

**Band Structure and Some Physical Properties of  
Aluminum Phosphide Crystal Using Hartree – Fock  
Method**

**A Thesis**

**Submitted to the Council of College of Science**

**University of Babylon**

**In Partial Fulfillment of the Requirements for  
the Degree of Master of Science in Physics**

**By**

**Hamad Rahman Jappor Marshed**



**February ٢٠٠٦**

**Moharem ١٤٢٧**

# التركيب الحزمي وبعض الخواص الفيزيائية لبلورة فوسفيد الألمنيوم باستعمال طريقة هارثري – فوك

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية العلوم – جامعة بابل

وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير

علوم في علوم الفيزياء

من

حمد رحمن جبر مرشد



شباط ٢٠٠٦

محرم ١٤٢٧

قرار المشرفين على الرسالة

أشهد أنّ إعداد هذه الرسالة الموسومة بـ " التركيب الحزمي وبعض الخواص الفيزيائية لبلورة فوسفيد الألمنيوم باستعمال طريقة هارثري- فوك" قد جرى تحت إشرافنا في قسم الفيزياء / كلية العلوم / جامعة بابل، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

التوقيع:	التوقيع:
اسم المشرف: د.مضر احمد عبد الستار	اسم المشرف: د. احمد محمود عبد اللطيف
المرتبة العلمية: باحث علمي أقدم	المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: وزارة العلوم والتكنولوجيا	العنوان: كلية العلوم – جامعة بابل
التاريخ: ٢٠٠٦/ /	التاريخ: ٢٠٠٦/ /

## توصية رئيس قسم الفيزياء

بناءً على التوصيات المتوفرة أشرح هذه الرسالة للمناقشة

التوقيع:

رئيس القسم: د.طالب هادي قدوري

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: كلية العلوم / جامعة بابل

التاريخ: ٢٠٠٦/ /

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَاللَّهُ أَخْرَجَكُمْ مِنْ بُطُونِ أُمَّهَاتِكُمْ لَا

تَعْلَمُونَ شَيْئاً وَجَعَلَ لَكُمْ السَّمْعَ وَالْأَبْصَارَ

وَالْأَفْئِدَةَ لَعَلَّكُمْ تَشْكُرُونَ

صدق الله العلي العظيم

(النحل: ٧٨)

# الإهداء

إلى كل الذين دفنوا أحياء

إلى كل من تناثرت أشلائهم ولم تجمع في قبر

إلى كل السائرين على درب أبي الأحرار

إلى كل أرواح الشهداء

اهدي جهدي المتواضع هذا

الباحث

## شكر وتقدير

الحمد لله الذي جعل الحمد مفتاحاً لذكره وخلق الأشياء ناطقة بحمده وشكره، والصلاة والسلام على نبيه محمد المشتق اسمه من اسمه المحمود، وعلى آله الطاهرين أولي المكارم والجود.

وبعد فلا يسعني بعد الانتهاء من هذا البحث إلا أن اعبر عن جزيل شكري وتقديري إلى أستاذي ومشرفي رسالتي الدكتور مضر احمد عبد الستار والدكتور احمد محمود عبد اللطيف لتفضلهم بالإشراف على الرسالة وتوجيهاتهم القيمة وآرائهم السديدة ومتابعتهم العلمية الجادة طيلة مراحل البحث.

وكذلك أتقدم بالشكر الجزيل إلى عمادة كلية العلوم ومنتسبي قسم الفيزياء – جامعة بابل لما قدموه من دعم وتسهيلات لطلبة الدراسات العليا.

كما أود أن أتقدم بالشكر الجزيل إلى طلبة الدراسات العليا كافة، وإلى كل من قدم مساعدة وتشجيع، جزاهم الله خير الجزاء.

شكري وتقديري إلى الأخ الزميل محمد غانم على ما أبداه من مساعدة وتعاون مستمر وتقديمه كل ما توفر لديه من مصادر.

وفي الختام أود أن اعبر عن صميم حبي واعتزازي إلى عائلتي، - أبي، وأمي، وأخوتي- التي أمدتني بالعون والتشجيع.

## قرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة نشهد أننا اطلعنا على الرسالة الموسومة ( التركيب الحزمي وبعض الخواص الفيزيائية لبلورة فوسفيد الألمنيوم باستعمال طريقة هارترى – فوك ) وقد ناقشنا الطالب (حمد رحمن جبر مرشد) في محتوياتها وذلك بتاريخ ٢٠٠٦/٦/١٠ ووجدنا أنها جديرة بالقبول لنيل درجة ماجستير علوم في علوم الفيزياء بتقدير ( **أمتياز** ) وعليه نوصي بقبول هذه الرسالة.

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. فؤاد شاكر هاشم

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: قسم الفيزياء- كلية التربية- جامعة بابل

التاريخ: / / ٢٠٠٦

عضو اللجنة

عضو اللجنة

التوقيع:

التوقيع:

الاسم: د. حارث إبراهيم جعفر

الاسم: د. غازي كمال سعيد

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة بغداد

العنوان: وزارة العلوم والتكنولوجيا

التاريخ: / / ٢٠٠٦

التاريخ: / / ٢٠٠٦

عضو اللجنة (المشرف)

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

التوقيع:

الاسم: د. مضر احمد عبد الستار

الاسم: د. احمد محمود عبد اللطيف

المرتبة العلمية: باحث علمي أقدم

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: وزارة العلوم والتكنولوجيا

العنوان: قسم الفيزياء- كلية العلوم- جامعة بابل

التاريخ: / / ٢٠٠٦

التاريخ: / / ٢٠٠٦

مصادقه عماده كلية العلوم

التوقيع

ا.م.د. عوده مزعل ياسر

عميد كلية العلوم

التاريخ: / / ٢٠٠٦

# الخلاصة

استعملت صياغة خلية الوحدة الكبيرة (LUC) بثمان ذرات في إطار الإهمال التام للتداخل التفاضلي (CNDO) لدراسة بعض خواص بلورة فوسفيد الألمنيوم والتي تكون ذات مشبك خارصيني، مع دراسة تأثير الضغط ودرجة الحرارة في هذه الخواص، ولعدم توفر معاملات CNDO للذرات المكونة للبلورة قيد الدراسة فقد تم إيجاد المعاملات المناسبة أولاً والتي استعملت في الحسابات الحالية.

تم حساب كل من طاقة الترابط، فجوة الطاقة غير المباشرة، عرض حزمة التكافؤ، عرض حزمة التوصيل، معامل المرونة الحجمي، وتوزيع شحنة التكافؤ، كما تم حساب طاقة المستويات المكونة لحزمة التوصيل والمستويات المكونة لحزمة التكافؤ. وقد أظهرت الدراسة الحالية بان نتائج (LUC-CNDO) تتفق بشكل جيد مع النتائج العملية فيما يخص ثابت الشبكة عند نقطة التوازن، طاقة الترابط، عرض حزمة التكافؤ، ومعامل المرونة الحجمي، وتتفق بشكل معقول بالنسبة لمستويات الطاقة، أما فجوة الطاقة فقد كانت ضعف قيمتها العملية تقريباً، وهو ما يتفق مع الدراسات السابقة باستعمال هذه الطريقة.

وقد درس تأثير إجهادي الكبس والسحب في الخواص أعلاه، ووجد أن فجوة الطاقة، وعرض حزمة التكافؤ، ومعامل المرونة الحجمي، وطاقة الترابط تزداد مع زيادة إجهاد الكبس، بينما يحصل نقصان في عرض حزمة التوصيل. أما عند زيادة إجهاد السحب فيكون التصرف للخواص أعلاه بالعكس، باستثناء طاقة الترابط. وكانت أعلى قيمة للإجهاد المستعمل ٩ كيكاسكال لان فوسفيد الألمنيوم يتحول من الطور الخارصيني إلى طور ارسنيد النيكل عند ضغط أعلى من ذلك.

كما تمت دراسة تأثير درجة الحرارة في الخواص السابقة، واعتمد هذا التأثير على تغيير ثابت الشبكة للبلورة مع تغيير درجة الحرارة. وقد وجد أن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة في كل من عرض حزمة التوصيل وطاقة الترابط، بينما يحصل نقصان في فجوة الطاقة وعرض حزمة التكافؤ. كان الحد الأعلى المستعمل لدرجة الحرارة ٣٠٠ كلفن. وقد تمت إضافة التصحيحات النسبية لفجوة الطاقة وتأثير نقطة الصفر في طاقة الترابط.

استنتج من هذا العمل أن نموذج (LUC-CNDO) يعطي نتائج جيدة، كما يعطي توقعاً جيداً لتأثير الضغط ودرجة الحرارة. ويؤكد هذا إمكانية الاستفادة من سرعة هذه الطريقة في الدراسات النوعية للمواد.

## Abstract

A large unit cell (LUC) formalism of eight atoms within complete neglect of differential overlap (CNDO) is used to study some properties of aluminum phosphide (AlP) crystal, which has zinc – blende crystalline system, and to investigate the effect of pressure and temperature on these properties. Semiempirical CNDO parameter sets for this crystal are deduced and used in the present work.

Cohesive energy, indirect band gap, valence band width, conduction band width, bulk modulus, and valence charge distribution. are all obtained. Some energy levels also calculated. LUC – CNDO calculations showed a good agreement for lattice constant at equilibrium point, cohesive energy, valence band width, and bulk modulus with experimental data. A reasonable agreement for energy levels with experimental data has been obtained. Band gap showed a good trend compared to theoretical values even when these values are not in a good agreement with the corresponding experimental values.

The effect of compressive stress and tensile stress on the above properties is investigated. It is found that the indirect band gap, valence band width, bulk modulus and cohesive energy increase with increasing the compressive stress, while the conduction band width decreases. Reverse of these behaviors are found with the effect of tensile stress except the cohesive energy. The maximum value of stress is taken to be 9 GPa, because beyond this value, the phase of AlP transforms from zinc blende phase to nickel arsenic phase.

The effect of temperature on these properties is also studied. The effect of temperature depends on the change of the lattice constant due to the change of temperature. It is found that the conduction bandwidth and cohesive energy increase with increasing the temperature, whereas the indirect band gap, and valence band width decrease. The maximum value of temperature that we studies is 300 K. Relativistic effects are added to band gap and zero point energy is added to the cohesive energy.

It is concluded that the (LUC-CNDO) model gives good results, and it has a reliable prediction for the effect of pressure and temperature. This shows the possibility of using this method in qualitative survey materials.

# المحتويات

الصفحة	الموضوع
أ	المحتويات
د	فهرست الجداول
هـ	فهرست الأشكال
ي	قائمة الرموز والمختصرات
<b>الفصل الأول: المقدمة</b>	
١	١-١ مقدمة عامة
٣	٢-١ معادلة شرودنكر
٤	٣-١ تقريب بورن - أوبنهايمر
٥	٤-١ تقريب الإلكترون الواحد
٦	٥-١ معادلة هارتري - فوك أو المجال المتوافق ذاتيا
٩	٦-١ الجمع الخطي للمدارات الذرية
١٢	٧-١ المدارات الذرية
١٢	١-٧-١ مدارات نوع سليتر
١٣	٢-٧-١ مدارات نوع كاوس
١٣	٨-١ التأثيرات النسبية
١٤	٩-١ تركيب فوسفيد الألمنيوم
١٨	١٠-١ الانتقالات الطورية في فوسفيد الألمنيوم
١٩	١١-١ الدراسات السابقة
٢٤	١٢-١ الهدف من البحث
<b>الفصل الثاني: المفاهيم النظرية</b>	
٢٥	١-٢ الطرائق شبه التجريبية
٢٦	١-١-٢ التداخل التفاضلي الصفري

الصفحة	الموضوع
٢٦	٢-١-٢ الإهمال التام للتداخل التفاضلي
٣٠	٢-٢ خلية الوحدة الكبيرة
٣٣	٣-٢ طريقة الربط المحكم
٣٦	٤-٢ طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي لخلية الوحدة الكبيرة للمواد الصلبة
٣٩	٥-٢ اختيار خلية الوحدة الكبيرة
<b>الفصل الثالث: الحسابات والنتائج</b>	
٤١	١-٣ البرامج والمخطط الانسيابي
٤٣	٢-٣ اختيار العوامل التجريبية
٤٤	٣-٣ الطاقة الكلية
٤٦	٤-٣ طاقة الترابط
٤٧	٥-٣ الخواص التركيبية لبلورة فوسفيد الألمنيوم
٤٩	٦-٣ التوزيع الإلكتروني لحزمة التكافؤ
٥٥	٧-٣ معامل المرونة الحجمي
٥٨	٨-٣ تحديد ثابت الشبكة كدالة للضغط
٦٠	٩-٣ تأثير الضغط في خواص بلورة فوسفيد الألمنيوم
٦٠	١-٩-٣ تأثير الضغط في معامل المرونة الحجمي
٦٢	٢-٩-٣ تأثير الضغط في طاقة الترابط
٦٣	٣-٩-٣ تأثير الضغط في التركيب الحزمي للبلورة
٧٤	٤-٩-٣ تأثير الضغط في توزيع شحنة التكافؤ
٧٨	١٠-٣ تحديد ثابت الشبكة كدالة لدرجة الحرارة
٧٩	١١-٣ تأثير درجة الحرارة في خواص البلورة

الصفحة	الموضوع
٧٩	١-١-٣ تأثير درجة الحرارة في طاقة الترابط
٨٠	٢-١-٣ تأثير درجة الحرارة في التركيب الحزمي للبلورة
٨٦	٣-١-٣ تأثير درجة الحرارة في توزيع شحنة التكافؤ
	<b>الفصل الرابع: المناقشة والاستنتاجات</b>
٨٨	١-٤ مناقشة النتائج
٨٨	١-٤ العوامل التجريبية
٨٩	٢-٤ طاقة الترابط
٩٠	٣-٤ فجوة الطاقة
٩٢	٤-٤ عرض حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل
٩٤	٥-٤ نقاط التناظر
٩٥	٦-٤ معامل المرونة الحجمي
٩٦	٧-٤ كثافة الشحنة التكافؤية
٩٧	٢-٤ الاستنتاجات
٩٩	٣-٤ المشاريع المستقبلية
١٠٠	المصادر

## فهرست الجداول

الصفحة	عنوانه	الجدول
١٧	النقاط عالية التناظر في حزم الطاقة للبلورة بوحدات $2\pi/a$ حيث $a$ هو ثابت الشبكة مع إحداثياتها .	١-١
١٨	بعض النقاط عالية التناظر في حزم الطاقة للبلورة كتركيب خطي للمدارات الذرية حيث $s_1$ يدل على المدار $s$ للذرة الأولى، $s_2$ يدل على المدار $s$ للذرة الثانية المجاورة للذرة الأولى وهكذا بالنسبة لـ $p_1$ و $p_2$ .	٢-١
٤٠	عدد وأنواع نقاط التناظر لبعض خلايا الوحدة الكبيرة.	١-٢
٤٤	العوامل التجريبية لطريقة وحدة الخلية الكبيرة لتقريب الإهمال التام للتداخل التفاضلي (-LUC CNDO) المستعملة لبلورة فوسفيد الألمنيوم في هذا البحث .	١-٣
٤٨	الخواص التركيبية والالكترونية لبلورة فوسفيد الألمنيوم عند ضغط صفر باسكال ودرجة حرارة صفر كلفن باستعمال طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي مع مقارنتها مع القيم النظرية والعملية المتوفرة.	٢-٣
٤٩	القيم الذاتية لنقاط التناظر $\Gamma$ و $X$ لبلورة فوسفيد الألمنيوم عند ضغط صفر باسكال ودرجة حرارة صفر كلفن مع مقارنتها بالقيم العملية وقيم نظرية أخرى.	٣-٣
٥٧	معامل المرونة الحجمي والتغير بمعامل المرونة الحجمي نسبة للضغط الذي تم حسابه باستعمال المعادلة (١٠-٣) من البرنامج والمعادلة (١٤-٣) مع إجراء موازنة لها مع نتائج عملية ونظرية أخرى.	٤-٣

## فهرست الأشكال

الصفحة	عنوانه	الشكل
١٦	البنية البلورية لفوسفيد الألمنيوم	١-١
١٦	منطقة برليون لشبيكة المكعب متمركز الأوجه مع توضيح النقاط عالية التناظر والخطوط المرافقة لها.	٢-١
١٩	منحنى الطاقة مقابل الحجم لأطوار مختلفة من فوسفيد الألمنيوم.	٣-١
٤٢	المخطط الانسيابي للبرنامج الحاسوبي المستعمل لإجراء الحسابات في هذا البحث.	١-٣
٤٥	الطاقة الكلية كدالة لثابت الشبيكة في بلورة فوسفيد الألمنيوم.	٢-٣
٤٨	طاقة الترابط مقابل ثابت الشبيكة لبلورة فوسفيد الألمنيوم.	٣-٣
٥١	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٠٠١) لبلورة فوسفيد الألمنيوم في حالة كون ذرات الفسفور على سطح الخلية وذرات الألمنيوم داخلها.	٤-٣
٥١	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (١١٠) لبلورة فوسفيد الألمنيوم في حالة كون ذرات الفسفور على سطح الخلية وذرات الألمنيوم داخلها.	٥-٣
٥٢	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٢٠٠) لبلورة فوسفيد الألمنيوم في حالة كون ذرات الفسفور على سطح الخلية وذرات الألمنيوم داخلها.	٦-٣
٥٢	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٤٠٠) في حالة كون ذرات الفسفور على سطح الخلية وذرات الألمنيوم داخلها.	٧-٣
الصفحة	عنوانه	الشكل
٥٣	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٠٠١) في حالة كون ذرات الألمنيوم على سطح الخلية وذرات الفسفور داخلها.	٨-٣
٥٣	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (١١٠) في حالة كون ذرات الألمنيوم على سطح الخلية وذرات الفسفور داخلها.	٩-٣
٥٤	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٢٠٠) في حالة كون ذرات الألمنيوم على سطح الخلية وذرات الفسفور داخلها.	١٠-٣
٥٤	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٤٠٠) في حالة كون ذرات الألمنيوم على سطح الخلية وذرات الفسفور داخلها.	١١-٣
٥٦	العلاقة بين الطاقة الكلية والحجم لبلورة فوسفيد الألمنيوم.	١٢-٣
٥٩	العلاقة بين ثابت الشبيكة واجهاد الكبس.	١٣-٣
٦٠	العلاقة بين ثابت الشبيكة واجهاد السحب .	١٤-٣
٦١	تأثير إجهاد الكبس على معامل المرونة الحجمي.	١٥-٣
٦١	تأثير إجهاد السحب على معامل المرونة الحجمي.	١٦-٣
٦٢	علاقة طاقة الترابط مع إجهاد الكبس .	١٧-٣
٦٢	علاقة طاقة الترابط مع إجهاد السحب .	١٨-٣
٦٣	علاقة عرض حزمة التكافؤ مع إجهاد الكبس.	١٩-٣
٦٣	علاقة عرض حزمة التوصيل مع إجهاد الكبس.	٢٠-٣
٦٤	علاقة فجوة الطاقة مع إجهاد الكبس.	٢١-٣
٦٥	علاقة عرض حزمة التكافؤ مع إجهاد السحب.	٢٢-٣
الصفحة	عنوانه	الشكل
٦٥	علاقة عرض حزمة التوصيل مع إجهاد السحب .	٢٣-٣
٦٦	علاقة فجوة الطاقة مع إجهاد السحب .	٢٤-٣
٦٧	تأثير إجهاد الكبس في طاقة المستوي $\Gamma_1$ .	٢٥-٣
٦٧	تأثير إجهاد الكبس في طاقة المستوي $X_{1C}$ .	٢٦-٣
٦٨	تأثير إجهاد الكبس في طاقة المستوي $X_{1V}$ .	٢٧-٣
٦٨	تأثير إجهاد الكبس في طاقة المستوي $X_{3V}$ .	٢٨-٣
٦٩	تأثير إجهاد الكبس في طاقة المستوي $\Gamma_2$ .	٢٩-٣
٦٩	تأثير إجهاد الكبس في طاقة المستوي $X_{3C}$ .	٣٠-٣
٧٠	تأثير إجهاد الكبس في طاقة المستوي $\Gamma_1$ .	٣١-٣
٧٠	تأثير إجهاد السحب في طاقة المستوي $\Gamma_1$ .	٣٢-٣
٧١	تأثير إجهاد السحب في طاقة المستوي $X_{1C}$ .	٣٣-٣
٧١	تأثير إجهاد السحب في طاقة المستوي $X_{1V}$ .	٣٤-٣
٧٢	تأثير إجهاد السحب في طاقة المستوي $X_{3V}$ .	٣٥-٣
٧٢	تأثير إجهاد السحب في طاقة المستوي $X_{3C}$ .	٣٦-٣
٧٣	تأثير إجهاد السحب في طاقة المستوي $\Gamma_2$ .	٣٧-٣
٧٣	تأثير إجهاد السحب في طاقة المستوي $\Gamma_1$ .	٣٨-٣

٧٤	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٠٠١) تحت تأثير إجهاد كبس مقداره ٩ كيكا باسكال.	٣٩-٣
٧٥	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (١١٠) تحت تأثير إجهاد كبس مقداره ٩ كيكا باسكال.	٤٠-٣
٧٥	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٢٠٠) تحت تأثير إجهاد كبس مقداره ٩ كيكا باسكال.	٤١-٣
٧٦	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٤٠٠) تحت تأثير إجهاد كبس مقداره ٩ كيكا باسكال.	٤٢-٣

