

كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة وعلوم الحياة

قسم علوم المادة

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

ميدان: علوم المادة

فرع: الفيزياء

تخصص: فيزياء المواد

تحت عنوان :

النقل الكهربائي في المواد ثنائية البعد

من إعداد الطالبتين :

بن ساكنة جيهان & مكاحلية بسمة

تمت المناقشة يوم: 2021/06/22 أمام اللجنة المكونة من :

طق محمد أمين أستاذ محاضر "أ" جامعة العربي التبسي رئيسا

بن خذير محمد لطفي أستاذ تعليم عالي جامعة العربي التبسي مؤطرا

كعيبي أمال أستاذة محاضرة "ب" جامعة العربي التبسي مناقشا

2021/2020

تشكرات

تكمل سعادتنا ونحن نضع آخر لمسات البحث ، أن نشكر الله عز وجل على توفيقه لنا بإتمام هذا العمل المتواضع ؛ وان نسدي الشكر لمستحقيه فلولاهم ما اكتمل هذا البحث ونتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى الأستاذ الفاضل والمحترم المشرف أستاذ تعليم عالي **بن خذير محمد لطفي** الذي لم يبخل علينا بتوجيهاته ونصائحه التي كانت عوناً لنا.

كما لا ننسى أن نشكر الأساتذة أعضاء اللجنة على تفضلهم لقبول مناقشة هذا العمل المتواضع وتقديرهم ؛ كل من الأستاذ المحترم أستاذ محاضر **أطق محمد أمين** و الأساتذة المحترمة أستاذة مساعدة **بجعبيري امال** و نشكر كل من ساعدنا على إتمام هذه المذكرة وقدم لنا العون ويد المساعدة من قريب أو من بعيد .

ونشكر أساتذة و جميع أفراد قسم علوم المادة.

و زملاء الدفعة تخصص فيزياء المواد الذكية 2021/2020

ونسأل الله التوفيق لكل ما يحبه ويرضاه.

الإهداء

إلهي لا يطيب العيش إلا بشرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك،
ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك ولا
تطيب الجنة إلا برويتك "الله جل جلاله"

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة إلى نبي الرحمة
ونور العالمين "سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم"

أهدي تخرجي إلى من أحمل اسمه بكل افتخار و كليله الله بالهيبه
ولوقار أبي الضحوي و إلى من علمتني العطاء دون انتظار
أمي هوام صورية أرجو من الله أن يمد في عمركما لترا ثمار قد
حان قطفها بعد طول انتظار وستبقى كلماتكم نجوم أهدي بها
اليوم وفي الغد والى الأبد وأدام الله في عمركم.و إلى روح خالي
الراحلة جعفر غفر الله له و للمؤمنين أجمعين.

إلى قطعة من قلبي إلى من ينبض قلبي بحبهم في كل لحظة
شقيقتي سهى، لبنة، بثينة و أشقائي الأفاضل محمد الرازي و
جلال الدين و كتاكيت قلبي أيهم، وعد، ساجدة

إلى صديقتي شيماء، أسماء و بالأخص صديقة عمري شافية و
إلى كل من يذكرهم قلبي ولم يدونهم قلبي ...

إلى كل هؤلاء اهديهم هذا العمل سائلة المولى ان ينفعنا به ويمدنا
بتوفيقه .

جيهان بن ساكتة

الإهداء

إلهي لا يطيب العيش إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك،
ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك ولا
تطيب الجنة إلا برويتك "الله جل جلاله"

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة إلى نبي
الرحمة ونور العالمين "سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم"

أهدي تخرجي إلى والدي العزيزين اللذين أحرمنا حب العلم
والمعرفة إلى سندي قوتي و فخري امني وأماني والدي الحبيب
صالح و إلى من حملتني وعلمتني دون مقابل أمي ربيعة فكان نتاج

ذلك هذا العمل أرجو من الله أن يمد في عمركما لترا ثمار قد
حان قطفها بعد طول انتظار وستبقى كلماتكم نجوم أهدي بها
اليوم وفي الغد والى الأبد وأدام الله في عمركم
إلى أحبة قلبي شقيقاتي مريم، عائشة، صباح، زهيه و أشقائي
الأفاضل هشام ، حمزة وأحبابي عبد الرحمان و عبد السلام ،

تسليم

إلى صديقتي شيماء، أسماء و بالأخص صديقة عمري شافية
إلى كل من يذكرهم قلبي ولم يدونهم قلبي . إلى كل هؤلاء
أهديهم هذا العمل سائلة المولى ان ينفعنا به ويمدنا بتوفيقه .

مكاحلية بسمة

الملخص

يتزايد الاهتمام بتنائي كالكوجينيد المعادن الانتقالية (TMDCs) بسبب خصائصها الإلكترونية المثيرة للاهتمام فهي مواد لها عصابة طاقة مباشرة في شكلها ثنائي الابعاد لذلك يمكن استخدامها في مجال الالكترونيات لتطبيقات مثل انتاج المصابيح أو الترانزستورات. و الهدف من هذه المذكرة هو دراسة الأغشية الرقيقة لـ MoS_2 التي تم إجراؤها في إطار نظرية الكثافة الدالية (DFT) باستخدام برنامج Quantum Espresso وبالأخص دراسة خصائص النقل وفقا لمعادلة بولتزمان الشبه كلاسيكية باستخدام كود **BoltzTraP**.

الكلمات المفتاحية: ثنائي كالكوجينيات المعادن الانتقالية، DFT، PP، MoS_2

Résumé

Résumé

Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés électroniques intrigantes. Ce sont des matériaux qui ont une bande d'énergie directe sous leur forme bidimensionnelle, ils peuvent donc être utilisés en électronique pour des applications telles que la production de LED ou transistors. L'objectif de cette note est d'étudier les couches minces de MoS₂ qui ont été réalisées dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) en utilisant le programme Quantum Espresso, en particulier l'étude des propriétés de transport selon l'équation semi-classique de Boltzmann en utilisant le code BoltzTraP.

Mots-clés : dichalcogénures de métaux de transition , DFT ;PP, MoS₂

Abstract

Abstract

There is growing interest in transition metal dichalcogenides (TMDCs) because of their intriguing electronic properties. They are materials that have a direct energy band in their two-dimensional form, so they can be used in electronics for applications such as the production of LEDs or transistors. The objective of this note is to study the MoS₂ thin films that were made within the framework of the functional density theory (DFT) using Quantum Espresso program, in particular the study of transport properties according to the semi-classical Boltzmann equation using the BoltzTraP code.

Key words: transition metal dichalcogenides, DFT ;PP, MoS₂

الفهرس

1.....المقدمة العامة

الفصل الأول: الكالوجينات والمعادن الانتقالية

4.....1.1 مقدمة

4.....2.1 المواد ثنائية البعد

5.....3.1 الكالوجينات

6.....4.1 المعادن الانتقالية

7.....5.1 كالوجينيدات المعادن الانتقالية TMDcs

8.....6.1 كيمياء الكالوجينات

11.....7.1 العيوب الحقيقية في الكالوجينات

14.....8.1 كيمياء المعادن الانتقالية

15.....9.1 إلكترونيات والإلكترونيات الضوئية لثاني كالوجينيدات المعادن الانتقالية ثنائية

15.....الأبعاد

15.....10.1 تصنيع الأغشية الرقيقة لثنائي كالوجينيدات المواد الانتقالية

16.....11.1 عصابات الطاقة

17.....12.1 التطبيقات

المراج

II الفصل الثاني: نظرية الكثافة الدالية

| | |
|--|-----------|
| A: الجزء الأول: نظرية الكثافة الدالية | 23 |
| 1.1. مقدمة | 23 |
| 2.1. معادلة شرودينجر | 23 |
| 3.1. تقريبات حل معادلة شرودينجر | 24 |
| 1.3. تقريب بورن_اوبنهايمر (Born–Oppenheimer) | 25 |
| 2.3. تقريب هارترى | 26 |
| 3.3. تقريب هارترى فوك | 27 |
| 4.1. نظرية الكثافة الدالية | 29 |
| 1.4. نظرية هوهنبارغ- كوهن | 30 |
| 2.4. معادلة كوهن-شام | 31 |
| 3.4. التقريبات | 32 |
| • تقريب كثافة الموضع LDA | 32 |
| • تقريب التدرج المعمم GGA | 33 |
| 5.1. الكمون الزائف والأمواج المستوية | 33 |
| 1.5. طريقة الكمون الزائف (pp) | 33 |
| ❖ الكمون الزائف بمعيار محفوظ | 34 |
| ❖ الكمون الزائف الفائق الليونة لفاندريلت | 34 |
| 2.5. بناء كمون زائف | 36 |

- 37.....(Bloch) نظرية بلوخ 3.5. II
- 38.....K تكامل منطقة بريلوان ونقاط 4.5. II
- 38.....(PSPW) مع الكمون الزائف 5.5. II
- 38..... Quantum espresso حساب برنامج 6. II
- 39.....المحاكاة الأساسية 1.6. II
- 40.....PWscf 2.6. II

B: الجزء الثاني: BoltzTraP رمز لحساب الكميات المعتمدة على عصابة الطاقة

- 41.....مقدمة 1. II
- 42.....تنفيذ التعليمات البرمجية 2. II
- 42..... الخوارزميات 1.2. II
- 43.....معادلة بولتزمان 2.2. II
- 44.....معادلة بولتزمان للنقل 1.2.2. II
- 46.....الشكل الرياضي للتعبير عن تيار الإلكترونات 2.2.2. II

الفصل الثالث: النتائج و المناقشة

| | |
|---------|--|
| 55..... | 1.iii مقدمة |
| 55..... | 2.iii خصائص البنية |
| 58..... | 3.iii الخصائص الالكترونية |
| 63..... | 4.iii دراسة خصائص النقل |
| 63..... | 1.4.iii معامل سيببيك S |
| 64..... | 2.4.iii معامل الطاقة PF |
| 64..... | 3.4.iii عدد الإستحقاق ZT (figure of merit) |

المراج

| | |
|---------|----------------|
| 71..... | الخاتمة العامة |
|---------|----------------|

قائمة الأشكال

الفصل الأول (I)

الشكل 1.1: تصنيف المواد ثنائية البعد حسب الذرات المشكلة لها.....(3)

الشكل 2.1: تمثيل تخطيطي ثلاثي الأبعاد لبنية MX_2 نموذجية، مع ذرات الكالكوجين X باللون الأصفر

و ذرات المعدن M باللون الأسود.....(9)

الشكل 3.1: رسم تخطيطي لسلسلة متعرجة من السيلينيوم في شبكة مكعبة بسيطة. للحصول على البنية

الحقيقية؛ يجب تقليل المسافة بين الذرات داخل السلسلة و زيادتها بين السلاسل المرفقة بزيادة زاوية

الرابطة.....(15)

الشكل 4.1: الارتباط في (a)Ge و (b)Se ، (A) الحالات الذرية، (B) الحالات المهجنة، (C)

الحالات الجزيئية، (D) توسيع الحالات إلى عصابات في المواد الصلبة..... (17)

الشكل 5.1: (a) تشكيل العيوب المشحونة لـ a-Se؛ (b) مخطط إحداثيات التكوين لتشكيل زوج D^+ .

تخفض الطاقة الإجمالية بواسطة طاقة الربط الفعالة U_{eff}(14)

الفصل الثاني (II)

الشكل 1.1: تعريف الكثافة الإلكترونية (تمثيل تخطيطي).....(9)

الشكل 2.1: رسم توضيحي لمنطقة القلب والمناطق البينية في دالة موجة التكافؤ حيث يحدث الترابط في

المنطقة البينية ولا تتغير منطقة القلب إلا قليلا من جزئ إلى جزئ.....(14)

الشكل II.3: عناصر الجدول الدوري التي تحتوى على أقل كمون زائف.....(15)

شكل II.4: برنامج الحساب Quantum espresso.....(39)

الشكل II.5: مثال على ملف الإدخال QE لـ MoS_2(41)

الشكل II.6: في الوقت $t=0$ تصل الجسيمات في الموضع $r - \delta t v_k$ إلى الموضع r في وقت لاحق

هذا المفهوم البسيط مهم في إنشاء معادلة النقل Boltzmann.....(22)

الفصل الثالث (III)

الشكل III.1: الطاقة الكلية بدلالة طاقة القطع.....(56)

الشكل III.2: الطاقة الكلية بدلالة عدد نقاط K (K point).....(56)

الشكل III.3: الطاقة الكلية بدلالة الحجم.....(57)

الشكل III.4: بنية العصابة لـ MoS_2(59)

الشكل III.5: كثافة الحالات الكلية والجزئية لـ S.....(61)

الشكل III.6: كثافة الحالات الكلية والجزئية لـ Mo.....(62)

الشكل III.7: كثافة الحالات الكلية والجزئية لـ MoS_2(62)

الشكل III.8: يمثل علاقة المعامل سيبييك S بدلالة الطاقة $[-0.1 + 0.1]$ عند درجة الحرارة K

قائمة الأشكال

300.....(64)

شكل 9.iii: يمثل علاقة معامل الطاقة بالنسبة لزمن الاسترخاء الإلكتروني بدلالة الطاقة عند 300

كلفن.....(65)

الشكل 10.iii: يمثل علاقة الناقلية الكهربائية بالنسبة لزمن الاسترخاء الإلكتروني بدلالة الطاقة عند

300 كلفن.....(65)

الشكل 11.iii: يمثل عوامل النقل بدلالة الطاقة مع تغير درجة الحرارة.....(66)

قائمة الاختصارات

TMDC : ثاني كالكوجينيدات المعادن الانتقالية

KS: كوهن شام

Eg : عصابة الطاقة

DFT : نظرية الكثافة الدالية

GGA : تقريب التدرج المعمم

LDA : تقريب الكثافة المحلية

DOS : كثافة الحالات

TDOS: كثافة الحالات الكلية

PDOS : الكثافة الجزئية للحالات

Ec : عصابة النقل

Ev: عصابة التكافؤ

S : معامل سيببيك

PF : معامل القدرة

μ : الجهد الكيميائي

المقدمة العامة

المقدمة العامة:

يعد تطور المواد ثنائية البعد (2D) عالية الأداء مفتاحا للتطورات الجديدة في مجالات تحويل الطاقة وتخزينها؛ حيث أدى اكتشاف الغرافين إلى تحويل اهتمام الباحثين نحو عائلة جديدة من المواد النانوية تعرف بالمواد ثنائية البعد. جذبت أشباه الموصلات ثنائية الأبعاد مثل ثنائي كالكوجينات المعادن الانتقالية (TMDCs) والفسفور الأسود اهتماما هائلا كمواد بصرية ناشئة نظرا لخصائصها الفريدة والرائعة فقد أظهرت هذه المواد خصائص واعدة في تطبيق الأجهزة الإلكترونية بالإضافة إلى ذلك فإن القدرة على إنشاء بنى غير متجانسة (فاندر فالس) التي تم التحكم فيها ذريا تتيح تحقيق أجهزة إلكترونية ضوئية جديدة متميزة عن نظيراتها التقليدية الحجمية. الـ TMDCs موجودة في الطبيعة لفترة طويلة جدا أقدم عينة منها هي MoS_2 حيث يبلغ عمرها الآن 2.9 مليار سنة تقريبا وهي تمثل فئة مثيرة.

عائلة الكالكوجينات المعادن الانتقالية تتكون من مستويين من الكالكوجين X مفصولة بمستوى ذري لمعدن انتقالي M يمكن تكديس هذه المستويات و تهيم روابط من نوع فاندر فالس بينها.

تم نشر أن ثنائي كالكوجينات المعادن الانتقالية ثنائية الأبعاد (2D) مثل MoS_2 لديها إمكانات في الإلكترونيات المرنة و الالكترونيات والأجهزة النانوية بسبب خصائصها الإلكترونية الفريدة كما تملكها لعصابة طاقة مباشرة مناسبة وعادة ما تمتلك TMDCs ناقلية حرارية منخفضة ومعامل سيببك عالي جدا على طول اتجاه عمودي على طبقات الشبكة ثنائية الأبعاد.

سنقوم في هذه الدراسة بحساب الخصائص البنيوية و الالكترونية للمركب ثنائي الأبعاد MoS_2 في شكله الحجمي في إطار نظرية الكثافة الدالية. نستغل هذه الخصائص لحساب معاملات النقل الكهربائي و الحراري لهذه المادة وفقا لمعادلة النقل شبه الكلاسيكية لبولتزمان و باستخدام البرنامج BoltzTraP

تنقسم هذه المذكرة إلى ثلاثة فصول. الفصل الأول حول ثنائي كالكوجينات المعادن الانتقالية (TMDs) و الفصل الثاني يذكر مبدأ نظرية الكثافة الدالية (DFT) التي تعتمد على عدد من التقريبات في معظم عمليات المحاكاة. يتم تنفيذه باستخدام كود حساب QUANTUM ESPRESSO وأيضا دراسة خصائص النقل وفقا لمعادلة بولتزمان الشبه كلاسيكية باستخدام كود حساب BoltzTraP أما في الفصل الثالث يناقش النتائج التي تم الحصول عليها فيما يتعلق بالخصائص البنيوية والإلكترونية و معاملات النقل للمادة المدروسة MoS_2 وفي الأخير نقدم استنتاجا عاما حول هذه المذكرة

الفصل الأول

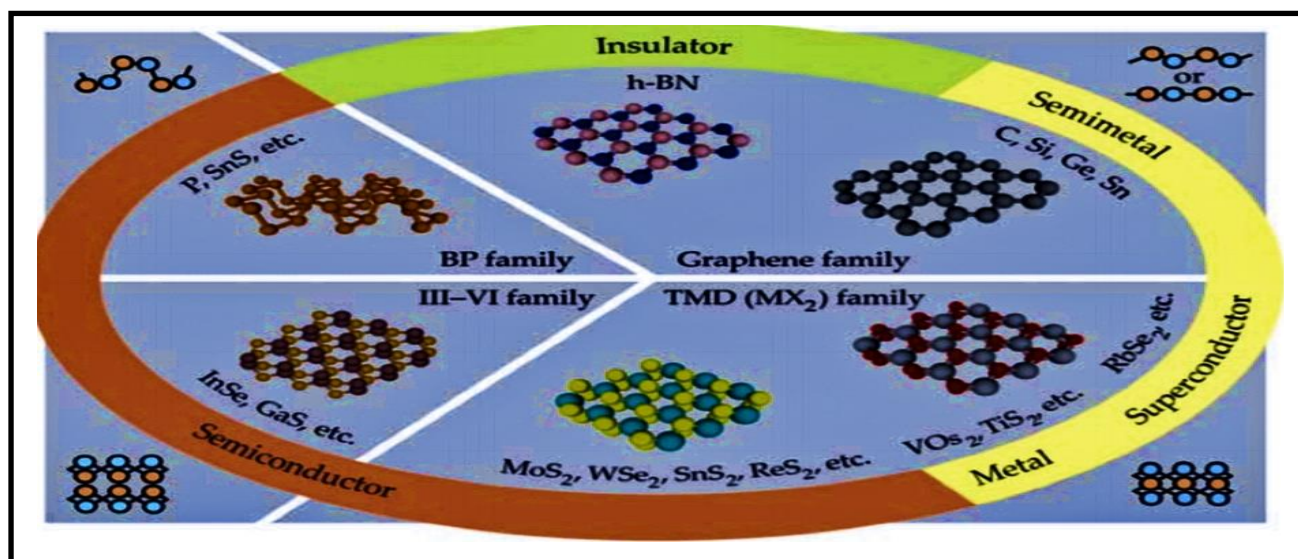
1.1 مقدمة:

فتح اكتشاف الغرافين ذو الطبيعة ثنائية الأبعاد 2D الباب واسعا امام مواد ثنائية الابعاد اخرى كون الغرافين ذو عصابة ممنوعة معدومة بينما بعض المواد الأخرى يمكن التحكم في عصابتها ممنوعة وكذا خصائصها الكهربائية والحرارية ، الميكانيكية ،البصرية الممتازة . في الآونة الأخيرة جذبت ثنائي الكالكوجينيدات المعادن الانتقالية ثنائية الأبعاد (2D TMDCs) الاهتمام في العديد من المجالات . توفر البنية الإلكترونية الفريدة والمتنوعة والبنية الرقيقة للصفائح ثنائية الأبعاد TMDCs فرصا للمضي قدما في المواد النانوية ثنائية الأبعاد وتوسع التطبيق للمواد النانوية غير العضوية ثنائية الأبعاد في العديد من المجالات. من أجل فهم أفضل لـ TMDCs ثنائية الأبعاد نحتاج إلى معرفة طرق تصنيعها وتعديلها بالإضافة إلى تطبيقاتها المحتملة في عملنا هذا قدمنا ملخص عن 2D TMDCs .

