSe، CdTe في كل من تقريبي التدرج المعمم وتقريب كثافة الموضع و EV-GGA .

القيم الأساسية موجودة في النقاط التالية والموافقة لعلاقة التشتت Kramares-Kroning .

التدرج المعمم (eV)	كثافة الموضع (eV)	EV-GGA (eV)	
4.36	4.38	4.82	CdS
3.79	3.83	4.25	CdSe
3.11	3.19	3.30	CdTe

الجدول(6): قيم الطاقة الموافقة للقيم الأساسية والموافقة لعلاقة التشتت Kramares-Kroning

في تقريب التدرج المعمم، كثافة الموضع و EV-GGA .

حسابات $\epsilon_1(0)$ بالنسبة للمركبات CdS، CdSe، CdTe في تقريبات التدرج المعمم ، كثافة الموضع و EV-GGA كالتالي:.

التدرج المعمم (eV)	كثافة الموضع (eV)	EV-GGA (eV)	
11.64	9.41	6.98	CdS
11.47	9.25	8.89	CdSe
12.42	10.15	11.44	CdTe

الجدول(7) : قيم ثابت عزل السكون $\epsilon_1(0)$ للمركبات CdS، CdSe، CdTe في تقريبات التدرج

المعمم، كثافة الموضع و EV-GGA.

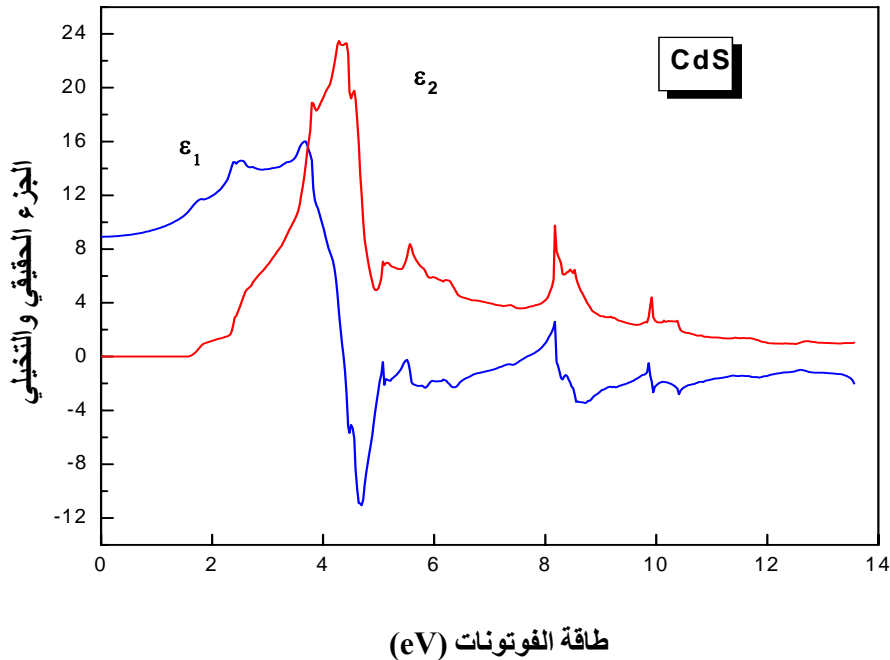
لتكن قاعدة (penn) [52] التالية:

$$\varepsilon(0) \approx 1 + (\hbar w_p / E_g)^2 \quad (6. IV)$$

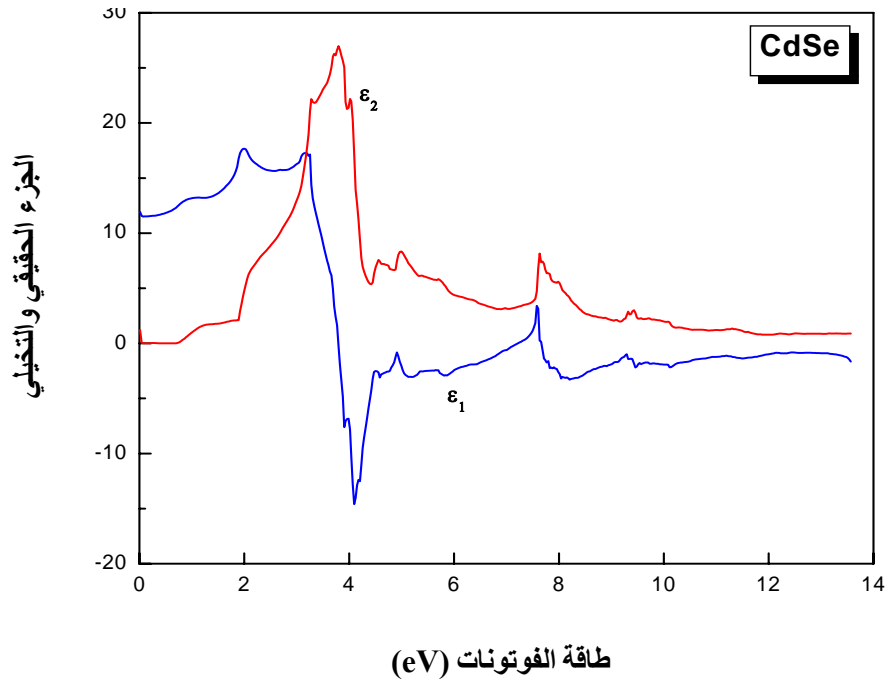
نستطيع حساب E_g من العلاقة السابقة باستخدام $\varepsilon(0)$ وطاقة البلازما $\hbar w_p$.