الصفحة	عنوانه	الشكل
٧٦	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٠٠١) تحت تأثير إجهاد سحب مقداره ٩- كيكا باسكال.	٤٣-٣
٧٧	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (١١٠) تحت تأثير إجهاد سحب مقداره ٩- كيكا باسكال.	٤٤-٣
٧٧	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٢٠٠) تحت تأثير إجهاد سحب مقداره ٩- كيكا باسكال.	٤٥-٣
٧٨	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٤٠٠) تحت تأثير إجهاد سحب مقداره ٩- كيكا باسكال.	٤٦-٣
٧٩	العلاقة بين ثابت الشبكة ودرجة الحرارة لبلورة فوسفيد الألمنيوم عند ضغط صفر.	٤٧-٣
٨٠	تأثير درجة الحرارة في طاقة الترابط لبلورة فوسفيد الألمنيوم.	٤٨-٣
٨١	تأثير درجة الحرارة في عرض حزمة التكافؤ عند ضغط صفر باسكال.	٤٩-٣
٨١	تأثير درجة الحرارة في عرض حزمة التوصيل عند ضغط صفر باسكال.	٥٠-٣
٨٢	تأثير درجة الحرارة في فجوة الطاقة عند ضغط صفر باسكال.	٥١-٣
٨٢	تأثير درجة الحرارة في طاقة المستوي $\Gamma_1$ عند ضغط صفر باسكال.	٥٢-٣
٨٣	تأثير درجة الحرارة في طاقة المستوي $X_{1C}$ عند ضغط صفر باسكال.	٥٣-٣
٨٣	تأثير درجة الحرارة في طاقة المستوي $X_{1V}$ عند ضغط صفر باسكال.	٥٤-٣
الصفحة	عنوانه	الشكل
٨٤	تأثير درجة الحرارة في طاقة المستوي $X_{\epsilon V}$ عند ضغط صفر باسكال.	٥٥-٣
٨٤	تأثير درجة الحرارة في طاقة المستوي $\Gamma_2$ عند ضغط صفر باسكال.	٥٦-٣
٨٥	تأثير درجة الحرارة في طاقة المستوي $X_{\epsilon C}$ عند ضغط صفر باسكال.	٥٧-٣
٨٥	تأثير درجة الحرارة في طاقة المستوي $\Gamma_{10}$ عند ضغط صفر باسكال.	٥٨-٣
٨٦	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٠٠١) تحت تأثير درجة حرارة مقدارها ٣٠٠ كلفن وضغط صفر باسكال.	٥٩-٣
٨٦	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (١١٠) تحت تأثير درجة حرارة مقدارها ٣٠٠ كلفن وضغط صفر باسكال.	٦٠-٣
٨٧	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٢٠٠) تحت تأثير درجة حرارة مقدارها ٣٠٠ كلفن وضغط صفر باسكال.	٦١-٣
٨٧	كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٤٠٠) تحت تأثير درجة حرارة مقدارها ٣٠٠ كلفن وضغط صفر باسكال.	٦٢-٣

## قائمة الرموز والمختصرات

الرمز	المصطلح
a	ثابت الشبكة
a.	ثابت الشبكة عند نقطه التوازن
$a_r, a_z, a_v$	متجهات الانتقال الأساسيه للبلورة
$A_\mu$	الألفة الالكترونية
B	معامل المرونة الحجمي
$B'_0$	مشتقة معامل المرونة الحجمي نسبة للضغط
$C_{pk}$	معامل التمدد للدوال الموجيه البلورية كجمع خطي لوحدة الخلية
$C_{\mu i}$	معامل الجمع الخطي لدالة موجة المدار الذري $\mu$
dV	عنصر الحجم في ثلاثة أبعاد
E	الطاقة الكلية للنظام
$E_s$	طاقة نقطة الصفر
$E_{coh}$	طاقة الترابط
$E_{free}$	الطاقة الحرة للذرة
$E_p$	كهروساليه المدار p
$E_s$	كهروساليه المدار s
$F_{\mu\nu}$	مؤثر فوك الهاملتوني (مصنوفة فوك)
f(x)	داله التعديل
H	المؤثر الهاملتوني الكلي للنظام
$H^{core}$	المؤثر الهاملتوني الكلي لإلكترون واحد
$H_{\mu\nu}$	مصنوفة هاملتون

المصطلح	الرمز
جهد التأين للمدار $\mu$	$I_{\mu}$
جهد التأين للمدار s	$I_s$
جهد التأين للمدار p	$I_p$
تكامل كولوم	$J_j$
تكامل الاستبدال	$K_j$
متجه الموجه	$k$
عدد الدوال الأساس	$k_n$
العدد الكمي المداري	$l$
نقطة عالية التناظر في فضاء متجه الموجه	$L$
ثابت العيارية	$N$
العدد الكلي للإلكترونات	$n$
عدد الكم الأساسي	$n_a$
الضغط المسلط على البلورة	$P$
مصفوفة الكثافة للذرة B	$P_B$
مصفوفة التداخل بين المدارين $\mu$ و $\nu$	$P_{\mu\nu}$
المسافة بين الإلكترون p والإلكترون q	$r_{p,q}, r_{\nu}$
المسافة بين الذرتين A و B	$R_{AB}$
المتجه الانتقالي	$R_{\nu}$
التداخل بين المدارين $\mu$ و $\nu$	$S_{\mu\nu}$
الحجم	$V$
جهد التفاعل بين الكاتيونات الكافؤ على الذرة A مع قلب الذرة B	$V_{AB}$
التغير بالحجم	$\Delta V$

المصطلح	الرمز
مصفوفة القلب الموضعية (طاقه المدار الذري)	$U_{\mu\mu}$
حد التصحيح للطاقة الحركية	$W_1$
حد تصحيح الطاقة الكامنة	$W_2$
حد الانقسام البرمي-المداري	$W_3$
نقطة عالية التناظر في منطقة برليون	$X$
الدالة الموجية للمدارات الجزيئية في خليه الوحدة الكبيرة	$\Psi_n(k,r- R_v)$
مؤثر لا بلاس	$\nabla$
الدالة الموجية الناتجة من حاصل ضرب دوال أحادية الإلكترون	$\Psi(r_1,r_1,r_2\dots r_n)$
المدار الجزيئي	$\Psi_n(k,r)$
عامل الربط لطريقة CNDO	$\beta$
عامل الربط بين الذرتين A و B	$\beta_{AB}$
عامل الربط المعتمد على الذرة A	$\beta_B$
عامل الربط المعتمد على الذرة B	$\beta_B$
التكامل الثنائي للإلكترون بين الذرتين A و B	$\gamma_{AB}$
نقطة عالية التناظر في منطقة برليون	$\Gamma$
دلتا كرونكر بين المدارين $\mu$ و $\nu$	$\delta_{\mu\nu}$
القيمة الذاتية لهاملتونييه فوك	$\epsilon$
معاملات Varshni للحرارة	$B_{var}, \alpha_{var}$
الأس المداري لمدارات كايوس	$\alpha$
الأس المداري لمدارات سليتر	$\zeta$

المصطلح	الرمز
التكامل الثنائي الإلكتروني	$(\mu\nu/\lambda\sigma)$
الدالة الموجية التي تتضمن إحداثيات الموقع والبرم	$\chi$
كثافة الشحنة الإلكترونية	$\rho(r)$
الإهمال التام للتداخل التفاضلي	CNDO
الشبكة متمركزة الأوجه	fcc
الإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي	INDO
مدارات نوع كاوس	GTO
التركيب الخطي للمدارات الذرية	LCAO
خلية الوحدة الكبيرة	LUC
الإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي المطورة	MINDO
منطقة برليون المصغرة	RBZ
المجال المتوافق ذاتياً	SCF
مدارات نوع سليتر	STO
تركيب المشبك الخارصيني	ZB

# الفصل الأول

## المقدمة

## ١ - ١ مقدمة عامة General Introduction

تمثل نظرية الكم إحدى أهم الدعائم الرئيسية التي تقوم عليها الفيزياء الحديثة. فهي تنطوي على أفكار ومفاهيم متقدمة، يمكن على أساسها تفسير مختلف الظواهر الفيزيائية ولاسيما المجهرية منها بدقة تفوق الأسلوب التقليدي الذي يتسم عادة بالوصف التقريبي للحقائق. والسمة الأساسية لهذه النظرية أنها تكاد تعتمد كلياً على الأسلوب الرياضي للتعبير عنها، وعلى الرغم من التعقيدات الرياضية التي تعترى صياغة هذه النظرية إلا أن ذلك يمكن تذليله من خلال الأفكار والمفاهيم الرياضية الضرورية. وهذا ما قد تم فعلاً عن طريق توفر الحاسبات ونمو قدرتها الفائقة وسرعتها المتزايدة يوماً بعد يوم بفعل تطور التكنولوجيا.

ومن جانب آخر فإن السنين الأخيرة حملت في طياتها إلقاء الضوء على دراسة الخواص التركيبية والالكترونية لأشباه الموصلات نتيجة لازدياد أهميتها في المجالات العلمية والأكاديمية والتكنولوجية، وهناك الكثير من البحوث التي اهتمت بدراسة التركيب الحزمي للمواد شبه الموصلة [١، ٢].

إلا أن المعضلة التي واجهت هذا النوع من البحوث هي أنها تتطلب تدخل الميكانيك الكمي والعديد من التقريبات الأساسية ولاسيما إذا كانت هذه المواد ذات عدد ذري كبير، مما دعا إلى تطوير طرائق تقريبية بالاعتماد على ميكانيك الكم خلال السنوات السابقة. وعلى الرغم من التطور الكبير والسريع في القابليات الحاسوبية المستعملة لتطوير الطرائق النظرية، إلا أن هذه الطرائق بقيت مقتصرة على الأنظمة المحددة الحجم والمحددة الذرات، مما دعت الحاجة إلى إدخال طرائق تقريبية لمعالجة هذه المشاكل والوصول إلى حلول مقبولة الدقة، ومن ثم أصبحت هذه الطرائق ذات أهمية عظمى ولاسيما في تقدير مستويات الطاقة للالكترونات في المواد الصلبة [٣، ٤].

أحدى هذه الطرائق التقريبية هي نظرية خلية الوحدة الكبيرة والتي تستعمل في هذا البحث لدراسة بعض الخواص الفيزيائية لبلورة فوسفيد الألمنيوم، وهذه الطريقة تستند على طريقة المجال المتوافق ذاتياً المعروفة على نطاق واسع في ميكانيك الكم.

ومن حيث ترتيب الرسالة فقد تضمن الفصل الأول وصفاً لبعض التقريبات الأساسية بشيء من التفصيل وقد كانت البداية من معادلة شرودنجر في الفقرة (١-٢)، تبعته بعض التقريبات لحل هذه المعادلة بدأت بتقريب بورن - اوبنهايمر (Born-Oppenheimer) في الفقرة (١-٣) ثم ذكر المبادئ الأساسية لطريقة هارترى- فوك في الفقرة (١-٥). وقد تم استعمال طريقة الجمع الخطي للمدارات الذرية للتعبير عن المدارات الجزيئية سيتم مناقشتها في الفقرة (١-٦)، مع إعطاء نبذة عن نوعين من الدوال الأساس التي تستعمل عادة في وصف هذه المدارات وهذا الوصف تم في الفقرة (١-٧). أما الفقرة (١-٨) فقد تضمنت موضوع التأثيرات النسبية باختصار، والفقرتان (١-٩) و(١-١٠) تضمنتا ذكراً للخواص الأساسية لبلورة فوسفيد الألمنيوم إذ تحتويان على وصف لتكوين هذه البلورة والانتقالات الطورية لها على التوالي. أما الفقرة (١-١١) فهي تتضمن أهم الدراسات السابقة المتعلقة بهذا البحث حتى وقت كتابة هذا البحث، وكانت آخر فقرة في هذا الفصل هي الفقرة (١-١٢) والتي احتوت على الهدف من البحث.

أما الفصل الثاني فقد بدأ بالمفاهيم النظرية التي اعتمدت عليها طريقة هارترى - فوك لتسهيل حسابات التركيب الحزمي التي تمثلت بالطرائق شبه التجريبية في الفقرة (١-٢)، حيث تم إعطاء وصف لهذه الطرائق بشيء من التفصيل. ثم وصف لطريقة خلية الوحدة الكبيرة وأهميتها استعمالها في الفقرة (١-٣)، أما الفقرة (١-٢) فقد أعطت وصفاً لطريقة الربط المحكم في المواد الصلبة، والفقرة (١-٤) أعطت القوانين الخاصة بالمواد الصلبة التي نتجت بعد إدخال طريقة الوحدة الكبيرة مع طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي.

الفصل الثالث يحتوي المخطط الانسيابي للبرامج الحاسوبية لهذه الطريقة مع نتائج التركيب الحزمي وتأثيرات الضغط والحرارة على هذه الخواص.

وأخيراً فإن مناقشة النتائج والاستنتاجات والمقترحات المستقبلية قد تم ذكرها في الفصل الرابع من البحث.

## ١ - ٢ معادلة شرودنكر Schrödinger Equation

إنّ حالة أي نظام توصف بدالة الموجة  $\Psi$  التي تعتمد بدورها على موقع الإلكترونات والنويات في ذلك النظام. ودالة الموجة هذه يتم حسابها عن طريق حل معادلة شرودنكر رياضياً أو عددياً، وحلها يعطي الطاقة الكلية للنظام وبعض الخواص الفيزيائية، وهذه المعادلة تكتب على الشكل الآتي [٥، ٦]:

$$H\Psi = E\Psi \dots\dots\dots (١-١)$$

حيث أن:

H : المؤثر الهاملتوني الكلي للنظام .

$\Psi$  : الدالة الموجية .

E : الطاقة الكلية للنظام .

إنّ الدالة الموجية التي تصف حالة النظام يجب ان تكون دالة ذاتية لذلك المؤثر الهاملتوني [٧]. أما المؤثر الهاملتوني الكلي لنظام يحتوي على عدد n من الإلكترونات و M من النويات فيمكن كتابته بدلالة الوحدات الذرية كالتالي [٨]:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_p^n \nabla_p^2 + \sum_p^n \sum_q^M \sum_{p<q} r_{pq}^{-1} - \sum_A^M \sum_p^n z_A r_{Ap}^{-1} + \sum_A^M \sum_{A<B} z_A z_B R_{AB}^{-1} \dots (٢-١)$$

حيث ان الأحرف الكبيرة ترمز للنويات والصغيرة للإلكترونات كذلك فان:

$Z_B, Z_A$ : شحنة النواة للذرة A والذرة B على التوالي.

$r_{pq}$ : المسافة بين الإلكترونين q و p.

$\nabla^2$ : مؤثر لا بلاس ويعطى بالصيغة الآتية:

$$\dots\dots\dots (٣-١) \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

إنّ المعادلة (٢-١) تحتوي على خمسة حدود كما هو واضح، حيث أن الحد الأول والثاني يمثلان الطاقة الحركية للنويات والإلكترونات على التوالي، بينما يمثل الحد الرابع الطاقة الناتجة عن تجاذب كولوم بين الإلكترون p والنواة A، بينما يمثل الحدان الثالث والخامس طاقة التنافر بين الإلكترونات والنويات على التوالي.

إنّ الحل التام لمعادلة شرودنكر للأنظمة التي تحتوي على عدد كبير من الذرات والإلكترونات غير ممكن، إن لم يكن مستحيلاً، وذلك بسبب العدد الكبير من العمليات الرياضية المعقدة [٩]. ولهذا السبب فمن الضروري اللجوء إلى عدد من التقريبات لغرض تبسيط الحدود والمسائل المعقدة، والوصول إلى حل مناسب.

## ١-٣ تقريب بورن – اوبنهايمر

### Born – Oppenheimer Approximation

يعدّ تقريب بورن – اوبنهايمر التقريب الأول في سلسلة التقريبات، حيث يعمل بصورة فعّالة على فصل الطاقة الحركية للنوى عن الطاقة الالكترونية ومن ثم معالجة حركة الالكترونات بصورة مستقلة عن حركة النويات [١٠]. ولذلك فان الدالة الموجية سوف تنقسم إلى جزئين، وكالآتي:

$$\Psi = \Psi_e (R, r) \Psi_n (R) \dots\dots\dots (٤ - ١)$$

حيث أن:

$\Psi_n$  : الدالة الموجية للنويات وتعتمد على احداثيات النويات .

$\Psi_e$  : الدالة الموجية للالكترونات وتعتمد على الإحداثيات الالكترونية والنوية.

يفترض هذا التقريب ان النواة تكون ثابتة، وهذا يحدث نظراً لكون كتلة النواة كبيرة مقارنة بكتلة الالكترونات، ولهذا فإنّ النويات تتحرك ببطء شديد مقارنة بحركة الالكترونات، وبعد فصل الحركتين طبقاً لهذا التقريب فمن الممكن إهمال مؤثر طاقة النويات في المعادلة (٢-١)، والمتمثلة بالحدين الأول والخامس، ولذلك سيصبح المؤثر الهاملتوني الالكتروني طبقاً لهذا التقريب كالآتي [١١]:

$$H^{el} = -\frac{1}{2} \sum_p \nabla_p^2 + \sum_p \sum_{p<q} r_{pq}^{-1} - \sum_A \sum_p Z_A r_{Ap}^{-1} \dots\dots\dots (٥-١)$$

وبهذا فان معادلة شرودنكر يمكن أن تكتب كالآتي:

$$H^{el} \Psi^{el} = E^{el} \Psi^{el} \dots\dots\dots (٦-١)$$

حيث أن :

$\Psi^{el}$  : الدالة الموجية الالكترونية التي تصف حركة الالكترونات في مجال النوى.

$E^{el}$  : الطاقة الالكترونية الكلية للنظام.

## ٤ - ١ تقريب الإلكترون الواحد One Electron Approximation

إن التقريب الذي وضعه بورن و اوبنهايمر لم يؤدّ إلى حل معادلة شرودنكر بصورة تامة للأنظمة المتعدده الالكترونات، وطبقاً لذلك سوف يتم اللجوء إلى تقريب آخر، ألا وهو تقريب الإلكترون الواحد، وهذا التقريب يستند على أساس أنّ الالكترونات لا تتفاعل مباشرة بعضها ببعض، وعلى هذا الأساس فإنّ كلّ إلكترون يمكن تمثيله بدالة موجية خاصة به. ودالة الالكترون هذه تحسب كما لو كان الالكترون يتحرك بمجال النواة مضافاً اليه مجال آخر يمثل التأثيرات المسلطة عليه من قبل جميع الالكترونات الأخرى، وبتعبير آخر ستكون المعادلة الخاصة بكل إلكترون على الشكل الآتي:

$$H_i \Psi_i (r_i) = \varepsilon_i \Psi_i (r_i) \dots\dots\dots (٧-١)$$

وعليه يمكن كتابة الدالة الموجية الكلية للنظام كحاصل ضرب لدوال ذات إلكترون واحد، وكما يأتي [١٢]:

$$\Psi_{HP} (r_1, r_2 \dots r_n) = \chi_1 (r_1) \chi_2 (r_2) \dots\dots\dots \chi_n (r_n) \dots\dots\dots (٨-١)$$

حيث ان:

$\chi$ : دالة تسمى دالة البرم المدارية وتتضمن هذه الدالة كل من البرم والموقع .

$\Psi_{HP}$  : دالة تعرف بمضروب هارترتي [١٣] وهي تمثل حاصل ضرب الدوال الخاصة بكل إلكترون، إن مضروب هارترتي لا يحقق مبدأ باولي للاستبعاد الذي يفترض أن الدالة الموجية التي تصف حركة الإلكترون يجب أن تكون غير متناظرة، أي أن عملية استبدال أي زوجين من الإحداثيات الإلكترونية ببعضها البعض يؤدي إلى تغيير في إشارة الدالة الكلية، على أن الاستبدال يجب ان يتم لمرة واحدة ولإحداثيات زوج واحد من الإلكترونات [١٤].

ولغرض تحقيق مبدأ باولي للاستبعاد وصفة اللاتناظر للدالة الموجية سيتم كتابة الدالة الموجية للنظام بدلالة محدد سليتر المكون من الدوال الأحادية الإلكترون، وكما يأتي [١٥، ١٦، ١٧]:

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (9-1)$$

حيث أن  $N$  هو ثابت العيارية.

إنّ هذا النوع من الدوال المبيّنة أعلاه يسمى بالدوال المحددية (Determinantal wave function). المعادلة الأخيرة (٩-١) يمكن كتابتها كمضروب للعناصر القطرية المحتواة في المصفوفة نفسها أي أن:

$$\Psi(1,2,\dots,n) = |\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_n(n)| \quad (10-1)$$

## ٥-١ معادلة هارترتي – فوك أو المجال المتوافق ذاتياً

### Hartree – Fock Equation or Self- Consistent Field

ذكرنا في الفقرة السابقة إنّ تقريب الإلكترون الواحد يؤدي إلى دالة محددية كما في المعادلة (٩-١) التي تمثل منظومة مكونة من  $n$  من الإلكترونات، غير أن ماهية دالة اليرم المدارية لم تحدد بعد، أي أن حل معادلة شرودنكر سوف تتعقد في حالة التعامل مع أنظمة ذرية متعددة الإلكترونات أو مع الجزيئات أو المواد الصلبة، ولغرض التخلص من هذا التعقيد تقدم كل من هارترتي وفوك بطريقة للتعامل مع هذه الأنظمة.

إنّ هذه الطريقة تعتمد على طريقة التغيرات في الميكانيك الكمي، وهذا المبدأ ينص على أن الطاقة المحسوبة من القيمة المتوقعة في المؤثر الهاملتوني سوف تكون دائماً أكبر أو مساوية لطاقة المستوي الأرضي للنظام [١٤]. تبحث هذه الطريقة في حل معادلة شرودنكر بصورة تقريبية وتعد طريقة التقريب الأفضل للدوال الموجية، علاوة على ذلك فإنها تعد نقطة بداية لحسابات أكثر دقة [١٨]. وهذه الطريقة تحدد مجاميع مدارات اليرم التي تعطي أوطأ مستوي للطاقة ومن ثم تعطي أفضل محددة منفردة، حيث أن محددة سليتر ذات الطاقة الأقل تقترب كلما تم الحصول على دالة الموجة الحقيقية لصيغة الدالة المفترضة لمحددة سليتر المنفردة. وعلى الرغم من استعمالها الواسعة إلا أن هذه الطريقة تحتوي على نسبة خطأ عند مقارنة القيم المحسوبة بها مع القيم التجريبية والسبب يعود إلى إهمال الترابط في حالة اليرم المتعاكس [١٩]. والاشتقاق الكامل لهذه المعادلات موجود في المصدر [٢٠]. إلا أننا سوف نركز على ما يهمنا منها في هذا البحث حيث تكتب معادلات هارترتي – فوك على الشكل الآتي:

$$\left\{ H^{core} + \sum_j^n [2J_j - K_j] \right\} \psi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j \quad i=1, 2, \dots, K_n \quad (11-1)$$

حيث أن :

$H^{core}$  : المؤثر الهاملتوني لإلكترون واحد يتحرك في مجال النوى .

$J_j$ : مؤثر كولوم وهو يمثل تداخل شحنات الإلكترونات فيما بينها.

$K_j$ : مؤثر الاستبدال وهو ناتج من استبدال الإحداثيات الإلكترونية المختلفة من مفوك محددة  $\Psi$  .

$\epsilon_{ij}$ : الطاقة الإلكترونية للإلكترونات في المدار  $i$  و  $j$  .