1. 2. المواد ثنائية البعد

مواد بلورية تنتمي إلى فئة الشبكات ثنائية البعد يشار إليها أحيانا باسم المواد أحادية الطبقة وتتكون من طبقة واحدة من الذرات.بدا الاهتمام بها منذ عزل الغرافين سنة 2004؛تم اكتشافها بشكل متزايد كمنصة أساسية لتطوير تقنيات الفصل نظرا لسماتها المميزة مثل السماكة الذرية[1].نمت المواد ثنائية البعد لتشمل المعادن (مثل $NbSe_2$) وأشباه النواقل (مثل MoS_2) والعوازل كنيتريد البورون السداسي hBN. تكون هذه المواد مستقرة في الظروف المحيطة كما أن خصائصها غالبا ما تكون مختلفة جدا عن خصائص نظيراتها ثلاثية الأبعاد[2]. تصنف المواد ثنائية البعد حسب الذرات المشكلة كما هو موضح في الشكل

[3]



الشكل 1.1: يوضح تصنيف المواد ثنائية البعد حسب الذرات المشكلة لها

فهناك مواد مشكلة نوع واحد من الذرات وهي عائلة IV مثل الغرافين مشكل من ذرات الكربون مثل السيليسين المشكل من ذرات السليسيوم Si و الجرمانيوم Ge... الخ وهناك المشكلة من نوعين مختلفين من الذرات مثل عائلة العوازل (مثل بورون النتريد n-BN المتشكل من ذرات N و B) وعائلة أنصاف النواقل والنواقل الفائقة.

3.1 الكالكوجينات

مصطلح مشتق من الكلمة اليونانية القديمة (اللاتينية العامة) $\chi\alpha\lambda\kappa\acute{o}\varsigma$ (khalkós) والتي تعني النحاس - النحاس (البرونز) يليه اللاحقة $\gamma\epsilon\nu\nu\acute{\alpha}\omega$ (gène) والتي تعني (الولادة). تم اقتراح مصطلح chalcogen لأول مرة في عام 1930 من قبل 'Warner Fisher' عندما كان يعمل في مجموعة 'Wilhelm Biltz' بجامعة هانوفر لتحديد عناصر المجموعة 16 وتم قبولها بسرعة من قبل الكيميائيين الألمان حيث تم إنشاء الاستخدام الرسمي للاسم في عام 1938 بعد أن أوصى به 'هان ريش ريمي' بالاتفاق مع أعضاء لجنة الاتحاد الدولي للكيمياء غير العضوية ولاحقا مع IUPAC [4].

الكالكوجينات هي عناصر المجموعة السادسة عشر الموجودة بالجدول الدوري للعناصر كما تعرف أيضا بعائلة الأكسجين وتتكون هذه المجموعة من الأكسجين، الكبريت، السيلينيوم، التيلوريوم، البولونيوم، والعنصر 116-(Uuh)ununhexium. تقع العناصر الكالكوجينية في العمود 16 VIA من الجدول الدوري؛ بحيث أن ثلاثة عناصر غير معدنية (S, O, Se) واثنان أشباه فلزات (Te, Po) ومعدن (Uuh) تحتوي جميع عناصر هذه المجموعة على ستة إلكترونات تكافؤ (ns^2, np^4) أو $ns^2(n-1)d^{10}np^4$ وهو السبب في أن لديهم ميل إلى التقاط إلكترونين أو تكوين رابطتين تساهميتين للحصول على طبقة مشبعة. عدد تأكسد الكالكوجينات بصفة خاصة -2- فالكالكوجينيد ولكن يمكن أن يكون له أرقام تأكسد مثل 1- وأقصى رقم تأكسد +6 موجود في الكبريت [5].

4.1 المعادن الانتقالية

المعدن الانتقالي هو عنصر يحتوي جزئياً على قشرة فرعية d أو f فأحدى حالات الأكسدة الشائعة، وهناك مدارات 5d أي 10 عناصر في كل سطر (3d, 4d, 5d)؛ التكوينات الإلكترونية في أغلب الأحيان $3d^n 4s^2$ و $5d^n 4s^2$ والتي يمكن أن تشكل الكاتيونات، تعتبر عناصر الانتقال بمثابة عناصر المجموعات (3-12) حيث تشترك هذه العناصر في مجموعة من الخصائص [6]:

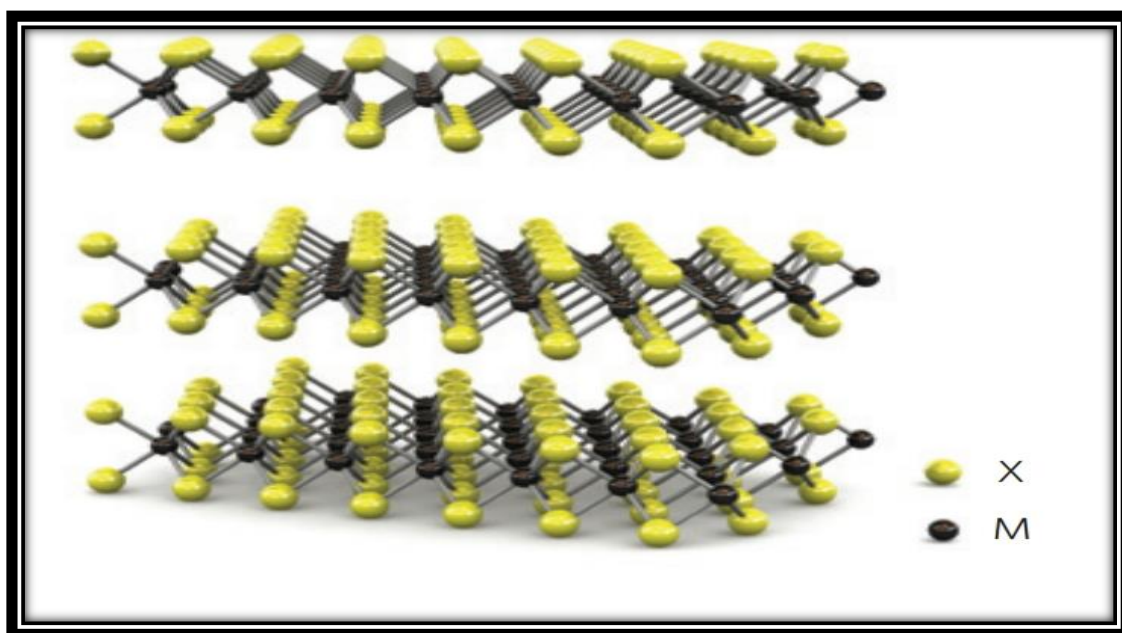
- موصل جيد للكهرباء.
- صلب تحت درجة الحرارة العادية وكثيف نسبياً وقوي ولامع.
- نقاط انصهار وغيان عالية نسبياً.

حيث أن المعادن الانتقالية لها تنوع كبير في حالات الأكسدة، ويشكل أيونات ملونة و يمكن ملاحظة الخاصية المغناطيسية [7] (المركب الذي يحتوي على إلكترونات فردية تكون المادة بارامغناطيسية؛ وإذا كان يحتوي على إلكترونات زوجية تكون المادة دايامغناطيسية)

5.1 كالكوجينيدات المعادن الانتقالية TMDCs

هي فئة من المواد مع الصيغة MX_2 ؛ حيث M هي عنصر معدني إنتقالي من المجموعة (Hf,Zr)IV والمجموعة V (Na ، Ta) أو المجموعة VI (Mo,W) و X عبارة عن كالكوجين (Te,S,Se) تشكل هذه المواد هياكل ذات طبقات على شكل $M-X-X$ مع ذرات الكالكوجين في مستويين سداسيين مفصولين بمستوي ذرات معدنية؛ حيث ترتبط الطبقات المتجاورة ببعضها البعض بشكل ضعيف لتشكيل بلورة حجمية في مجموعة متنوعة من الأشكال المتعددة والتي تختلف في ترتيب وتنسيق ذرات المعدن كما هو موضح بالشكل [2] ، حظيت ثنائيات الكالكوجينات المعدنية الإنتقالية ثنائية الأبعاد (2D) بإهتمام كبير مؤخرا نظرا لخصائصها الفريدة مثل إنتقال من عصابة طاقة غير المباشرة إلى عصابة طاقة المباشرة؛ وجذبت إهتماما كبيرا بسبب خصائصها الغنية وأهميتها للبحث الأساسي وهي مواد يبلغ عددها حوالي 60 في العدد. تظهر عصابة ممنوعة مباشرة في شكلها ثنائي الأبعاد وهي عبارة عن عائلة كبيرة من طبقات ثنائية الأبعاد (2D) [9،10،11]؛ وهي فئة من المواد البلورية من نوع أشباه الموصلات. من حيث الحجم، تتكون من المستويات الجزيئية؛ كل من هذه المستويات مرتبطة بجوارها الأقرب من خلال التفاعلات غير التساهمية مثل قوة فان دير فالز. TMDCs3 لديها فجوات نطاق قابلة للضبط ، مما يعزز أداء التحفيز الضوئي في المركبات النانوية من خلال تقديم العصابة الممنوعة المناسبة ومحاذاتها في المركبات الهيتيروجينية.

يمكن أن تكون هندسة العيوب سهلة التنفيذ في المواد ثنائية الأبعاد، والتي كانت كذلك طريقة فعالة لتكثيف الأنشطة التحفيزية في TMDCs. ولكن الأهم من ذلك، أن هناك مجموعة كبيرة ومتنوعة من TMDCs (حوالي 40 نوعًا) لديها وفرة الكمية في الطبيعة أو يمكن تصنيعها [12].



الشكل 2.1: تمثيل تخطيطي ثلاثي الأبعاد لبنية MX_2 نموذجية، مع ذرات الكالكوجين X

باللون الأصفر و ذرات المعدن M باللون الأسود

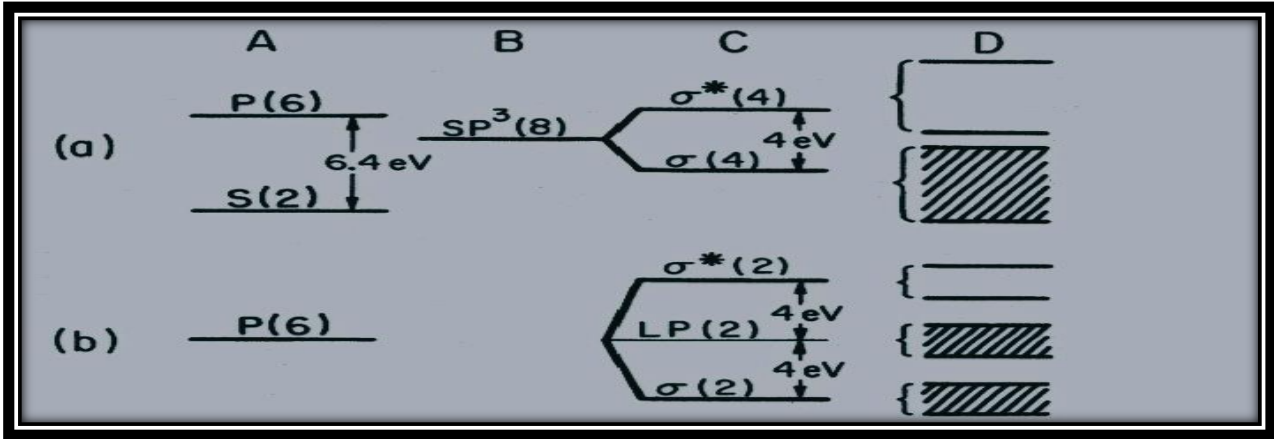
6.1 كيمياء الكالكوجينات

يمتد جانب الرنين في الترابط الكيميائي إلى المواد الصلبة مع التركيز بشكل خاص الخصائص البنوية و الاهتزازية؛ عندما تشارك ذرات الكالكوجين في الترابط الكيميائي، فإن التكوين الإلكتروني يتغير بالاعتماد على العناصر الكيميائية الأخرى الموجودة في المركب، في جميع هذه الحالات؛ تتكون الروابط التساهمية بمشاركة الإلكترونين الفرديين، ويظل الزوج الإلكتروني والمدار (LP) خاملاً تكون زاوية الرابطة بين ذرات الكالكوجين تساوي بالتقريب 90 درجة ، نظراً إلى تعامد المدارات. توجه إلكترونات LP التي تشغل المدار عمودياً على المستوى المشكل بالروابط التكافئية؛ وبالتالي يمكن اعتبار بنية السيلينيوم على أنها مكعب تقريبا.

باعتبار أن طبيعة الروابط بشكل عام من طبيعة فان دير فالس (vdw) فإن الروابط بين الحلقات والسلاسل ضعيفة جدا. على الرغم من أنها تتميز بطبيعة الرنين [13,14]. على الرغم من ان التفاعل بين الجزيئات أضعف بشكل ملحوظ؛ فانه يعتبر التفاعل المسؤول عن الترتيب بعيد المدى للسيلينيوم البلوري، وبما ان ذرات الكبريت والسيلينيوم والتيلوريوم لهما نفس التكوين الإلكتروني في الغلاف الخارجي، وتميل ذرات الكبريت الأخف إلى تكوين حلقات بينما تفضل ذرات التيلوريوم الأثقل تكوين سلاسل. ومن المثير ايضا ملاحظة أن نسبة أفضل المسافات بين ذرات الكالكوجينيد داخل نفس السلسلة وبين السلاسل تتناقص عندما يتم الانتقال من Se,S إلى Te، مما يشير إلى وجود مكون تساهمي أقوى في الحالة الأخيرة.

كان "Kastner" أول من أشار إلى الدور المهم لإلكترونات LP [15] في كيمياء الكالكوجينيد؛ حيث يمكن اعتبار الحالات الإلكترونية للمادة الصلبة من الدرجة الأولى تراكبا موسعا للحالات المدارية الجزئية للروابط المكونة فإن تواجد أشباه الموصلات الرباعية السطوح مثل Si او Ge تنقسم المدارات الهجينة SP3 إلى حالات جزيئية رابطة (σ) و ضد رابطة (σ^*) والتي يتم توسيعها بعد ذلك في عصابات التكافؤ و النقل، على التوالي، في المواد الصلبة ، في الكالكوجينات (Te,Se,S).

تقع الحالات S أقل بكثير من الحالات P ولا يجب أخذها في عين الاعتبار؛ نظرا إلى انه يمكن استخدام اثنين من أصل ثلاثة من المدارات P للترابط وعادة ما نجد Se في تنسيق مزدوج من زوج إلكترون معزول (LP) في المواد الصلبة، وهذا ما يترك زوجا واحدا من الإلكترونات غير المترابطة هذه الإلكترونات الغير مشتركة أو (LP) تشكل عصابة LP بالقرب من طاقة الحالة P الأصلية.



الشكل 4.1: الارتباط في (a)Ge و (b)Se ، (A) الحالات الذرية، (B) الحالات المهجنة، (C)

الحالات الجزيئية، (D) توسيع الحالات إلى عصابات في المواد الصلبة

حالات الربط (σ) والمضادة للربط (σ^*) يتم تقسيمها بشكل متماثل مقارنة بهذه الطاقة المرجعية. يتم احتلال العصابات σ و LP وتحتل LP الجزء العلوي من عصابة التكافؤ تم استخدام الوصف الجزيئي المداري لربط خصائص أشباه النواقل للعديد من المواد بترتيبها قصير المدى ؛ لتفسير هذا الموقف الغريب إلى حد ما، أقترح "Kastner" استخدام مصطلح أشباه النواقل "LP" للإشارة إلى الكالكوجينيدات [15،16].

7.1 العيوب الحقيقية في الكالكوجينات:

في المواد الكالكوجينية يمكن أن تشذ بعض الذرات عن القاعدة N-8 وبالتالي يمكن للذرات أن تكون فوق أو تحت مربوطة (أي ان الالكترونات في المدار الخارجي بعد الترابط 7 بالنسبة للذرة الفوق مربوطة بثلاث روابط و 9 بالنسبة للذرة تحت مربوطة برابطة واحدة). ويمكن وصف أخطاء الرابطة هذه بقدرة إرتباط إلكترونية سالبة وغالبا ما يشار إليها على أنها أخطاء U السالبة. يتطلب وجود هذه العيوب

توزيع الإلكترونات في نفس الحالة الإلكترونية a مقابل قواعد Hund، في حين أن الحالة الفارغة حيث يمكن للمرء أن يضع إلكترونًا وحيدًا متاحًا.

في حالة وجود استرخاء ذري كبير حول العيوب، يجب أن تؤخذ في الاعتبار طاقات الإلكترونات المشوهة المحلية للحالة الأرضية [17]. يمكن تعزيز الارتباط الدوراني للإلكترونات برابطة معلقة، أي حالة ثنائية الإلكترون (أو فارغة)، عن طريق تشوهات الشبكة. يمكن إعطاء طاقة الارتباط الفعالة U_{eff} لهذه الحالة على النحو التالي:

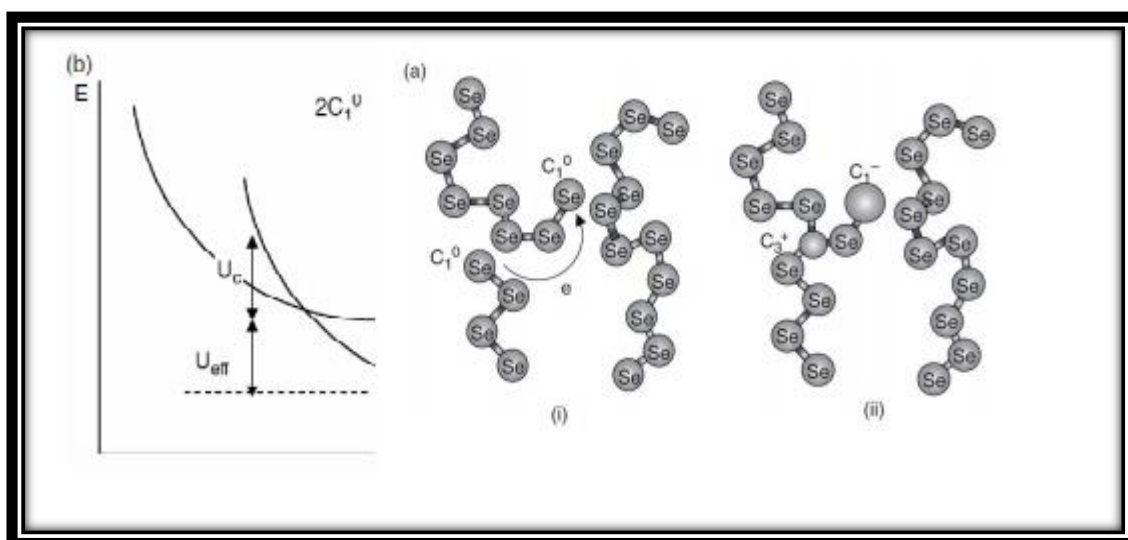
$$U_{eff} = U_c - \lambda^2/c \dots \dots \dots (I.1)$$

حيث U_c هي طاقة الارتباط الطبيعي (تفاعل إلكترون-إلكترون)؛ λ ثابت الارتباط إلكترون-فونون و c يرتبط بتردد الفونون $w = \sqrt{c/M}$ في تقريب أينشتاين و M هي الكتلة الذرية. لما $\lambda^2/c > U_c$ تكون U_{eff} سالبة. وبالتالي نسمي الخطأ ب خطأ $-U_{eff}$ -السلبية.