التمثيل البياني لثابت العزل في تقريب التدرج المعمم للمركبات السابقة موضح في الأشكال (10،1،2 و 3) قرينة الانكسار n و الانعكاسية $R(w)$ في تقريب التدرج المعمم مشابهة كثيراً لتقريب كثافة الموضع و EV-GGA. الانعكاسية تكون بين (70 و 74) بالمئة مع العلم أن المجال الطاقى اقل من 14 eV. تمثل الأشكال (11، 2،1 و 3) و (1،1،22 و 3) قرينة الانكسار n و الانعكاسية $R(w)$ في تقريب التدرج المعمم.

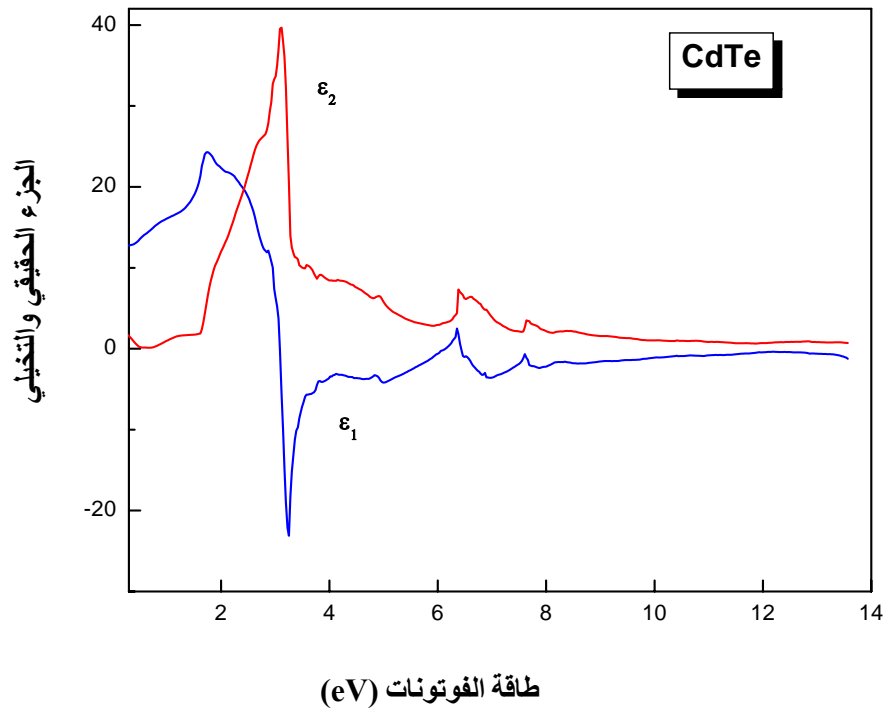
تمثل الأشكال (13، 2،1 و 3) معامل الامتصاص للمركبات السابقة في تقريب التدرج المعمم والتي هي مشابهة لتقريب كثافة الموضع.



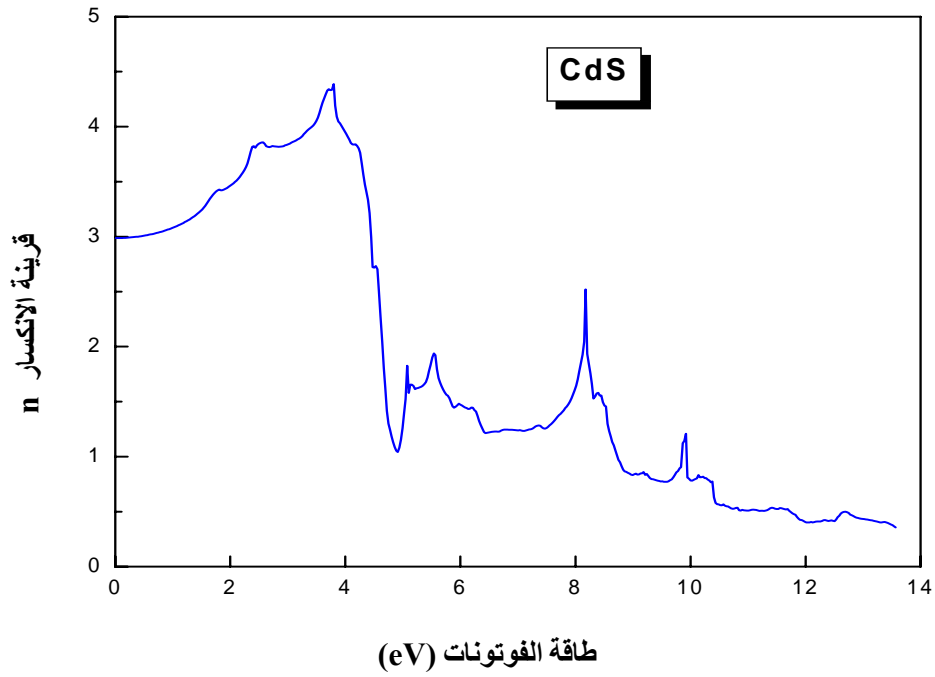
الشكل (1.10) : الجزء الحقيقي والتخيلي لثابت العزل لمركب CdS في تقريب التدرج المعمم