وهذه الحدود السابقة تعطي بالعلاقات الآتية:

$$H^{\text{core}}(j) = -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_A Z_A r_{jA}^{-1} \dots\dots\dots (١٢-١)$$

$$J_j(1) = \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) dV_2 \dots\dots\dots$$

(١٣-١)

$$K_j(1)\psi_i(1) = \left[ \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) dV_2 \right] \psi_j(1) \dots\dots\dots (١٤-١)$$

حيث أنّ الكمية داخل الأقواس الكبيرة في الطرف الأيسر من المعادلة (١١-١) تعرف بمؤثر فوك الهاملتوني [١٢] ويرمز لها بالرمز  $F^{\wedge}$ ، وعليه فيمكن تبسيط هذه المعادلة، ووضعها بالصورة:

$$F^{\wedge} \psi_j = \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j \dots\dots\dots (١٥-١)$$

وبحل هذه المعادلات التفاضلية- التكاملية نتوصل إلى دالة شكل المدار  $\Psi$  وقيمة الطاقة الإلكترونية. وتكمن الصعوبة في هذه المعادلات في التعقيد الناتج عن وجود مؤثر الاستبدال [٢١ و ٢٢] ولغرض حساب  $\psi_j$  فإنه يستوجب حساب مؤثر الاستبدال ومؤثر كولوم، وإنجاز ذلك يجب أن تكون  $\psi_j$  وباقي الدوال معلومة . ولذلك سوف تحل هذه المعادلات عددياً، وذلك يتم بفرض تخمين أولي لمجموعة من الدوال  $\psi$ . ويتم بعد ذلك حساب مؤثر الاستبدال ومؤثر كولوم، فإذا كان فرق الطاقة المحسوب من المعادلات الافتراضية والمعادلات الناتجة صغيراً جداً نسبة إلى الطاقة الكلية للجزيئة أو البلورة تتوقف الحسابات [١٨]. أما إذا لم يتحقق هذا الشرط فتعاد عملية الحساب، إلا أنّ الدوال التي نعوضها في هذه المرة هي الدوال الناتجة من الخطوة السابقة، وتستمر هكذا حتى تصل إلى مرحلة يكون فيها فرق الطاقة بين مرحلتين حسابيتين متتاليتين صغيراً جداً نسبة إلى الطاقة الكلية للجزيئة أو البلورة [١٠]. أما إذا كانت الطاقة لا تتقارب فهذا يعني فشل هذا التخمين الأولي، ولذلك يتم اللجوء إلى تخمين آخر وهكذا نستمر حتى نصل إلى تخمين يعطي طاقة متقاربة، ولأجل هذا السبب فإن معادلة هارترلي – فوك تسمى بطريقة المجال المتوافق ذاتياً [٢٣]. حيث أنّ التوافق الذاتي يعتمد على التخمين الأولي، فكلما كان التخمين الأولي دقيقاً فإن التوافق يكون سريعاً وسوف تكون الدقة عالية [٢٤]. علماً أنّ الحسابات الأولى التي تم إجراؤها باستعمال هذه الطريقة قد تم تطبيقها على الماس والسليكون والقصدير والجرمانيوم [٢٥]، وأعطت نتائج جيدة مقارنة مع النتائج العملية والحسابات النظرية الأخرى.

## ٦-١ الجمع الخطي للمدارات الذرية

### Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)

في البند السابق تم التوصل إلى حل لمعادلة هارترلي فوك وذلك بافتراض إنّ كل الكترون يتحرك في مجال النوى مضافاً إليه معدل مجال الإلكترونات الأخرى. إلا انه ومن الناحية العملية فقد وجد أن حساب المجال المتوافق ذاتياً عملية صعبة جداً، وذلك بسبب عدم توفر خاصية التناظر الكروي في دالة الجهد إذ ان هذه الصفة تنطبق على الذرات فقط لأنّ الإلكترونات تكون ذات تماثل كروي بها. كما أنّ طريقة هارترلي فوك تعطي دوالاً عددية يصعب إجراء عملية التكامل لها. ولأجل ذلك يجب أن نلجأ إلى طرائق تقريبية لبناء الدوال الخاصة بالجزيئات أو المواد الصلبة. وأسهل هذه الطرائق وأفضلها هي ما تسمى بطريقة الجمع الخطي للمدارات الذرية (Linear combination of atomic orbitals) وتكتب اختصاراً (LCAO) [١٧ ، ٢٧]. وهذه الطريقة مفيدة في

اختصار الجهود الحسابية، واختصار الزمن المستهلك في إنجاز هذه الحسابات، فضلاً عن أنها لا تدخل في المعادلات التفاضلية التكاملية بل تستبدلها بمعادلات جبرية. وعلى أساس هذه الطريقة فإن المدارات الذرية يمكن ان يعبر عنها كاتحاد خطي لمجموعة من المدارات الذرية المتمركزة قرب النويات المختلفة باستعمال معاملات جمع مناسبة [١٧]. وبهذا يمكن صياغة الدالة الموجية للنظام كتركيب خطي للمدارات الذرية، حيث أن الدالة الموجية الجزئية ستكون على الشكل الآتي [٢٨]:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{K_n} C_{\mu i} \phi_{\mu}^{A0} \quad \mu=1, 2, \dots, k_n \quad \dots \dots \dots (16-1)$$

حيث أن :

$\phi_{\mu}^{A0}$  : الدوال الأساس من المدارات الذرية .

$k_n$  : عدد المدارات الذرية .

$C_{\mu i}$  : معاملات تمثل نسبة مساهمة الالكترونات وتأثيرها في المدار الذري، كما تشير إلى مقياس لتركيز الشحنة في نقطة ما في الفراغ.

النتائج التي سبق وان تم الحصول عليها بهذه الطريقة تعتمد على المدارات الذرية  $\phi_{\mu}^{A0}$  ، فإذا كانت هذه الدالة تامة فإن النتائج ستكون مطابقة للحلول العددية لمعادلة هار تري – فوك، لكن من الناحية النظرية فإن المدارات الذرية لا تكون تامة لذلك تحصل بعض الأخطاء عند تحديد  $\Psi$ . أما الدقة المطلوبة في هذه الطريقة فيمكن الوصول إليها عن طريق التحكم في عدد الدوال الأساس المستعملة في عملية الجمع الخطي.

إنّ الدوال الأساس المستعملة لتمثيل المدارات الجزئية يمكن تقسيمها إلى ثلاثة مجاميع، هي [١٢، ١٧]:

١. مدارات التكافؤ: تشمل المدارات في قشرة التكافؤ لكل ذرة.
  ٢. المدارات المصغرة: تضم هذه المجموعة مدارات التكافؤ فضلاً عن مدارات القشرة الداخلية للذرات.
  ٣. المدارات الممتدة: وتضم مجموعة الدوال الأساس المصغرة فضلاً عن مدارات القشرة الخارجية غير المشغولة. ففي جزيئة (AIP) مثلاً فإن المدارات أعلاه ستكون على الشكل الآتي:
١. مدارات التكافؤ هي: ( $3p_z, 3p_y, 3p_x, 3s$ ) للألمنيوم ونفسها للفسفور.
  ٢. المدارات المصغرة هي: ( $2p_z, 2p_y, 2p_x, 2s, 1s$ ) فضلاً عن مدارات التكافؤ في النقطة رقم واحد للألمنيوم ومثلها للفسفور.
  ٣. المدارات الممتدة: هي مدارات القشرة الثانوية  $3d$  لكل من الألمنيوم والفسفور، فضلاً عن ما ذكر في النقطتين (١) و (٢).
- وتتفاوت هذه المدارات في دقتها، حيث يعد النوع الأول الأقل دقة إلا أنه يستعمل بصورة شائعة بسبب سرعته في معالجة الأنظمة الكبيرة جداً .

بعد اختيار الدوال الأساس يتم استعمال طريقة التباير لاستخراج قيم الثوابت، وان التغيير يحصل في قيم الثوابت للحصول على اقل طاقة متوقعة [٢٨].

إن صيغة التعامد في تقريب الجمع الخطي للمدارات الذرية يعطى بالصورة الآتية:

$$\sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad \dots \dots \dots (17-1)$$

حيث أن :

$\delta_{ij}$  : هي دلتا كرونكر (Kronecker delta)

$S_{\mu\nu}$ : تكامل التداخل بين المدارات الذرية ويكتب كالاتي:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\mathbf{r})\phi_{\nu}(\mathbf{r})dV_1 \dots\dots\dots (18-1)$$

عند تغيير قيم معاملات الجمع لغرض الحصول على أوطأ قيمة للطاقة فهذا يقود إلى مجموعة من المعادلات يطلق عليها معادلات روثنان – هال (Roothaan – Hall) [١٢ ، ١٨]، وهذه المعادلة يمكن كتابتها كالاتي :

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, n \dots\dots\dots (19-1)$$

حيث ان :

$\epsilon_i$  : الطاقة للإلكترون واحد .

$F_{\mu\nu}$  : مصفوفة فوك وتعطى بالصورة [١٧] :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \left( (\mu\nu/\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda/\nu\sigma) \right) \dots\dots\dots (20-1)$$

حيث  $P_{\lambda\sigma}$  هي مصفوفة الكثافة

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{occ} C_{\lambda i}^* C_{\sigma i} \dots\dots\dots (21-1)$$

حيث الحاصل الجمعي  $\sum_i^{occ}$  يشير إلى المدارات الجزيئية المشغولة، بينما  $(\mu\nu/\lambda\sigma)$  تمثل التكاملات الثنائية للإلكترون وتكتب بالمعادلة الاتية :

$$(\mu\nu/\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(1)\phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2)\phi_{\sigma}(2) dV_1 dV_2 \dots\dots\dots (22-1)$$

إن الطاقة الالكترونية الكلية تكتب على الشكل الآتي:

$$E^{el} = 2 \sum_i^n H_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \dots\dots\dots (23-1)$$

المعادلة (٢٣ – ١) يمكن ان تكتب بدلالة التكامل عبر المدارات الذرية، فباستعمال المعادلات (١٣-١) و (١٤-١) و (٢٠-١) - (٢٣) فإن الطاقة الالكترونية تكون كالاتي:

$$E^{el} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu/\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda/\nu\sigma)] \dots\dots (24-1)$$

## ٧-١ المدارات الذرية Atomic Orbitals

إن المدارات التي تستعمل لإجراء الحسابات في نظرية الجمع الخطي للمدارات الذرية يمكن تقسيمها بصورة عامة على نوعين هما [٢٩ ، ٣٠]:

## ١-٧-١ مدارات نوع سليتر (Slater – Type Orbitals (STO)

هذه المدارات تتكون من جزئين، جزء زاوي وجزء قطري، وقد تم اكتشافها من قبل سليتر. الجزء القطري من هذه المدارات يعطى بالصيغة الآتية:

$$R_{nl}(r) = (2\zeta)^{n_a+1/2} [(2n_a)!]^{-1/2} r^{n_a-1} \exp(-\zeta r) \dots\dots\dots (٢٥-١)$$

حيث ان  $n_a$ ، 1: هما عددا الكم الرئيسي والزاوي على التوالي.

٢: الأس المداري الذي يحدد مقدار توزيع الشحنة في الذرات والجزيئات والمواد الصلبة ويحدد على أساس قواعد سليتر [١٢].

هذه المدارات تعطي وصفاً جيداً للتوزيع الالكتروني .

## ٢-٧-١ مدارات نوع كاوس (Gaussian -Type Orbitals (GTO)

هذا النوع من المدارات لا يختلف عن النوع الأول إلا في الأس المداري الذي يعتمد على  $r^2$  بدلاً من  $r$ . الجزء القطري لهذا النوع يعطى بالشكل الآتي :

$$R(r, \alpha) = N r^{n_a-1} \exp(-\alpha r^2) \dots\dots\dots (٢٦-١)$$

حيث N هو ثابت العيارية ويكتب كالاتي:

$$N = 2^{n_a+1} [(2n_a - 1)!!]^{-1/2} (2\pi)^{-1/4} \alpha^{(2n_a+1)/4} ] \dots\dots\dots (٢٧-١)$$

الفائدة في مدارات نوع سليتر هي أنّ التكاملات الرباعية المركز التي تظهر في طريقة المجال المتوافق ذاتياً يمكن ان تختصر إلى تكاملات ثنائية المركز، التي بدورها تحسب بصورة سهلة من دون الرجوع إلى التكاملات العددية [١٧]. هذا النوع يستعمل بصورة واسعة في حسابات دالة الكثافة [٣١].

في هذه الرسالة سنستعمل مدارات نوع سليتر، لأنّ جميع التكاملات التي تحدث نتيجة لتقريبات الإهمال التام للتداخل التفاضلي يمكن تقديرها تحليلاً باستعمال هذه المدارات [٣٢].

## ٨-١ التأثيرات النسبية Relativistic Effects

تعد التأثيرات النسبية ذات أهمية كبيرة في حسابات التركيب الحزمي للنوى ذات الأعداد الذرية الكبيرة، التي يكون فيها العدد الذري أكبر من  $10^{33,34}$ ، حيث أنّ المؤثرات الهاملتونية النسبية تسهم في الفرق بين مستويات الطاقة [٣٥]. وتزداد هذه التأثيرات بزيادة الأعداد الذرية حتى أنها تصل في العناصر الثقيلة إلى حد تكون فيه مساوية أو أكبر من فجوة الطاقة لهذه العناصر. حيث يتضمن المؤثر الهاملتوني الكلي الصيغة الآتية:

$$H=H_0+W_1+W_2+W_3 \dots\dots\dots (٢٨-١)$$

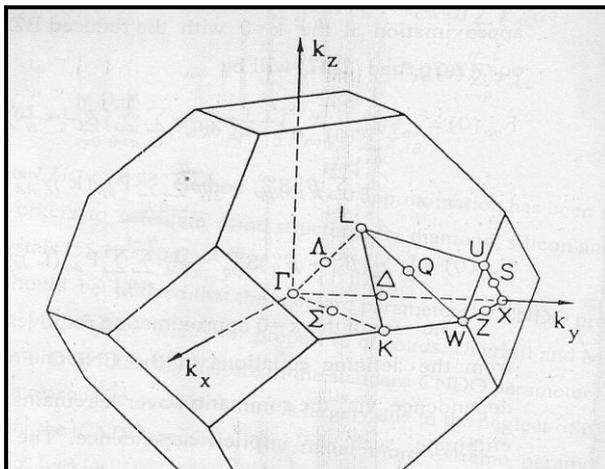
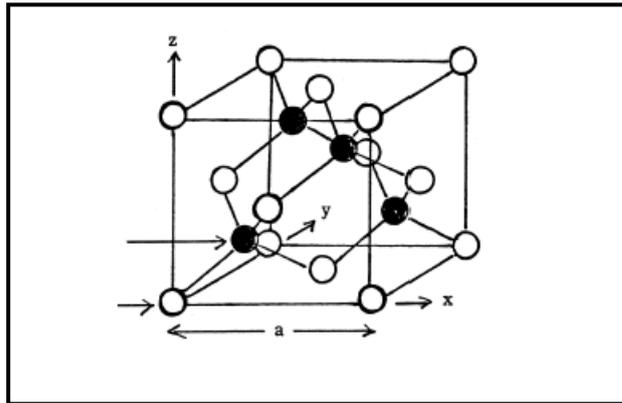
إذ أن H هو المؤثر الهاملتوني لمعادلة شرودنكر غير النسبية الذي يشمل الطاقة الحركية والطاقة الكامنة، أما الحدود الثلاث الباقية  $W_1, W_2, W_3$  فهي تمثل حد التصحيح للطاقة الحركية وحد تصحيح الطاقة الكامنة المسمى بحد دارون وحد الانقسام البرمي-المداري على التوالي.

الحد الأول والثاني من التأثيرات النسبية يكون مقتصرًا على الحالات المتعلقة بالمدار حيث  $(l=0)$  و هو عدد الكم الزاوي. أما تأثيرات الانقسام البرمي – المداري فيكون غالباً مقتصرًا على الحالات المتعلقة بالمدار p. حسابياً يكون إدخال الحدين الأول والثاني أكثر سهولة ضمن حسابات المؤثر الهاملتوني من حد الانقسام البرمي-المداري، ولهذا السبب فان البحوث

المهتمة بدراسة المواد الصلبة تتضمن التصحيحات النسبية للحد الأول والثاني فقط [٣٨،٣٧،٣٦] أكثر من البحوث التي تأخذ بنظر الاعتبار تأثيرات الانقسام البرمي-المداري [٣٩]. حيث أنّ حد الانقسام البرمي-المداري يتراوح ما بين ٠.٠٥ - ٠.٠٧ إلكترون-فولت لبلورة فوسفيد الألمنيوم [٤٠،٤١]، وقد وجد Chow و Liu [٤٢] أن إدخال التصحيحات النسبية سوف يؤدي إلى نقصان في فجوة الطاقة بحدود ٠.٠١٩ إلكترون-فولت. ولهذا سوف يتم إدخال التصحيحات النسبية لفجوة الطاقة للحصول على نتائج أكثر دقة، حيث تم إدخال تصحيحات الانقسام البرمي-المداري بواسطة الاستعانة بالقيم العملية للانقسام البرمي-المداري للمدار  $p$  في قمة حزمة التكافؤ للتركيب (الخاصيني) التي تعطى بالمقدار ٠.٠٥٦٥ إلكترون-فولت بالنسبة لفوسفيد الألمنيوم [٤٢].

## ٩-١ تركيب فوسفيد الألمنيوم Aluminum Phosphide Structure

إن تركيب بلورة فوسفيد الألمنيوم هو تركيب المشبك الخارصيني (Zinc blende) الذي يمثل الحالة الطبيعية لهذه البلورة. تتكون بنية وحدة خلية فوسفيد الألمنيوم كما مبين في الشكل (١-١) من تداخل شبكتين من نوع مكعب متمركز الأوجه (f.c.c) تحتويان على نوعين من الذرات أحدهما هو الألمنيوم وهو من المجموعة الثالثة والآخر الفسفور وهو من المجموعة الخامسة [٤٠]. الشبكتان تكونان بحيث أن أحدهما مزاحة عن الأخرى باتجاه الخط الذي يربط ركنين متقابلين في مكعب بمقدار  $a/4$  [٤٣،٤٤] حيث  $a$  يمثل طول ضلع المكعب. ويكون التناسق رباعيا حيث تكون كل ذرة من ذرات الألمنيوم Al أو الفسفور P محاطة بأربع ذرات مخالفة لها بالنوع [٤٥]. وبموجب ذلك تحتوي وحدة الخلية لهذا التركيب على ثمان ذرات تكون موزعة على المواقع الآتية: فيكون Al عند  $(1/4, 1/4, 1/4)$  و  $(3/4, 3/4, 1/4)$  أي قرب القاعدة السفلى و  $(3/4, 1/4, 3/4)$  و  $(1/4, 3/4, 3/4)$  قرب القاعدة العليا، أما P فيكون عند المواقع  $(0, 0, 0)$  أي في ركن الخلية وثلاثة في مراكز أوجه الخلية  $(0, 1/2, 1/2)$  و  $(1/2, 0, 1/2)$  و  $(1/2, 1/2, 0)$ . والعكس صحيح أي قد تتبادل ذرات Al و P المواقع فيما بينها. في فوسفيد الألمنيوم تكون قوة التآصر الرئيسيّة ناجمة عن الاصرة الأيونية التي تكون ناشئة عن التجاذب الالكتروستاتيكي بين كل أيون ألمنيوم وأيونات الفسفور الأربعة المجاورة أو بين كل أيون فسفور وأيونات الألمنيوم الأربعة المجاورة. إن التركيب الالكتروني وبعض الخواص لهذا التركيب قد تمت دراسته من قبل عدة باحثين [٤٦،٤٧]. المتجهات الابتدائية للشبيكة المباشرة والمقلوبة ومناطق برليون لهذا التركيب مشابهة لشبيكة الماس، حيث أنّ شكل منطقة برليون في فضاء متجه الموجة المتعلق بتركيب فوسفيد الألمنيوم يؤخذ على أساس انه مماثل لتركيب الماس والتركيب مكعب متمركز الأوجه [٤٨]. والشكل (٢-١) يوضح منطقة برليون للشبيكة المكعبة متمركزة الأوجه [٤٩،٥٠]، حيث يوضح الشكل مجموعة متجهات الموجة لكل نوع من الخطوط ونقاط التناظر في منطقة برليون حيث يظهر من الشكل أنّ النقطة  $\Gamma$  في مركز المنطقة وتمتلك التناظر الأعلى.



شكل (٢-١) منطقة برليون لشبكة المكعب متمركز الأوجه مع توضيح النقاط عالية التناظر والخطوط المرافقة لها [٥٠]

كذلك فان L و W و K و X هي نقاط تناظر أخرى. أما  $\Sigma, \Delta, \Omega$  فهي تمثل الخطوط الواصلة ما بين النقاط عالية التناظر [٤٩]. وتعد نقاط التناظر النقاط الأكثر أهمية في فضاء متجه الموجه حيث يمكن الاستفادة منها لتحديد الخواص الأساسية للبلورة، ويمكن توضيح قيم الثابت الموجي لها في الجدول (١-١) [٥١].

جدول (١-١) النقاط عالية التناظر في حزم الطاقة للبلورة بوحدات  $2\pi/a$  حيث  $a$  هو ثابت الشبكة مع إحداثياتها [٥١].

النقاط عالية التناظر	متجه الموجة $k$
$\Gamma$	(٠, ٠, ٠)
X	(١, ٠, ٠)
L	(١/٢, ١/٢, ١/٢)
K	(٣/٤, ٣/٤, ٠)
$\Delta$	(١/٢, ٠, ٠)
W	(١, ١/٢, ٠)
$\Sigma$	(١/٢, ١/٢, ٠)

أما بالنسبة للتركيب الحزمي الالكتروني لهذا التركيب فقد بينت بعض الدراسات [٥٢] أن حالة التكافؤ الأعلى تحدث عند النقطة  $\Gamma$  في منطقة برليون وحالة التوصيل الأقل تحدث عند نقطة X. وهناك نقاط عالية التناظر أخرى في التركيب الحزمي في البلورة يمكن استخراجها كتركيب خطي للمدارات الذرية.

والجدول (٢-١) يبين مجموعة من نقاط التناظر  $\Gamma$  التي تتشكل كتركيب خطي للمدارات الذرية لذرتين متجاورتين، حيث النقطة  $\Gamma_1$  هي الحالة المقيدة للمدار s و  $\Gamma_{2o}$  هي الحالة المتضادة للمدار p بينما  $\Gamma_2$  هي الحالة المتضادة للمدار s و  $\Gamma_{1o}$  الحالة المقيدة للمدار p. أما النقطة X في حزمة التكافؤ التي تكون مشابهة لـ  $\Gamma_1$  و  $\Gamma_{2o}$  فتوصف بالنقطتين  $X_{1v}$  و  $X_{2v}$  وكذلك النقطة X في حزمة التوصيل فتوصف بالنقطتين  $X_{1c}$  و  $X_{2c}$ .