إذا طبقنا هذا على Se كما هو موضح في الشكل (5.1) بنية a-Se يتم ربطه مرتين باستخدام الإلكترونين خارجيين يدوران حول p؛ لتشكل سلسلة أحادية البعد. قد تحتوي الرابطة المعلقة بسبب نهاية السلسلة أو كسر الرابطة على إلكترون غير مزدوج إذا لم يكن ارتباط الإلكترون والفونون قويًا، وتكتب C_1^0 أو C لتعين الكالكوجين (S، Se أو Te)، والدليل 1 يمثل رابطة أحادية؛ و الأس 0 يمثل الحالة الإلكترونية المحايدة نلاحظ أن C_2^0 هذا سيكون ارتباطًا عاديًا في هذا الوصف عندما يكون ارتباط الإلكترون ممكنًا في مركز C_1^0 ، يتم تحويل إلكترون C_1^0 عبر الجداء C_1^- (ذو شحنة سالبة) و C_3^+ (ذو شحنة موجبة)؛ وهو خطأ الارتباط ثلاث مرات. وهذا التفاعل طارد للحرارة مع $-U_{eff}$ -السلبية حيث يكتب:

$$2C_2^0 = C_1^- + C_3^+$$

مخطط إحداثيات التكوين الموضح في الشكل (5.1) يمكن أن يساعد في فهم حالات الطاقة في هذا التكوين. وهو نموذج مداري جزيئي مفيد لفهم المدارات الذرية المستخدمة في الروابط الكيميائية، حيث يمكننا أن نرى ذلك من أجل $C_3^+(Se_3^+)$ يتم استخدام ثلاثة مدارات p ربط فقط، أما بالنسبة لـ $C_1^-(Se_1^-)$ نحن نستخدم المدار P و زوج أحادي. مثل C_1^- و C_3^+ يتم إنتاجها بواسطة الروابط المعلقة، تتوافق مع الرموز D^+ و D^- (الروابط المعلقة إيجابية وسلبية).



الشكل 5.1: (a) تشكيل العيوب المشحونة لـ Se-a؛ (b) مخطط إحداثيات التكوين لتشكيل زوج

D^+ . تخفض الطاقة الإجمالية بواسطة طاقة الربط الفعالة U_{eff} .

8.1 كيمياء المعادن الانتقالية:

سنرى كيف تشكل المعادن الانتقالية روابط كيميائية. تتمثل إحدى أهم خصائص المواد الإنتقالية قدرتها على التصرف مثل أحماض لويس التي تشكل مركبات مع مجموعة متنوعة من قواعد لويس. يتكون المركب الإنتقالي من ذرة معدنية إنتقالية أو أيون مرتبط بواحد أو أكثر من الجيران الأقرب ليشكل روابط. (باللاتينية "léger" والتي تعني "الارتباط") ، وهي أيونات أو جزيئات تحتوي على زوج واحد

أو أكثر من الإلكترونات التي يمكن مشاركتها مع المعدن. يمكن أن تكون هذه المواد حيادية أو ذات شحنة سالبة أو موجبة؛ يتم تحديد عدد روابط المواد الانتقالية من خلال حجم أيون المعدن الإنتقالي ، وعدد الإلكترونات و / أو التأثيرات الفراغية الناتجة عن الروابط. حيث تتراوح عدد الروابط المعروفة عادة بين 2 و 9. على وجه الخصوص ، من 4 إلى 6 روابط هي الأكثر استقرارًا إلكترونيًا وهندسيًا والمركبات التي تحتوي على عدد الروابط هذه هي الأكثر عددًا نظرًا لأن الرابطة ستة أضعاف للمعادن الانتقالية التي تمت مواجهتها في TMDC ، سننظر فقط في هذه الحالة هنا. تُظهر ثنائيات الكالكوجينات المعدنية الانتقالية (TMDCs) بنية صفائحية وتُظهر تباينًا كبيرًا في خواصها الفيزيائية التي تأتي من تراكب يشتمل على طبقة من الكاتيونات المحصورة بين طبقتين أنيون ، وهو بنية مشابهة لبنية الجرافين.

9.1 الإلكترونات والإلكترونات الضوئية لثنائي كالكوجينيدات المعادن الانتقالية ثنائية

الأبعاد

جددت الخصائص الرائعة للجرافين الاهتمام بالمواد غير العضوية ثنائية الأبعاد ذات الخصائص الإلكترونية والبصرية الفريدة. والمواد TMDCs تتيح التقشير إلى طبقات ثنائية الأبعاد بسماكة خلية مفردة. على الرغم من دراستها لعقود ، فإن التطورات الحديثة في توصيف المواد النانوية وتصنيع الأجهزة قد فتحت فرصًا جديدة لطبقات ثنائية الأبعاد من TMDCs الرقيقة في الإلكترونات النانوية والإلكترونات الضوئية. تتميز TMDCs مثل MoS_2 و $MoSe_2$ و WS_2 و WSe_2 بعصابات طاقة كبيرة تتغير من الطبقات غير المباشرة إلى الطبقات الفردية. نستعرض التطور التاريخي لـ TMDCs، وطرق تحضير طبقات رقيقة وذرية، وخصائصها الإلكترونية والبصرية ،وأفاق التقدم المستقبلي في الإلكترونات والإلكترونات الضوئية [18].

10.1 تصنيع الأغشية الرقيقة لثنائي كالكوجينيدات المواد الانتقالية

حظيت الأغشية الرقيقة المكونة من معدن كالكوجينيد ثنائي الأبعاد مؤخرا اهتماما كبيرا لخصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة و إمكاناتها الكبيرة في مجموعة متنوعة من التطبيقات ؛لا يزال صنع الأغشية الرقيقة لثنائي كالكوجينات المواد الانتقالية ذات مساحة كبيرة بطرق يمكن التحكم فيها يمثل تحديا رئيسيا في هذا المجال البحثي. يمكن ان نتحصل على هذه الأغشية بعدة طرق نذكر منها [19]:

التقشير الكيميائي للTMDCs حيث أن تقنية الإنقسام الميكانيكي التي استخدمت لأول مرة لإنتاج الغرافين في عام 2004 هي طريقة التقشير النموذجية لتحضير الطبقات الأحادية والطبقات المتعددة من بلورتها الحجمية على الرغم من انه يمكن الحصول على صفائح نانوية من TMDC نقية، كبيرة الحجم، أحادية الطبقة عن طريق الإنقسام الميكانيكي إلا أن الإنتاجية المنخفضة لها تطبيقات عملية محدودة، بدلا من ذلك تم تطوير التقشير الكيميائي لتحقيق انتاج عالي الجودة وعلى نطاق واسع من صفائح TMDCs النانوية؛تتم هذه الطريقة بأساليب مختلفة منها العلاج المباشر بالموجات فوق الصوتية في المذيبات المعروفة أو المحاليل المائية البوليميرية (يتم تحضير عدد من الصفائح النانوية TMDCs المفردة أو قليلة الطبقات مثل $MoTe_2$ ، $NbSe_2$ ، WSe_2 ، MoS_2 ، $TaSe_2$ ، $MoSe_2$ من بلوراتها الحجمية باستخدام هذه الطريقة عن طريق إقحام الهيدروجين أو الماء في السبعينات أو الثمانينات من القرن الماضي. وفي عام 1986 جونسون و آخرون أبلغوا عن تقشير أشباه الموصلات في طبقات أحادية عن طريق إقحام الليثيوم)، الإقحام الأيوني والتقشير (هو ادراج او ادخال قابل للعكس لجزئ او أيون في مواد ذات طبقات من ناحية أخرى؛ يمكن تقشير TMDC في حالتها الحجمية بسهولة أكبر بعد الإقحام مباشرة وذلك لأن التوسيع الناجم عن الإقحام يمكن أن يضعف قوة van der Waals بين الطبقتين المتجاورتين) ونذكر كذلك ترسيب المرحلة البخارية من TMDCs (CVD) و تفاعل طور البخار لنمو أحادي الطبقة اللذان يعتبرهما أيضا من طرق تحضير الأغشية الرقيقة [20،21،22].

11.1 عصابات الطاقة :

تؤثر بنية العصابة بشكل مباشر على الخصائص البصرية والكهربائية للمواد ، فهي مهمة جدًا لحساب الإثارة البصرية العملية التي تحدد الانعكاسية واللون ورد الفعل العازل للمادة الصلبة. بمساعدة عصابة الطاقة ، يمكن للمرء أيضًا تحديد الخصائص الديناميكية الحرارية والميكانيكية المتنوعة والخصائص الضوئية والإلكترونية والمغناطيسية للمواد الصلبة مثل الحساسية البارامغناطيسية و الحرارة النوعية وظواهر النقل المختلفة [23] و من المعروف أن عصابات الطاقة لـ TMDCs تتغير بتغير السمك [24]. على سبيل المثال MoS_2 و WSe_2 و $MoSe_2$ تتميز عصابة طاقة غير مباشرة تبلغ 1.1-1.3 إلكترون فولت وتحولات مباشرة من 1.6-2.0 إلكترون فولت. مع التحولات المباشرة ترتبط إكسايوتونات Wannier (غير الموضعية) بطاقات ملزمة (طاقات عالية) ، القيم التجريبية المحددة تكون عن طريق قياسات التيار الكهربائي الضوئي ؛ للنطاقات الممنوعة غير المباشرة والمباشرة للمواد المختلفة.

12.1 التطبيقات

على مدار العقد الماضي، شقت المواد الرقيقة ثنائية الأبعاد (2D) طريقها إلى طليعة العديد من مجالات البحث نظرا لانتشارها في الطبيعة فقد كان MoS_2 واحدا من أكثر مركبات ثنائي كالكوجينيد المعدن الإنتقالي (TMDCs) التي تمت دراستها. MoS_2 احادي الطبقة هو من أشباه الموصلات ذات عصابة طاقة مباشرة تبلغ 1.8eV. ومنه فإن خاصية MoS_2 ستعوض إلى حد كبير ضعف الجرافين الذي لا يحتوي على عصابة ممنوعة؛ مما يجعل من الممكن استخدام المواد ثنائية الأبعاد في الأجهزة الإلكترونية كالترانزستورات و أجهزة الذاكرة، أجهزة الكشف الضوئية، الخلايا الشمسية و المحفزات الكهربائية لـ HER (تفاعل تطور الهيدروجين)، بطاريات أيونات الليثيوم لأن أيونات الليثيوم يمكن اقحامها بسهولة أو استخلاصها من هذه المواد والمستشعرات الانتقالية؛ وأيضا تستعمل في تحويل الطاقة

وتخزينها. كما يتم استخدامها كتطبيقات متقدمة مثل مواد التشحيم الصلبة و طلاء التحكم في الطاقة الشمسية، الأجهزة الإلكترونية الدقيقة، المحفزات و الألياف الضوئية ومصادر الليزر [22،25،26].

- [1] **Enrico Drioli, Lidietta Giorno, Enrica Fontananova**, «Comprehensive Membrane Science and Engineering **Reference Work** Second Edition »,5(10) 2017 , DOI: [10.21127/yaoyigc20180027](https://doi.org/10.21127/yaoyigc20180027)
- [2] K.S, Noveselov ,A,Aishchenko, A.Carvalho, A.H.Castro Neto «2D material and van der walls heterostructures », 353 (6298) Science 2016
- [3] Hugo Henck «Hétérostructures de van der Waals à base de Nitrure. Science des matériaux [condmat.mtrl-sci] », Université Paris Saclay (COMUE), 2017. Français
- [4] A Second Note on the Term “Chalcogen” W. Fischer. J.chem. Ed. 78(10) 1333(2001)
- [5] Sana Hariech «ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES FILMS MINCES CHALCOGÉNURES À BASE DE CADMIUM ET DE CUIVRE POUR DES APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES », UNIVERSITÉ CONSTANTINE 1, THÈSE de Doctorat en Sciences en PHYSIQUE, 2013
- [6] **J.A. Wilson , A.D. Yoffe**, «The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties », 193-335, 2006.
- [7] **Fatma Issaoui** «Etude des propriétés magnétique des matériaux a base des matériaux transition sous forme de poudre (A à B₂) et monocristaux(RMXX) » Université de Grenoble ,2012 , français.
- [8] **Qing Hua Wang, Kourosch Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman and Michael S. Strano** «Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides », Article in Nature Nanotechnology , 7(712) , 2012

- [9] **J.A.Wilson , A.D.Yoffe Cavendish Laboratoryn, Cambridge** «The transition Metal Dichalcogenides Discussion and Interpretation of the observed optical, Electrical and Structural Properites»,18(73), 2006.
- [10] **Swee Liang Wong, Hongfei Liu, Dongzhi Chi** «Recent progress in chemical vapor deposition growth of two-dimensional transition metal dichalcogenides», progress in Crystal Growth and Characterization of materials 62(3),9-28,2016
- [11] **Review Article**« Progress in fabrication of transition metal dichalcogenides heterostructure systems Journal of Vacuum Science & Technology B 35, 030803 (2017).
- [12] **Xixia Zhang, sin yong Teng, Adrian chum Minh Loy, Bing Shen How, Wei Dong Leong, Xutang Tao** «Nanomaterials,«Transition Metal Dichalcogenides for the Application of Pollution Reduction :A Review» 10(6), 2020
- [13] G. Lucovsky, R. White, «Effects of resonance bonding on the properties of crystalline and amorphous semiconductors. Phys. Rev. B 8(2), 660 (1973).
- [14] K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson, M. Wuttig, «Resonant bonding in crystalline phase-change materials. Nat. Mater. 7(7), 653 (2008).
- [15] M. Kastner, Bonding bands, «one-pair bands, and impurity states in chalcogenide semiconductors. Phy Rev. Lett. 28(6), 355 (1972)
- [16] M. Kastner, H.Fritzsche, «Defect chemistry of lone-pair semiconductors. Philos. Mag. B37 (2), 199 (1978).
- [17] **P. W. Anderson,** Model for the electronic structure of amorphous semiconductors. Phys. Rev. Lett. 34, 953–955 (1975).

- [18] **Q.Wang, Kalantar-Zadeh, K. Kis, A. et al** «Nature Nanotech, «Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides »7,699-712 (2012).
- [19] **Anupam Giri, Gyeonngbal Park, Heeseung yang, Monalisa Pal, Yunghyeok Kwak, Unyong Jeong,** «Synthesis of 2D Metal Chalcogenide Thin Films through the Process Involving Solution-Phase Deposition», 30(25) 2018
- [20] **Yumeng Shi, Hua Zhang , Wen-Hao Chang , Hyeon Suk Shin, and Lain-Jong Li , MRS Bulletin** «ynthesis and structure of two-dimensional transition-metal dichalcogenides », 2015
- [21] **Manish Chhowalla, Hyeon Suk Shin, Goki Eda, Lain-Jong Li, Kian Ping Loh, and Hua Zhang, NATURE CHEMISTRY** «The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets », 5(6967) 2013.
- [22] **Sohail Ahmed, Jiabao Yi,** «Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides and Their Charge Carrier Mobilities in Field-Effect Transistors », **Nano-Micro Lett** ,2017 ,DOI 10.1007/s40820-017-0152-6
- [23] **Rona Tremblay,** «propriétés structurales, optiques et électriques se nanostructures et alliages a base de GaP pour la photonique intégrée sur silicium», UNIVERSITÉ Matière Bretagne Molecules Loire et Matriaux, these de doctorat, D18-27.
- [24] **Fan Zeng, Wei-Bing Zhang, Bi-Yu Tang, chin. Phys. B,** «The electronic structure and elastic property of monolayer and bilayer transition metal dichalcogenides MX [Math processing Error](M=Mo, W; X=O, Se, Te):A comparative first-principles study »,24(9), 2015.

[25] wonbong choi, Nitin Choudhary, Gang Hee Han, Juhong Park, Deji Akinwande, Young Hee Han, «Recent development of two dimensional transition metal dichalcogenides and their applications »,00(00), 2017.

[26] **Ram Prasad Sedhain, Gopi Chandra Kaphle**, Journal of Institute of Science and Technology, «STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF TRANSITION METAL DI-CHALCOGENIDES (MX₂) M=(Mo, W) AND X=(S, Se) IN BULK STATE: A FIRST-PRINCIPLES STUDY », 22 (1), 2017.

الفصل الثاني

A. الجزء الأول: نظرية الكثافة الدالية

1. II مقدمة:

أصبحت نظرية الكثافة الدالية "DFT" و الطرق الأبجدية ab initio ضرورية لدراسة خصائص المواد. وظهر تقدم كبير في السنوات الماضية، سواء في مجال النظرية، تطبيقات هذه النظرية وأدوات الكمبيوتر؛ و القدرة على الحوسبة السريعة تجعل نمذجة المركبات الحقيقية قريب من مضاهاة الحقيقة في أزمنة حساب مقبولة. في هذا الفصل، سنقدم نظرية الكثافة الدالية، والكمون الزائف و الأمواج المستوية. سنشير بعد ذلك إلى التقريب المستخدم: تقريب الكثافة المحلية LDA وتقريب التدرج GGA المعمم. ومن ثم استخدمنا برامج لحساب الخصائص الإلكترونية و الخصائص البنيوية و عصابات الطاقة و كذا، و هو المهم في دراستنا، خصائص النقل وفقا لمعادلة بولتزمان الشبه الكلاسيكية.

II. 2. معادلة شرودينجر:

معادلة شرودينجر لنظام معين، لديها ثلاثة مصطلحات أساسية خاصة بالنظام: هاملتوني H ، E الطاقة الذاتية، ودالة الموجة تتكون المواد الصلبة من مجموعة مترابطة من الأنوية والإلكترونات. حل هذه المعادلة عند ظروف مختلفة هو المشكلة النظرية الأساسية للفيزياء الصلبة [1].

حيث نقطة البداية لدراسة الخصائص الإلكترونية للمواد من وجهة نظر النظرية هي حل معادلة شرودينجر المعتمدة على الزمن [2,3]

$$H\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t) \dots \dots \dots (II. 1)$$

النظام الذي يتم وصفه باستخدام دالة موجة متعددة الجسيمات $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, \mathbf{t})$ ، حيث $\{\mathbf{r}_i\}$ يحتوي على متغيرات تصف موضع الإلكترونات، $\{\mathbf{R}_I\}$ يصف موقع الأنوية، H هو هاميلتوني الجملة.

تحتوي الدالة الموجية للجملة على عدد كبير من درجات الحرية وحالاته الأساسية يمكن الحصول عليها من معادلة شرودينجر المستقلة عن الزمن (حالة مستقرة).

$$H\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\},) = E\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \dots \dots \dots (II. 2)$$

أين E هي طاقة الحالة الأساسية التي تصفها الدالة الموجية ψ . يمثل H المساهمات المختلفة في إجمالي الطاقة للنظام يكتب هاميلتوني النظام على الشكل التالي:

$$H = T_e + T_N(R) + V_{ee}(r) + V_{NN}(R) + V_{Ne}(r, R) \dots \dots \dots (II. 3)$$

حيث T_e و T_N هما مؤثرا الطاقة الحركية للإلكترونات و الأنوية، V_e و V_N هم مؤثرا التفاعل الكولومبي بين الإلكترونات و الأنوية على التوالي، V_{Ne} هو المؤثر التفاعل الكولومبي بين الأنوية والإلكترونات.