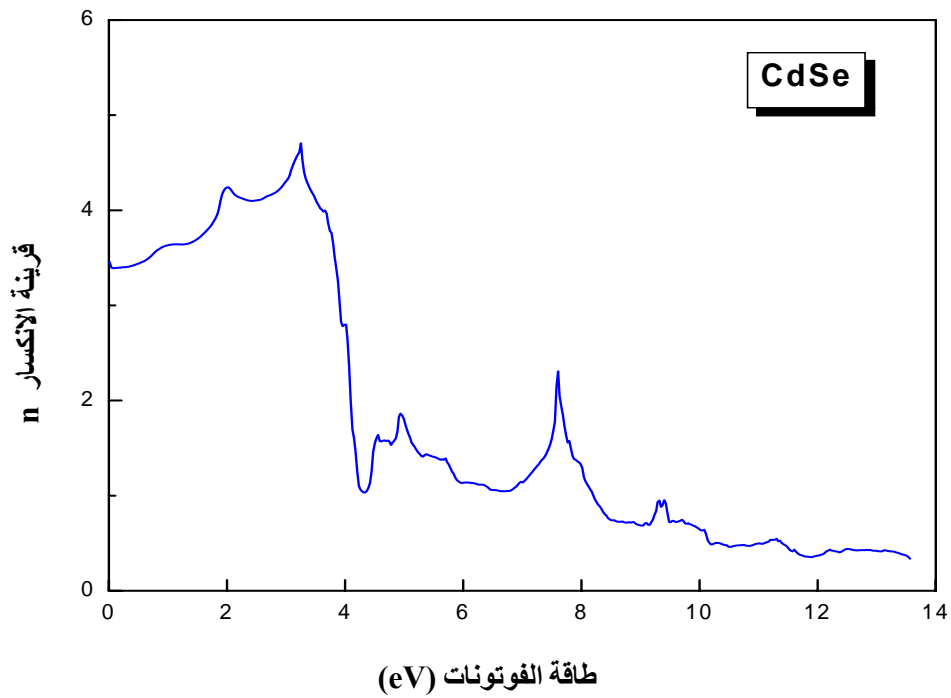
الشكل (2.10) : الجزء الحقيقي والتخيلي لثابت العزل لمركب CdSe في تقريب التدرج المعمم



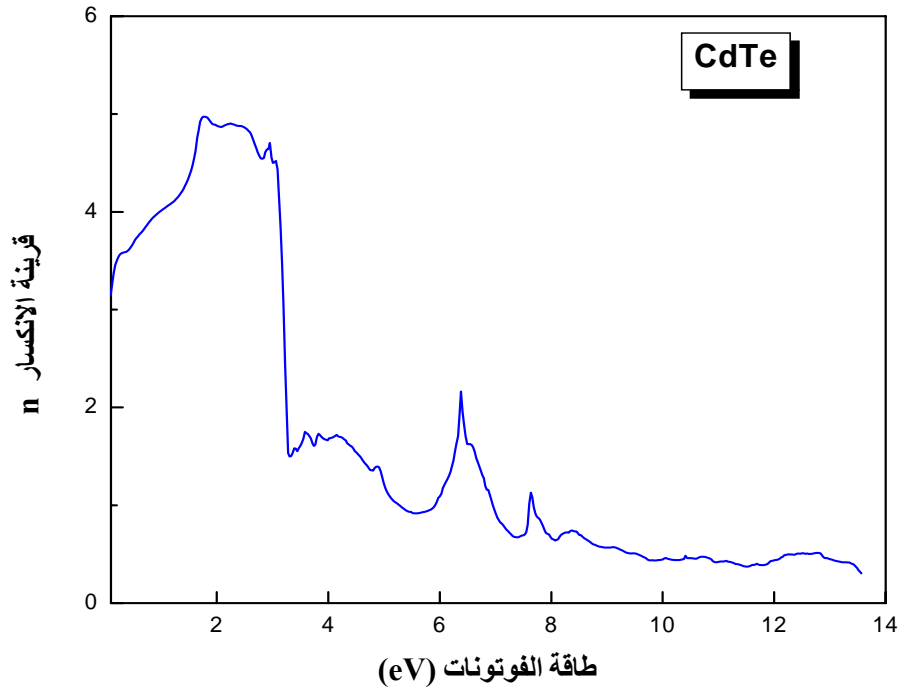
الشكل (3.10) : الجزء الحقيقي والتخيلي لثابت العزل لمركب CdTe في تقريب التدرج المعمم