جدول (٢-١) : بعض النقاط عالية التناظر في حزم الطاقة للبلورة كجمع خطي للمدارات الذرية، حيث  $s_1$  يدل على المدار s للذرة الأولى،  $s_2$  يدل على المدار s للذرة الثانية المجاورة للذرة الأولى وهكذا بالنسبة لـ  $p_1$  و  $p_2$  [٣٢].

الدوال الموجية	نقط التناظر
$s^1+s^2$	$\Gamma_1$
$s^1-s^2$	$\Gamma_2$
$p_x^1+p_x^2$ $p_y^1+p_y^2$ $p_z^1+p_z^2$	$\Gamma_{10}$
$p_x^1-p_x^2$ $p_y^1-p_y^2$ $p_z^1-p_z^2$	$\Gamma_{20}$

## ١٠ - ١ الانتقالات الطورية في فوسفيد الألمنيوم Phase Transitions in AIP

يعد فوسفيد الألمنيوم من المواد ذات الصعوبة العالية في التعامل معه حيث يبدي خصائص هسترة مغناطيسية (تخلفية مغناطيسية) واضحة أثناء قياسات الضغط [٥٣]. وكما ذكرنا فان التركيب البلوري لفوسفيد الألمنيوم عند الضغط الواطئ ودرجة حرارة الغرفة هو تركيب خارصيني وثابت شبكية مقداره ٥.٤٦٧ انكستروم [٥٤]. الانتقالات الطورية لهذه البلورة تختلف باختلاف الطريقة المستعملة، حيث وجد عملياً أنّ فوسفيد الألمنيوم يعاني من أول تغيير في الطور عند ضغط يتراوح بين ٩.٥ – ١٧ كيكاسال [٥٥،٥٤] إذ يتغير من التركيب الخارصيني إلى تركيب ارسنيد النيكل (NiAs). أما نظرياً فإنّ الانتقال يتوقع أن يتم عند ضغط يتراوح بين ٧ – ٩.٣ كيكاسال [٥٧،٥٦]. فضلاً عن هذا الانتقال في الطور فان فوسفيد الألمنيوم يمتلك ٧ أطوار حتى ضغط ١٠٠ كيكاسال مثل الطور المعيني القائم المتمركز القاعدة الذي يرمز له Cmcn عند ضغط ٣٦ كيكاسال وطور المكعب كلوريد السيزيوم (CsCl) عند ضغط ١٠٠ كيكاسال أما الأطوار الأخرى فهي طور كلوريد الصوديوم (NaCl) وطور المكعب البسيط ب١٦ ذره الذي يرمز له sc١٦ وطور كبريتيد الزئبق المسمى **Cinnabar**. وفي كل حالات التحولات الطورية فإنّ النقصان في الحجم هو حوالي ١٧% [٥٤]. والشكل (٣-١) يوضح منحنى الطاقة مقابل الحجم لأطوار مختلفة من AIP [٥٧]. أما التغيرات في الأطوار نتيجة تأثير الحرارة فهناك بعض الصعوبات تنتج من عدم توفر معلومات نظرية أو عملية حول الانتقال الطوري لفوسفيد الألمنيوم. وعلى الرغم من هذا فان بعض الباحثين درسوا هذه البلورة في هذا الطور لغاية ٣٠٢ كلفن [٥٨].

شكل (٣-١): منحنى الطاقة مقابل الحجم لأطوار مختلفة من فوسفيد الألمنيوم [٥٧].

١. في عام ١٩٧٣ استعمل (Monemar) [٥٩] قياسات طيف التهيج الضوئي للحصول على المعلومات المتعلقة بفجوة الطاقة لكل من فوسفيد الألمنيوم (AIP) وارسنيد الألمنيوم (AIAs). وباستعمال هذه الطريقة تم الحصول على قيم دقيقة لفجوة الطاقة غير المباشرة وفجوة الطاقة المباشرة للمركبين أعلاه. وكانت النتائج التي تم الحصول عليها متوافقة وبشكل جيد مع القيم العملية والنظرية لدراسات سابقة.

٢. في عام ١٩٧٥ استعمل (Tsay) وجماعته [٥٢] طريقه الجهد الكاذب التجريبية The empirical pseudopotential (method) لحساب التركيب الحزمي لفوسفيد الألمنيوم (AIP) والكثافة الالكترونية وثابت العزل مع مقدار الانعكاسية الطيفية، وكان التركيب الحزمي الذي تم الحصول عليه يتوافق بصورة جيدة مع النتائج العملية السابقة .

٣. في عام ١٩٧٧ تقدم (Evarestov & Lovchikov) [٦٠] ولأول مرة، بدراسة التركيب الالكتروني للمواد الصلبة والمتمثلة ببلورة فلوريد الليثيوم وبلورة الماس، بتطبيق طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي لخلية الوحدة الكبيرة (LUC – CNDO) المعتمدة على طريقة المجال المتوافق ذاتياً لهارترتي – فوك. وباستعمال بعض العوامل التجريبية التي تقدم بها (Pople) لحساب الجزيئات. وقد قورنت نتائج البحث مع حسابات طريقة (CNDO) ونتائج الحسابات الأساسية للجزيئات، وكانت النتائج اكبر من القيم المتوقعة ويعود السبب في ذلك إلى استعمال العوامل التجريبية الخاصة بالجزيئات غير المحورة لدراسة المواد الصلبة.

٤. في عام ١٩٧٩ درس (Harker & Larkins) [٦١] بعض الخواص للماس والسليكون، والمتمثلة بحزم الطاقة ومعامل المرونة الحجمي وثابت الشبيكة والقيم الذاتية لنقاط التناظر وطاقة الترابط، باستعمال طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي لخلية الوحدة الكبيرة (LUC – CNDO). كما تضمن البحث دراسة تأثير العوامل التجريبية المستعملة على كل من طاقة الترابط وعرض حزمة التكافؤ. وكانت النتائج متفوترة في الدقة عند موازنتها مع القيم العملية.

٥. في عام ١٩٨٣ استعمل (Froyen & Cohen) [٦٢] طريقة الجهد الكاذب وتقريب دالة الكثافة لدراسة الخصائص التركيبية والالكترونية للمركبات (AIP , AIAs , GaAs , GaP). إذ تم حساب الحجم والفرق في الطاقة الكلية وحزم الطاقة عند نقاط التناظر  $L, X, \Gamma$  في منطقة برليون عند الضغط الاعتيادي والانتقالات الطورية المصاحبة للضغط لبعض من هذه المركبات . كذلك تم إجراء مقارنة مع الطاقة الكلية المحسوبة كدالة للحجم والمعلومات الخاصة بالتركيب أعلاه عند الانتقالات الطورية .

٦. في عام ١٩٨٧ تمكن (Zhang & Cohen) [٥٦] من حساب ثابت الشبيكة ومعامل المرونة الحجمي عند الاتزان والمشتقة الأولى لمعامل المرونة الحجمي مع الضغط والانتقالات الطورية مع التغيير النسبي في الحجم لبعض المركبات من المجموعتين III – V التي من ضمنها المركبات (AIP , AIAs , AISb , GaP , GaSb , InP , InAs) وتمت مقارنة هذه الحسابات مع القيم العملية والقيم النظرية المتوفرة حيث وجد أنّ هناك اختلافاً في قيم الضغط عند الانتقالات الطورية .

٧. في عام ١٩٩١ استعمل (Causa) وجماعته [٦٣] طريقة الجهد الكاذب وطريقة هارترتي – فوك لحساب طاقة الترابط وثابت الشبيكة عند نقطة التوازن ومعامل المرونة الحجمي وتردد الفونون للأشياء الموصلات من النوع الماسي ونوع (زنك – بلند) (zinc blende) للمركبات (AIP , BN , BP , SiC , Si , C) ولوحظ أنّ معدل الخطأ بالحسابات هو %٣٨ – و %١.٢ + و %٦.٥ + و %٧.٨ + للخواص أعلاه على التوالي. كما تم إنجاز تصحيحات للحسابات وهذه التصحيحات أدت إلى تقليل الخطأ في طاقة الربط إلى نسبة %٢.٦ .

٨. في عام (١٩٩٤) درس (Greene) وجماعته [٥٤] التركيب البلوري والخصائص البصرية لفوسفيد الألمنيوم AIP باستعمال انعكاس الأشعة السينية ولغاية ٤٣ كيكاسكال وباستعمال مطياف الانعكاسية المايكرو بصري لغاية ٣٦ كيكاسكال. وقد وجد أنّ فوسفيد الألمنيوم يعاني من تغيير بالطور عند ٩.٥ كيكاسكال حيث يتغير من طور ذي تركيب (زنك – بلند) إلى طور آخر هو تركيب ارسينيد النيكل (NiAs) المسمى نيكولايت.

٩. في عام (١٩٩٧) قام (Lee) وجماعته [٦٤] بدراسة الخصائص التركيبية لعدد من عناصر المجموعة الرابعة (Sn , Ge , Si , C) ومركبات شبه موصلة من نوع (زنك – بلند) (InSb , GaAs , BN , AIP)، حيث استعمل تقريب دالة الكثافة الموضعي (LDA) لحساب كل من ثابت الشبيكة ومعامل المرونة الحجمي وطاقة الربط فضلاً عن تقدير طاقة نقطة الصفر للعناصر السابقة . وقد تمت مقارنة هذه النتائج مع نتائج أخرى تم حسابها باستعمال تقريب الانحدار المعمم (The generalized gradient approximation) (GGA) وكان النتائج مقاربة جداً للنتائج العملية التي تم إجراؤها سابقاً.

١٠. في عام ١٩٩٩ استعمل (Mujica) وجماعته [٥٧] الطرائق الأولية ونظرية دالة الكثافة ضمن إطار طريقة الجهد الكاذب لدراسة الطاقة الكلية والمخطط الطوري للمركبات (AISb , AIAs , AIP). إذ تم حساب تغيير الطاقة كدالة لتغيير الحجم وكذلك تم إيجاد معامل المرونة الحجمي ومشتقة معامل المرونة عند ضغط مقداره صفر جو. المركبات التي تمت دراستها كانت بعدة أطوار وهذه النتائج كانت متطابقة مع النتائج العملية.

١١. في عام ٢٠٠١ طبق عيسى زين العابدين [٦٥] طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي لخلية الوحدة الكبير (LUC – CNDO) لدراسة ثلاثة مركبات من نوع (زنك – بلند) وهي (GaAs, AIP, BN). إذ تم حساب طاقة الترابط وحزم الطاقة والقيم الذاتية لنقاط التناظر وحالة تهجين المدارات البلورية وتوزيع شحنة التكافؤ في بعد واحد وبعدين فضلاً عن معامل المرونة الحجمي. وقد قورنت نتائج البحث مع القيم العملية والنظرية المتوفرة، ووجد أن نتائج البحث متفاوتة الدقة، وهو ما يتفق مع الدراسات السابقة باستعمال هذه الطريقة.

وخلال نفس السنة قام (I. Vurgaftman) وجماعته [٤٠] بحساب قيم التركيب الحزمي حيث تمكنوا من حساب ثابت الشبكة وثوابت المرونة وفجوة الطاقة المباشرة وغير المباشرة وكذلك تم حساب قيم الكتل الفعالة للالكترونات وحساب قيم فجوة الطاقة عند تغيير درجات الحرارة وقيم انفصال البرم، كذلك أعطوا العلاقة بين ثابت الشبكة ودرجة الحرارة لمجموعة من مركبات زنك – بلند وأهم هذه المركبات هي (AISb , AIAs , AIP, InAs, AlN, AlAs, AlP). والخواص التي تم حسابها في هذا البحث كانت مقارنة للنتائج العملية لدراسات سابقة.

١٢. في عام ٢٠٠٣ قدم (Mujica) وجماعته [٦٦] دراسة للمركبات من المجموعات (V – III) و (V – II) وعناصر المجموعة الرابعة IV، حيث استعملت بكفاءة حسابات التركيب الإلكتروني للمبادئ الأولى التي تسمح بدراسة تفاصيل المواد تحت الضغوط العالية. تضمن هذا البحث الانتقالات الطورية للمركبات أعلاه وبضمنها فوسفيد الألمنيوم (AIP).

١٣. في عام ٢٠٠٥ استعمل (A. Jivani) وجماعته [٦٧] نموذج الجهد (Potential Model) لدراسة بعض الخواص مثل الطاقة الكلية ومعادلة الحالة ومعامل المرونة الحجمي للمركبات شبه الموصلة (AISb, AIAs, AIP)، كذلك تمت دراسة العلاقة بين الضغط والحجم لهذه المركبات وذلك باستعمال نظرية الاضطراب ذات الرتب العالية. النتائج التي تم الحصول عليها في هذا البحث تتطابق بشكل جيد مع النتائج العملية لبحوث سابقة.

## ١٢-١ هدف البحث The Research Objective

يهدف البحث إلى تطبيق حسابات المجال المتوافق ذاتيا والمتمثلة بنظرية خلية الوحدة الكبيرة ضمن إطار الإهمال التام للتداخل التفاضلي (LUC-CNDO) التي تعتمد على طرائق الميكانيك الكمي المتطورة لدراسة التركيب الحزمي وبعض الخواص الفيزيائية لبلورة فوسفيد الألمنيوم، حيث يتم حساب كل من طاقة الترابط وثابت الشبكة وعرض حزمة التكافؤ وعرض حزمة التوصيل و بعض مستويات الطاقة الرئيسية ومعامل المرونة الحجمي وكثافة شحنة التكافؤ. وهذا المركب يستعمل على نطاق واسع في التطبيقات الصناعية، حيث يستعمل في الاجهزة الالكترونية التي تتطلب سرعة عالية، كما يستعمل في الاجهزة التي تكون معرضة لضغوط عالية كما في أعماق البحار والمحيطات وغيرها. كما ويهدف البحث إلى دراسة مدى تأثير الخواص الفيزيائية

للبلورة بالحرارة والإجهاد المسلط عليها ولحالتى الكبس والسحب. وقد تم إستعمال طريقة وحدة الخلية الكبيرة ضمن إطار الإهمال التام للتداخل التفاضلي لسهولة تطبيقها وقلة المعاملات التجريبية المستعملة بها، فضلاً عن الإقتصاد فى الوقت والسرعة واعطائها نتائج جيدة عند إستعمالها فى دراسة أشباه الموصلات طبقاً للدراسات السابقة مع صعوبة وأحياناً تعذر استعمال طرائق أخرى لدراسة التركيب الحزمى للمركبات. علاوة على هذا فإن دراسة هذه البلورة بهذه الطريقة يساعد على التخلص من الصعوبات والعقبات التى ترافق دراستها من الناحيتين العملية والاقتصادية، حيث أنّ إحدى العقبات العملية لدراسة فوسفيد الألمنيوم هي صعوبة نمو البلورة بصورة نقية، كما أنها غير مستقرة فى رطوبة الضغط الجوى الاعتيادية حيث تمتاز بتفاعلاتها العالية.

# الفصل الثاني

## المفاهيم النظرية

### ٢-١ الطرائق شبه التجريبية Semiempirical Methods

يمكن تصنيف طرائق الميكانيك الكمي من حيث معالجتها للجزيئات أو المواد الصلبة التي تأخذ بنظر الاعتبار الحركة والتفاعلات بين الإلكترونات إلى نوعين هما الطرائق الأساسية (Ab initio Methods) أو المبادئ الأولية (First Principles) والطرائق شبه التجريبية (Semiempirical Methods). وتختلف الطريقة الثانية عن الأولى في أنها تستعمل مؤثر هاملتون تجريبي على عكس الطريقة الأولى التي تقوم على أساس استعمال ثوابت معينة بسيطة كشحنة الإلكترون وثابت بلانك وغيرها [٦٨]، فضلاً عن أن الطرائق شبه التجريبية تستعمل بعض التكاملات التي تحدث أثناء الحسابات وتهمل الجزء الآخر. تمتاز الطرائق الأساسية بالدقة العالية في الحسابات إلا أن استعمالها يقتصر على الذرات والجزيئات والمواد الصلبة ذات الأعداد قليلة الإلكترونات. أما الطرائق شبه التجريبية فأنها تكون أسرع من الطرائق الأساسية بعدة مرات [٦٩]، علاوة على ذلك فإن لها القدرة على حساب التركيب الإلكتروني لعدد كبير من الجزيئات وهذا ما يجعلها تستعمل بصورة واسعة [٢٧] حتى طورت أخيراً لدراسة البلورات. تتضمن هذه الطرائق عدد من الطرائق التقريبية منها الإهمال التام للتداخل التفاضلي Complete Neglect of Intermediate Neglect of Differential Overlap (CNDO) [٧٠، ٧١] والإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap (INDO) [٧٢، ٧٣] والإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي المطورة Neglect of Differential Overlap (MINDO) [٧٤، ٧٥]. جميع هذه الطرائق تستند على فكرة التداخل التفاضلي الصفري Zero Differential Overlap (ZDO) أو ما يسمى بإهمال التداخل بين المدارات الذرية الذي طور أساساً لكي يتم استعماله في الجزيئات [٧٦]. وبما أن هذا البحث يعتمد بصورة رئيسة على تقريب الإهمال التام للتداخل التفاضلي (CNDO)، لذلك سنتطرق لهذه الطريقة بشيء من التفصيل مع ذكر الأساس الذي يستند عليه إهمال التداخل التفاضلي الصفري (ZDO).

### ٢-١-١ التداخل التفاضلي الصفري Zero Differential Overlap

يستند هذا التداخل على أساس ان المدارات الذرية على ذرة معينة تكون تقريباً متعامدة وعليه فإن التداخل بين هذه المدارات يمكن اعتباره مساوياً إلى الصفر، وهذا يؤدي إلى جعل التكاملات الثنائية الإلكترون تكون صفراً [١٢، ٧٦].

$$(\mu\nu / \lambda\sigma) = (\mu\mu / \lambda\lambda)\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma} \dots\dots\dots (١-٢)$$

وكذلك فإن تكامل التداخل  $\delta_{\mu\nu}$  سوف تهمل لنفس السبب. وهذا التقريب يؤدي إلى تسهيل الحسابات بشكل كبير نتيجة لتبسيط التكاملات الثلاثية والرابعة المركز.

## ٢-١-٢ الإهمال التام للتداخل التفاضلي

### Complete Neglect of Differential Overlap (CNDO)

يعد هذا التقريب من أبسط الطرائق شبه التجريبية وقد تقدم به (Pople) وجماعته عام ١٩٦٥ [٧٠]. يقوم هذا التقريب بإهمال أغلب التكاملات وبالخصوص تكاملات التبادل و تكاملات التنافر الإلكتروني وبقية التكاملات التي تكون ذات قيمة صغيرة وتقترب من الصفر [٧٧]. إن إهمال هذه التكاملات يجعل من الممكن تسهيل الحسابات للأنظمة الكبيرة من الذرات والمواد الصلبة، وأهم تقريبات CNDO هي [٧١ ، ١٢]:

١. إهمال المدارات الداخلية والاعتماد على مدارات التكافؤ فقط.

٢. استبدال مصفوفة التداخل بمصفوفة الوحدة في معادلة روثان – هال أي المعادلة (١٩-١). وبما أن المدارات الأساس مكونة من دوال معايرة، لذا فإن التداخل بين المدارات المختلفة  $\mu$  و  $\nu$  يصبح:

$$U_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & \mu = \nu \\ 0 & \mu \neq \nu \end{cases} \quad (٢-٢)$$

وعليه فإن صيغة التعامد للمدار سيصبح بالصيغة الآتية:

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i} C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad (٣-٢)$$

٣. إهمال جميع قيم التكاملات الإلكترونية الثنائية ذات الصيغة  $(\mu\nu/\lambda\sigma)$  لان قيمها تكون صغيرة والاقتصار على التكاملات ذات الصيغة  $(\mu\mu/\lambda\lambda)$ .

٤. استبدال التكاملات الثنائية الإلكترونية  $(\mu\mu/\lambda\lambda)$  بتكامل التنافر الإلكتروني  $\gamma_{AB}$  الذي يمثل معدل التنافر بين أي الكترون على الذرة A و أي الكترون على الذرة B ولذلك فإن:

$$(\mu\mu/\lambda\lambda) = \gamma_{AB} \quad (٤-٢)$$

٥. تقريب الجهد الناتج من التفاعل بين النواة والإلكترون لكل زوج من الذرات إلى الصيغة الآتية:

$$(\mu / V_B / \nu) = \delta_{\mu\nu} V_{AB} \quad (٥-٢)$$

حيث أن  $V_{AB}$  تمثل جهد التفاعل بين الكترونات التكافؤ على الذرة A مع قلب الذرة B ويعطى بالصيغة الآتية:

$$V_{AB} = Z_B \gamma_{AB} \quad (٦-٢)$$

٦. التفاعل بين الإلكترون ومجال النواتين A و B يبسط بجعله متناسباً مع تكامل التداخل  $S_{\mu\nu}$ .

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} \quad (٧-٢)$$

حيث  $\beta_{AB}$  هو عامل الربط بين الذرة A والذرة B وهو يعتمد على نوع الذرتين A وB، والمعادلة (٧-٢) تنص على ان قابلية الترابط بين الذرات أو الجزيئات المكونة للمادة الصلبة تزداد مع زيادة مقدار التداخل بين المدارات [٧٨]. وباستعمال هذه التقريبات فان هاملتونية فوك (المعادلة (٢٠-١)) سوف تختصر إلى الصيغة الآتية:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB}) \quad (٨-٢)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\mu / \nu\nu) \quad \mu \neq \nu \dots\dots\dots (٩-٢)$$

أما حد المركز الواحد  $U_{\mu\mu}$  فيعطى بالمعادلة:

$$U_{\mu\mu} = (\mu / -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A / \mu) \dots\dots\dots (١٠-٢)$$

ولما كانت الكثافة الكلية للإلكترونات  $P_{BB}$  على الذرة B تعطى بالعلاقة:

$$P_{BB} = \sum_{\lambda}^B P_{\lambda\lambda} \dots\dots\dots (١١-٢)$$

كذلك فإن صافي الشحنة على الذرة B تكتب بالشكل الآتي:

$$Q_B = Z_B - P_{BB} \dots\dots\dots (١٢-٢)$$

وعند تعويض المعادلة (١٢-٢) في المعادلة (٨-٢)، فإن هذه المعادلة ستؤول الى الصورة:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} [-Q_B \gamma_{AB} + (Z_B \gamma_{AB} - V_{AB})] \dots\dots\dots (١٣-٢)$$

أما الطاقة الكلية فيمكن حسابها من العلاقة الآتية:

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_{A < B} Z_A Z_B R_{AB}^{-1} \dots\dots\dots (١٤-٢)$$

حيث إن الحد الأخير يمثل تنافر النويات و  $R_{AB}$  المسافة بين مراكز النويات. والمعادلتان (٨-٢) و (٩-٢) يمكن حلها عند تحديد قيم المتغيرات  $U_{\mu\mu}$  و  $V_{AB}$  و  $S_{\mu\nu}$  و  $\beta_{AB}$  و  $\gamma_{AB}$ . وهناك عدد من الطرائق التقريبية لتحديد قيم هذه المتغيرات، ومن هذه الطرائق CNDO/١ [٧٠] و CNDO/٢ [٧٩] وتقريب Jaffe [٨٠]. ويعد تقريب CNDO/٢ أكثر هذه التقريبات كفاءة في حل الحسابات، لذلك سنتطرق إليه في هذا البحث دون غيره. في هذه الطريقة فإن تكامل التداخل  $S_{\mu\nu}$  والتكاملات الثنائية  $\gamma_{AB}$  يتم إيجادها بواسطة صيغ خاصة، وهذه الصيغ توجد في المصدر [١٢]. أما المتغيرات الأخرى فيتم إيجادها بالاعتماد على المعادلات الآتية:

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2} (I_{\mu} + A_{\mu}) + (Z_A - \frac{1}{2}) \gamma_{AA} \dots\dots\dots (١٥-٢)$$

$$V_{AB} = Z_B \gamma_{AB} \dots\dots\dots (١٦-٢)$$

حيث إن  $I_{\mu}$  و  $A_{\mu}$  يمثلان جهد التأين والألفة الإلكترونية على التوالي.