أين:

$$T_N(R) = -\frac{\hbar}{2M_I} \sum_I^A \nabla_I^2 \quad \text{و} \quad T_e(r) = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2$$

$$V_{NN}(R) = \sum_{I < J} \frac{z_I z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad \text{و} \quad V_{ee}(r) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

$$V_{Ne}(r, R) = - \sum_{i, I} \frac{z_I e^2}{|r_i - R_I|}$$

حيث:

المعادلة (II.3) باستخدام تقريب Born-Oppenheimer الذي يفصل حركة الإلكترونات عن حركة الأنوية عن طريق تقسيم النظام إلى نظامان فرعيان متزاوجان: أحدهما للإلكترونات و الآخر للأنوية.

$$\Psi = \Psi_{Bo} = \Psi_{elec} \times \Psi_{noyau} \dots \dots \dots (II.4)$$

II 3. تقريبات لحل معادلة شرودينجر

II 1.3. تقريب بورن_اوبنهايمر (Born-Oppenheimer) :

هو التقريب الاساسي الذي تعتمد عليه الكثير من حسابات الفيزياء الجزيئية وفيزياء المادة المكثفة. تعتمد صحته على الاختلاف الكبير للتطور الذاتي بين الالكترونات و الأنوية؛ومن جهة أخرى فهو يبسط حل معادلة شرودينجر بفصله حركة الإلكترونات عن حركة النواة ، حيث أن كتلة النواة أثقل 1836 على الأقل مرة من كتلة الإلكترون. يكون هذا التقريب المعروف بالكظيم(Adiabatic) صالحا عندما تتكيف وظيفة الموجة الالكترونية على الفور مع التغيرات في مواقع الأنوية حيث يعتبر هذه الأخيرة ثابتة ونتيجة لذلك فإن الطاقة الحركية هي صفر ($T_{noy} = 0$) وطاقة التنافر بين الأنوية تصبح ثابتة مع هذه الاعتبارات؛ تصبح المشكلة في أن نظاما يحتوي على N إلكترون يشعركمونات الأنوية(الكمون الخارجي $V_{ext} V_{noy-noy}$) وبالتالي فإن المؤثر الهاملتوني لديه مساهمات إلكترونية، وينقسم مجموع الهاملتوني إلى مصطلح إلكتروني ومصطلح نووي متصل بالأنوية، وفي هذا التقريب يتم إهمال المصطلح النووي. من أجل تحديد خصائص النظام يجب علينا حل معادلة شرودينجر مع مؤثر هاملتوني جديد للإلكترونات تكتب على الشكل الآتي [5,1,2,4]:

$$H_e = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \dots \dots \dots (II.5)$$

ومنه فان معادلة شرودينجر تكتب على النحو التالي

$$\left(\sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \Psi_e(r, R_\alpha) = E_e(R_\alpha) \Psi_e(r, R_\alpha) \dots \dots \dots 6.II$$

حيث E_e : تمثل طاقة الإلكترونات التي تتحرك في مجال الأنوية الثابتة. فتصبح معادلة شرودينجر للإلكترونات على النحو التالي :

$$T_e + V_{N_e} + V_{e_e} = E_e(R_\alpha) \Psi_e(R_\alpha) \dots \dots \dots (II.7)$$

وتبقى هذه المسألة مستحيلة الحل لترايط الإلكترونات ببعضها لذلك يكون فصلها عن بعضها مفيدا.

II . 2.3. تقريب هارترى:

يتمثل تقريب هارترى [6] في البحث عن الدوال الذاتية للهاملتون H في النموذج التقريبي

$$\Psi_{\text{approche}} = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \dots \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \dots \dots \dots (II.8)$$

هذا التقريب يعتمد على فرضية الإلكترون الحر التي لا تأخذ في عين الاعتبار مبدأ الاستبعاد لباولي:

❖ التناظر الكولومبي الكلي V_{e_e} لنظام الكروني مبالغ فيه .

❖ لا يؤخذ مبدأ الاستبعاد لباولي في الحسبان .

تقريب هارترى يبسط مشكلة الإلكترون المستقل بحيث يتحرك كل إلكترون في حقل متوسط تم إنشاؤه

بواسطة الأنوية والإلكترونات الأخرى. يمكن كتابة الهاملتوني كمجموع لهاملتونيات يصف إلكترونات

واحد [2]

$$H_e = \sum_i^{N_e} H_i \dots \dots \dots (II.9)$$

ومنه

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \dots \dots \dots (II.10)$$

يتم تحويل المعادلة (II.1.3) إلى نظام من المعادلات الإلكترونية الأحادية

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(r, R) + V_{ee}(r) \right] \Psi_i(r, R) = \varepsilon_i(R) \Psi_i(r, R) \dots \dots \dots (II.11)$$

هذه المعادلة تسمى معادلة هارترى، أين $V_{ext}(r, R)$ يمثل كل التفاعلات الممكنة بين نواة_نواة وتفاعلات أخرى بين نواة و الإلكترون؛ و $V_{ee}(r)$ هو كمون هارترى المرتبط بالتفاعل الكولومبي مع الإلكترونات الأخرى يعطى بالعلاقة التالية:

$$V_{ee}(r) = V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' \dots \dots \dots (II.12)$$

كثافة الإلكترون $\rho(r)$ في التعبير عن كمون هارترى تعطى بـ :

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^{N_e} |\Psi_j(r)|^2 \dots \dots \dots (II.13)$$

حيث تم إجراء المجموع على N_e عدد الإلكترونات الكلي.

كتابة المعادلة (II.11) بهذا الشكل يتعارض مع مبدأ الإقصاء لباولي [5].

II. 3.3 تقريب هارترى فوك:

يتم إدخال هذا التقريب لمراعاة سببين الإلكترونات لحل معادلة شرودينجر بحيث يتم الحصول على متوسط الطاقة الإلكترونية عن طريق تقليل المؤثر الهاملتوني من خلال طريقة التباير [6].

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \dots \dots \dots (II.14)$$

عم تقريـب هارترى-فوك هذا المفهوم من خلال إظهار أن مبدأ باولي يتم احترامه إذا كتبنا دالة الموجة في شكل محدد يعرف باسم محدد سلاتر الذي يراعي الخاصية ضد التناظرية للدوال الموجية الإلكترونية:

$$\Psi_e(r_1 r_2 \dots r_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{pmatrix} \Psi_1(r_1) \Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_{N_e}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{N_e}(r_1) & \dots & \Psi_{N_e}(r_{N_e}) \end{pmatrix} \dots \dots \dots (II.15)$$

حيث $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ يمثل معامل للتنظيم.

$\Psi_i(r_i)$: تمثل الدالة الإلكترونية الأحادية التي تعتمد على الإحداثيات المكانية.

الدالة $\Psi_i(r_i)$ المعطاة بواسطة المعادلة (II.14) تؤدي إلى معادلات هارترى-فوك لنظام الجسيم الواحد

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}') + \sum_{j=1}^{N_e} \int \frac{|\Psi_j(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \right) \Psi_i(\mathbf{r}) - \sum_{j=1}^{N_e} \sigma_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\Psi_j^*(\mathbf{r}') \Psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \Psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (II.16)$$

في حين أن تقريـب هارترى لا يأخذ في عين الاعتبار استحالة وجود إلكترونين من نفس السبين في نفس الحالة الكمية. تتيح طريقة هارترى-فوك تصحيح هذا الخلل عن طريق إدخال التأثيرات الكمية المشار إليها بمصطلح التبادل في المعادلة (II.15). ثم يميل كل إلكترون إلى إحاطة نفسه بفراغ من الإلكترونات وهذا التناظر يقلل من طاقة الجملة. الفرق بين الطاقة الأرضية للجملة المحدد من المعادلة (II.14) وتلك المحددة من المعادلة (II.15) هي طاقة التبادل [4,5].

تفاعلات إلكترون-إلكترون موصوفة في هذا النموذج على أنها تفاعلات كل إلكترون مع مجال متوسط بسبب الإلكترونات الأخرى؛ وهذا لا يدمج الارتباط القوي بين إلكترونين لهما سبينين متعاكسين ويبقيهما على مسافة من بعضهما البعض.

تتيح معالجة محدد سلاتر ملء النقص في الارتباط من خلال تقديم تعبير عن كمون التبادل المكتوب بالشكل التالي:

$$V_x(r) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(r)}{4\pi} \right)^{1/3}$$

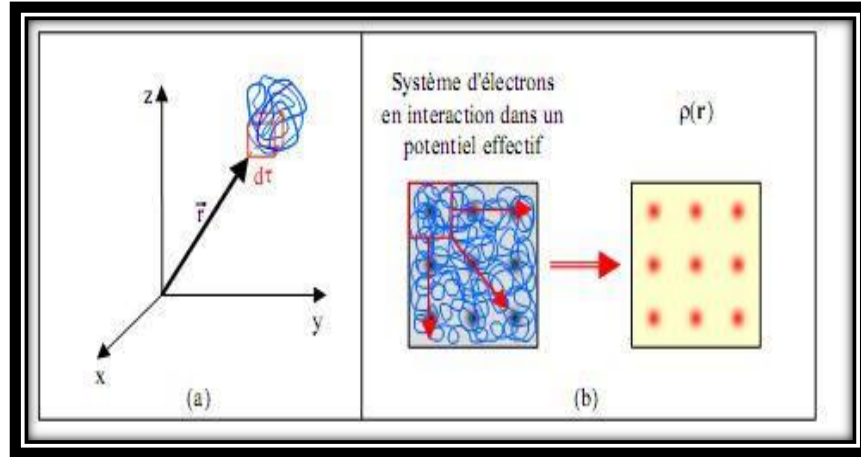
أين α ثابت بلا أبعاد و $\rho(r)$ هي كثافة الشحنة.

في هذه الحسابات يقترح سلاتر $\alpha=1$ ؛ الذي يتوافق مع غاز متجانس بدون تفاعل. تشير طريقة سلاتر نقطتين أساسيتين:

- ✓ بساطة هذا الكمون فيما يتعلق بتقريب هارترى-فوك وتعطي شكلا بسيطا لمصطلح الارتباط التبادلي. ومع ذلك؛ فإن الاختيار البديهي لهذا الكمون عمليا يؤدي إلى نتائج غير مثالية دائما.
- ✓ يصبح كمون هارترى-فوك مكلفا للغاية عدديا عندما يزداد عدد الإلكترونات. المصطلحات المختلفة المتضمنة في حل معادلة شرودينجر الإلكترونية (الطاقة الحركية لنظام من الإلكترونات غير المتفاعلة، جهد هارترى، التبادل والارتباطات تم تقديمه بواسطة طريقة هارترى-فوك-سلاتر)[5].

II. 4. نظرية الكثافة الدالية:

يرجع تاريخها إلى الستينات وهي أساس العديد من الحسابات العددية التي تتوافق نتائجها بشكل عام مع الخبرة بشكل جيد جدا على الرغم من أن أساسها قديم جدا. تعتمد نظرية الكثافة الدالية على الافتراض الذي اقترحه توماس فرمي والذي ينص على أن أي خاصية لنظام ما يمكن حسابها من كثافتها الإلكترونية [7]. كثافة الإلكترون هي كمية أساسية في إطار الكثافة الدالية لذلك من الضروري تعريفه قبل الدخول في أسس DFT [1].



الشكل 1.1: تعريف الكثافة الإلكترونية (تمثيل تخطيطي)

1.4. II نظرية هوهنبارغ- كوهن:

بدلا من البحث مباشرة [8،9] عن دالة موجة لـ N إلكترون لنظام تستخدم نظرية الكثافة الدالية التي اقترحها هوهنبارغ وكوهن نهجا آخر من حيث المبدأ يجعل من الممكن تحديد الخصائص لا سيما الطاقة الأساسية بناء على نظريتين رياضيتين أساسيتين:

❖ **النظرية الأولى:** يتم التعبير عن الطاقة الإجمالية للنظام كدالة واحدة في الكثافة الإجمالية $P(r)$

حيث

$$E(\rho) = F[\rho] + \int \rho(r)V_{\text{ext}}(r)dr \dots \dots \dots (II.17)$$

$\int \rho(r)V_{\text{ext}}(r)dr$: يمثل تفاعل إلكترون-نواة.

$F[\rho]$: هي كثافة الدالة $\rho(r)$ مستقلة عن الكون الخارجي $[V_{\text{ext}}[\rho(r)]$ لديها مساهمات حركية للطاقة.

❖ **النظرية الثانية:** الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية توافق أقل قيمة للطاقة E_0 .

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \dots \dots \dots (II.18)$$

للحصول على $\rho(r)$ اقترح كوهن وشام أنه يجب النظر في نظام إضافي للإلكترونات بدون تفاعل متبادل بدلا من النظام الحقيقي حيث يتم استبدال الجهد الخارجي بجهد فعال [8].

II. 2.4 معادلة كوهن شام:

قام كوهن شام بتطوير النظرية من خلال وضع معادلات محاكيه لمعادلة شرودينجر؛ كتب كثافة الإلكترون كمجموع لكثافات الجسيمات الحرة ، واستخدم الخاصية المتغيرة للحصول على وصف لتحديد طاقة الحالة الأرضية والكثافة التي تعطي الدالة [6]. هدف هذه المعادلة تحديد الدوال الموجية التي توافق اقل قيمة للطاقة الكلية. حيث تلخصت فكرتهما بتحويل جملة افتراضية المتفاعلة ضمن كمون حقيقي إلى جملة افتراضية غير متفاعلة [11].

تتحرك الإلكترونات فيها ضمن كمون كوهن شام الناشئ عن جميع الأنوية والإلكترونات الأخرى $V_{\text{eff}}(r)$ ولها نفس الكثافة $\rho(r)$ والتي يتم إيجادها عن طريق حل متنسق ذاتيا لمجموعة من معادلات شرودينجر للجسيم

$$H_{KS}\Psi_1 = E_1\Psi_1 \dots \dots \dots (II. 19)$$

وبالتالي

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{ion}}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r) \right] \dots \dots \dots (II. 20)$$

$\Psi_i(r)$: دالة موجة الإلكترون i

$V_{\text{ion}}(r)$: كمون الأنوية

$V_H(r)$: كمون هارترتي يعطى بـ

$$V_H = \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \dots \dots \dots (II. 21)$$

النظام الفعال للإلكترونات الغير المتفاعلة في كمون فعال هو كمون النظام الحقيقي

$$V_{\text{eff}} = V_H + V_{\text{xc}} + V_{\text{ext}} \dots \dots \dots (II. 22)$$

حيث:

V_H : كمون هارترزي يعطى بـ $\int \frac{\rho(r)}{|r_1 - r_2|} dr'$ و V_{ext} و V_{ion} كمون الأنوية.

V_{xc} : كمون التبادل الارتباطي يعطى بـ $V_{\text{xc}} = V_{\text{c}} + V_{\text{x}}$

$$V_{\text{xc}}(r) = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \text{ حيث}$$

وبالتالي معادلة كوهن شام كالتالي

$$H\Psi_i(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \dots \dots \dots (II. 23)$$

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + \int \frac{1}{|r_i + r_j|} \rho(r) dr_j + V_{\text{xc}}(r) \dots \dots \dots (II. 24)$$

II 3.4 التقريبات :

. **تقريب كثافة الموضع LDA:** هذا التقريب هو التقريب الأساسي [10] لحل مشكلة دوال

الارتباط التبادلي التقريبية حيث يعتبر أن كثافة غاز الإلكترون غير المنتظمة يمكن تقطيعه إلى أجزاء من

الغاز ذات كثافة منتظمة ويرتكز هذا التقريب على فكرة الغاز المتجانس والفكرة الرئيسية له هي افتراض

صيغة E_{xc} هذا التقريب الذي يتكون من افتراض أن الكثافة تتقلب ببطء شديد؛ اقترحه كوهن شام في عام

1965 كالتالي:

$$E_{XC}^{LDA}(P) = \int p(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}(p(r)) dr^3 \dots \dots \dots (II. 25)$$

$$\varepsilon_{XC}(p) = \varepsilon_X(p) + \varepsilon_C(p) \dots \dots \dots (II. 26)$$

يتم حساب جزء التبادل من خلال دالة تبادل الطاقة التي صاغها ديراك

$$\varepsilon_x(p) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} p(r) \right)^{1/3} \dots \dots \dots (II. 27)$$

• **تقريب التدرج المعمم GGA:** يميل هذا التقريب إلى تحسين الطاقات الكلية، وتحول

طاقات الانحلال إلى حواجز الطاقة والفروق الطاقية البنيوية في GGA لتوسيع الروابط وتليينها

وهو تأثير يصحح أحيانا تنبؤ LDA [10]

$$E_{XC}^{GGA}(P \uparrow (r), P \downarrow (r)) = \int F_{XC}^{GGA}(p(r), \nabla P(r)) dr \dots \dots \dots (II. 28)$$

II. 5. الكمون الزائف والأمواج المستوية

II. 1.5. طريقة الكمون الزائف (pp) :

تم تقديم هذه الطريقة في عام 1934 لدراسة الحالات الذرية ذات الطبقات الدقيقة [11] اقترح "هيلمان"

أن طريقة الكمون الزائف تستعمل للحصول على مستويات الطاقة من ذرات المعادن القلوية فقد تم

استخدامه منذ عام 1950 وذلك بفضل "فيليبس" و "كلاينمان" اللذان استندا إلى طريقة الموجة المستوية

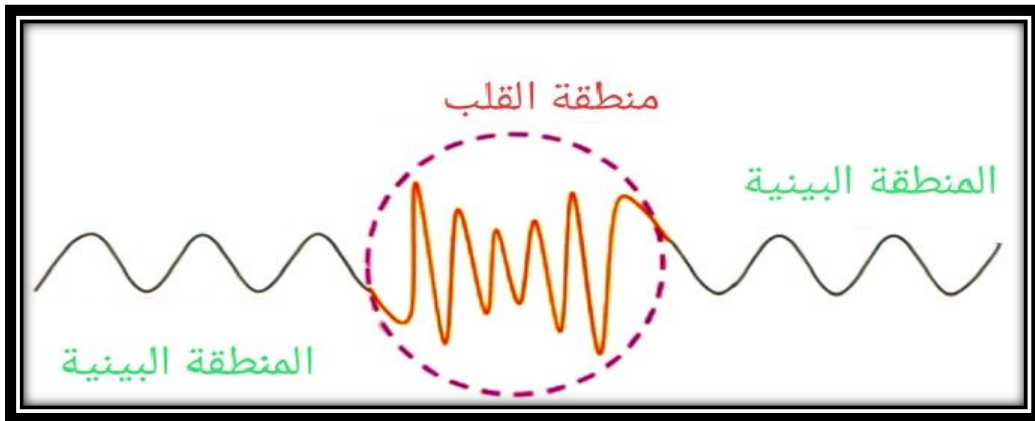
المتعامدة (O.P.W). يستعمل الكمون الزائف وصفا كميًا للتفاعلات الإلكترونية وذلك في إطار نظرية

الكثافة الدالية (DFT) وتعتمد أساسا على الاقتران الناتج بين الأمواج المستوية والكمون الزائف، عبر

الطريقة التحويلية لـ فوريي تعتبر هذه الطريقة جد دقيقة وسريعة بشكل معقول (بغض النظر عن

الإلكترونات الأساسية لنمذجة المواد) في طرق الـ pp القوى المؤثرة على الذرات داخل الخلية يمكن حسابها بمجرد اكتمال وصف التفاعلات الإلكترونية ثم يتم تحديد الحالة الأساسية للنظام [3].