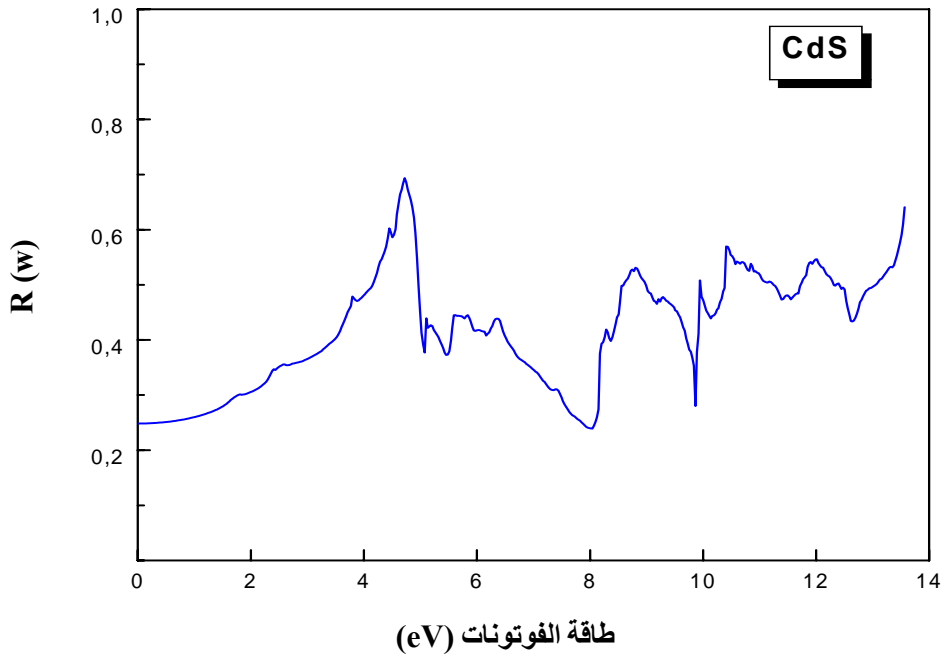
الشكل (1.11) : قرينة الانكسار (n) لمركب CdS في تقريب التدرج المعمم



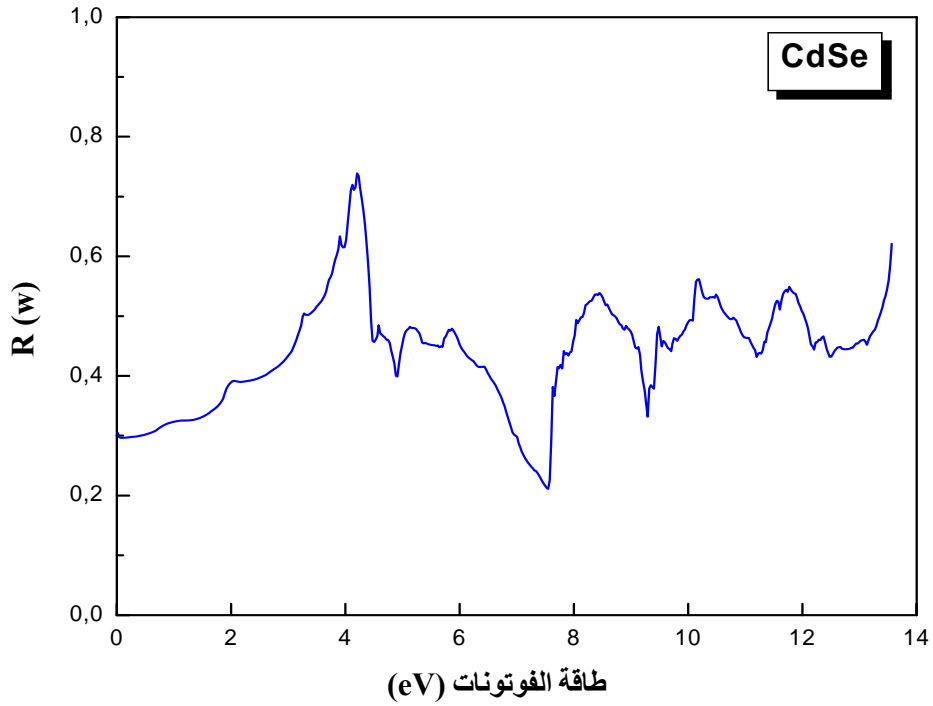
الشكل (2.11) : قرينة الانكسار (n) لمركب CdSe في تقريب التدرج المعمم