أما العامل  $\beta_{AB}$  فيمكن حسابه من المعادلة الآتية:

$$\beta_{AB} = \frac{1}{2} (\beta_A + \beta_B) \dots\dots\dots (١٧-٢)$$

حيث إن  $\beta_A$  و  $\beta_B$  يمثلان معاملي الربط للذرتين A و B على التوالي.

وبإدخال تقريبات CNDO/2 على المعادلات (٧-٢) و(٨-٢) و(٩-٢) و(١٥-٢) فإنها ستؤول إلى الصيغ الآتية:

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) + [(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1)\gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B)\gamma_{AB}] \dots\dots\dots (١٨-٢)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \dots\dots\dots (١٩-٢)$$

$$H_{\mu\nu} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) + \frac{1}{2} \gamma_{AA} - \sum_B Z_B \gamma_{AB} \dots\dots\dots (٢٠-٢)$$

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\beta_A + \beta_B) S_{\mu\nu} \dots\dots\dots (٢١-٢)$$

أما الطاقة الكلية في طريقة CNDO/2 فيمكن حسابها بالاعتماد على المعادلة الآتية [٧٩]:

$$E_{\text{CNDO}}(\text{atom}) = mU_{ss} + nU_{pp} + \frac{1}{2}(m+n)(m+n-1)F^0_{AA} \dots\dots\dots (٢٢-٢)$$

حيث إن m و n عدد الالكترونات في المدارات s و p على التوالي.

F<sup>0</sup> احد تكاملات سليتر ويعطى بالصيغة [٨١]

$$F^0 = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} R_s^*(r_1) R_s^*(r_2) R_s(r_1) R_s(r_2) \frac{2}{r_1} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \dots\dots\dots (٢٣-٢)$$

حيث R<sub>s</sub> هو الجزء القطري من المدار S

r<sub>></sub> أعلى قيمة لـ r

## Large Unit Cell (LUC)

## ٢-٢ خلية الوحدة الكبيرة

في الفقرة السابقة تم طرح طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي (CNDO) كطريقة شبه تجريبية، وهذه التقريبات قد طبقت لأكثر من مرة في حسابات المواد الصلبة ولعدد مختلف من الذرات، لكن هذا الاستعمال صاحبه إجراء ملائمة للعوامل شبه التجريبية لغرض الحصول على بعض الخصائص المتعلقة بالمواد الصلبة [٥١، ٨٢]. وعلى الرغم من هذا فان العوامل التجريبية في طريقة CNDO التي تم طرحها من قبل (Pople) [١٢] فشلت في محاكاة المواد الصلبة [٨٢]. وهذا الفشل يأتي من الفرق في الخصائص التركيبية وقوى الترابط بين الجزيئات والمواد الصلبة [٣٢].

ولهذا السبب يجدر بنا قبل تطبيق طريقة المجال المتوافق ذاتيا أن نأخذ بنظر الاعتبار عدة عوامل في مقدمتها العدد الهائل من الذرات والالكترونات في المواد الصلبة، حيث تحتوي البلورة ذات الحجم ١ ملم مكعب على  $10^{28}$  وحدة خلية تقريبا بمعدل بعد يساوي ١٠ انكستروم للخلية الواحدة، ونتيجة لهذا العدد الهائل فإنه من المستحيل حساب التكاملات التثائية والمعادلات الأخرى. وعلى هذا الأساس فإن التقريبات شبة التجريبية السابقة بقيت مقتصرة على الجزيئات والذرات، أما المواد الصلبة أو البلورات فإنها تتطلب تقريبا إضافياً لتلك التقريبات. وقد برزت عدة طرائق تقريبية منها الطريقة العنقودية (Cluster Method) [٨٤,٨٣] وطريقة دالة الكثافة الالكترونية [٨٦,٨٥] وطريقة خلية الوحدة الكبيرة (LUC) (Large unit cell) [٨٨,٨٧]. ولكون البحث يستعمل خلية الوحدة الكبيرة فإننا سنقتصر على توضيح هذه الطريقة فقط. في هذه الطريقة تتم صياغة خلية الوحدة الكبيرة بأخذ تركيب بلوري معين متناظر أما أن يكون الخلية الابتدائية أو الخلية البرافيزية أو مضاعفاتها، وتكون الدالة الموجية الكلية ناتجة عن جمع خطي للمدارات الذرية لخلية واحدة فقط وتتفاعل مع باقي الدوال الموجية المحيطة بالخلية المحدده [٨٩]. أي أن هذه الطريقة تستند على نظرية المدارات الجزيئية، وهي شائعة الاستعمال في الأنظمة الدورية التي تعد البلورات كجزء أساس منها.

وتعتمد نتائج هذه الطريقة على حجم وحدة الخلية، حيث تكون النتائج أكثر دقة كلما كانت وحدة الخلية الكبيرة أكبر وفقا لطريقة المجال المتوافق ذاتيا [٩٠,٥١].

إن الفكرة الرئيسية لهذا التقريب هي استعمال ما يسمى بتقريب  $(k=0)$ ، حيث يتم حل المعادلات المتوافقة ذاتيا فقط للنقاط عند منطقة برليون الأولى، وهذا التقريب شائع الاستعمال في فيزياء الحالة الصلبة [٩١]. وفيما يلي وصف للفكرة الرئيسية لهذه الطريقة.

إن مصفوفة فوك التي تؤدي إلى توافق ذاتي خلال مصفوفة الكثافة يتم الحصول عليها بالصيغة الآتية [٩١]:

$$P_{\mu\nu}^0 = \frac{1}{N} \sum_K P_{\mu\nu}(k) \exp(ik \cdot R_\nu) \dots\dots\dots (٢٤-٢)$$

حيث يضم عامل الجمع  $(k)$  كل قيم  $k$  في منطقة برليون المصغرة (Reduced Brillouin Zone) (RBZ) في وحدة الخلية الكبيرة، حيث تستعمل كلمة مصغرة لأن خلية الفضاء الحقيقية كلما تزداد في الحجم بمقدار عامل  $V$  فإن منطقة برليون تنقص بمقدار  $V$  أيضا. وهذه المنطقة تستعمل أكثر من منطقة برليون الممتدة لأنه لأي قيمة في متجه الموجة  $k'$  في المناطق العليا فإن هنالك متجه موجة  $k$  مقابل له في منطقة برليون المصغرة. وهذا يجعل من السهل وصف الحالات الالكترونية والخصائص الفيزيائية المتعلقة بها باستعمال منطقة برليون المصغرة، لأنها تحتوي كل المعلومات المتعلقة بحالات الطاقة في المواد الصلبة البلورية [٨٩، ٩٢]. أما العلاقة بين  $k'$  و  $k$  فتعطى بواسطة عملية التناظر الانتقالي كالاتي [٤٣]:

$$k' = k + \gamma \pi n/a \dots\dots\dots (٢٥-٢)$$

إذ أن  $n$  هو عدد صحيح و  $a$  ثابت الشبكية و  $k'$  متجه الموجة في المناطق العليا، أما  $k$  فيمثل متجه الموجة المقابل له في منطقة برليون الأولى.

وقد لوحظ إن عدد من نقاط  $k$  في منطقة برليون المصغرة تعتمد في حساباتها على وحدة الخلية الابتدائية، وكذلك وجد في الدراسات الأخيرة إن توسيع التماثل لوحدة الخلية الابتدائية بمقدار ثمانية أضعاف يؤدي إلى حساب التركيب الحزمي للبلورة بصورة دقيقة [٩٣,٩٤].

ولأجل اختصار الزمن اللازم لحساب المعاملات شبة التجريبية التي تقدمت فإن عناصر مصفوفة فوك تحتوي على عدد من العوامل شبة التجريبية.

إن عناصر المصفوفة القطرية التي تأخذ بنظر الاعتبار التفاعل بين الإلكترون في المدار الذري التكافوي من الرتبة  $\mu$  في الذرة A مع باقي القلب الأيونوي التابع له تعطى بالصيغة الآتية:

$$U_{\mu\mu} = -E_{neg}(\mu) - \sum_{\mu} (P_{\mu\mu}^{(0)A} \gamma_{AB}^{0v} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}^{(0)A} \gamma_{AA}^{00}) \dots\dots\dots (٢٦-٢)$$

حيث ان:

$P_{\mu\mu}$ : العناصر القطرية في مصفوفة الكثافة.

$E_{neg}(\mu)$ : الكهروسالبية للمدارات الذرية التكافؤية من الرتبة  $\mu$ .

$\gamma_{AA}^{00}$  و  $\gamma_{AB}^{0v}$ : هما تكامل كولوم نو المركز الواحد وتكامل التبادل على التوالي.

أما التفاعل بين الإلكترون في المدار الذري  $\mu$  في الذرة A مع القلب الأيوني للذرة B فيعطى بالصورة الآتية:

$$V_{\mu B} = Z_B \left[ \frac{1}{R_{AB}^{0v}} + \left( \langle \mu\mu | vv \rangle - \frac{1}{R_{AB}^{0v}} \right) \exp(-\alpha_{\mu B} R_{AB}^{0v}) \right] \dots\dots\dots (27-2)$$

حيث:

$\alpha_{\mu B}$ : معامل مناسب يأخذ بنظر الاعتبار صفة غير النقطية للقلب B مع انتشارية المدارات الذرية  $\mu$ .

$R_{AB}^{0v}$ : يمثل المسافة بين الذرتين A و B.

$\langle \mu\mu | vv \rangle$ : تكامل كولوم ثنائي المركز.

## Tight Binding Method

## ٢-٣ طريقة الربط المحكم

هذه الطريقة هي نفس طريقة الجمع الخطي للمدارات الذرية (LCAO)، إلا أن طريقة الربط المحكم تستعمل في المواد الصلبة أو البلورات لحساب الحالات الإلكترونية في القلوب الإلكترونية. حيث تفهم على أن القلوب الإلكترونية مقيدة بصورة محكمة للذرات المنفردة التي تكون متفاعلة الواحدة مع الأخرى في الشبكية البلورية. في هذه الحالة فان تكوين دالة الموجة الإلكترونية سوف يتحقق باستعمال الجمع الخطي للمدارات الذرية LCAO، وحزم الطاقة سوف تحسب من جهد البلورة الدوري المرافق، والمدارات الذرية سوف تتركز على واحدة من الذرات المكونة للبلورة، والدوال الموجية الناتجة سوف تعوض في معادلة شرودنكر. من أجل تطبيق LCAO للقلب الإلكتروني في المواد الصلبة البلورية يجب توفر حل لدالة الموجة للمدارات الذرية كشرط أولي. وعلى هذا الأساس، فان دالة الموجة التي تحقق معادلة شرودنكر في الشبكية البلورية الدورية تعطى بالعلاقة الآتية [٤٣،٦٠]:

$$\dots\dots\dots \Psi(k, r) = U(k, r) \exp(ik.r) \dots\dots\dots (28-2)$$

حيث  $U(k, r)$  هي دالة موجية ذات تناظر انتقالي وهي تمتلك دورية الشبكية نفسها أي إنها تحقق الشرط:

$$U(k, r) = U(k, r + R_v) \dots\dots\dots (29-2)$$

حيث  $R_v$  يمثل المتجه الانتقالي للشبكية

$$R_v = v_1 a_1 + v_2 a_2 + v_3 a_3 \dots\dots\dots (30-2)$$

حيث أن  $(v_1, v_2, v_3)$  أعداد صحيحة و  $(a_1, a_2, a_3)$  متجهات الانتقال الأساسية لخلية الوحدة الكبيرة في البلورة.

وعلى فرض أن  $\psi_n(r - R_v)$  تمثل الدالة الموجية للمدار الجزيئي المتمركز في الموقع  $R_v$  في الشبكية، فان الدالة الموجية للمدار البلوري  $\psi(k, r)$  المرافقة لمتجه الموجة  $k$  يمكن ان تتمثل بالمعادلة الآتية:

$$\Psi(k, r) = \sum_v \exp(ik.R_v) \psi_n(r - R_v) \dots\dots\dots (31-2)$$

حيث معامل الجمع في المعادلة (٣١-٢) يشمل جميع وحدات الخلية الكبيرة في البلورة والمدار الجزيئي للإلكترون واحد يمكن كتابته كمجموع خطي للمدارات الذرية في الخلية :

$$\Psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_v) = \sum_p^{\text{basis}} C_{pk} \Phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_v) \dots\dots\dots (٣٢-٢)$$

حيث المدار الذري  $\Phi_p$  (مدارات سليتر). وبهذا تصبح الدالة الموجية للمدار البلوري كالآتي :

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_v^{\text{cell}} \sum_p^{\text{basis}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_v) C_{pk} \Phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_v) \dots\dots\dots (٣٣-٢)$$

ولتحقيق شرط بلوخ فان معامل الجمع المعطى بالمعادلة (٣٣-٢) يجب أن يحقق دورية الشبكية للبلورة .

هذه الطريقة تستعمل إذا كانت المسافة بين الذرات كبيرة نوعاً ما، وهذا يعني أن التداخل بين الدوال الموجية للمدارات الذرية  $\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_v)$  سوف يكون مهملاً. والدالة الموجية للمدارات البلورية سوف يعبر عنها بالعلاقة الآتية :

$$\Psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_v) = \left( \frac{1}{N_a V} \right)^{1/2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) U(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \dots\dots\dots (٣٤-٢)$$

في المعادلة الأخيرة ، الدالة الموجية الذرية هي دالة عيارية وهذا يعني أن  $N_a$  تمثل العدد الكلي للذرات في البلورة. أما العامل  $(1/N_a V)^{1/2}$  فيمثل ثابت العيارية في داله بلوخ إذا كان التداخل بين المدارات الذرية المتمركزة على مواقع ذرية مختلفة مهملاً. ولهذا فالمعادلة (٣٤-٢) هي تقريب جيد للمدارات البلورية بشرط أن تكون مستويات الطاقة لهذه المدارات غير منحللة والتداخل بين مدارات الدوال الموجية للذرات المتجاورة مهملاً، وهذا الشرط يمكن أن يعبر عنه كالآتي :

$$\int \Phi_p^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_v) \Phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_v) dV = \delta_{ij} \dots\dots\dots (٣٥-٢)$$

حيث  $\delta_{ij} = 0$  إذا كان  $i \neq j$  .

وعلى أساس هذه الدالة الموجية الجديدة فان معادلة هارترتي - فوك للبلورة يمكن كتابتها بالصيغة الآتية [٦٠،٨٩] :

$$\sum_p (F_{pqk} - \epsilon_k S_{pqk}) C_{pk} = 0 \dots\dots\dots (٣٦-٢)$$

أما مصفوفة فوك  $(F_{pqk})$  ومصفوفة التداخل  $(S_{pqk})$  فتعطى بالعلاقين الآتيتين:

$$F_{pqk} = \sum_v F_{op,vq} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_v) \dots\dots\dots (٣٧-٢)$$

$$S_{pqk} = \sum_v S_{op,vq} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_v) \dots\dots\dots (٣٨-٢)$$

إذ إن:

$$F_{op,vq} = \langle \phi_p(r - R_0) | H | \phi_q(r - R_v) \rangle \dots\dots\dots(٣٩-٢)$$

$$S_{op,vq} = \langle \phi_p(r - R_0) | \phi_q(r - R_v) \rangle \dots\dots\dots(٤٠-٢)$$

إذ أنّ الرمز (o) يشير إلى خلية الوحدة الكبيرة و v يشير إلى وحدات الخلية الكبيرة الأخرى.

أما مصفوفة الكثافة التي أعطيت في المعادلة (٢١-١) فتكتب طبقاً لطريقة خلية الوحدة الكبيرة كالآتي:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i,k'}^{occ} C_{\lambda ik'}^* C_{\sigma ik'} \exp(ik' \cdot (R_\lambda - R_v))$$

$$= \sum_{k^-}^{i,k'} P_{pqk'} \exp(ik (R_\lambda - R_v)) \dots\dots\dots(٤١-٢)$$

k' تدل على أن الجمع يشمل الحالات المشغولة فقط لمتجه الموجة.

## ٤-٢ طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي لخلية الوحدة الكبيرة للمواد الصلبة

### (LUC - CNDO) Method for the Solids

عند صياغة تقريب الإهمال التام للتداخل التفاضلي لخلية الوحدة الكبيرة (LUC - CNDO)، فإن التكاملات بين المدارات الذرية يمكن تقديرها بالاعتماد على تقريبات CNDO القياسية التي تعتمد على المعاملات الذرية وهي الكهروسالبيبة للمدارين s و p التي تسمى طاقات المدار  $1/2(A_\mu + I_\mu)$  وعامل الربط  $\beta$  والأس المداري  $\xi$ . إن الطاقة الكلية للنظام في هذا التقريب تعطى كالآتي:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu,v} P_{\mu\nu}(0) (F_{\mu\nu}(0) + H_{\mu\nu}(0)) + \frac{1}{2} \sum_A \sum_B Z_A Z_B R_{AB}^{-1} \dots\dots\dots(٤٢-٢)$$

ولكي نطبق تقريب الإهمال التام للتداخل التفاضلي على طريقة خلية الوحدة الكبيرة، سنبدأ بتعويض مصفوفة التداخل ومصفوفة الكثافة و المتمثلتين بالمعادلتين (٤٠-٢) و (٤١-٢) في معادلتنا فوق (١٨-٢) و (١٩-٢) وجعل العدد الموجي مساوياً للصفر، عندئذ k فإن مصفوفة فوق سنصبح بالشكل الآتي [٨٩]:

$$F_{\mu\mu}(0) = -\frac{1}{2} (I_\mu + A_\mu) + \frac{1}{2} \gamma_{AA}^{00} - \sum_{B,v} Z_B \gamma_{AB}^{0v} + \sum_{v \neq 0} \beta_{AB}^{0v} S_{0\mu,vv} + \sum_v \sum_r \sum_{k'} P_{rr}(k') \gamma_{AB}^{0v}$$

$$- \frac{1}{2} \sum_v \sum_{k'} \gamma_{AA}^{0v} P_{\mu\mu}(k') \exp(ik' \cdot R_v) \dots\dots\dots(43-2)$$

$$F_{\mu\nu}(0) = \sum_v \beta_{AB}^{0v} S_{0\mu,vv} - \frac{1}{2} \sum_v \sum_{k'} \gamma_{AB}^{0v} P_{\mu\nu}(k') \exp[i(k' \cdot R_v)] \dots\dots\dots(٤٤-٢)$$

وبما أنّ هذا التقريب يفترض بأن تكون الخلية كبيرة بما فيه الكفاية، فعلى هذا الأساس فإن كل قيم k' في منطقة برليون المصغرة يجب أن تكون قريبة من

$k' (=0)$  ولذلك يجب أن يكون :

$$P_{\mu\nu}(k') \approx P_{\mu\nu}(0) \quad , \quad P_{\mu\mu}(k') \approx P_{\mu\mu}(0) \quad \dots\dots\dots(٤٥-٢)$$

$$\exp(ik'R'_\nu) \approx 1 \quad \dots\dots\dots(٤٦-٢)$$

وهذا يؤدي إلى جعل مصفوفة فوك بالصيغة الآتية:

$$F_{\mu\mu}(0) = -\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) + \frac{1}{2}\gamma_{AA}^{00} + \sum_B (P_B(0) - Z_B) \sum_v \gamma_{AB}^{0v} + \sum_{v \neq 0} \beta_{AB}^{0v} S_{0\mu, \nu\nu} - \frac{1}{2} \sum_v P_{\mu\mu}(0) \gamma_{AA}^{0v} \dots\dots\dots(47-2)$$

$$F_{\mu\nu}(0) = \sum_v \beta_{AB}^{0v} S_{0\mu, \nu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}(0) \sum_v \gamma_{AB}^{0v} \dots\dots\dots(٤٨-٢)$$

حيث إن معامل الجمع ( $\nu$ ) يشمل كل الخلايا ومعامل الجمع ( $B$ ) يشمل كل الذرات في وحدة الخلية الكبيرة، كذلك فقد اعتبرت

$$P_B(0) = \sum_r P_{rr}(0) \quad \dots\dots\dots(٤٩-٢)$$

حيث المدار الذري  $r$  هو على الذرة  $B$ .