الفكرة الأساسية في الكمون الزائف هي تقريب إلكترونات القلب المجدد الذي يفترض أن الحالة الإلكترونية لـ إلكترونات القلب غير حساسة للتوزيعات الإلكترونية المجاورة والتي تبقى هذه الفرضية سليمة للمواد في حالتها الصلبة [12]. تقوم طريقة الكمون الزائف على الاستعاضة عن الدوال الموجية الإلكترونية في منطقة محيطة بكل ذرة، تسمى منطقة القلب؛ بكمون زائف بينما في المناطق ما بين الذرات أو المناطق البينية نبقى على استعمال الدوال الموجية الإلكترونية. و بذلك ينقسم الفراغ إلى جزئين منطقة القلب و المنطقة البينية.



الشكل 2.11 : رسم توضيحي لمنطقة القلب والمناطق البينية في دالة موجة التكافؤ حيث يحدث الترابط

في المنطقة البينية ولا تتغير منطقة القلب إلا قليلا من جزئ إلى جزئ

الاختلافات في الكمون الزائف يمكن أن تؤثر على بنية نطاق LDA بحوالي 0.1ev للحالات القريبة من عصابة الطاقة [13] يتم اختيار الكمون الزائف بحيث تتمتع الذرات الزائفة الناتجة بنفس خصائص التشتت أو الانتثار مثل الذرات الأصلية [14]. تجدر الإشارة إلى انه يتوفر كمونات زائفة مختلفة لأغلب الذرات في قواعد البيانات مثل المتوفرة لدى موقع البرنامج كوانتوم اسبرسو حيث إلى أن العنصر الذي

يتوفر على كمون زائف باللون الأحمر في وصف الجدول الدوري [15]. كما يجب هنا أن نذكر انه يوجد أنواع من الكمونات الزائف (الكمون الزائف بمعيار محفوظ، الكمون الزائف فائق النعومة، الكمون الزائف ثنائية الفضاء الغوسية، الكمونات الزائفة المتوقعة PAW؛ وهي اختصار لـ "الموجة المعززة لجهاز العرض") يمكن الاختيار بينها حسب الحاجة. من هذه الأنواع نذكر:

❖ الكمون الزائف بمعيار محفوظ:

يتم الحفاظ على تأثير الإلكترونات الأساسية على حساب إلكترونات التكافؤ وذلك ببناء كمون زائف وتحديد الذرات الزائفة [12].

$$\int_0^{r_c} \Psi_{AE}^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} \Psi_{ps}^2 r^2 dr \dots \dots \dots (II.29)$$

وهذا يعني انه في منطقة القلب ($r_c > r > 0$) يجب أن تكون دالة الكمون الزائف في موجة مساوية لدالة الموجة لجميع الإلكترونات ($\Psi_{AE} = \Psi_{ps}$) ومن جهة أخرى؛ يجب أن تولد دالتي الموجة بنفس كثافة الشحنة على مستوى القلب.

❖ الكمون الزائف الفائق الليونة لفاندربييلت:

يتم فيه تقييد وظائف الموجة الزائفة لتكون مساوية لجميع دوال الموجات الإلكترونية التي تتجاوز r_c . هذا يسمح بالدوال الزائفة الأكثر سلاسة في الداخل، ولكن على حساب الحفاظ على المعيار يمكن استخدام قيم كبيرة من r_c مما يقلل بشكل كبير من طاقة قطع الموجة المستوية المطلوبة للحساب [3].

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|----------|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| 1 H | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He | |
| 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne | |
| 11 Na | 12 Mg | | | | | | | | | | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar | |
| 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr | |
| 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe | |
| 55 Cs | 56 Ba | 57-70 * | 71 Lu | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn |
| 87 Fr | 88 Ra | 89-102 ** | 103 Lr | 104 Rf | 105 Db | 106 Sg | 107 Bh | 108 Hs | 109 Mt | | | | | | | | | |
| | | * Lanthanoids | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 57 La | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | | | |
| | | ** Actinoids | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 89 Ac | 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | | | |

الشكل 3.11: عناصر الجدول الدوري التي تحتوي على أقل كمون زائف

2.5.11 بناء كمون زائف:

نحصل على انخفاض أثر الكترونات القلب على التكافؤ ببناء جهد زائف يعرف ذرات زائفة ؛ هذا

البناء يمكن تلخيصه بالكيفية التالية [12]:

- ❖ بناء الدالة الموجية لجميع الإلكترونات بناء على الحسابات الذرية.
- ❖ يجب أن يكون تجميعي (تكميلي) مما يعني أن الكمون الزائف الكلي لعدة ذرات هو مجموع كمون زائف لذرات فردية.
- ❖ يجب أن يكون تحويلي مما يعني انه في الأوساط الكيميائية المختلفة يمكن استعمال نفس الكمون الزائف.

- ❖ تزييف دالة الموجة بحيث تكون دالة الموجة الزائفة لا تحوي عقدا وهي مطابقة لدالة الموجة الحقيقية إلى حد نصف قطر القطع إلكترونات القلب r_C .

❖ من الضروري استعمال كمونات زائفة مختلفة من أجل الحالات (s.p.d) بمعنى أن الكمون الزائف يتعلق بالعزم الزاوي.

II. 3.5 نظرية بلوخ (Bloch) :

تتص على أنه في بلورة مثالية؛ في درجة حرارة 0 كلفن، يتم ترتيب الذرات بشكل دوري تماما. هذه الدورية هي أيضا سمة من سمات الكمونات البلورية بحيث في أي نقطة r ، يمكن أن نكتب $v(r)=v(r+R)$ مع شعاع R من أشعة الشبكة المباشرة. تعتبر دالة الموجة (Ψ_i) كدالة لمتجهات الفضاء يمكن كتابتها على الشكل التالي [3، 16]:

$$\Psi_i(r) = f_i(r)e^{iK.r} \dots\dots\dots (II. 30)$$

حيث k هو شعاع الموجة، و $f_i(r)$ دالة دورية بنفس دورية الشبكة و تكون بالتالي دالة بلوخ عبارة عن موجة مستوية سعتها مكيفة. يمكن أن نكتب السعة المكيفة الدورية كما يلي:

$$f_i(r) = \sum_G C G(k)e^{iG.r} \dots\dots\dots (II. 31)$$

حيث G شعاع من أشعة الشبكة العكسية. من خلال المعادلتين (28) و(29) نحصل على دالة موجة للجسيم الوحيد على الشكل:

$$\psi_i(r) = \sum_G C G(k)e^{i(k+G).r} \dots\dots\dots (II. 32)$$

لوصف دالة موجة أحادية الجسيم، يحتاج المرء منطقيا إلى عدد لا حصر له. ومع ذلك يمكن الحصول على نتائج بدقة مقبولة بتحديد طاقة القطع E_{cut} والتي تحدد بدورها الأشعة الموجية المختارة وفقا للعلاقة: $\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \leq E_{cut}$ أين m هي كتلة الإلكترون.

II 4.5. تكامل منطقة بريلون ونقاط K:

تمكن نظرية بلوخ من تبسيط نظام لا نهائي من المعادلات في نظام محدود ولكن لعدد لا حصر له من نقاط k . لحساب طاقة النظام بدقة مقبولة لا بد من الاكتفاء بعينات من منطقة بريلون الأولى ZB لتفادي الكلفة العالية في الحساب يمكن استخدام تناظر الشبكة. تتكفل طريقة مونخورست Monkhorst و Pack بذلك و هي أكثر الطرق استعمالاً [16].

II 5.5. طريقة الأمواج المستوية (PSPW) مع الكمون الزائف [14]:

هي طريقة سريعة وفعالة لحساب الخصائص الجزيئية باستخدام نظرية الكثافة الدالية؛ حيث تتم إزالة الأجزاء ذات التغيرات الحادة من دوال موجة التكافؤ داخل مناطق القلب ودوال الموجة الذرية واستبدالها بكمون زائف. أساس هذه الطريقة هو أن التغيرات في البنية الإلكترونية المرتبطة بصنع وكسر الروابط تحدث فقط خارج منطقة القلب لذلك؛ يجب ألا تؤثر إزالة المناطق الأساسية على ترابط الجملة. لتكون هذه الطريقة مفيدة يجب أن يكون الكمون الزائف سلسلة من مجموعات أساس الموجة المستوية لتوسيعها. تعد مجموعات أساس الموجة المستوية ميزة مركزية لطريقة PSPW. تسمح باستخدام خوارزميات تحويل فورييه السريع (FFT) ومعها يمكن دمج شروط الحدود الدورية، المفيدة لمحاكاة السوائل والمواد، بسهولة عندما تصبح المنطقة الأساسية أصغر، فإن الكمون الزائف ينمو بشكل حاد وصلب للغاية. هذه مشكلة خاصة بذرات المعادن الانتقالية من الصف الأول ، و ذرات الأنتانيد، وفي الجانب الأيمن من الجدول الدوري (الفلور).

II 6. برنامج حساب Quantum espresso

هو اختصار لـ opEn_SourePachage for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization وهو متاح مجاناً للباحثين في جميع أنحاء العالم بموجب شروط رخصة GNU العمومية العامة يمكن تعريفه على أنه مجموعة متكاملة من رموز الكمبيوتر يعتمد هذا البرنامج على أكواد البنية الإلكترونية المعاد هيكلتها حديثاً والتي تم تطويرها واختبارها من قبل المؤلفين الأصليين لخوارزميات البنية الإلكترونية الجديدة تم تطبيقها في العشرين عاماً الماضية من قبل بعض مجموعات نمذجة المواد الرائدة في جميع العالم في إطار نظرية الكثافة الدالية التي يمكن أن تعمل باستخدام عدة أنواع من الكمون الزائف (projector-soft, Ultra soft, norm-conserving, augmentedwave) و الموجات المستوية [17,18,19].



الشكل II.4: برنامج الحساب Quantum espresso

II. 1.6 المحاكاة الأساسية :

من بين المحاكاة الأساسية التي يمكن تنفيذها بـ Quantum ESPRESSO، يمكننا أن نذكر [17]:

✚ حساب مدارات Kohn-Sham للأنظمة الدورية أو المعزولة، وطاقتها الأساسية.

✚ تحسين بنيوي كامل للأنظمة المجهرية و العيانية .

✚ الحالة الأساسية للأنظمة المغناطيسية.

✚ الديناميات الجزيئية *ab initio*.

✚ نظرية الكثافة الوظيفية في اضطراب (DFPT) لحساب المشتق الثاني والثالث المستمد من طاقة

طول موجي تعسفي و الذي يسمح لنا بالحصول على منحنيات تشتت الفوتونات والتفاعلات إلكترون

فونون، فونون فونون و أطيف الأشعة تحت الحمراء.

✚ حساب الرنين المغناطيسي النووي (RMN).

من بعض العمليات الحسابية التي يمكن القيام بها [17]:

✚ مشتقات الطاقة من الدرجة الثالثة .

✚ رامان.

: PWscf 2.6.ii

ينفذ PWscf العديد من الأنواع المختلفة من الحسابات المتولدة ذاتيا لخصائص البنية الإلكترونية ضمن

نظرية الكثافة الدالية (DFT) باستخدام مجموعة أساس الموجة المستوية (PW) و الكمونات الزائفة

(PP)[17]. في إطار طريقة الكمون الزائف؛ يطبق PWscf نهجا تكراريا للوصول إلى التوليد الذاتي

باستخدام تقنيات قطرية تكرارية في كل خطوة.


```

1 &control
2 calculation = 'scf',
3 restart_mode = 'from_scratch',
4 pseudo_dir = './',
5 prefix = 'MoS2',
6 outdir = './',
7 nstep = 100,
8 /
9
10 &system
11 ibrav = 4,
12 a = 3.16000e+00,
13 c = 2.00000e+01,
14 nat = 3,
15 ntyp = 2,
16 ecutwfc = 60,
17 occupations = 'fixed',
18 smearing = 'gauss',
19 vdw_corr = 'DFT-D',
20 /
21
22 &electrons
23 conv_thr = 1.0d-9,
24 /
25
26
27 ATOMIC SPECIES
28 Mo 95.94000 Mo_ONCV_PBE-1.0.upf
29 S 32.06600 S_ONCV_PBE-1.0.upf
30
31 ATOMIC POSITIONS (angstrom)
32 S 0.002804304 0.001613133 8.429890591
33 S 0.002804304 0.001613133 11.570109409
34 Mo 1.582007393 0.913365735 10.000000000
35
36 K POINTS automatic
37 51 51 1 0 0 0

```

الشكل 5.11: مثال على ملف الإدخال QE لـ MoS_2

B. الجزء الثاني: BoltzTraP رمز لحساب الكميات المعتمدة على عصابة الطاقة:

1. مقدمة

عبارة عن حزمة برامج لحساب تحويل فورييه للدوال الدورية؛ وضع البرنامج لحساب معاملات النقل

شبه الكلاسيكية من خلال التمثيل التحليلي و الذي يمكن من حساب المشتقات اللازمة لتوزيعات النقل.

قدم برنامج BoltzTraP طريقة مستقرة وفعالة عددياً للحصول على تمثيلات تحليلية لعصابات الطاقة و لطاقات شبه الجسيمات. وأوجد هذا البرنامج مجالاً واسعاً لتطبيق معادلة النقل Boltzmann في مجالات متنوعة مثل الموصلات الفائقة والموصلات الشفافة والأطوار المعدنية وكذلك الكهروحرارية؛ حيث أن تطبيقه كان منتشرًا بشكل خاص في أبحاث الكهروحرارية التي من أجلها ولدت أصلاً [20]. هذا البرنامج المقدم هنا يعتمد على تحويل فورييه لعصابات الطاقة بحيث يتم الحفاظ على تناظر المجموعة الفضائية. ويمكن حساب العديد من الخصائص من عصابات الطاقة ومشتقاتها بحيث تكون الطاقات المستقرة مساوية تمامًا لطاقات العصابات المحسوبة في النقاط العالية التناظر، ومن ثم يتم حساب الكميات المعتمدة على بنية عصابات الطاقة. الطريقة تم اختبارها للعديد من التطبيقات بناءً على نظرية بولتزمان، بما في ذلك معاملات النقل للمركبات بين الفلزات الموصلات الفائقة TC العالية والكهرباء الحرارية [21]

II. 2. تنفيذ التعليمات البرمجية:

II. 2.1 الخوارزميات :

الكود يعتمد على تحويل فورييه لعصابات الطاقة و يتم الحفاظ على تناظر المجموعة الفضائية باستخدام العلاقة الأساسية [21]:

$$S_R = \frac{1}{n} \sum_{\{A\}} e^{ik \cdot AR} ; \sum_R c_{Ri} S_{Ri}(K) \dots \dots \dots (II. 33)$$

حيث أن R هو شعاع من أشعة الشبكة البلورية، $\{A\}$ هو دوران المجموعة النقطية n . تتمثل فكرة تحويل فورييه في إعطاء أكبر عدد ممكن من العلاقات لعصابات الطاقة، ولكن يجب أن $\bar{\epsilon}_i$ تساوي بالضبط طاقات العصابة، ϵ_i وتستخدم درجات الحرية الإضافية لتحسين دالة الخشونة في الدالة

المعبرة عن العصابات ،اختيار دالة الخشونة هذه، ρ_R . عبر بحث Pickett et al عن دالة الخشونة و اعتبر التعبير التالي مفيدا في الحد التذبذبات بين نقاط البيانات

$$\rho_i = \left(1 - C_1 \left(\frac{|R|}{|R_{min}|}\right)^2\right)^2 + C_2 \left(\frac{|R|}{|R_{min}|}\right)^6 \dots \dots \dots (II.34)$$

حيث R هو اصغر متجه شبكي غير صفري، C_1 و C_2 عاملان ثابتان قيمتهما لا تغير كثيرا من النتائج و اقترح ان $C_1 = C_2 = 3/4$. للتأكد من أن $\bar{\epsilon}_i$ تمر بالضبط من خلال عصابات الطاقة المحسوبة في نفس الوقت الذي يتم فيه تحسين دالة الخشونة فإنه يجب أن يكون عدد الموجات المستوية أكبر من عدد عصابات الطاقة. بواسطة (*subroutine KCOMP*) يتم إعطاء معاملات التمدد:

$$C_{Ri} = \begin{cases} \epsilon_i(K_N) - \sum_{R \neq 0} \frac{1}{n_R} C_{Ri} e^{iKR} , & R = 0, \\ \rho_R^{-1} \sum_{K \neq K_N} \lambda_K [S_{Ri}^* - S_{Qi}^*], & R \neq 0, \end{cases} \dots \dots \dots (II.35)$$

حيث يتم حساب عن طريق الحل :

$$\Delta \epsilon_i(K) = \epsilon_i(K) - \epsilon_i(K_N) = \sum_{k' \neq K_N} H_{KK'} \lambda_R^i \dots \dots \dots (II.36)$$

أين :

$$H_{KK'} = \sum_{R \neq 0} \frac{[S_R(K) - S_R(K_N)][S_R^*(K') - S_R^*(K_N)]}{\rho_R} \dots \dots \dots (II.37)$$

II. 2.2 معادلة بولتزمان :

معادلة بولتزمان تبين الظواهر الفيزيائية التي تحدها حركة الشحنات الكهربائية تحت تأثير درجة الحرارة و أو حقل كهربائي و مغناطيسي خارجي. ومن آثار النقل الرئيسية هي التوصيل الكهربائي والتأثيرات

الحرارية، المغناطيسية الحرارية و الكهروحرارية ، الكهروضوئية ، المغناطيسية الضوئية؛ يمكن إنشاء علاقات دقيقة من خلال تقديم طرق دراسية أكثر عمومية بالاعتماد على معادلة بولتزمان الحركية.

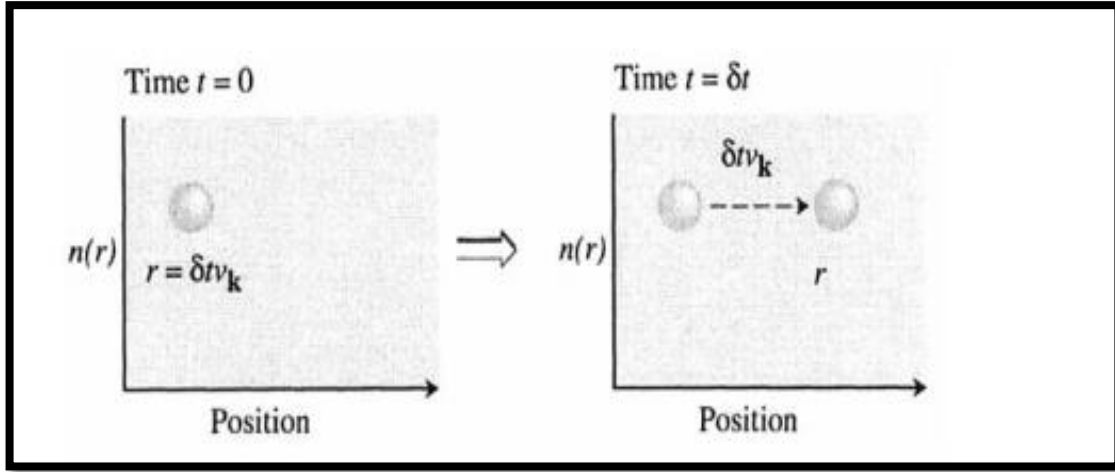
يعتبر نقل الإلكترونات في المواد الصلبة أساس العديد من التقنيات الحديثة حيث تسمح نظرية النقل Boltzmann بتطوير نموذج مجهري للكميات العيانية مثل النقل ومعامل الانتشار والتوصيل. هذه النظرية تسمح بدراسة انتقال الإلكترونات والثقوب في المواد [22].