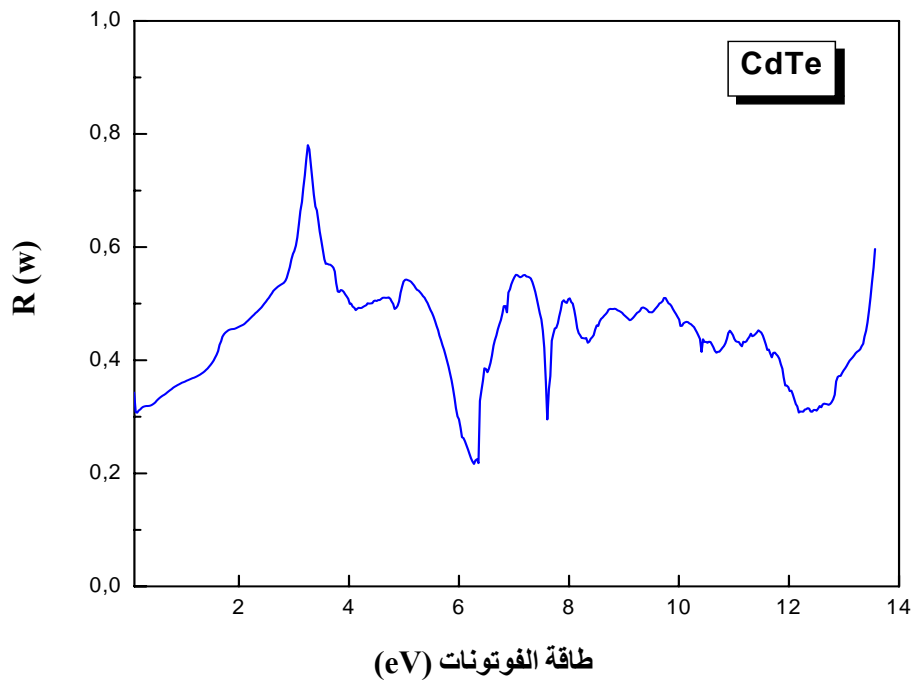
الشكل (3.11) : قريئة الانكسار (n) لمركب CdTe في تقريب التدرج المعمم



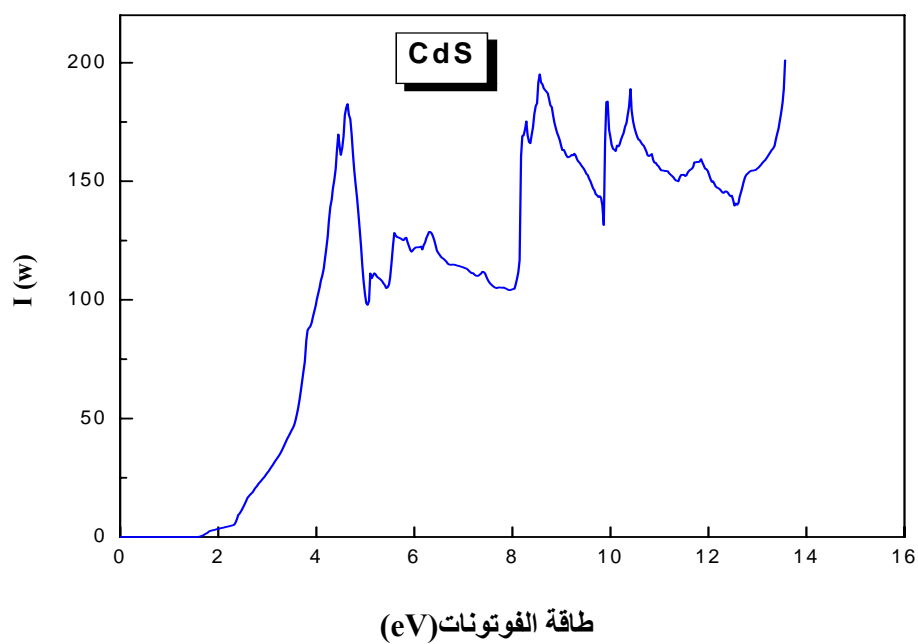
الشكل (1.12) : نسبة الطاقة المنعكسة لمركب CdS في تقريب التدرج المعمم