إن المعادلتين (٤٧-٢) و (٤٨-٢) هما المعادلتان الخاصتان بتقريب (LUC) (CNDO). إلا أن هناك عملية إعادة صياغة قد تمت عند طريق كل من Szymanski [٥١] و Evarestov وجماعته [٩٠]، حيث أضاف كل منهما دالة تعديل  $f(x)$  (Modulating function). إلا أننا في هذا البحث سوف نستعمل دالة التعديل التي تقدم بها Szymanski، لأنها تعطي نتائج أكثر دقة من الدالة الأخرى وهذه الدالة تعطي بالصيغة الآتية [٥١]:

$$f(x) = \left( \frac{\sin x}{x} \right)^2 \quad \dots\dots\dots(٥٠-٢)$$

حيث أن  $x$  يعطى كالآتي :

$$x = \frac{\pi R_{AB}^{0v}}{a} \quad \dots\dots\dots(٥١-٢)$$

ولأجل الوصول إلى الصيغة النهائية لصيغة (LUC-CNDO)، فإن هذه الدالة ستستعمل في المعادلتين (٤٧-٢) و (٤٨-٢) لتعطي الصيغ النهائية لهذا التقريب، وهذه الصيغ هي :

$$F_{\mu\mu}(0) = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) + \frac{1}{2}\gamma_{AA}^{00} + \sum_B (P_B(0) - Z_B) \sum_v \gamma_{AB}^{0v} + \sum_{v \neq 0} \beta_{AB}^{0v} S_{0\mu, vv} - \frac{1}{2} \sum_v P_{\mu\mu}(0) f(x) \gamma_{AA}^{0v} \dots (52-2)$$

$$F_{\mu\nu}(0) = \sum_v \beta_{AB}^{0v} S_{0\mu, \nu v} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}(0) \sum_v f(x) \gamma_{AB}^{0v} \dots (53-2)$$

وقد تمت برمجة هاتين المعادلتين لكي يتم استعمالها في الحسابات النهائية للبحث .

## ٥-٢ اختيار خلية الوحدة الكبيرة Choice of Large Unit Cell

إن منطقة برليون الأولى لبلورة معينة ذات ثابت شبكية  $a$  في بعد واحد تعرف بواسطة متجه الموجة كالآتي:

$$+\pi/a \geq k \geq -\pi/a \dots (54-2)$$

وهذه المنطقة تصبح اصغر عند اختيار وحدة خلية كبيرة ذات ثابت شبكية اكبر. فإذا كان ثابت الشبكية هو  $2a$ . فإن هذه المنطقة ستعرف بمتجه موجة جديد هو :

$$+\pi/2a \geq k \geq -\pi/2a \dots (55-2)$$

وكما نلاحظ من الصيغ أعلاه إن اختيار خلية الوحدة الكبيرة بثابت شبكية كبير بما فيه الكفاية يجعل عدد كبيراً من نقاط التناظر في منطقة برليون الأولى بالقرب من نقطة الأصل لهذه المنطقة، ومن ثم نحتاج إلى حل المعادلات المتوافقة ذاتياً فقط للنقاط عند منطقة برليون الأولى. أما بالنسبة لنظام الشبكية المكعب متمركز الوجه، فإن وحدة الخلية الكبيرة تعتمد أما على مجموعة متجه الانتقال الابتدائية [٦١] :

$$a_1 = (a/\sqrt{2})(1, 1, 0) \dots (56-2)$$

$$a_2 = (a/\sqrt{2})(0, 1, 1) \dots (57-2)$$

$$a_3 = (a/\sqrt{2})(1, 0, 1) \dots (58-2)$$

أو على مجموعة الانتقال البرافيزية :

$$a'_1 = a_0(1, 0, 0) \dots (59-2)$$

$$a'_2 = a_0(0, 1, 0) \dots (60-2)$$

$$a'_3 = a_0(0,0,1) \dots\dots\dots(٦١-٢)$$

ان معظم الحسابات على وحدة الخلية الكبيرة تتركز على عدد محدد من الذرات في وحدة الخلية الكبيرة، حيث يمكن ان تكون وحدة الخلية الكبيرة بثمان ذرات أو ١٦ ذرة أو ٦٤ ذرة، ولكن كلما يزداد عدد الذرات فان العمليات الحسابية ستزداد وهذا يؤدي إلى وجود أخطاء دورية في الأرقام التي تحسب بالحاسبة ولذلك فضلنا استعمال الخلية بثمان ذرات. والجدول (١-٢) يبين عدد الذرات في وحدة الخلية مع النقاط عالية التناظر [٦١].

جدول (١-٢) : عدد وأنواع نقاط التناظر لبعض خلايا الوحدة الكبيرة [٦١].

النقاط عالية التناظر	عدد الذرات في الخلية الواحدة
$\Gamma, 3X$	٨
$\Gamma, 3X, 4L$	١٦
$\Gamma, 3X, 4L, 6\Delta, 6W, 12\Sigma$	٦٤
$\Gamma, 3X, 4L, 6\Delta, 6W, 12\Sigma$ و ٣٢ نقطة لمناطق بر ليون	١٢٨

# الفصل الثالث

## الحسابات

و

## النتائج

### ٣-١ البرامج والمخطط الانسيابي The Programs and Flowchart

الهدف الأساس لهذه الفقرة هو إيضاح الخطوات الأساسية المستعملة في حسابات خلية الوحدة الكبيرة لطريقة الإهمال التام للتفاضل داخل التفاضل. لي

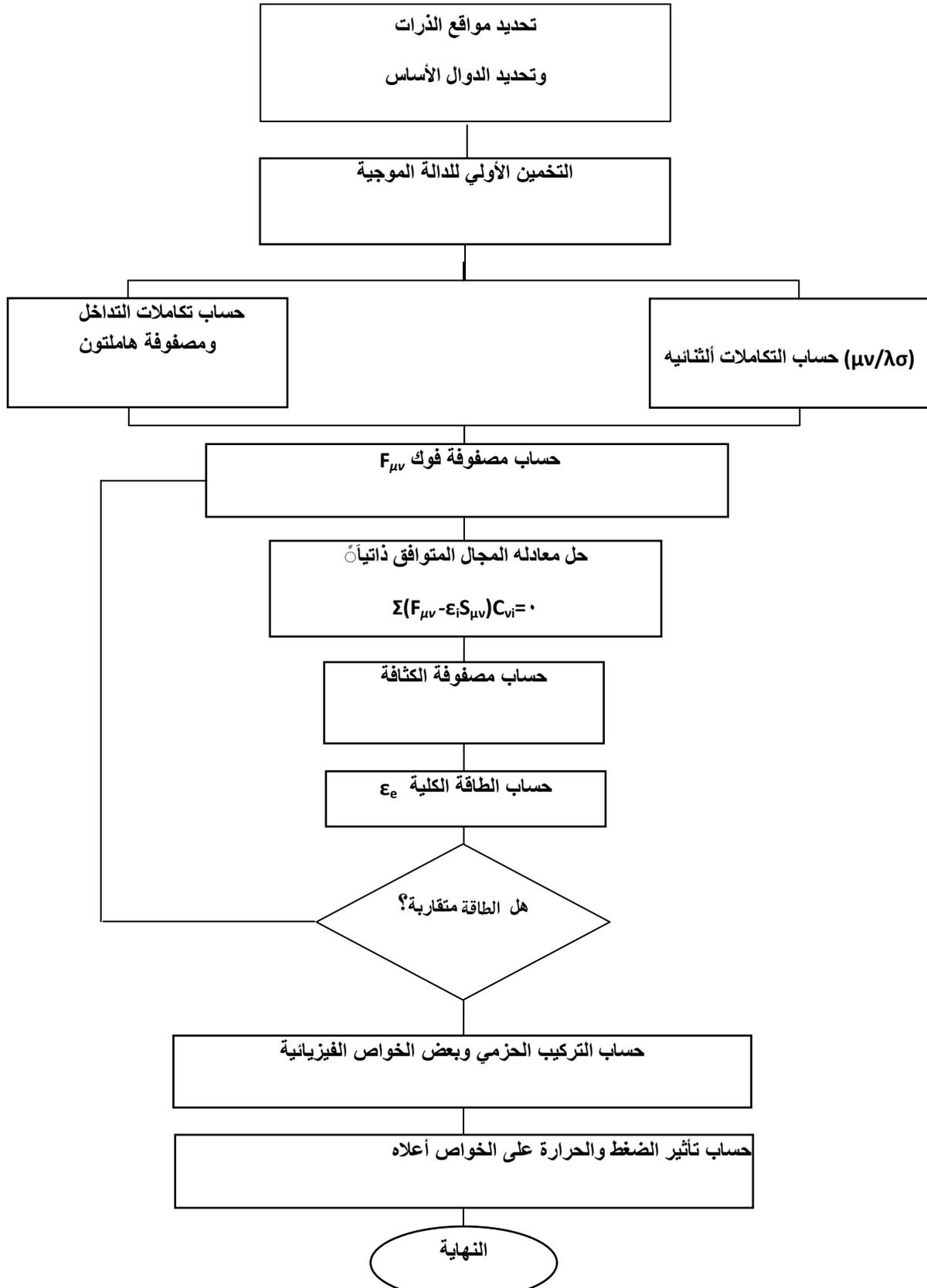
(LUC-CNDO) التي كتبت بلغة فورتران ٩٠، والشكل (٣-١) يوضح المخطط الانسيابي للبرنامج الذي تم استعماله في هذا البحث حيث يتضمن الخطوات الآتية:

- ١- تعيين المواقع الذرية في وحدة الخلية بدلالة ثابت الشبكة واختيار الدوال الأساس.
- ٢- إعطاء صيغة تخمينية للدالة الموجية.
- ٣- حساب تكاملات التداخل  $S_{\mu\nu}$  ومصفوفة تكاملات هاملتون  $H_{\mu\nu}$  من التخمين الأولي للدالة الموجية.
- ٤- حساب التكاملات ثنائية الإلكترون  $(\mu\nu/\lambda\sigma)$  التي تمثل العناصر الأساسية لحساب عناصر مصفوفة فوك.
- ٥- حساب مصفوفة فوك  $F_{\mu\nu}$  بواسطة التخمين الأولي للدالة الموجية.
- ٦- حل معادلة روثان - هال للحصول على المعاملات  $C_{\nu i}$ .
- ٧- حساب مصفوفة الكثافة  $P_{\mu\nu}$ .

٨- حساب الطاقة الالكترونية الكلية باستعمال مصفوفة الكثافة.  
 ٩- إعادة الخطوتان (٦ و٧) حتى يتم التوصل إلى قيم ثابتة للمعاملات والطاقة الالكترونية المحسوبة. حيث يتم اخذ ثابت مقارنة، فإذا كان الفرق بين الطاقة الالكترونية في الخطوتين (٧ و٨) اكبر من ثابت المقارنة تعاد الخطوتان (٦ و٧)، أما إذا كَانَّ الفرق اقل فتسجل قيمة الطاقة النهائية وطول ثابت الشبكة وتخزن النتائج. علماً أنَّ ثابت المقارنة الذي تم استعماله هو ٠.٠١٣٦ إلكترون- فولت.

١٠- حساب التركيب الحزمي وبعض الخواص الفيزيائية لبلورة فوسفيد الألمنيوم.

١١- حساب تأثير الضغط والحرارة في هذه الخواص الفيزيائية .



شكل (١-٣): المخطط الانسيابي للبرنامج الحاسوبي المستعمل لإجراء الحسابات في هذا البحث.

هذه الحسابات نفذت على بلورة مكونة من ٢٧ شبكة برافيزية كل منها تحتوي على ثماني ذرات، هذه الحسابات تضمنت الذرات في الشبكة البرافيزية المركزية مع الذرات المحيطة بها لغاية الجيران من الدرجة الرابعة.

البرامج التي تم استعمالها في هذا العمل تم اختبارها أولاً بواسطة استعمال طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي (CNDO) لبلورة الماس والسليكون وباستعمال نفس العوامل التجريبية التي تقدم بها (Harker&Larkins) [٦١]، وقد أعطت نتائج مطابقة إلى القيم التي حصل عليها هذان الباحثان.

## ٢-٣ اختيار العوامل التجريبية Choice of Empirical Parameters

هناك أربعة عوامل تجريبية في طريقة خلية الوحدة الكبيرة لطريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي (LUC-CNDO) وهذه العوامل هي :

- ١- الأس المداري ( $\xi$ ) : وهو يحدد مقدار توزيع الشحنة في المدارات الذرية والجزيئية والمواد الصلبة .
- ٢- عامل الربط ( $\beta$ ) .
- ٣- الكهروسالينية للمدار  $s$  ( $E_s$ ) .
- ٤- الكهروسالينية للمدار  $p$  ( $E_p$ ) .

العوامل المستعملة في هذا البحث مبينة في الجدول (١-٣)، حيث تم اختيار هذه العوامل عن طريق التغيير المستمر لها حتى يتم الحصول على نتائج ذات قيمة مضبوطة لكل من فجوة الطاقة وعرض حزمي التكافؤ والتوصيل وطاقة الترابط وثابت الشبكة عند التوازن، أي عند الحالة التي تكون فيها قيمة الطاقة اقل ما يمكن. وهذا التغيير يتم لكل عنصر على انفراد، وهذه العوامل التجريبية هي عوامل مناسبة لبلورة فوسفيد الألمنيوم وليس من الضروري أن تكون مناسبة للحسابات الذرية أو الجزيئية.

جدول (١-٣) العوامل التجريبية لطريقة وحدة الخلية الكبيرة لتقريب الإهمال التام للتداخل التفاضلي (LUC-CNDO) المستعملة لبلورة فوسفيد الألمنيوم في هذا البحث.

العامل التجريبي	AI	P
$\zeta_{rs,rp} (a.u.)^{-1}$	١.٣٨	٢.٠
$\beta (eV)$	-٣.٠٢	-٤.٨٢
$E_{rs} (eV)$	٢٣.٨	٢٤.٥٨
$E_{rp} (eV)$	٨.٩٥٦	١٢.٠٨٦

Total Energy

٣-٣ الطاقة الكلية

يتم حساب الطاقة الكلية للبلورة مباشرة من خلال البرنامج الذي تم توضيحه في الفقرة (١-٣). والشكل (٢-٣) يوضح الطاقة الكلية مقابل ثابت الشبكة. وقد تم إجراء ملائمة (Fitting) لهذا الشكل مع معادلة (Morse) التي تعطى بالعلاقة الآتية [١٠]:

$$E = E(a_0) \left( \exp(-2\alpha_m \cdot (a - a_0)) - 2 \exp(-\alpha_m \cdot (a - a_0)) \right) \dots\dots\dots (١-٣)$$

حيث  $E(a_0)$  هي ادنى مستوى للطاقة نحصل عليها من النتائج و  $a_0$  ثابت الشبكة عند نقطة التوازن و  $\alpha_m$  ثابت تم تحديده تجريبياً.

ويتبين من هذا الشكل أنّ بلورة فوسفيد الألمنيوم تمتلك أوطأ طاقة عند ثابت شبكة معين، وثابت الشبكة هذا يسمى ثابت شبكة التوازن. كما يتبين منه أنّ الطاقة الكلية تبدأ بالتناقص مع زيادة ثابت الشبكة حتى تصل إلى ثابت شبكة التوازن، حيث تكون الطاقة في اقل قيمة لها وهي نقطة الاستقرار، ومن جانب آخر فإنّ طاقة الترابط تكون اقل ما يمكن أيضاً. بعد نقطة الاستقرار هذه تبدأ الطاقة الكلية بالزيادة مع زيادة ثابت الشبكة، وهذا التصرف يبرز لأنّ قوة التجاذب تكون هي الغالبة عند المسافات الكبيرة، ومع زيادة اقتراب الذرات فإنّ طاقة النظام سوف تتناقص وتستمر في التناقص إلى أنّ يكون اقتراب الذرات على درجة بحيث يصبح التنافر ذا أهمية، مما يسبب ازدياد الطاقة فتصبح قوة التنافر هي الغالبة عند المسافات الصغيرة. أما في نقطة الاستقرار عند نقطة التوازن فتتعادل هاتان القوتان ولذلك فإنّ استقرارية البلورة تعتمد على توازن هذه القوى .

ويمكننا استعمال الشكل (٢-٣) في حساب المسافة بين ذرتين أو ما يسمى بمسافة اقرب جيران في التركيب الخارصيني أو التركيب الماسي، حيث قيمة المسافة بين ذرتين  $R$  تعطى بالعلاقة [٩٥] :

$$R = \frac{\sqrt{3}}{4} a_0 = 0.433a_0 \dots\dots\dots (٢-٣)$$

ومن الشكل (٢-٣) يتضح أنّ ثابت الشبكة عند نقطة التوازن ( $a_0$ ) هو ٥.٤٥٨ أنغستروم، وعليه فتكون المسافة بين الذرتين مساوية لـ ٢.٤٤ أنغستروم. وهذا ما يتطابق مع نتائج المصدر [٩٥].

شكل (٢-٣) : الطاقة الكلية كدالة لثابت الشبكة في بلورة فوسفيد الألمنيوم .

## ٤-٣ طاقة الترابط Cohesive Energy

طاقة الترابط للبلورة هي الطاقة اللازمة لتحويل البلورة إلى ذرات حرة [٤٣] ويعبر عنها كالاتي:

$$E_{coh} = E_{solid} - \sum_A E_A^{isolated} \dots\dots\dots (٣-٣)$$

حيث أنّ :

$E_{coh}$ : طاقة الترابط الكلية لوحدة خلية واحدة .

$A$  : تمثل الذرات المكونة للبلورة .

$E_{solid}$  : الطاقة الكلية للبلورة .

$E_A^{isolated}$  : طاقة الذرة الواحدة .

وهناك طريقة أخرى لحساب طاقة الترابط، وتتم هذه الطريقة باستعمال طاقة القشرة sp للذرات الحرة ( The free atom sp shell energy  $E_{free}$  [٣٢]، وذلك بواسطة إدخال طاقة التأين للالكترونات التكافؤية. وهذه الطريقة استعملت في هذا البحث. فطبقاً لهذه الطريقة فأَنَّ طاقة الترابط لوحدة الخلية الكبيرة التي تضم ثمان ذرات تعطى كالآتي :

$$E_{coh} = E_{solid} / 8 - E_{free} - E_0 \dots \dots \dots (٤-٣)$$

حيث أن :

$$E_{free} = ١١٥.٠٤٥ \text{ إلكترون - فولت [٩٦]}$$

$$E = ٠.٠٥٧ \text{ إلكترون - فولت [٦٤]}$$

حيث  $E_0$  هي طاقة اهتزاز نقطة الصفر (The zero point vibration energy) وهي دالة لدرجة الحرارة، حيث أن القيمة أعلاه قد تم حسابها عند درجة حرارة ديباي لفوسفيد الألمنيوم وهي ٥٨٨ كلفن [٥٨ و ٦٤] طبقاً للعلاقة:

$$E_0 = (9/8)k_{\beta} \Theta_D \dots \dots \dots (٥-٣)$$

حيث  $\Theta_D$  هي درجة حرارة ديباي

والجدول (٢-٣) يبين طاقة الترابط المحسوبة في هذا البحث مع إجراء مقارنة لها مع بعض القيم النظرية والعملية السابقة المتوفرة. أما العلاقة بين طاقة الترابط وثابت الشبكة فأنها موضحة في الشكل (٣-٣).

### ٥-٣ الخواص التركيبية لبلورة فوسفيد الألمنيوم

## The Structural Properties of Aluminum Phosphide

أنَّ التركيب الحزمي الالكتروني للبلورة يبين القيم الذاتية المتعلقة بحزم التكافؤ والتوصيل على اتجاهات مختلفة في منطقة برليون في التركيب البلوري. احد أهم الأسباب لحساب التركيب الحزمي هو لتحديد فجوة الطاقة. والجدول (٣-٣) يبين القيم الذاتية للطاقة لبلورة فوسفيد الألمنيوم التي تم حسابها عند النقاط عالية التناظر  $\Gamma$  و X في منطقة برليون الأولى. وقد قورنت النتائج مع نتائج عملية ونظرية. كذلك فقد تم حساب حزم الطاقة من خلال تحديد قيم الطاقة لنقاط التناظر وهي مبينة مع الخواص التركيبية في الجدول (٢-٣). حيث أنَّ الحزمة الأسفل هي حزمة التكافؤ التي تكون غالباً مملوءة، والطاقة عند قمة هذه الحزمة تؤخذ غالباً مساوية للصفر وتسمى قمة حزمة التكافؤ، والحزمة الأعلى هي حزمة التوصيل التي تكون غالباً فارغة، أما الفرق بين قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل فيطلق عليه فجوة الطاقة. في هذا البحث فإنَّ فجوة الطاقة تحسب من الفرق بين  $(\Gamma_{٢٥} - X_{١٢})$  حيث  $\Gamma_{٢٥}$  و  $X_{١٢}$  قد عرفت في الفقرة (٩-١). أما عرض حزمة التكافؤ فتحسب من العلاقة  $(\Gamma_١ - \Gamma_{٢٥})$ ، وعرض حزمة التوصيل تم حسابها من العلاقة  $(X_{١٢} - X_{٤٢})$ . ومن الجدير بالذكر أنَّ فجوة الطاقة لبلورة فوسفيد الألمنيوم هي فجوة طاقة غير مباشرة حيث أنَّ حزمة التكافؤ والتوصيل تحدث عند قيم مختلفة من k ، إذ أنَّ حزمة التكافؤ تكون عند نقطة التناظر  $\Gamma$  وحزمة التوصيل تحدث عند نقطة التناظر X

جدول (٣-٢) الخواص التركيبية والالكترونية لبلورة فوسفيد الألمنيوم عند ضغط صفر باسكال ودرجة حرارة صفر كلفن باستعمال طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي مع مقارنتها مع القيم النظرية والعملية المتوفرة .

هذا البحث	القيم العملية	المصدر	القيم النظرية	المصدر	الخواص التركيبية لبلورة AlP
٥.٤٥٣	٥.٤٥١ ٥.٤٧	[٦٢] [٩٧]	٥.٤٥ ٥.٤٢	[٤٣] [٦٢]	ثابت الشبكة (أنكستروم)
٨.٣٣	٨.٣٤	[٩٧]	٤.٧٥ ٨.٢٧,٧.٩٤	[٦٥] [٦٤]	طاقة الترابط (إلكترون- فولت)
١٣.٤٩٢	-----	-----	١١.٤٦ ١٢.٢١٣	[٦٢] [٦٥]	حزمة التكافؤ (إلكترون- فولت)
٦.٦٠٧٥	٣.٦٥ ٣.٦٣	[٦٢] [٤٠]	٣.٧٣ ٩.٠٧	[٦٧] [٦٥]	فجوة الطاقة (إلكترون- فولت)
١٤.٧٢٨	-----	-----	-----	-----	حزمة التوصيل (إلكترون- فولت)

شكل (٣-٣): طاقة الترابط كدالة لثابت الشبكة في بلورة فوسفيد الألمنيوم.

جدول (٣-٣) : القيم الذاتية لنقاط التناظر  $\Gamma$  و X لبلورة فوسفيد الألمنيوم عند ضغط صفر باسكال ودرجة حرارة صفر كلفن مع مقارنتها بالقيم العملية وقيم نظرية أخرى.