II. 1.2.2 معادلة بولتزمان للنقل :

من أجل وصف خصائص النقل لغاز الإلكترونات نحتاج إلى معرفة دالة توزيع هذا الغاز. يخبرنا التوزيع كيف يتم توزيع الإلكترونات في مساحة أو فضاء k ؛ من هذه المعلومات يمكن تقييم جميع خصائص النقل. عند التوازن تكون دالة التوزيع هي ببساطة دالة Fermi-Dirac

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{K_B T}\right) + 1} \dots \dots \dots (II. 38)$$

تصف دالة التوزيع هذه غاز الإلكترونات المتوازن وهي مستقلة عن أي تصادمات قد تكون موجودة. في حين أن الاصطدامات ستزيل الإلكترونات باستمرار من حالة k إلى حالة k أخرى، فإن التوزيع الصافي للإلكترونات يتم إعطاؤه دائماً من خلال دالة Fermi-Dirac طالما لا توجد تأثيرات خارجية تزعج التوازن. لوصف دالة التوزيع في وجود قوى خارجية يتم كتابة معادلة النقل لبولتزمان حيث تصف الدالة $f_k(r)$ التركيز المحلي للإلكترونات في الحالة k في جوار r . تتمثل مقارنة بولتزمان بمحاولة تحديد كيفية تغير $f_k(r)$ مع مرور الزمن. هناك ثلاث أسباب محتملة يمكن أن تفسر التغيير في توزيع الإلكترونات في فضاء k أو r هي :



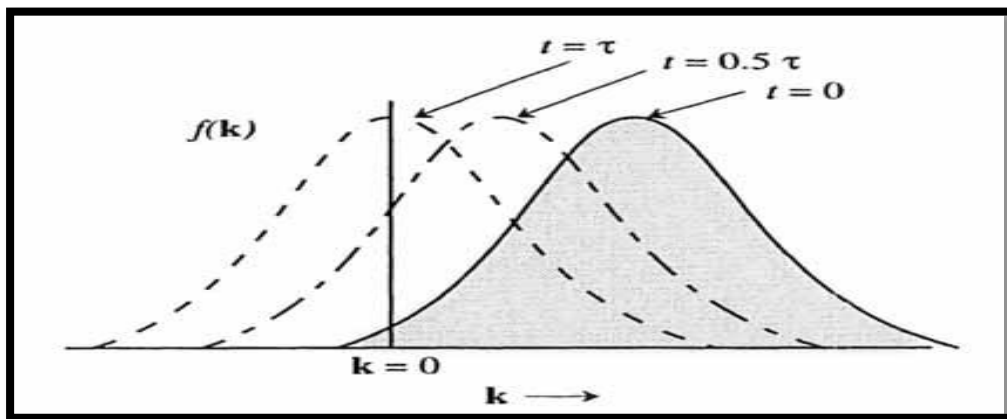
من الشكل 6.11: في الوقت $t=0$ تصل الجسيمات في الموضع $r - \delta t v_k$ إلى الموضع r في وقت لاحق هذا المفهوم البسيط مهم في إنشاء معادلة النقل Boltzmann.

- الانتشار و الذي هو تحرك حاملات الشحنة في الفضاء العنصري ذو نصف القطر dr حول النقطة r .

- تأثير القوى الخارجية، و التي تتسبب في تغير موقع الإلكترونات و دفعها a (أو k) وفقا لـ $\frac{hd}{dt}$

F_{ext}

- عمليات التشتت، ستنتقل الإلكترونات من حالة k إلى أخرى [22].



يوضح هذا الشكل أنه في الوقت $t=0$ ، تكون دالة التوزيع مشوهة ببعض الوسائل الخارجية. إذا تمت إعادة القوة الخارجية، تستعيد الإلكترونات توزيع التوازن عن طريق الاصطدامات.

تصبح معادلة بولتزمان :

$$-\frac{\partial f^0}{\partial E_k} v_k \cdot eE = -\frac{\partial f_k}{\partial x} \Big|_{scattering} \dots \dots \dots (II.39)$$

II. 2.2.2 الشكل الرياضي للتعبير عن تيار الإلكترونات :

التيار الكهربائي هو مجموع السرعات المتجهة لمجموعة من الإلكترونات في حجم معين . هذا المجموع هو كمية كبيرة خارج التوازن وكثافته هي J_N المعطاة بواسطة العلاقة (II.40) الغرض من هذا القسم هو التعبير عن كثافة التيار الكهربائي كدالة للانحرافات عن التوازن الناتجة عن الحقول الخارجية و التي سبق التطرق إليها، و التي يفترض أنها صغيرة. نريد أن نصل إلى عبارة J_N آخذين بعين الاعتبار كل الظواهر الميكروسكوبية السابقة و كذا التصادمات (SC) :

$$E(\mathbf{p}) = E_c + m^* \frac{v_g(\mathbf{p})^2}{2} \dots \dots \dots (II.40)$$

$$\frac{\partial J_N}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\frac{1}{3} n \langle v_g^2 \rangle \right) = \frac{nF}{m^*} + \left(\frac{\partial J_N}{\partial t} \right)_{sc} \dots \dots \dots (II.41)$$

$$\left(\frac{\partial J_N}{\partial t} \right)_{sc} \equiv \iiint_{BZ} \frac{g_s d^3 p}{h^3} sc\{f\} v_g(p) \dots \dots \dots (II.42)$$

هو معدل التغيير التصادمي J_N للحد الأول (01)، و الجداءات $v_{g,i} v_{g,i}$ للمركبات $i, j = 1-3$

المختلفة عن السرعة بالتكامل :ونحن نتعرف على صيغة النظرية الحركية الأولية

$$p \equiv \frac{1}{3} n m^* \langle v_g^2 \rangle \dots \dots \dots (II.43)$$

غاز من ضغط من جسيمات الكتلة m^* بدون تفاعل.

الحالة المتجانسة $\Delta p = 0$. معدل تغير J_N ناتج من مساهمتين يعبر المصطلح $\left(\frac{\partial J_N}{\partial t}\right)_{sc}$ عن تخميد التيار. في حالة حدوث اضطراب ضعيف في توازن الغاز الإلكتروني، مما يؤدي إلى كثافة تيار منخفضة، فمن المتوقع استجابة خطية :

$$\left(\frac{\partial J_N}{\partial t}\right)_{sc} = -\frac{J_N}{\tau_j} \dots \dots \dots (II.44)$$

مع أن معدل الاسترخاء للتيار هو $\frac{1}{\tau_j}$ ؛ الناتج عن صدمات الشبكة الإلكترونية. من خلال العلاقة (II.40) يؤدي النظام الثابت إلى قانون أوم محلي $j_N = n\mu F$ مع أن :

$$\mu = \frac{\tau_j}{m^*} \dots \dots \dots (II.45)$$

إذا أخذنا الآن في الاعتبار عدم تجانس n مع الحفاظ على تجانس T ؛ ينتج لنا :

$$J_N = \mu(nF - \nabla p) \dots \dots \dots (II.46)$$

• nF هي حجم القوة الكهربائية.

$$\left(\frac{\partial J_N}{\partial t}\right)_{sc} = -\frac{J_N}{\tau_j} + \frac{nS^* \nabla(-T)}{m^*} \dots \dots \dots (II.47)$$

في حالة الاستقرار يتم إعطاء كثافة التيار الإجمالية بالعلاقة [23] :

$$J_N = n\mu(\nabla(-\tilde{g}) + (s + s^*)\nabla(-T))$$

$$J_N = n\mu \left(\nabla(-eV) + \left(\frac{\partial g}{\partial n}\right) \nabla(-n) + \left[\frac{1}{n} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_N + S^*\right] \nabla(-T) \right) \dots \dots \dots (II.48)$$

*S كمية حركية ويتم الحصول على معامل الانتشار من كمية الحركة الديناميكية

الحرارية $n \left(\frac{\partial g}{\partial n} \right)_T$ ، ومعامل النقل في تدرج درجة الحرارة و يتضمن بالإضافة إلى الكمية الديناميكية

$$.n^{-1} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_n$$

[1] **Y. BENMALEM**, «Etude du Premier Principe des Propriétés Elastiques, Thermiques et Optoélectroniques des Antiperovskites »,Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem Faculté des Sciences et de la Technologie Département de Génie Electrique, thèse de doctorat en science 2019

[2] **N. Belmiloud**, «Etude de premier principe des propriétés électroniques, magnétiques , dynamiques et thermodynamiques des super-réseaux de type $(\text{VN})_1/(\text{InN})_1$ et $(\text{CrN})_1/(\text{GaN})_1$ »,Thèse بوضياف والتكنولوجيا محمد للعلوم وهران جامعة, Thèse de doctorat en science

[3] **H_ZENASNI**, «ETUDE THÉORIQUE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES, ÉLECTRONIQUES ET STRUCTURALES DES ALLIAGES HEUSLER»,UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEN FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DE PHYSIQUE, thèse finale DOCTEUR EN PHYSIQUE

[4]**A.BESBES**, «ETUDE PAR SIMULATION DES PREPRITES STRUCTURALES ,ELECTRONIQUES THERMODYNAMIQUES ET THERMOELECTRIQUES D'UN HEUSLER PAR LA METHODE DFT » Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem Faculté des Sciences et de la Technologie Département de Génie Electrique, thèse de doctorat en science 2018

[5] **A. Sassi**, «calcul.abinitio des propriétés structurales, électroniques élastiques et dynamiques des semi-conducteurs III-V a base de phosphore », Badji Mokhtar université Annaba, Thèse de Doctorat 2009

[6] **S. Mme YAHIAOUIDERGAL** «Contribution à l'Etude Ab initio des Propriétés Structurales, Magnétiques et Electroniques des Terres Rares lourdes à base d'Azote »,UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DE PHYSIQUE, thèse
DOCTORAT EN PHYSIQUE

[7] **S. LAKHAL** «Etude théorique des propriétés et de la structure électronique de composés de l'ytterbium, mono et bimétalliques »,UNIVERSITE DE BATNA FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE,THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

[8]**D.AMMI** «Modélisation des propriétés structurales électroniques et optiques des polymères conjugués PPP et PPV »,UNIVERSITE MOULOUD MAMNERI DE TIZI OUZOU ,thèse DOCTORAT EN PHYSIQUE

[9] **R. RAHMANI** «calcul des propriétés électroniques et magnétiques des pérovskites conductrices de type ABO_3 et leurs solutions solides par la théorie de la fonctionnelle densité » جامعة احمد بن بلة – وهران , thèse de doctorat en sciences 2018

[10] **J.P.Perdew , k.Burke, M.Emzerhof** «Generalized gradient Approximation Made simple» Department of physics and Quantum theory Group Tulane UNIVERSITY New Orleans Louisiana 700118(received 21 may 1996)

[11]**O. Allal**«Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium(MgO) »,Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf Faculté des Science, Mémoire pour l'obtention du diplôme de magister

[12] **Azzi**, «Etude de premier principe de la structure électronique des composés Yttrium-V (YN, YP, YAs, YSb et YBi) », UNIVERSITE D'ORAN DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE MOHAMED BOUDIAF, thèse de doctorat en science

[13] [Quasiparticle Calculations in Solids](#) Wilfried G. Aulbur,... John W. Wilkins, in *Solid State Physics*, 2000

[14] [Plane-Wave DFT Methods for Chemistry](#) Eric J. Bylaska, in *Annual Reports in Computational Chemistry*, 2017

[15] Original QE PP Library – QUANTUMESPRESSO

[16] H.PERRON «Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec des surfaces de TiO₂ et de NiFe₂O₄» Thèse

[17] QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for Paolo Giannozzi^{1,2}, Stefano Baroni^{1,3}, Nicola Bonini⁴, Matteo Calandra⁵, Roberto Car⁶, Carlo Cavazzoni^{7,8}, Davide Ceresoli⁴, Guido L Chiarotti⁹, Matteo Cococcioni¹⁰, Ismaila Dabo¹¹, Andrea Dal Corso^{1,3}, Stefano de Gironcoli^{1,3}, Stefano Fabris^{1,3}, Guido Fratesi¹², Ralph Gebauer^{1,13}, Uwe Gerstmann¹⁴, Christos Gougousis⁵, Anton Kokalj^{1,15}, Michele Lazzeri⁵, Layla Martin-Samos¹, Nicola Marzari⁴, Francesco Mauri⁵, Riccardo Mazzarello¹⁶, Stefano Paolini^{3,9}, Alfredo Pasquarello^{17,18}, Lorenzo Paulatto^{1,3}, Carlo Sbraccia^{1,†}, Sandro Scandolo^{1,13}, Gabriele Scaluzero^{1,3}, Ari P Seitsonen⁵, Alexander Smogunov¹³, Paolo Umari¹ and Renata M Wentzcovitch^{10,19} quantum simulations of materials

[18] QUANTUMESPRESSO – QUANTUMESPRESSO

[19] user guide

[20] BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficient Georg K.H. Madsen, Jesús Carrete, Matthieu J. Verstraete.

[21] BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities

Georg K.H. Madsen , David J. Singh .

[22]BOLTZMANN TRANSPORT THEORY,APPENDIX B, Modern Physics for Engineers, Jasprit Singh,Copyright Q 2004 WILEY-VCH Verlag GmH & Co. KGaA

[23]L'équation de transport électronique de Boltzmann dans les solides et l'approximation du temps de relaxation, Eric Bringuier

النتائج والمناقشة

1. III مقدمة:

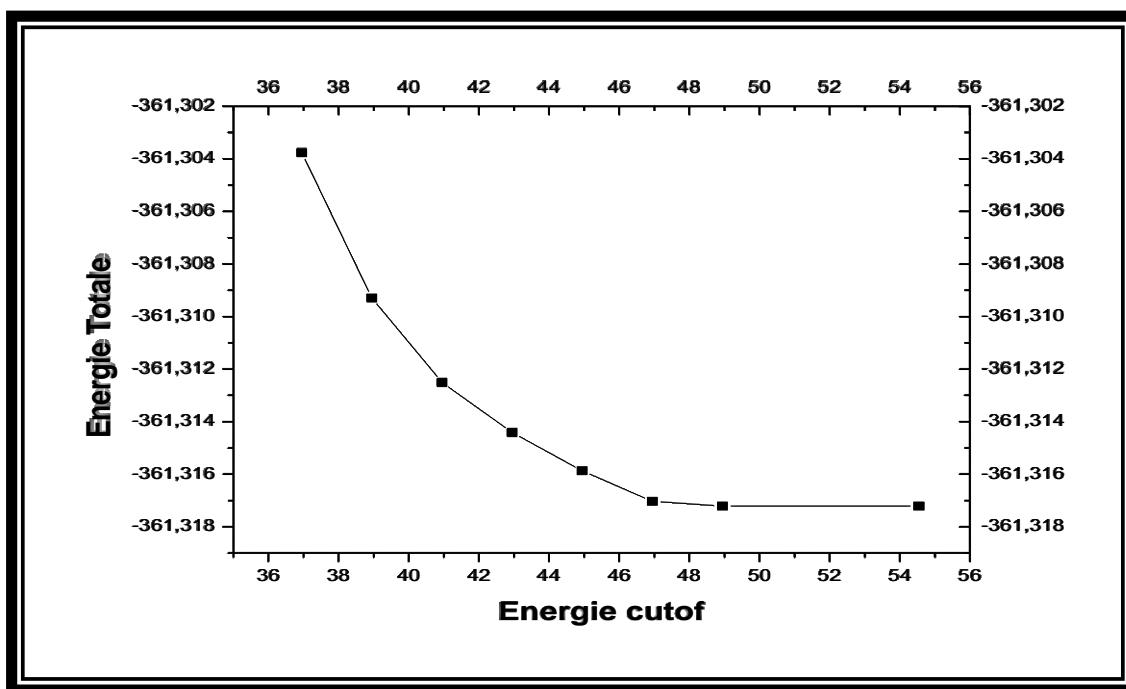
في هذا الفصل نقدم ونناقش مختلف النتائج المتحصل عليها للخصائص الرئيسية لـ (MoS2) كعينة ثنائي كالكوجينيدات المعادن الانتقالية، في البداية قمنا بحساب الطاقة المثلى الموافقة للبنية المثلى و كذا عدد النقاط في منطقة بريلمان و طاقة القطع. باستخدام النتائج السابقة نحسب الخصائص الالكترونية و التي نستخدمها بدورها لحساب خصائص النقل عن طريق البرنامج BoltzTraP

III 2. الخصائص البنيوية:

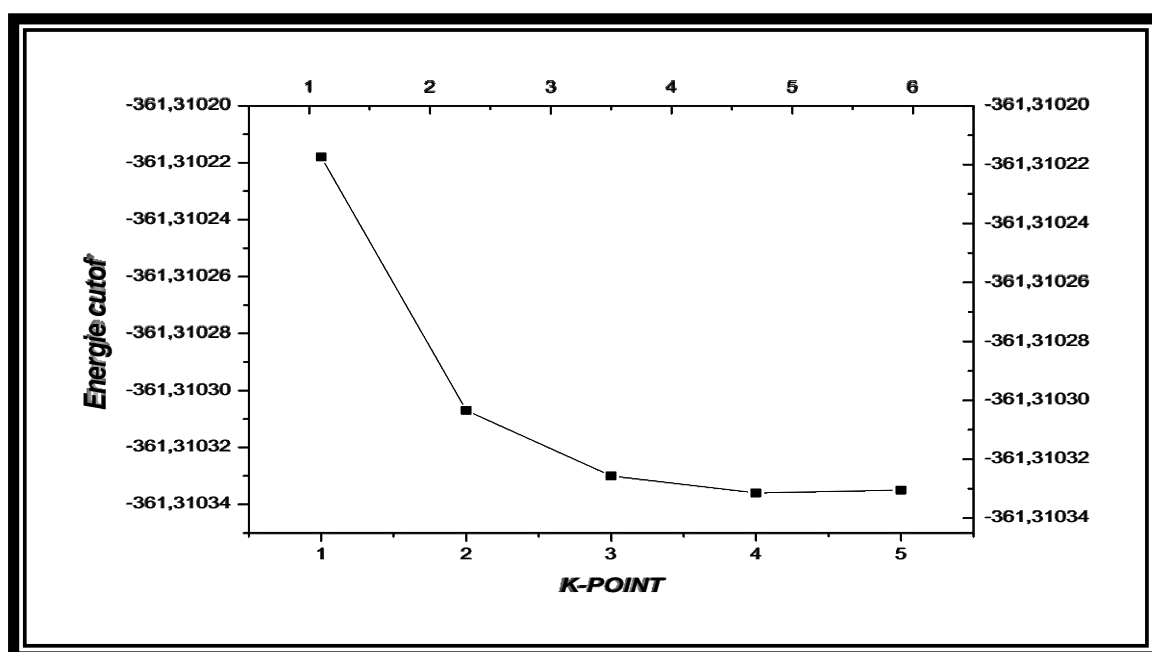
الدراسة البنيوية تعتمد على ثلاثة مراحل؛ هدفها هو العثور على البنية البلورية للمادة المدروسة في ظل شروط الدراسة مثل الكمونات المستخدمة. في ملف الإدخال لإجراء حساب SCF ، لدينا ثلاثة معاملات تتغير من دراسة إلى أخرى: طاقة القطع للإلكترونات E_{cutoff} التي تحدد جميع أشعة الموجة المستوية المستخدمة وعدد النقاط المستخدمة في منطقة بريلمان الأولى وحجم الخلية البلورية.