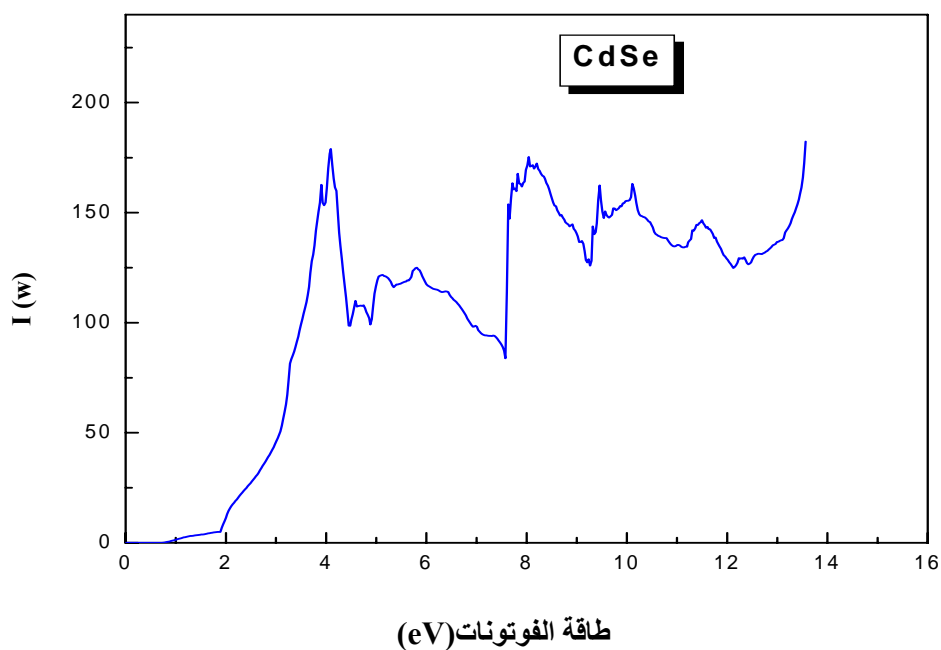
الشكل (2.12) : نسبة الطاقة المنعكسة لمركب CdSe في تقريب التدرج المعمم



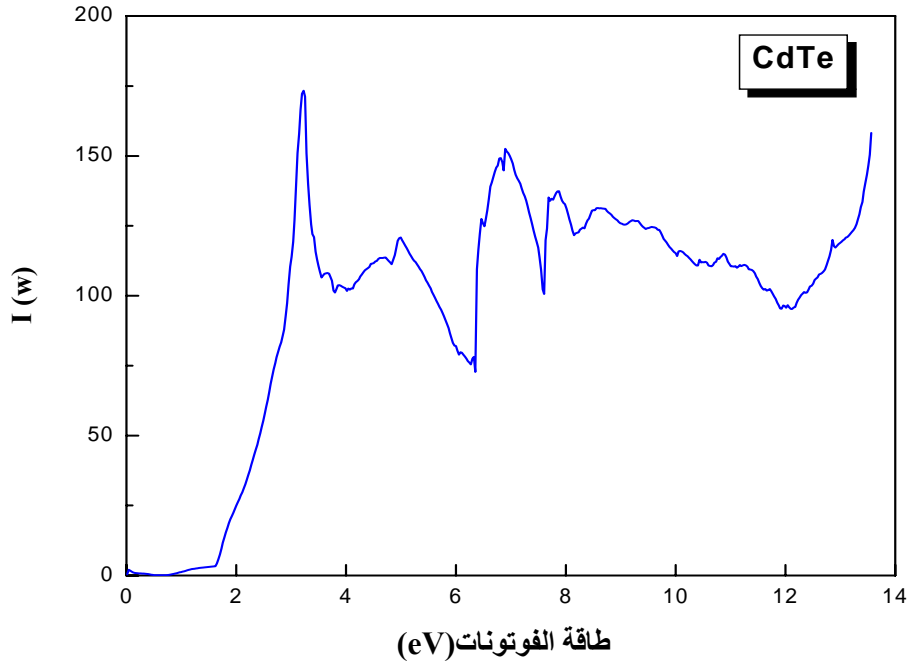
الشكل (3.12) : نسبة الطاقة المنعكسة لمركب CdTe في تقريب التدرج المعمم



الشكل (1.13) : معامل الامتصاص $I(w)$ لمركب CdS في تقريب التدرج المعمم



الشكل (2.13) : معامل الامتصاص $I(w)$ لمركب CdSe في تقريب التدرج المعمم



الشكل (3.13): معامل الامتصاص $I(\omega)$ لمركب CdTe في تقريب التدرج المعمم

خلاصة عامة

في هذا العمل قمنا بدراسة التحول الطوري للمركبات CdTe، CdSe، CdS تحت تأثير الضغط. كما قمنا بدراسة تأثير الضغط على الخصائص البنيوية، الالكترونية والضوئية معتمدين على طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً، المدمجة في برنامج wien2k في الإطار العام لنظرية الكثافة الدالية و ذلك في كل من التقريبي التدرج المعمم (GGA) وتقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب (GGA-EV).

النتائج المبدئية لعملنا هذا مبينة كما يلي:

- وجد أن الضغط المسلط على هذه العينات يلعب دور كبيراً في التأثير على الخصائص البنيوية، الالكترونية و الضوئية.

- بالنسبة لمركب CdS و CdSe يكونا أكثر استقراراً في الضغط المنخفض في بنية الموشورية السداسية (wurtzite) و يتحولاً طورياً تحت تأثير الضغط ليأخذا بنية متما سكة ومستقرة هي بنية كلوريد الصوديوم (NaCl).

- أما الخصائص الالكترونية لهذا المركبين فالانتقال الالكتروني في بنية الموشورية السداسية (wurtzite) يكون من النوع $\Gamma \rightarrow \Gamma$ وفي بنية كلوريد الصوديوم (NaCl) يكون من النوع $L \rightarrow X$.