الطاقة (إلكترون- فولت)				نقطة التناظر
المصدر	النظري	العملي	نتائج البرنامج	
[٦٢]	-١١.٤٦	-----	-١٣.٤٩٢	$\Gamma_1$
[٦٥]	-١٢.٢١	-----	-١٢.٩٢٥	$X_{1v}$
[٦٢]	-٩.٧٣	-----	-١٢.٩٢١	$X_{4v}$
[٦٥]	-٨.٤٦	-----	٠	$\Gamma_{20}$
-----	-----	-----	٠	$\Gamma_{10}$
[٦٥]	٩.٠٣	-----	٨.١٨٧	

[٦١]	٣.٢٥	٣.٦٣	٦.٦٦٢	$X_{1c}$
[٦٥]	٩.٠٧			
[٦٢]	١.٥١	-----	٧.٢٠٦	$\Gamma_2$
[٦٥]	٨.٧٤			
-----	-----	-----	٢١.٣٩	$X_{4c}$

### ٦-٣ التوزيع الإلكتروني لحزمة التكافؤ

## Electronic Distribution for Valance Band

أن دالة الاحتمالية لعدد مقداره  $n$  من الإلكترونات في حزمة التكافؤ وذات كثافة حالات  $k$  وفي عنصر حجم مقداره  $dV$

هي  $|\Psi_{n,k}(\bar{r})|dr$ . أما كثافة الشحنة لأية حزمة تكافؤ فيمكن أن تعطى بالعلاقة [١٢] :

$$\rho_n(\bar{r}) = \sum_k |\Psi_{n,k}(\bar{r})|^2 \dots\dots\dots (٦-٣)$$

حيث أن معامل الحجم  $k$  يشمل كل الحالات في منطقة برليون لإلكترون معين في حزمة التكافؤ. ولهذا فإن كثافة الشحنة الكلية يمكن حسابها عن طريق جمع كثافة الشحنة لكل حزم التكافؤ أي أن

$$\rho(\bar{r}) = \sum_n \rho_n \dots\dots\dots (٧-٣)$$

حيث أن كثافة الشحنة الكلية  $\rho(\bar{r})$  تمثل التوزيع الإلكتروني، والجمع يشمل كل الحزم المشغولة. ويمكن حساب كثافة

الشحنة الكلية كقيم متوقعة لمؤثر كثافة الشحنة  $\sum \delta(\bar{R})$ ، [٦٥]، وهذا يعني أن :

$$\rho(\bar{r}) = \left\langle \Psi \left| \sum \delta(\bar{R}) \right| \Psi \right\rangle \dots\dots\dots (٨-٣)$$

في هذا البحث سوف نستعمل طريقة الجمع الخطي للمدارات الذرية LCAO لحساب كثافة التوزيع الإلكتروني لحزمة التكافؤ، وذلك عبر استعمال مصفوفة الكثافة حيث أن كل الإلكترونات عند الصفر المطلق تكون في حزمة التكافؤ. لذلك فإن صيغة دالة التوزيع تكون بالصورة الآتية:

$$\rho(\bar{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) \dots\dots\dots (٩-٣)$$

حيث  $P_{\mu\nu}$  هي عناصر مصفوفة الكثافة المعطاة بالمعادلة (٢١-١)

وتظهر الأشكال (٤-٣) ، (٥-٣) ، (٦-٣) ، (٧-٣) كثافة الشحنة الالكترونية للمستويات (٠٠١) ، (١١٠) ، (٢٠٠) ، (٤٠٠) على التوالي، للحالة التي يكون فيها الفسفور في الأركان ومنتصف الأوجه والألمنيوم في الأرباع. أما الأشكال (٨-٣) ، (٩-٣) ، (١٠-٣) ، (١١-٣) فتظهر كثافة الشحنة الالكترونية لنفس المستويات السابقة ولكن للحالة المحتملة الأخرى لبلورة فوسفيد الألمنيوم أي التي يكون فيها الألمنيوم في الأركان ومنتصف الأوجه والفسفور في الأرباع. علماً أنّ كثافة الشحنة قد ضربت بعامل معين من أجل التوضيح فقط، والمستويات التي تمت دراستها هي المستويات التي تكون أكثر إشغالاً بالذرات وكما هو موضح بالأشكال .

شكل(٤-٣):كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٠٠١) لبلورة فوسفيد الألمنيوم في حالة كون ذرات الفسفور على سطح الخلية وذرات الألمنيوم داخلها.

شكل(٥-٣):كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (١١٠) لبلورة فوسفيد الألمنيوم في حالة كون ذرات الفسفور على سطح الخلية وذرات الألمنيوم داخلها.

شكل(٦-٣):كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٢٠٠) لبلورة فوسفيد الألمنيوم في حالة كون ذرات الفسفور على سطح الخلية وذرات الألمنيوم داخلها.

شكل(٧-٣):كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٤٠٠) لبلورة فوسفيد الألمنيوم في حالة كون ذرات الفسفور على سطح الخلية وذرات الألمنيوم داخلها.

شكل(٨-٣):كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٠٠١) لبلورة فوسفيد الألمنيوم في حالة كون ذرات الألمنيوم على سطح الخلية وذرات الفسفور داخلها.

شكل(٩-٣):كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (١١٠) لبلورة فوسفيد الألمنيوم في حالة كون ذرات الألمنيوم على سطح الخلية وذرات الفسفور داخلها.

شكل(١٠-٣):كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٢٠٠) لبلورة فوسفيد الألمنيوم في حالة كون ذرات الألمنيوم على سطح الخلية وذرات الفسفور داخلها.

شكل (١١-٣): كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٤٠٠) لبلورة فوسفيد الألمنيوم  
في حالة كون ذرات الألمنيوم على سطح الخلية وذرات الفسفور داخلها.

## Bulk Modulus

## ٧-٣ معامل المرونة الحجمي

يعد معامل المرونة الحجمي مقياساً لصلادة (Hardness) المادة. ويحسب من العلاقة الآتية [٩٨]:

$$B_0 = V_0 \left( \frac{d^2 E_{tot}}{dV^2} \right) \dots \dots \dots (١٠-٣)$$

حيث أن:

B: معامل المرونة الحجمي .

V: حجم وحدة الخلية .

$E_{tot}$ : الطاقة الكلية .

حيث أن الحجم يحسب من المعادلة الآتية:

$$V = a^3 \dots \dots \dots (١١-٣)$$

ويحسب معامل المرونة الحجمي من المعادلة (١٠-٣) باستعمال العلاقة بين الطاقة الكلية وحجم البلورة الذي يعطى بالشكل (١٢-٣)، حيث يتم حساب الطاقة الكلية عند ثلاث أحجام مختلفة  $V_0$  و  $V_0 + \Delta V$  و  $V_0 - \Delta V$ ، وحساب المشتقة الثانية للطاقة الكلية مع الحجم التي تعطى بالعلاقة الآتية:

$$\left( \frac{d^2 E_{tot}}{dV^2} \right)_{V=V_0} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{E_{tot}(V_0 + \Delta V) + E_{tot}(V_0 - \Delta V) - 2E_{tot}(V_0)}{(\Delta V)^2} \dots \dots (١٢-٣)$$

الحصول على المشتقة الثانية يتم استعمال المعادلة (١٠-٣) لغرض الحصول على معامل المرونة الحجمي. والجدول (٤-٣) يبين معامل المرونة الحجمي  $B_0$  والتغيير بمعامل المرونة الحجمي نسبة للضغط الذي تم حسابه في هذا البحث بطرائق مختلفة مع إجراء مقارنة لهذه النتائج مع النتائج العملية والنظرية.

فضلاً عن هذه الطريقة فهناك طريقة أخرى قد طورت من قبل Cohen [٩٩]، حيث يتم استعمال صيغة تجريبية لحساب معامل المرونة الحجمي للتركيبين الماسي والزنك-بلند. وهذه الصيغة تعطى بالعلاقة الآتية [٩٩]:

$$B_0 = \frac{N_c}{4} \frac{(1972 - 200I)}{R^{3.5}} \dots \dots \dots (١٣-٣)$$

حيث

$N_c = 4$  يمثل العدد التناسقي

١ : معامل تجريبي = ٠, ١, ٢ للمجموعات IV و III-V و II-VI على التوالي .

R : مسافة اقرب جيران (المسافة بين الذرات) التي تم حسابها في الفقرة (٣-٣).

شكل(٣-١٢): العلاقة بين الطاقة الكلية والحجم لبلورة فوسفيد الألمنيوم.

أنَّ الشكل (١٢-٣) قد تم إجراء ملائمة (معايرة) له مع معادلة (Murnaghan) [١٠٠] المعادلة (١٤-٣) للتخلص من التعرجات التي تظهر نتيجة للأخطاء الدورية في الأرقام ومقدار التقريبات.

$$E_{\text{tot}}(V) = E_{\text{tot}}(V_0) + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (١٤-٣)$$

حيث  $B'_0$  هي مشتقة معامل المرونة الحجمي نسبة للضغط.

الجدول (٤-٣) : معامل المرونة الحجمي والتغيير بمعامل المرونة الحجمي نسبة للضغط الذي تم حسابه باستعمال المعادلة (٣-٣) من البرنامج والمعادلة (١٤-٣) مع إجراء موازنة مع النتائج العملية والنظرية الأخرى .

الخاصية	القيم النظرية	المصدر	القيم العملية	المصدر	من المعادلتين (١٠-٣) و (١٤-٣)	من المعادلتين (١٣-٣) و (١٤-٣)
$B_0$ (GPa)	٨٤.٥ ٨٦.٥	[٦٢]	[٦٢] [٥٧]	[٦٢] [٥٦]	٨٦	٨٧.٨
$B'_0$	٤.١٨	[٥٦]	[٩٧]	[٥٦]	٤.٣٤	٣.٨٥٢

ويظهر الجدول (٤-٣) أنَّ النتائج التي تم حسابها تكون مقاربة للنتائج العملية. أما التغيير بمعامل المرونة الحجمي نسبة للضغط فقد تم حسابه من المعادلة (١٤-٣)، كذلك يمكن استعمال الصيغة الآتية لحسابها وهي [١٠١] :

$$B'_0 = \frac{\partial B}{\partial P} \approx 1 + \frac{2a_0}{3b} (1 + 3b) \quad (١٥-٣)$$

حيث أن:

b معامل يمكن إيجاده من معرفه المشتقة الثالثة للطاقة نسبة لثابت الشبيكة.

a : ثابت الشبكة عند نقطة التوازن.

$\ell$  : مقياس الطول وهو يصف مدى تأثير قوة الترابط ويعطى بالعلاقة الآتية [١٠١]:

$$\ell = \sqrt{\frac{4E_{coh}}{9a_0B_0}} \dots\dots\dots (١٦-٣)$$

حيث أن التغير في معامل المرونة الحجمي نسبه للضغط يساوي ٤.٣٦ فيما إذا تم استعمال المعادلة (١٥-٣)، وعندما يكون معامل المرونة الحجمي ٩١.٣٦ (GPa).

### ٨-٣ تحديد ثابت الشبكة كدالة للضغط

## Determination of the Lattice Constant as a Function of Pressure

يعد تحديد ثابت الشبكة كدالة للضغط ذا أهمية كبيرة لما له من دور كبير في دراسة تأثير الضغط على الخواص الفيزيائية للبلورات. ولإعطاء هذه العلاقة فأننا سنبدأ من معامل المرونة الحجمي الذي يعطى بالعلاقة الآتية [٥٦]:

$$B = -V \left( \frac{dP}{dV} \right)_T = B_0 + B'_0 P \dots\dots\dots (١٧-٣)$$

وبترتيب المعادلة (١٧-٣) ينتج :

$$\frac{dV}{V} = - \frac{dP}{B_0 + B'_0 P} \dots\dots\dots (١٨-٣)$$

وبإجراء التكامل لطرفي المعادلة (١٨-٣) نجد أن [١٠٣, ١٠٢]:

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left( \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right) \dots\dots\dots (١٩-٣)$$

المعادلة (١٩-٣) يمكن كتابتها بالصيغة الآتية :

$$V = V_o \left( 1 + B'_o \frac{P}{B_o} \right)^{-\frac{1}{B'_o}} \dots\dots\dots (٢٠-٣)$$

وبتعويض المعادلة (١١-٣) في المعادلة (٢٠-٣) ينتج :

$$a = a_o \left( 1 + B'_o \frac{P}{B_o} \right)^{-\frac{1}{3B'_o}} \dots\dots\dots (٢١-٣)$$

حيث أن  $a$  تمثل ثابت الشبكة عند ضغط مقداره  $P$ .

وقد تم استعمال المعادلة (٢١-٣) لحساب تغير ثابت الشبكة مع الضغط كما هو مبين في الشكل (١٣-٣) والشكل (١٤-٣).

بالاضافة للمعادلة (٢١-٣) هنالك صيغة أخرى استعملت من قبل بعض الباحثين لدراسة التغير في الحجم تحت الضغوط العالية جداً وهذه الصيغة تعطى كالآتي [١٠٤]:

$$P = 3B_o \frac{\left( 1 - \left( \frac{V}{V_o} \right)^{\frac{1}{3}} \right)}{\left( \frac{V}{V_o} \right)^{\frac{2}{3}}} \exp \left( \left( \frac{3}{2} \right) (B'_o - 1) \left( 1 - \left( \frac{V}{V_o} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \right) \dots\dots\dots (٢٢-٣)$$

أن أقصى قيمة للضغط تم استعمالها هي ٩ كيكاسكال، وذلك لأن بعد هذه القيمة من الضغط يحدث تغيير في الطور لبلورة فوسفيد الألمنيوم بحسب المعلومات التجريبية السابقة، حيث تتحول هذه البلورة من الطور زنك بلند إلى طور آخر هو طور ارسنيد النيكل عند تجاوز هذا الحد كما هو مذكور في الفقرة (١٠-١)، علماً إن الضغط سلط على جميع الاتجاهات في البلورة.

ويمثل الشكلان (١٣-٣)، (١٤-٣) العلاقة بين ثابت الشبكة وإجهاد الكبس والسحب على التوالي، حيث تم استعمال إشارة موجبة للإشارة إلى إجهاد الكبس وإشارة سالبة لإجهاد السحب.

شكل(١٣-٣):العلاقة بين ثابت الشبكة و إجهاد الكبس.

شكل(١٤-٣):العلاقة بين ثابت الشبكة و إجهاد السحب.

### ٩-٣ تأثير الضغط في خواص بلورة فوسفيد الألمنيوم

# Effect of Pressure on the Properties of Aluminum Phosphide Crystal

## ١-٩-٣ تأثير الضغط في معامل المرونة الحجمي

### Effect of Pressure on the Bulk Modulus

الشكلان (١٥-٣)، (١٦-٣) يمثلان معامل المرونة الحجمي تحت تأثير كل من اجهاد الكبس و اجهاد السحب على التوالي، حيث يتبين من الشكلين العلاقة الطردية الخطية بين معامل المرونة الحجمي و اجهاد الكبس والعلاقة العكسية بين معامل المرونة الحجمي مع اجهاد السحب، وقد تم استعمال المعادلة (١٧-٣) لحساب تغيير معامل المرونة الحجمي مع كل من اجهاد الكبس و اجهاد السحب.

شكل (١٥-٣): تأثير اجهاد الكبس في معامل المرونة الحجمي.

شكل (١٦-٣): تأثير اجهاد السحب في معامل المرونة الحجمي.

## ٢-٩-٣ تأثير الضغط في طاقة الترابط

### Effect of Pressure on the Cohesive Energy

الشكلان (١٧-٣)، (١٨-٣) يظهران تأثير الإجهاد لحالتي الكبس والسحب في طاقة الترابط على التوالي .

شكل (١٧-٣) : علاقة طاقة الترابط مع اجهاد الكبس.

شكل (١٨-٣) : علاقة طاقة الترابط مع اجهاد السحب.

## ٣-٩-٣ تأثير الضغط في التركيب الحزمي للبلورة

### Effect of Pressure on the Band Structure of the Crystal

تظهر الأشكال (١٩-٣) و (٢٠-٣) و (٢١-٣) تأثير اجهاد الكبس في كل من عرض حزمة التكافؤ وعرض حزمة التوصيل وفجوة الطاقة على التوالي.

شكل (١٩-٣): علاقة عرض حزمه التكافؤ مع اجهاد الكبس.

شكل (٢٠-٣): علاقة عرض حزمه التوصيل مع اجهاد الكبس.

شكل (٢١-٣): علاقة فجوة الطاقة مع اجهاد الكبس .

حيث يظهر من الأشكال السابقة أنّ زيادة قيمة اجهاد الكبس سوف تؤدي إلى زيادة عرض حزمة التكافؤ وفجوة الطاقة ونقصان عرض حزمة التوصيل.

أما الأشكال (٢٢-٣) و (٢٣-٣) و (٢٤-٣) فتظهر تأثير اجهاد السحب في كل من عرض حزمة التكافؤ وعرض حزمة التوصيل وفجوة الطاقة على التوالي.

شكل (٢٢-٣): علاقة عرض حزمه التكافؤ مع اجهاد السحب .

شكل (٢٣-٣): علاقته عرض حزمه التوصيل مع اجهاد السحب .

شكل (٢٤-٣): علاقة فجوة الطاقة مع اجهاد السحب.

وكما هو مبين في الأشكال السابقة فإنّ زيادة إجهاد السحب سوف تؤدي إلى نقصان عرض حزمة التكافؤ وفجوة الطاقة وزيادة عرض حزمة التوصيل .

أما تأثير اجهاد الكبس في مستويات الطاقة (  $\Gamma_1$  ،  $X_{1C}$  ،  $X_{1V}$  ،  $X_{2V}$  ،  $X_{2C}$  ،  $\Gamma_2$  ،  $X_{2C}$  ،  $X_{2V}$  ) فمبين في الأشكال من (٢٥-٣) إلى (٣١-٣) على الترتيب. وتأثير اجهاد السحب في نفس هذه النقاط مبين في الأشكال من (٣٢-٣) إلى (٣٨-٣).

شكل (٢٥-٣) :تأثير اجهاد الكبس في طاقة المستوي  $\Gamma_1$ .

شكل (٢٦-٣) :تأثير اجهاد الكبس في طاقة المستوي  $X_{1C}$ .

شكل(٢٧-٣) :تأثير اجهاد الكبس في طاقة المستوي  $X_{1V}$ .

شكل (٢٨-٣) :تأثير اجهاد الكبس في طاقة المستوي  $X_{1V}$ .

شكل (٢٩-٣) :تأثير اجهاد الكبس في طاقة المستوي  $\Gamma_2$ .

شكل (٣٠-٣) :تأثير اجهاد الكبس في طاقة المستوي  $X_{1C}$ .

شكل (٣١-٣) :تأثير اجهاد كبس في طاقة المستوي  $\Gamma_1$ .

شكل (٣٢-٣) :تأثير اجهاد السحب في طاقة المستوي  $\Gamma_1$ .

شكل (٣٣-٣) :تأثير اجهاد السحب في طاقة المستوي  $X_{1C}$ .



شكل (٤٠-٣): كثافة شحنة التكافؤ في المستوى (١١٠) تحت تأثير إجهاد كبس مقداره ٩ كيكاسكال.

شكل (٤١-٣) كثافة شحنة التكافؤ في المستوى (٢٠٠) تحت تأثير إجهاد كبس مقداره ٩ كيكاسكال.

شكل (٤٢-٣) كثافة شحنة التكافؤ في المستوى (٤٠٠) تحت تأثير إجهاد كبس مقداره ٩ كيكاسكال.

إما الأشكال (٤٣-٣) و (٤٤-٣) و (٤٥-٣) و (٤٦-٣) فتظهر تأثير إجهاد سحب مقداره (٩-) كيكاسكال على كثافة شحنة التكافؤ في المستويات (٠٠١)، (١١٠)، (٢٠٠)، (٤٠٠) على التوالي.

كل (٤٣-٣): كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٠٠١) تحت تأثير إجهاد سحب

مقداره (٩-) كيكاسكال.

شكل (٤٤-٣): كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (١١٠) تحت تأثير إجهاد سحب

مقداره (٩-) كيكاسكال.

شكل (٤٥-٣): كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٢٠٠) تحت تأثير إجهاد سحب

مقداره (٩-) كيكاسكال.

شكل (٤٦-٣): كثافة شحنة التكافؤ في المستوي (٤٠٠) تحت تأثير إجهاد سحب مقداره (٩-) كيكاسكال.

### ٣-١٠ تحديد ثابت الشبكة كدالة لدرجة الحرارة

Determination of the Lattice Constant as a Function of Temperature

يمكن حساب ثابت الشبكة عند أية درجة حرارة لبلورة فوسفيد الألمنيوم باستعمال الصيغة التجريبية الآتية [٤٠] :

$$a = 0.4672 + 2.92 \times 10^{-5} (T - 300) \dots\dots\dots (23-3)$$

حيث  $a$  هي ثابت الشبكة للبلورة عند درجة حرارة  $T$  .

الشكل (٤٧-٣) يوضح العلاقة بين ثابت الشبكة ودرجة الحرارة حيث يلاحظ أنّ زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة في مقدار ثابت الشبكة. كما يلاحظ أنّ أعلى قيمة لدرجة الحرارة استعملت هي ٣٠٠ كلفن، وهذا يرجع إلى قلة البيانات الخاصة بهذه البلورة من ناحية درجة الحرارة، حيث المعلومات المتوفرة تشير إلى أنّ أعلى قيمة لدرجة الحرارة تم استعمالها في دراسة هذه البلورة هي ٣٠٠ كلفن كما ذكرنا في الفقرة (١٠-١).

شكل (٤٧-٣): العلاقة بين ثابت الشبكة ودرجة الحرارة لبلورة فوسفيد

الألمنيوم عند ضغط صفر باسكال.

### ١١-٣ تأثير درجة الحرارة في خواص البلورة

## Effect of Temperature on the Crystal Properties

لدراسة تأثير درجة الحرارة في التركيب الحزمي وبعض الخواص الفيزيائية يتم استعمال ثابت الشبكة المحسوب في الفقرة السابقة في البرنامج الرئيسي (الشكل (١-٣) ) وملاحظة النتائج المترتبة على ذلك.

### ١-١١-٣ تأثير درجة الحرارة في طاقة الترابط

## Effect of Temperature on the Cohesive Energy

الشكل (٤٨-٣) يظهر تأثير درجة الحرارة في طاقة الترابط للبلورة ويلاحظ من هذا الشكل زيادة طاقة الترابط بزيادة درجة الحرارة.

شكل (٤٨-٣) تأثير درجة الحرارة في طاقة الترابط لبلورة فوسفيد الألمنيوم عند ضغط صفر باسكال .