نقوم بتغيير قيمة طاقة القطع E_{cutoff} ثم نحسب قيمة الطاقة الإجمالية في كل مرة حتى نتوقف قيمة الطاقة عن التغير نجري هذا الاختبار وتظهر نتائجه في الشكل (1.III). نرى في هذا الشكل أن قيمة

الطاقة لا تتغير بشكل كبير بعد القيمة $E_{cutoff}=47Ry$ ، وقد تم استخدام هذه القيمة في بقية الدراسة وبنفس الطريقة نقوم بتغيير عدد النقاط K(k point)؛ ثم نحسب قيمة الطاقة الكلية بحساب SCF وتظهر نتائج الدراسة في الشكل (2.III).



الشكل 1. III: الطاقة الكلية بدلالة طاقة القطع



الشكل 2. III: الطاقة الكلية بدلالة عدد نقاط K (K point)

من الواضح أن الطاقة الكلية لا تتغير بعد القيمة $K=100$ التي تعادل في حالتنا شبكة $6*12*12$ وقد استعملنا في بقية الدراسة الشبكة $8*20*20$.

وفي الأخير درسنا تباين قيمة الطاقة الكلية بدلالة حجم الخلية الأولية للخلية السداسية؛ يتم حساب معاملات الشبكة من خلال الحجم المقابل للحد الأدنى من الطاقة وفقا لمعادلة الحالة التي قدمها مورناغان وتعطى بالعلاقة [1] :

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

حيث E هي الطاقة الكلية

B' : مشتق معامل الانضغاط

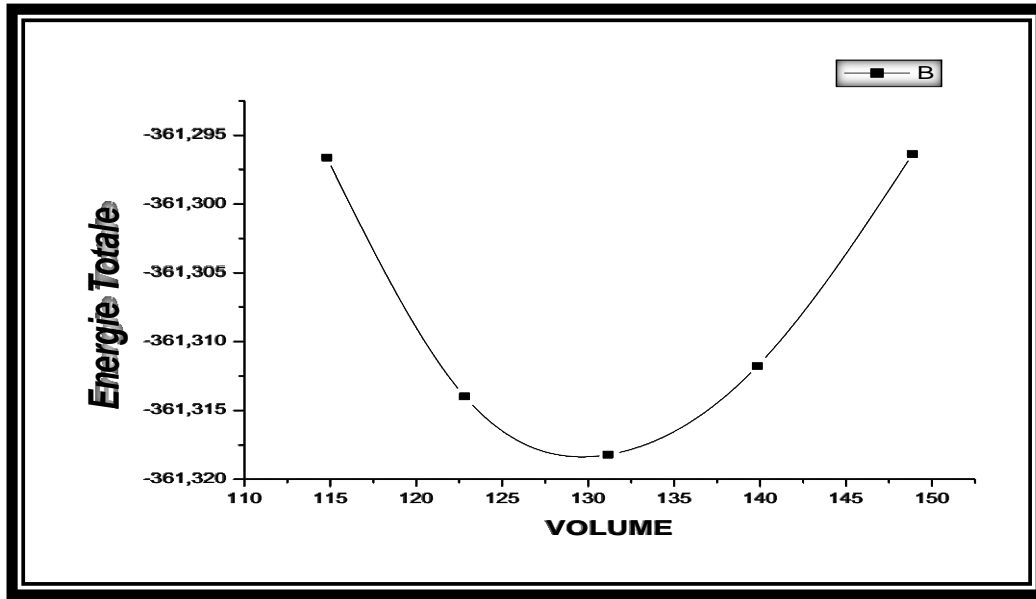
V_0 : هو حجم التوازن

يتم حساب معامل الانضغاط من الحد الأدنى لمنحنى E(V) حسب العلاقة:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

أدنى حجم لا يقل عن $3(A^\circ)$ 131.15 الموافق لـ $a=3.19032(A^\circ)$ و $c=14.8790(A^\circ)$ تظهر

النتائج في الشكل (3.III)



الشكل 3.III: الطاقة الكلية بدلالة الحجم

3.III الخصائص الإلكترونية:

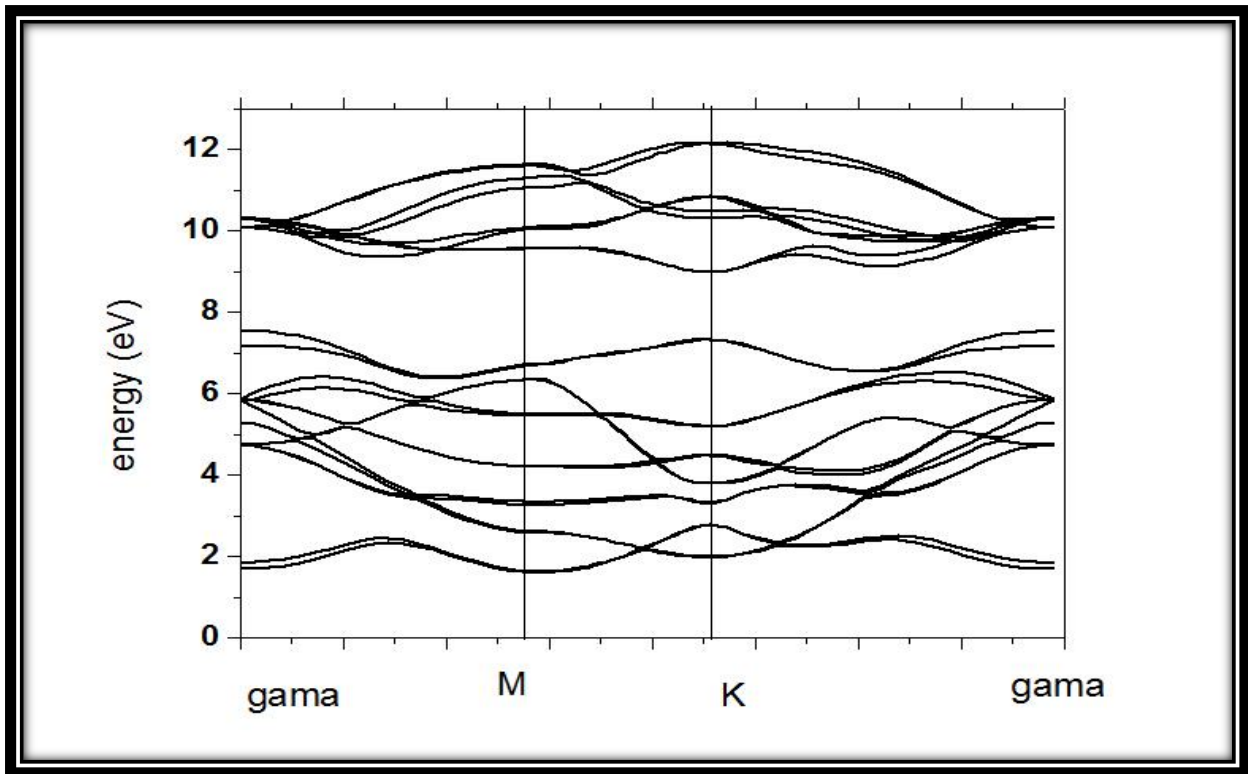
تكمّن أهمية الخصائص الإلكترونية للمادة في حقيقة أنها وراء كل الخصائص الفيزيائية الأخرى للمادة المدروسة. تحليل وفهم طبيعة الروابط التي تتشكل بين العناصر المختلفة التي تتكون منها هذه المادة، ثم الظواهر المختلفة التي تلعب دوراً في تعريف هذه الخصائص الفيزيائية. تتضمن هذه الخصائص عصابة الطاقة وكثافة الحالة الجزئية، والكثافة الكلية للحالة الإلكترونية الجزئية (PDOS) والكثافة الكلية (TDOS) للمركب MoS_2 في الحالة الأساسية.

1.3.III: بنية العصابات:

في فيزياء الأجسام الصلبة، تصف نظرية العصابات القيم المسموح بها وغير المسموح بها التي يمكن للإلكترونات امتلاكها في البلورة الصلبة. بشكل عام، هذه الإلكترونات قادرة فقط على أخذ قيم الطاقة المدرجة في مجالات طاقة معينة، والتي تفصل بينها "عصابات ممنوعة" الطاقة أو بنية العصابات.

باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA)؛ تم اخذ عينات من منطقة بريلوان الأولى بواسطة شبكة K $20 \times 20 \times 8$ وفقا لطريقة Monkhorst. تم استخدام طاقة قطع حركية تبلغ $47Ry$ لبناء دالة موجة مستوية [2].

النتائج المتحصل عليها موضحة في الشكل 4.iii في هذا الشكل نعرض عصابات الطاقة المحسوبة للمركب MoS_2 بين 0 فولت و +12 فولت. يشمل مجال الطاقة عصابتي النقل والتكافؤ بالإضافة إلى العصابة الممنوعة. يمكن أن يتم إجراء انزياح لمستوى فرمي عند $0 (EF = 0)$.



الشكل 4.iii: بنية العصابة لـ MoS_2

تظهر عصابة التكافؤ الأعلى لهذا المركب طابعا مشتتا أن الإلكترونات غير محددة. تتغير الخصائص الإلكترونية لـ MX_2 تبعا لعدد الطبقات. في الحالة الحجمية لـ MoS_2 الذي يتميز بعصابة طاقة ممنوعة تبلغ إلى $ev (1.1-1.3)$ و انتقالات مباشرة من $ev (1.6-2.0)$ [3]

عصابة الطاقة لـ MoS_2 تظهر فجوة طاقة غير مباشرة بين الحد الأقصى لعصابة التكافؤ عند نقطة غاما في مركز منطقة بريليون الأولى و الحد الأدنى لعصابة النقل الواقعة بين النقطتين غاما و K. والتي تبلغ قيمتها إلى 1.3ev بالتقريب.

3.2.III كثافة الحالات [4]:

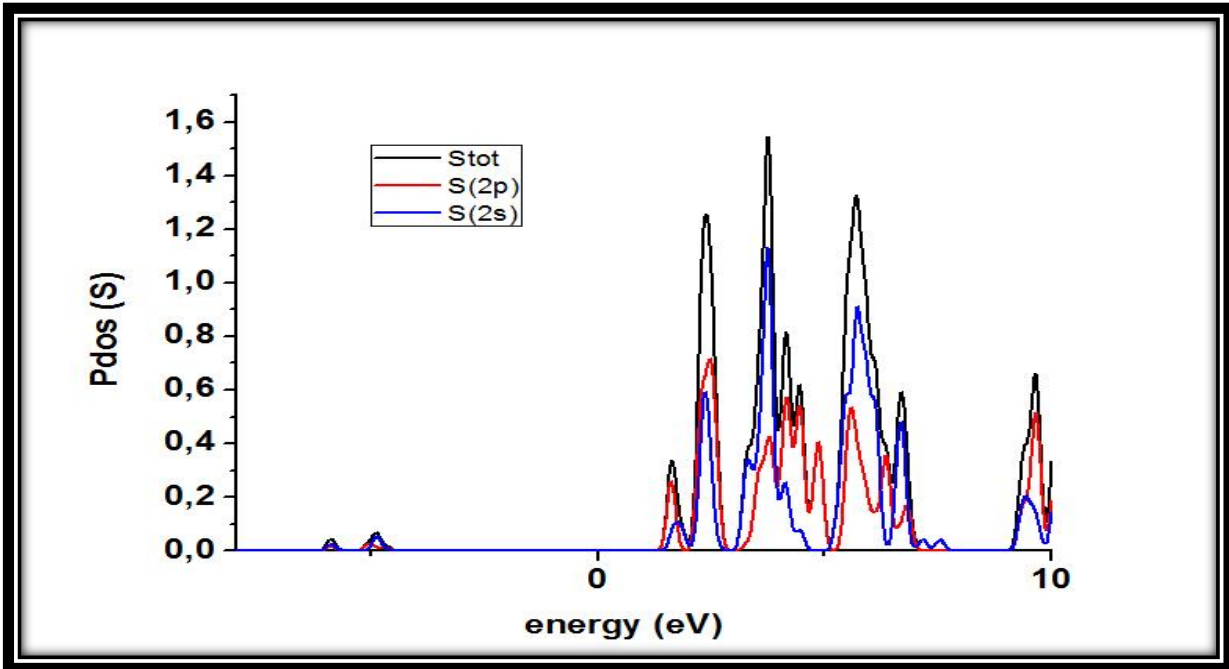
تحدد كثافة الحالات (DOS) من خلال الدالة $N(E)$ حيث $N(E)dE$ عدد حالات الطاقة المحصورة بين E و $E+dE$ يعتبر هذا المقدار الفيزيائي مهم جدا لأنه:

- تجعل من الممكن الحصول على عدد الحالات المدرجة في فاصل طاقة معين .
- فهم طبيعة بنية العصابات الإلكترونية.
- تحدد عدد الحالات الإلكترونية التي يحتمل أن تكون مشغولة ولها طاقة معينة في المادة المعتبرة.
- يتم تحديد معظم خصائص النقل الإلكتروني على أساس معرفة كثافة الحالات.
- بالنسبة لكل ذرة؛ نحدد مجالا بنصف قطر معين نعرض بداخله كثافة الإلكترون على التوافقيات الكروية من النوع s, p, d, f، وبالتالي نحصل على الكثافات الجزئية للحالات التي تجعل من الممكن تحديد بنية الروابط الكيميائية بين ذرات البلورة و الجزئ

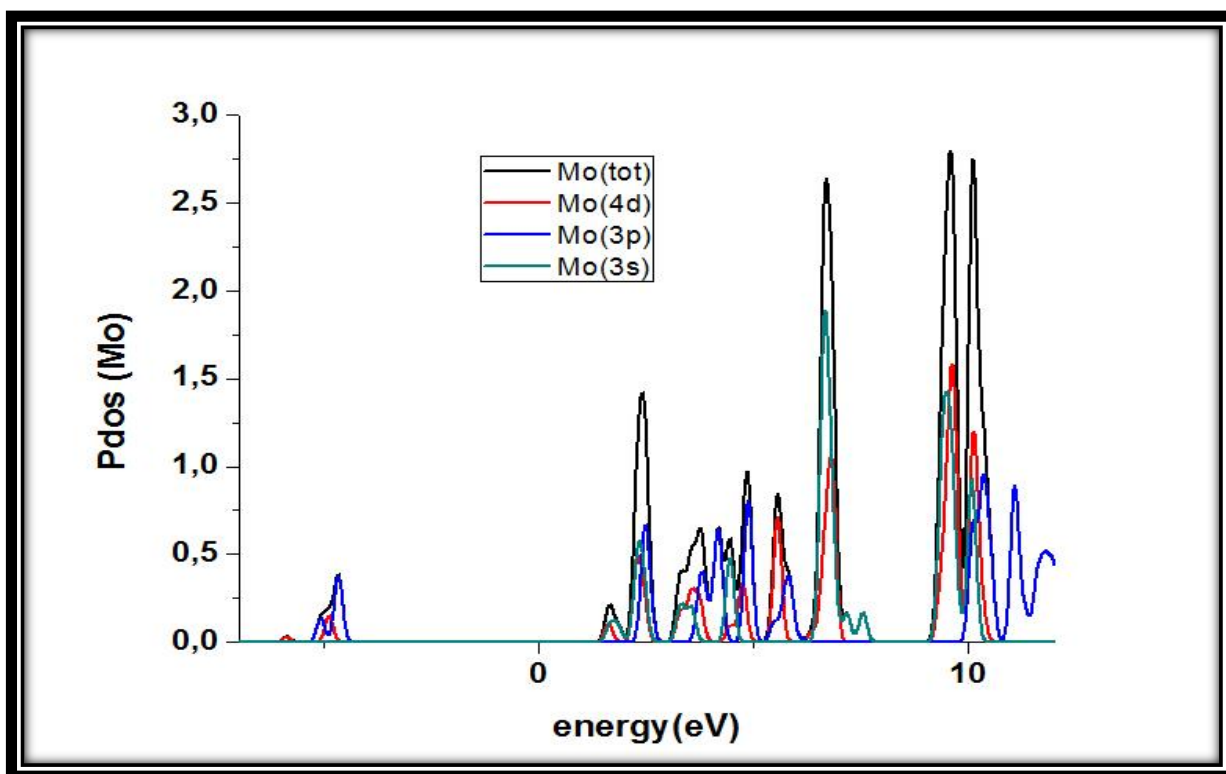
• تعتمد إسقاطات الكثافة الإجمالية للحالات على أنصاف أقطار المجالات التي تسقط عليها الكثافات الجزئية للحالات، وبالتالي تتيح الوصول إلى المعلومات النوعية فقط .

قمنا بحساب كثافة الحالات (الكلية TDOS و الجزئية PDOS) لـ MoS_2 ، لفهم الطبيعة الإلكترونية للروابط الكيميائية كما هي موضحة بالأشكال 5.III، 6.III، 7.III؛ يقترب مستوى فرمي من 8.7ev نلاحظ في هذه الأشكال وجود عصابات مختلفة.

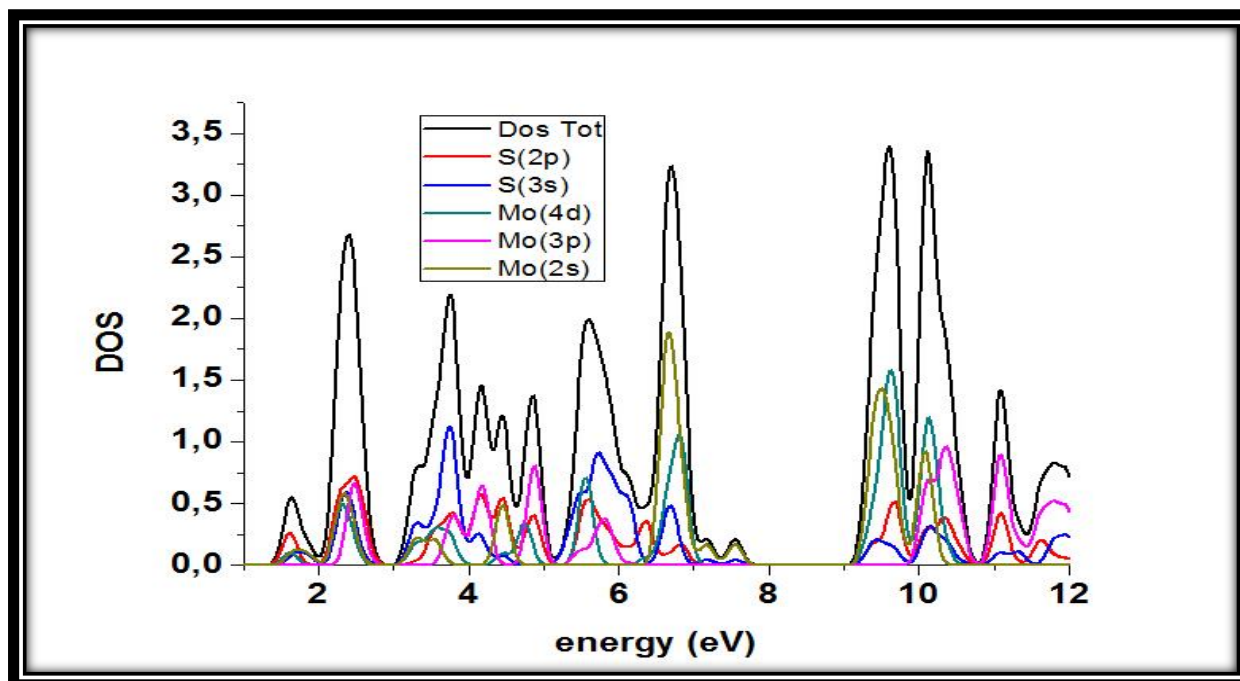
- المنطقة الأولى (منطقة عميقة) $[-6.25 -4.5] \text{ev}$ تهيمن عليها بشكل أساسي حالات p من الذرة Mo مع مساهمة كبيرة من مداري s,p للذرة S و d للذرة Mo، لا تساهم هذه المنطقة في غالبية تفاعلات المادة نظرا لعمقها .
- المنطقة الثانية من $[1.25 7.8] \text{ev}$ الحالات في هذه العصابة عبارة عن تهجين للمدات S من الذرة S و s و d من الذرة Mo وبمساهمات صغيرة من المدات الأخرى هذه العصابة هي عصابة التكافؤ لأنها محدودة بمستوى فرمي.
- يمكن تقسيم عصابة النقل إلى منطقتين
- المنطقة الأولى: تنتمي إلى المجال $[9.1 10.8] \text{ev}$ تهيمن على هذه المنطقة الحالات s و d من الذرة Mo.
- المنطقة الثانية: تنتمي للمجال $[10.8 13] \text{ev}$ تهيمن على هذه المنطقة الحالات s من S و p من Mo



الشكل 5.111: كثافة الحالات الكلية والجزئية لـ S



الشكل 6.III: كثافة الحالات الكلية والجزئية لـ Mo



الشكل 7.III: كثافة الحالات الكلية والجزئية لـ MoS₂

في الشكل 7.111 من الواضح وجود عصابة ممنوعة تبلغ إلى حوالي 1.3eV حول مستوى فرمي البالغ 8.7 eV بالتقريب.