- كثافة الحالات الكلية (Dos) للمركبين السابقين تمتاز بوجود عصابة تكافؤ وحيدة في تقريبي التدرج المعمم وتقريب كثافة الموضع، يعود تشكل هذه العصابة إلى تجمع إلكترونات السوي الطاقى d.

- كثافة الشحنة لبنية كلوريد الصوديوم بأخذ المقطع الأفقي في المستوي (100). والمنظر الجانبي للكمون الاتجاه <100> في تقريبي التدرج المعمم و كثافة الموضع ، النتائج ا لمتحصل عليها في

تقريب التدرج المعمم مشابهة كثيراً لتقريب كثافة الموضع

- من خلال دراسة معامل الأيونية أن المركبين السابقين لهما رابطة أيونية .

- الخصائص الضوئية للمركبين السابقين في البنية الموشورية السداسية (wurtzite) تحدد بثابتي عزل الأول موازي للمحور (OZ) يرمز له بـ (ϵ_{\parallel}) والثاني عمودي ويسمى (ϵ_{\perp}).

- في بنية كلوريد الصوديوم (NaCl) يوجد ثابت عزل وحيد (ϵ) بجزئيه الحقيقي والتخيلي وقرينة انكسار (n) وحيدة ، نفس الشيء بالنسبة للانعكاسية ($R(w)$) ومعامل امتصاص ($I(w)$) وذلك في كل التقريبات المدروسة.

- بالنسبة لمركب CdTe يكون أكثر استقراراً في الضغط المنخفض في بنية كبريتيد الزنك (Zinc-blende) و يتحول طورياً تحت تأثير الضغط ليأخذ بنية متماسكة ومستقرة هي بنية كلوريد الصوديوم (NaCl)

- أما الخصائص الإلكترونية لهذا المركب فالانتقال الإلكتروني في بنية كبريتيد الزنك (Zinc-blende) يكون $\Gamma \rightarrow \Gamma$ وفي بنية كلوريد الصوديوم (NaCl) من النوع $L \rightarrow X$.

- كثافة الحالات الكلية (Dos) لمركب CdTe تمتاز بوجود عصابتي تكافؤ VB_1 ، VB_2 في تقريبي التدرج المعمم و كثافة الموضع VB_1 يعود تشكل هذه العصابة إلى تجمع إلكترونات السوي الطاقى d ، VB_2 سبب تشكل هذه العصابة إلى تجمع إلكترونات السوي الطاقى s .

- كثافة الشحنة لبنية كلوريد الصوديوم لمركب CdTe بأخذ المقطع الأفقي المستوي (100). والمنظر الجانبي للكمون الاتجاه $\langle 100 \rangle$ في تقريبي التدرج المعمم و كثافة الموضع أن النتائج المحصل عليها في تقريب التدرج المعمم مشابهة كثيراً لتقريب كثافة الموضع .

- من خلال دراسة معامل الأيونية وجد أن المركب CdTe له رابطة أيونية.

المراجع

- [1] J. Petru and L.Sarcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [2] N . Benkhattou , D. Rached, M.Rabah , Czechoslovak Journal of Physics , Vol. 56, No. 4 .
- [3] R.J.Nelmes and M .I.McMahon:in High pressure in semiconductour Physics, (Edis. T. Suski and W. Paul), Academic Press,(1998).
- [4] C. W. F. T. Pistorius, Prog. Solid stat Chem. 11, 1 (1976).
- [5] G. A. Samara and H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids, 23, 275 (1962). (2006).
- [6] M.L McMahon, R. J. Nelmes, N. G. Wright, D. R. Allan, Phys. Rev B 48 246. (1993)
- [7]J. R. Chelikowsky, Phys Rev. B 35 , 1174. (1987).
- [8] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [9] James R. Chelikowsky. Physic Review B. Vol 35. Number 3 .(1987)
- [10] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. CiftciPhysica B 373 124–130 (2006)
- [11] S.M. Hosseini.Physica. B 403 ,1907-1915 (2008).
- [12] Blaha P, Schwarz K, Madsen GKH, Kvasnicka D, Luitz J. In:Schwarz Karlheinz, editor. WIEN2K, an augmented plane wave +local orbitals program for calculating crystal properties. Wien,Austria: Techn. Universitat, ISBN 3-9501031-1-2.(2001).
- [13] V. Hubert ,Thèse de Doctrat, Université de Poiniers, France, (2006).
- [14] Density Functional theory. S.Cottenier . August 6,(2004).
- [15] Engel E, Vosko SH. Phys Rev B;47:13164. (1993)
- [16] Samir F. Mater.Thèse Magistèr , Université Bordeaux ,France , (2004).
- [17] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87,457 (1927).
- [18] D.R. Hartree, Proc. Combridge philos. Soc. 24,89 (1928).
- [19] V. Fock, Z.Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [20] N.W. Ashcroft,and N. d. Mermin .Solid State Physic.Ed.Holt, Renehart and Winston Philadelphia, (1976).
- [21] E. Wigner, Phys. Rev. 46 1002 (1934).
- [22] c. herring, phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [23]P .Kireev, La physique des semiconducteurs , Ed. Mir. Moscou, (1975)
- [24] W.kohn L.J.Sham, phys. Rev . 140, B1133 (1965).
- [25] J.C.Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [26] P.Kohenberg and W. Kohn , Phys. Rev.136,B864 (1964).
- [27] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1675).