4.111 دراسة خصائص النقل

باستخدام البرنامج المقدم يمكننا حساب جميع خصائص [5,6] النقل نذكر منها : الناقلية كهربائية δ ومعامل سيبيك S ومعامل الطاقة PF والناقلية الحرارية K_e ، الجهد الكيميائي μ ، الحساسية χ الخ

| column | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------|-------|-----|------|----------|-----|--------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| quantity | μ | T | N | $n(\mu)$ | S | σ/τ | R_H | κ^0 | c | χ |
| unit | Ry | K | e/uc | e/uc | V/K | $1/(\Omega \text{ m s})$ | m^3/C | $\text{W}/(\text{m K s})$ | $\text{J}/(\text{mol K})$ | m^3/mol |

Table 1.2: Output in case.trace

1.4.111 معامل سيبيك S :

نحسب معامل Seebeck من معادلة النقل الخطية لبولتزمان (BTE) تحت تقريب زمن الاسترخاء المعطى بواسطة العلاقة:

$$S = \frac{1}{qT} \left[\frac{\int_{E_c}^{\infty} \frac{df_{FD}}{dE} D(E)(E - E_F)\tau(E)dE}{\int_{E_c}^{\infty} \frac{df_{FD}}{dE} (E)E\tau(E)dE} \right] \dots \dots \dots (III.2)$$

حيث أن :

f_{FD} هو توزيع فيرمي ديراك؛ (D) كثافة الحالات للمادة؛ E_F هو مستوى فيرمي ، E_c هي حافة عصابة النقل الدنيا ، q هي شحنة الإلكترون ؛ و $\tau(E) = \tau_0 E^r$ هو زمن الاسترخاء المعتمد على الطاقة ، r هو أس التشتت [7].

2.4.III معامل الطاقة PF:

من معامل سيبيك المحسوب S و الناقلية الكهربائية؛ قدرنا تطور معامل الطاقة بالعلاقة [8]

$$PF = S^2 \delta \dots \dots \dots (III.3)$$

3.4.III عدد الإستحقاق ZT (figure of merit):

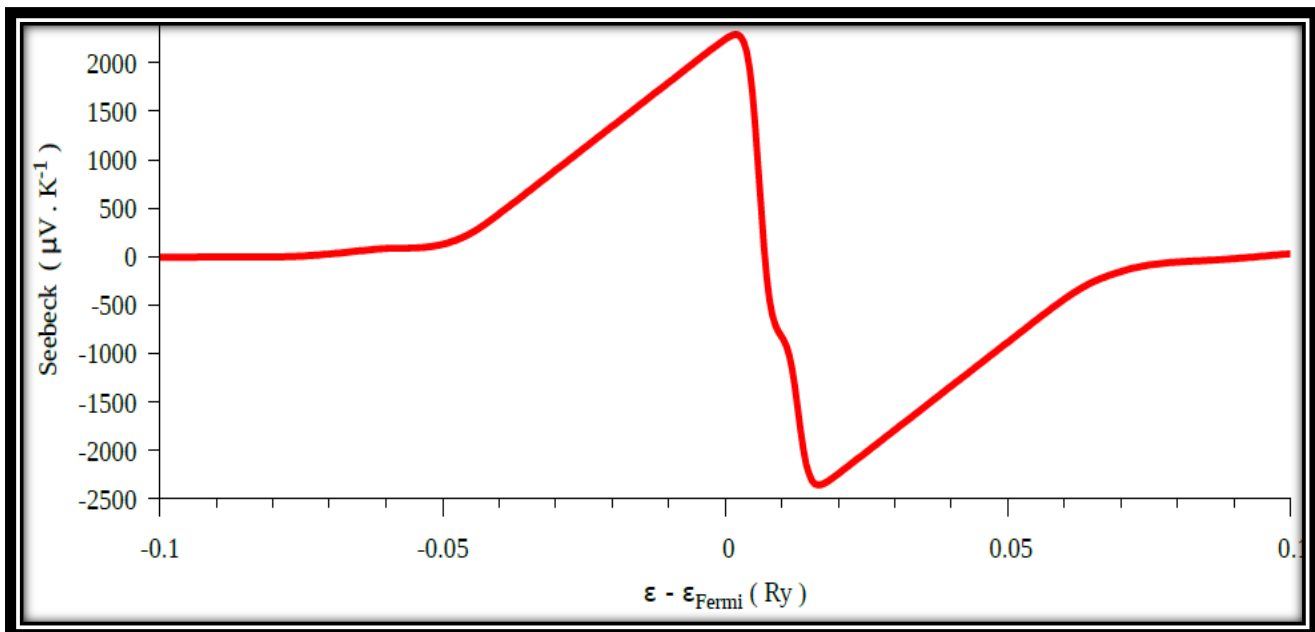
تقوم المواد الحرارية بتحويل الحرارة الضائعة إلى طاقة كهربائية مفيدة.الإمكانات الكبيرة للطاقة

الكهروحرارية المولدة؛ حفزت على البحث عن مواد جديدة ذات رقم محسن للجدارة(رقم الاستحقاق ZT)

المعرف بالعلاقة [9]:

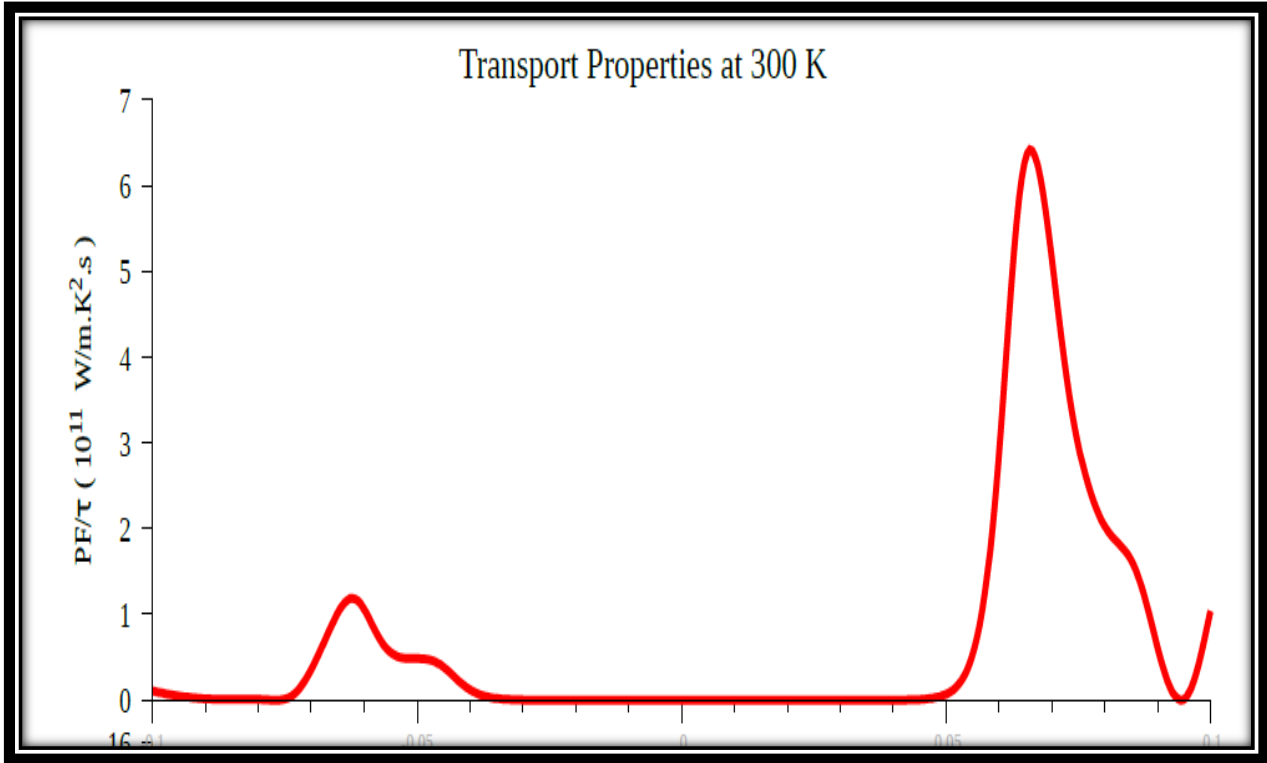
$$ZT = \frac{S^2 \delta T}{K_e} \dots \dots \dots (III.4)$$

حيث T درجة الحرارة؛ K_e الناقلية الحرارية.



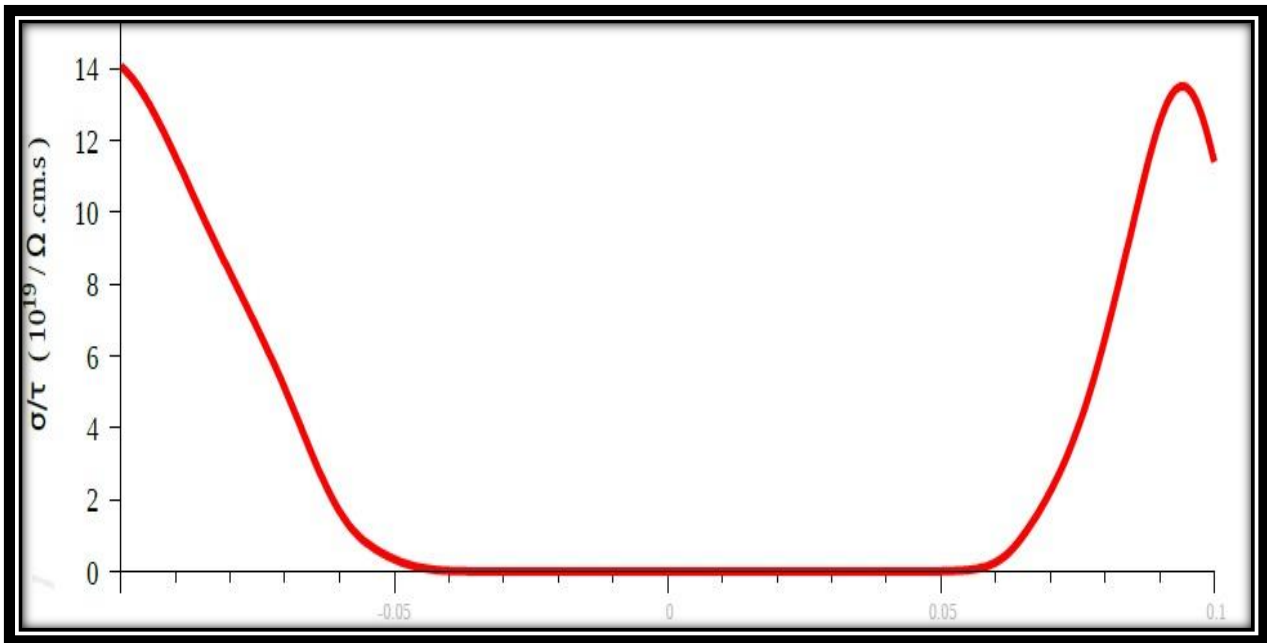
الشكل 8.III: يمثل علاقة المعامل سيبيك S بدلالة الطاقة $[-0.1 + 0.1]$ عند درجة

الحرارة 300 K



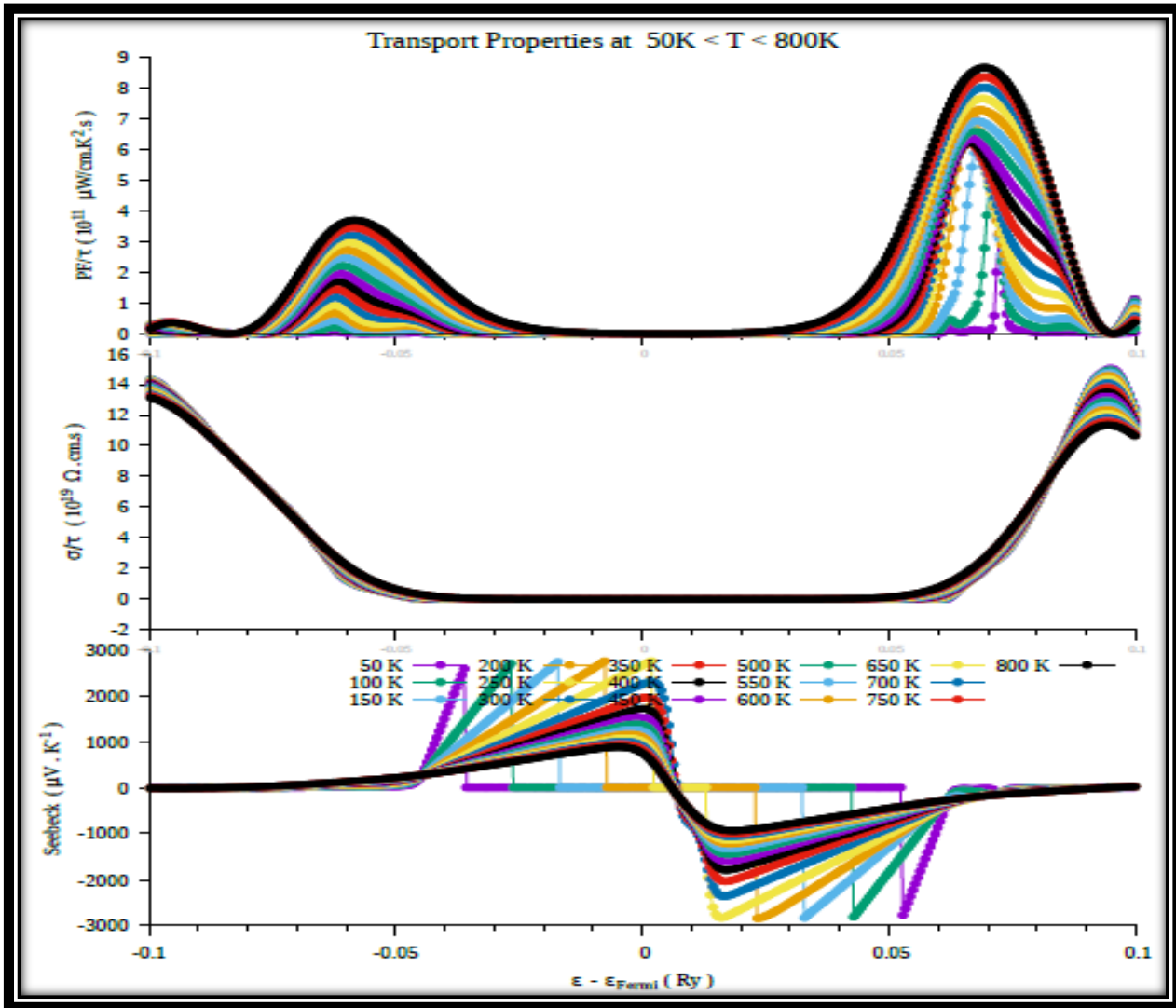
الشكل 9.III: يمثل علاقة معامل الطاقة بالنسبة لزمن الاسترخاء

الإلكترون بدلالة الطاقة عند 300 كلفن



الشكل 10.III: يمثل علاقة الناقلية الكهربائية بالنسبة لزمن الاسترخاء

الإلكتروني بدلالة الطاقة عند 300 كلفن



الشكل 11.3: يمثل عوامل النقل بدلالة الطاقة مع تغير درجة الحرارة

من خلال البرنامج [10] المقدم BoltzTraP تم إجراء دراسة مبدئية لدراسة الخواص الإلكترونية و الكهروحرارية (معامل سيبك ، الموصلية الكهربائية والحرارية ، عامل القدرة و عدد الجدارة) لـ MoS₂. ووجدنا من هذه الدراسة أن النتائج المتحصل عليها قريبة ومشابهة للنتائج التجريبية و النظرية [5,6,7,8,9,10].

[1] **RABIA RAHMANI** « calcul des propriétés électroniques et magnétiques des pérovskites conductrices de type ABO_3 et leurs solutions solides par la théorie de la fonctionnelle densité » جامعة احمد بن بلة – وهران, thèse de doctorat en sciences 2018

[2] **H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys Rev B, 13, 12 (1976) 5188**

[3] **Hugo Henck** « Hétéro structures de van der Waals à base de Nitrure. Science des matériaux [condmat.mtrl-sci] », Université Paris Saclay (COMUE), 2017. Français

[4] **Hadrien perron**, « Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec des surfaces de TiO_2 et de NiFe 204. Modélisation et simulation », Université paris sud paris XI, 2007, Français.

[5] **Georg K.H. Madsen, David J. Singh** ,« BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities »,175 67–71, 2006.

[6] **Hilal Balout**, Boltz TraP– Tools User Guide.

[7] **Kedar Hippalgaonkar, Ying Wang, Yu Ye, Diana Y. Qiu, Hanyu Zhu, Yuan Wang, Joel Moore, Steven G. Louie, Xiang Zhang**, « High Thermoelectric Power factor in 2D Crystals of MoS_2 »,

[8] **Alexandre Berche, philippe jund** « Fully Ab-Initio Determination of the Thermoelectric Properties of Half- Heusler NiTiSn: Crucial Role of Interstitial Ni Defects » ,11(868),2018

[9] **F. Serrano-Sánchez, M. Gharsallah, N. M. Nemes, F. J. Mompean, J. L. Martínez, and J. A. Alonso Citation** « Record Seebeck coefficient and extremely low thermal conductivity in nano structured SnSe»,2015, doi: 10.1063/1.4913260.

[10] **Munish Sharma, Ashok Kumar, P.K.Ahluwalia,** « Electron Transport and Thermoelectric Performance of Defected Monolayer MoS₂»,2017

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة:

تطرقنا في هذا العمل إلى دراسة نظرية مفصلة للخصائص البنيوية والإلكترونية لكالكوجينيدات المعادن الانتقالية أي MoS₂ وذلك باستعمال طريقة الكمون الزائف المدرج في برنامج QUANTUM ESPRESSO في إطار نظرية الكثافة الدالية (DFT) بالاعتماد على تقريب التدرج المعمم GGA؛ لاستخراج النتائج التالية :

- تم إجراء اختبار التقارب على حد سواء اعتمادا على طاقة القطع وعدد نقاط K.
- حصلنا على فجوة طاقة بين عصابتي النقل والتكافؤ و وجدنا أن النتائج التجريبية تتفق مع النتائج النظرية.
- مصدر الحالات الإلكترونية لعصابة التكافؤ والنقل تم تحديدها عن طريق تحليل كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية.
- باستخدام نظرية الكثافة الدالية قمنا بفحص الخصائص الإلكترونية مثل $\delta/\tau, S$ للمركب

MoS₂.