- [28] F. El.haj.hassan ,Thèse de Doctrat, Université de Metz, France, (2000).
- [29] D.D. koelling and b.N. Harmon, J. Phys. C10, 3107 (1977).
- [30] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J.Phys. B 9, 2910 (1978).
- [31] J. H.Wood and A.M. Boring, Phys. Rev.B18, 2701 (1978).
- [32] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [33] D.R.Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [34] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. B46, 1321 (1992).
- [35] T. Tekada and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [36] D.J.Shaughnessy, G.R.Evans and M.i.Drby, Phys. F14,1671(1987) .
- [37] A. Jayarman, W. Klement, Jr. and G. C. Kennedy, Phys. Rev. 130, 2277 (1963) .
- [38] Y. Al-Douri. Materials Chemistry and Physics 78 . 625-629 . (2003)
- [39] M. B. kanoun et w.sekkal,H.Aourag,G.Merrad. Physics Lettres A 272 , 113-118. (2000).
- [40]K. Strossner, S. Ves, W. Dieterich, W. Gebhardt, M. Cordana, Solid State Commun 56 , 563. (1985).
- [41]Ackland,G. J., a, Rep. Prog. Phys.64,453. (2001).
- [42] Ahuja, R., o. Eriksson, and B. Johansson, phys. Rev. B. (1999).
- [43] Arora, V. K.,and T. sakuntala, , Phys. Rev. B 52, 11052. (1995).
- [44] D.Zahn, Y. grin, and S. Leoni, phys. Rev. B72, 064110.(2000).
- [45] E. Rabani, J. chem.. phys. 116, 258 (2002).
- [46] A .Segura. joint20th Airopt-43thEHPRG juin27 – july1. Kurlsrue.Germany (2005).
- [47] M. ZHuhuing ,J. Phsy. Chem .solide Vol 46, No8.pp 977 ,(1995). 163. (1994) .
- [48]A. Fleszar and W. Hanke. Phys. Rev B 71.045207 (2005)
- [49]J. C. phyllips. Bands and Bands in Semi Conductors . Acadimic press san diego , (1973).
- [50] N. E .christense , S. Satpathy, Z. Pawclawska , phys . Rev. B36 (1987).
- [51] A. Zaowi , M. Ferht, B. Khalifa, J. Dufour. And H. Aourag. Phys. Status Solid B185
- [52] A. H. Reshak ,Z.Charifi, H .Baaziz, Solid-State Electronics 51 1133-1138(2007).
- [53] R. Khenata, A. Bouhemadou, Ali H. Reshak ,Y. Al-Douri, D. Rached, M. Rérat ,Rev .B 75,1 (2007).

Abstract

In this work, we have studied the optoelectronic and structural properties of the binary semiconductor crystallized in the NaCl phase. The aim of this project is the investigation of physical properties such as the equilibrium lattice parameter, density of state, energy gap, electronic charge density, ionicity, , refraction index, dielectric function...etc. We have used the FP-LAPW method.

The equilibrium lattice constants is in agreement with the available experimental results. Results obtained for band structure using GGA-EV show a significant improvement over other theoretical work and are closer to the experimental data.

Résumé

Dans ce travail, nous avons présenté une étude théorique sur les propriétés structurales et optoélectronique des cristaux semi-conducteurs cristallisant dans la structure NaCl (cubique). Le but du travail est l'investigation des paramètres physiques tels que le pas de réseau à l'équilibre, la densité d'état, la structure de bande électronique, la densité de charge électronique, l'ionicté, l'indice de réfraction, la fonction diélectrique, Coefficient d'absorption ...etc. La méthode de calcul utilisée c'est FP-LAPW qui est incorporée dans le code WIEN2K dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les valeurs du paramètre de réseau d'équilibre est en accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Les résultats obtenus pour structure de la bande en utilisant GGA-EV montrent une amélioration considérable par rapport aux autres travaux théoriques et sont plus proches aux données expérimentales.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية و الالكتروضوئية للبلورات أنصاف النواقل لمتبلورة في بنية كلوريد الصوديوم، الهدف هو التحقق من الوسائط الفيزيائية ثابت التوازن ، كثافة الحالات ،بنية عصابات الطاقة، الأيونية، قرينة الانكسار، ثابت العزل، معامل الامتصاص،... الطريقة المستخدمة هي طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا الدمجة في برنامج WIEN2K وذلك في إطار نظرية الكثافة الدالية .

قيمة ثابت الشبكة موافق للقيم التجريبية، النتائج المتحصل عليها بالنسبة لعصابات الطاقة في تقريب GGA-EV كانت مقاربة جدا للنتائج التجريبية وأحسن من التقريبات الأخرى