### ٢-١١-٣ تأثير درجة الحرارة في التركيب الحزمي للبلورة

## Effect of Temperature on the Band Structure of the Crystal

أنّ التركيب الحزمي لبلورة فوسفيد الألمنيوم يتغير بزيادة درجة الحرارة نتيجة لتغير ثابت الشبكة، حيث أنّ كلاً من عرض حزمة التكافؤ وفجوة الطاقة يتناقص مع زيادة درجة الحرارة بينما يزداد عرض حزمة التوصيل بزيادة درجة الحرارة. والأشكال (٤٩-٣)، (٥٠-٣)، (٥١-٣) تبين تأثير درجة الحرارة على كل من عرض حزمة التكافؤ و حزمة التوصيل وفجوة الطاقة على التوالي. في الشكل (٥١-٣) تم إجراء ملائمة (fitting) لعلاقة فجوة الطاقة مع درجة الحرارة المستحصلة من البرنامج الحالي باستعمال صيغة Varshni [١٠٥] المبينة أدناه :

$$\dots\dots\dots(٢٤-٣)$$

حيث  $\alpha_{var}$  ،  $\beta_{var}$  تسمى معاملات Varshni، ويمكن إيجاد المعامل الأول من معرفه التغيير بفجوة الطاقة لكل درجة حرارة وهو يساوي ٠.٢١ (meV/K) طبقاً للبرنامج، أما المعامل الثاني فيمثل درجة حرارة ديبياي للمادة التي تساوي ٥٨٨ كلفن لبلورة فوسفيد الألمنيوم.

أما الأشكال (٥٢-٣) ، (٥٣-٣) ، (٥٤-٣) ، (٥٥-٣) ، (٥٦-٣) ، (٥٧-٣) ، (٥٨-٣) فتظهر تأثير درجة الحرارة في مستويات الطاقة ( $\Gamma_1$  ،  $X_{1C}$  ،  $X_{1V}$  ،  $\Gamma_2$  ،  $X_{2V}$  ،  $X_{2C}$  ،  $\Gamma_3$ ) على التوالي.

$$E_g(T) = E_g(T = 0) - \frac{\alpha_{var} T}{(\beta_{var} + T)}$$

شكل (٤٩-٣) تأثير درجة الحرارة في عرض حزمة التكافؤ عند ضغط صفر باسكال.

شكل (٥٠-٣): تأثير درجة الحرارة في عرض حزمة التوصيل عند ضغط صفر باسكال.

شكل (٥١-٣) تأثير درجة الحرارة في فجوة الطاقة عند ضغط صفر باسكال.

شكل (٥٢-٣) تأثير درجة الحرارة في طاقة المستوي  $\Gamma_1$  عند ضغط صفر باسكال.

شكل (٥٣-٣) تأثير درجة الحرارة في طاقة المستوي  $X_{1C}$  عند ضغط صفر باسكال.

شكل (٥٤-٣) تأثير درجة الحرارة في طاقة المستوي  $X_{1V}$  عند ضغط صفر باسكال.

شكل (٥٨-٣) تأثير درجة الحرارة في طاقة المستوي  $\Gamma_3$  عند ضغط صفر باسكال.

### ٣-١١-٣ تأثير درجة الحرارة في توزيع شحنة التكافؤ

## Effect of Temperature on the Valance Charge Distribution

أنّ تأثير درجة الحرارة في كثافة شحنة التكافؤ في المستويات (٠٠١) ، (١١٠) ، (٢٠٠) ، (٤٠٠) موضح في الأشكال (٥٩-٣) ، (٦٠-٣) ، (٦١-٣) ، (٦٢-٣) على التوالي، وهذه الأشكال جميعها تحت تأثير درجة حرارة مقدارها ٣٠٠ كلفن وضغط صفر باسكال.

شكل (٥٩-٣): كثافة شحنة التكافؤ في المستوى (٠٠١) تحت تأثير درجة حرارة مقدارها ٣٠٠ كلفن وضغط صفر باسكال.

شكل (٦٠-٣): كثافة شحنة التكافؤ في المستوى (١١٠) تحت تأثير درجة حرارة مقدارها ٣٠٠ كلفن وضغط صفر باسكال.

شكل (٦١-٣): كثافة شحنة التكافؤ في المستوى (٢٠٠) تحت تأثير درجة حرارة مقدارها ٣٠٠ كلفن وضغط صفر باسكال.

شكل (٦٢-٣): كثافة شحنة التكافؤ في المستوى (٤٠٠) تحت تأثير درجة حرارة مقدارها ٣٠٠ كلفن وضغط صفر باسكال.

# الفصل الرابع

المناقشة

و

الاستنتاجات

## The Empirical Parameters

## العوامل التجريبية

عند إجراء موازنة للعوامل التجريبية التي تم استعمالها في هذا البحث والموضحة في الجدول (٣-١) التي تخص بلورة فوسفيد الألمنيوم مع العوامل التجريبية المستعملة للذرات من قبل بعض الباحثين، لوحظ أن هنالك اختلافاً بين هذه العوامل. فعند موازنة الأس المداري  $\zeta$  الذي يمثل مقياساً لتوزيع احتمالية الشحنة الالكترونية حول نويات المادة الصلبة والمستعمل في هذا البحث مع قيمة الأس المداري المعطى للذرات من قبل (Hehre) وجماعته [١٧]، نجد أن قيمة الأس المداري المستعمل في هذا البحث للبلورة يكون اكبر من قيمته بالنسبة للذرات الفسفور واقل منه للألمنيوم وهذا يدل على انكماش توزيع الشحنة للبلورة وتوزيعها وانتشارها بالنسبة للذرات [٣٢] فيما يخص الفسفور، أما بالنسبة للألمنيوم فيدل على انكماش الشحنة بالنسبة للذرات وانتشارها بالنسبة للبلورة. وقد جاءت هذه الحالة معاكسة مع قيمة عامل الربط  $\beta$  المستعملة مع المواد الصلبة فهي دائماً اقل من القيم التي تقدم بها (Pople) [١٢]. وهذا يمكن فهمه بملاحظة أن عدد الأواصر في البلورات تكون دائماً اكبر من عددها في الذرات او الجزيئات، وطبقاً لما سبق فان طاقة التفاعل ستكون موزعة على عدد كبير من الأواصر، وهذا يؤدي إلى تقليل عامل الربط في البلورة بعكس طاقة التفاعل في الذرات التي تكون موزعة على عدد محدد من الأواصر ومن ثم زيادة في مقدار عامل الربط للذرات. اما بالنسبة للعاملين التجريبيين  $E_p$  و  $E_s$  والمستعملين في هذا البحث للبلورة فان قيمتهما تكون دائماً اكبر من قيمتهما بالنسبة للذرات [١٢]، وهذا الشيء يدل على ان المدارين  $p$  و  $s$  في البلورة أو المواد الصلبة يكونان أكثر ترابطاً لذراتهما من الذرة الحرة.

## Cohesive Energy

## ٤-١-٢ طاقة الترابط

إن قيمة طاقة الترابط عند ضغط صفر باسكال ودرجة حرارة صفر كلفن قد جاءت متوافقة مع القيمة العملية وكما موضح في الجدول (٣-٢)، كما أنها اقرب للنتائج العملية من النتائج التي توصل إليها عيسى زين العابدین [٦٥]، وكذلك أقرب من النتائج التي توصل إليها (Lee) وجماعته [٦٤] باستعمال طريقة دالة الكثافة الموضعي (LDA). أما عند زيادة كل من اجهاد الكبس واجهاد السحب ودرجة الحرارة كل على انفراد فنلاحظ زيادة في طاقة الترابط وكما هو موضح في الأشكال (٣-١٧)، (٣-١٨)، (٣-٤٨) على التوالي. أما اجهاد الكبس فان ثابت الشبيكة يكون اقل مما عليه عند التوازن، كما انه يتناقص مع زيادة اجهاد الكبس، وعكس هذا الشيء بالنسبة للتناظر بين الالكترونات اذ يزداد هذا التناظر مع زيادة اجهاد الكبس، وهذا بالطبع سيؤدي إلى زيادة طاقة الترابط والطاقة الكلية. أما عند اجهاد السحب فيلاحظ بان ثابت الشبيكة يكون اكبر مما عليه عند التوازن وبزيادة اجهاد السحب سوف تزداد المسافة بين الذرات في البلورة، فيسبب ذلك تناقص في تأثير قوى التنافر بين نوى الذرات مع بعضها ببعض، وتناظر الالكترونات فيما بينها مقابل زيادة في قوى التجاذب بين نوى الذرات والكتروناتها فينتج عن ذلك زيادة الطاقة الكلية وطاقة الترابط. أما تأثير زيادة درجة الحرارة في طاقة الترابط والطاقة الكلية فهو مشابه لتأثير اجهاد السحب، ويمكن تفسيره بنفس تفسير زيادة طاقة الترابط مع زيادة اجهاد السحب. وهذا التصرف من زيادة طاقة الترابط والطاقة الكلية مع زيادة درجة الحرارة مطابق لتصرف نتريد البورون الذي درسه (Sekkal) وجماعته [١٠٦] عند دراستهم للخواص التركيبية والحرارية لهذا المركب.

## Energy Gap

## ٤-١-٣ فجوة الطاقة

عند موازنة قيمة فجوة الطاقة التي تم حسابها في هذا البحث مع القيمة العملية المعطاة في الجدول (٢-٣)، يلاحظ بان قيمة فجوة الطاقة المحسوبة اكبر بكثير من القيمة العملية، إلا أن هذه النتيجة كانت متوقعة ومتوافقة مع اغلب النتائج التي تم الحصول عليها من استعمال طريقة هارترى - فوك [٣٢،٦١]. ويرجع السبب في ذلك إلى استعمال عدد كبير من التقريبات مع طريقة هارترى - فوك فضلا عن التقريبات المستعملة في طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي بالاعتماد على أسلوب خلية الوحدة الكبيرة (LUC-CNDO) ومن أهم هذه التقريبات :

- ١- عد قيمة عامل الربط والأس المداري لكل من المدارين s و p بنفس القيم ، إذ أن فيهما فجوة الطاقة تتناسب مع  $BS_{\mu\nu}$  معادلة (٧-٢)، حيث ان مصفوفة التداخل  $S_{\mu\nu}$  تتناسب مع  $\zeta$  .
- ٢- إهمال تأثير القلوب الأيونية في التوزيع الإلكتروني في الحالة البلورية، وهذا التأثير يزداد مع زيادة العدد الذري للعناصر، إذ أن الجهود قرب النواة قد تزيد فجوة الطاقة .
- ٣- الاعتماد على المدارات التكافؤية فقط أي عدم اتخاذ مستويات أخرى مثل  $\epsilon_s$  و  $\epsilon_d$ ، حيث أن اخذ الالكترونات  $\epsilon_s$  في الذرة في حزمة التكافؤ يسبب قوة ازدواج s-p في أعلى فجوة حزمة التكافؤ وبذلك ستقل فجوة الطاقة. وقد أجرى ذلك Painter وجماعته [١٠٧] على بلورة الكاربون ووجدوا إن هناك انخفاض في فجوة الطاقة، إلا أن إدخال المدارات الإضافية للمركبات المكونة من أكثر من عنصر يكون بالغ التعقيد ويحتاج إلى برامج إضافية ومتطورة.
- ٤- عدم اخذ تصحيحات الترابط للترابطات طويلة المدى بنظر الاعتبار خلال المعاملات شبه التجريبية، إذ أن هذا الترابط سيؤدي إلى رفع قمة حزمة التكافؤ وانخفاض في قعر حزمة التوصيل وهذا يؤدي إلى تقليل فجوة الطاقة. حيث لوحظ ان إدخال الترابط الطويل المدى يؤدي إلى تقليل فجوة الطاقة بمقدار ٣-٥ إلكترون - فولت لبلورات الاوكسيد (oxide crystals) [١٠٨،١٠٩] .

أما عند زيادة اجهاد الكيس فنلاحظ حدوث زيادة في فجوة الطاقة وكما هو ظاهر في الشكل (٣-٢١). وهذا التصرف يمكن تفسيره بالاعتماد على نقاط التناظر وكما أسلفنا سابقا في الفقرة (٣-٥) إن حساب فجوة الطاقة يتم من حساب الفرق بين  $X_{1c}$  و  $\Gamma_{2o}$ ، وبملاحظة الشكل (٣-٢٦) الخاص بعلاقة طاقة نقطة التناظر  $X_{1c}$  مع اجهاد الكيس يلاحظ إن زيادة اجهاد الكيس تؤدي إلى زيادة قيمة طاقة نقطة التناظر هذه مع بقاء قيمة  $\Gamma_{2o}$  التي عدت كنقطة مركزية ثابتة (مساوية للصفر)، ونتيجة لهذا تزداد فجوة الطاقة مع زيادة اجهاد الكيس .

وتصرف زيادة فجوة الطاقة مع اجهاد الكيس مماثل لتصرف اغلب أشباه الموصلات ما عدا السليكون، فعلى سبيل المثال لا الحصر لاحظ (Onodera) وجماعته [١١٠] زيادة في فجوة الطاقة لنتريد البورون مع زيادة الضغط المسلط .

أما في حالة اجهاد السحب أو درجة الحرارة فيحدث العكس من ذلك تماما، إذ أن زيادة اجهاد السحب أو درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة في قيمة ثابت الشبيكة وزيادة المسافة بين الذرات وهذا يؤدي إلى تقليل قوى التناظر بين نوى الذرات وكذلك قوى التناظر بين الالكترونات وهذا يؤدي إلى زيادة قوى التجاذب بين النوى والكتروناتها ومن ثم نقصان فجوة الطاقة. وان نقصان فجوة الطاقة مع زيادة درجة الحرارة لفوسفيد الألمنيوم يتفق مع ما توصل إليه Passler [٥٨] ، ويتفق مع تصرف مماثل بالنسبة لأشباه الموصلات مثل السليكون وارسنيد الكاليوم [١١١]. والملاحظة الرئيسة في تصرف فجوة الطاقة مع درجة الحرارة هي أن هذا التناقص يكون صغيراً في درجات الحرارة الواطئة، ويبدأ هذا التناقص بزيادة اكبر في درجات الحرارة المتوسطة التي تكون اقل من درجة حرارة ديباي للبلورة أي  $T < \theta_D$  وهي ٥٨٨ كلفن وهذا التناقص ليس خطياً. إلا أن الأبحاث التي درست تأثير درجة الحرارة العالية التي تكون اكبر من درجة حرارة ديباي للمادة في فجوه الطاقة أكدت ان هذا التناقص يصبح خطياً في هذا المدى من درجات الحرارة [٥٨]. أما الشيء المهم في هذه الدراسة لدرجة الحرارة وفجوة الطاقة فهي أن حالها كحال جميع الدراسات الأخرى في النموذج الحراري هي معالجات تعالج الذرات كلاسيكياً، ولهذا يجب أن تحتوي على بعض الأخطاء إذ أن التأثيرات الكمية قد أهملت كون العمل الحالي درس هذه البلورة في درجات حرارة أقصاها ٣٠٠ كلفن وهذه التأثيرات تكون مهمة في درجات حرارة اقل من درجة حرارة ديباي [١٠٦]. أما سبب عدم دراسة هذه البلورة في درجات حرارة أعلى من هذا المدى فكما أسلفنا سابقا هو لعدم توفر البيانات الخاصة بالحرارة لهذه البلورة ، إذ أن العلاقة التجريبية المستعملة لدراسة تأثير الحرارة تستعمل ضمن المدى المحصور بين ٣٠٠-٠ كلفن.

## ٤-١-٤ عرض حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل

### Valance and Conduction Band Widths

إن قيم عرض حزمة التكافؤ عند درجة حرارة صفر كلفن وضغط صفر باسكال مبينة في الجدول (٣-٢)، حيث يتبين من هذا الجدول إن النتائج التي حصلنا عليها باستعمال طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي بالاعتماد على أسلوب خلية الوحدة الكبيرة (LUC-CNDO) قريبة من القيم التي تم حسابها باستعمال تقريب دالة الكثافة عن طريق (Froyen) وجماعته [٦٢]، ويرجع السبب في هذا التقارب إلى استعمال المدارات التكافؤية للتعبير عن الدوال الأساس. كما أنّ هذا الفارق القليل نسبياً في الحسابات يرجع إلى عدم استعمال مستويات عالية من التقريبات للتكمالات ثنائية الإلكترون.

أما عرض حزمة التوصيل فلم نجد قيمة عملية أو نظرية للمقارنة، ولكن نتوقع أن هناك انحرافاً بشكل كبير في قيمتها عن القيمة العملية، والسبب هو عدم اتخاذ الحالات المثيجة الأولى والاقتصار على الحالات التكافؤية. ولهذا ولغرض وصف حزمة التوصيل بصورة أكثر دقة يجب على الأقل إضافة حالة التهيج الأولى للدوال الأساس [٦٠].

أما عند زيادة اجهاد الكبس فنلاحظ أن عرض حزمة التكافؤ يزداد بينما ينخفض عرض حزمة التوصيل، وهذا موضح في الشكلين (٣-١٩) و (٣-٢٠) على التوالي ويمكن إيضاح ذلك كالآتي :

ذكرنا في البند (٣-٥) أن حزمة التكافؤ تحسب من العلاقة ( $\Gamma_1 - \Gamma_0$ ) حيث  $\Gamma_1$  و  $\Gamma_0$  قد عرفت سابقاً. فعند زيادة الضغط تتقارب الإلكترونات من القلوب الأيونية، وهذا يسبب زيادة في قوة التجاذب بين القلوب الأيونية والإلكترونات بحسب قانون كولوم (على الرغم من أن القلوب الأيونية يزداد التنافر بينها)، وأن المستوى الاوطا يكون أكثر تأثراً من المستوي الذي يكون أعلى منه ، وبذلك نجد إن طاقة المستوي  $\Gamma_1$  تنخفض بمقدار أكبر من طاقة المستوي  $\Gamma_0$  وهذا هو سبب العرض في حزمة التكافؤ. من جهة أخرى فإن نقصان عرض حزمة التوصيل مع زيادة اجهاد الكبس يمكن إرجاعه إلى نفس الأسلوب في المناقشة الذي تم في تفسير عرض حزمة التكافؤ، إذ أن حزمة التوصيل تحسب من معرفة الفرق بين  $X_{1C}$  و  $X_{1V}$ ، وعند ملاحظة الشكلين (٣-٢٦) و (٣-٣٠) يلاحظ أن المستويين  $X_{1C}$  و  $X_{1V}$  تزداد طاقتهم بزيادة اجهاد الكبس ولكن مع ملاحظة أن الزيادة في المستوي  $X_{1C}$  تكون أكبر من الزيادة في المستوي  $X_{1V}$ ، ويرجع السبب في ذلك إلى حصول تنافر بين الإلكترونات التكافؤ والإلكترونات التوصيل مما يؤدي إلى رفع طاقة المستوي  $X_{1C}$ . أما تأثير زيادة اجهاد السحب ودرجة الحرارة فهو بعكس ما يحصل في اجهاد الكبس، حيث وكما يلاحظ في الأشكال (٣-٢٢)، (٣-٢٣)، (٣-٤٩)، (٣-٥٠) زيادة عرض حزمة التوصيل ونقصان عرض حزمة التكافؤ مع زيادة كل من اجهاد السحب ودرجة الحرارة .

## ٤-١-٥ نقاط التناظر Symmetry Points

يتضمن الجدول (٣-٣) قيم نقاط التناظر الموجودة في منطقة برليون الأولى في فضاء متجه الموجة عند ضغط صفر باسكال ودرجة حرارة صفر كلفن، ويلاحظ منه أن القيم الذاتية لنقاط التناظر التي تم الحصول عليها متفاوتة الدقة مع القيم المتوفرة، حيث أنّ القيم الذاتية لنقاط التناظر المكونة لحزمة التكافؤ تكون أقرب إلى القيم المتوفرة. ويزداد انحراف القيم الذاتية كلما اقتربنا من طاقات نقاط التناظر لحزمة التوصيل ولنفس الأسباب السابقة التي ذكرت في تفسير عرض حزمة التوصيل. كما يلاحظ أن قيمة  $\Gamma_2$  وهي الحالة المضادة للتاصر من مدار  $3s$  للفسفور و  $3s$  للألمنيوم تكون أقل من الحزمة  $\Gamma_0$  والتي تكون ذات حالة تاصر من المدار  $3p$  للألمنيوم و  $3p$  للفسفور، وهذا يتفق مع أغلب مركبات أشباه الموصلات المكونة من المجموعتين V-III [١١٢]، إضافة لمركبات المجموعة الرابعة [٥٠]. أما سبب كون  $\Gamma_2$  أقل من  $\Gamma_0$  فيعتمد على التفاعل بين المدار  $s$  للأيون الموجب الذي هو أيون الفسفور والمدار  $s$  للأيون السالب الذي هو أيون الألمنيوم وهذا التفاعل يبلغ مقداره  $4.86$  إلكترون-فولت [١١٣]. أما التفاعل بين المدارات  $p$  التابعة للحزمة  $\Gamma_0$  فهو ليس بذات الأهمية إذ أنه يكون صغيراً مقارنة بتفاعل المدارات  $s$ .

أما بالنسبة لنقطتي التناظر  $\Gamma_1$  و  $\Gamma_0$  فيلاحظ إن النقطة  $\Gamma_1$  التي تكون ذات حالة متاصرة من المدار  $s$  تمثل أقل نقطة في حزمة التكافؤ، بينما الحزمة  $\Gamma_0$  التي تكون ذات حالة متضادة من المدار  $p$  تكون أعلى نقطة في حزمة التكافؤ، وهذا واضح من القيم التي تمتلكها هذه الحزم أو النقاط، وهذا أيضاً يتفق مع باقي أشباه الموصلات. والكلام ذاته ينطبق على النقطة  $X$  حيث يتبين من الجدول (٣-٣) أنّ  $X_{1C}$  تكون أقل من النقطة  $X_{1V}$ ، وكذلك فإن النقطة  $X_{1V}$  تكون أقل من النقطة  $X_{1C}$ . ومن الجدير بالذكر أن  $X_{1C}$ ،

$X_{eV}$  تمتلك حالات  $s$  تتركز على الايونات الموجبة وحالات  $p$  تتركز على الايونات السالبة على التوالي، بينما يكون العكس هو الصحيح بالنسبة ل  $X_{1C}$  ،  $X_{1V}$ .

أما عند زيادة اجهاد الكبس فيلاحظ زيادة في قيمة النقاط المكونة لحزمة التوصيل وهي  $\Gamma_2$  ،  $\Gamma_{10}$  ،  $X_{1C}$  ،  $X_{eC}$  ، أما النقاط المكونة لحزمة التكافؤ فإنها تصبح أكثر سالبية، وهذا يتفق مع عرض حزمة التوصيل والتكافؤ وزيادة فجوة الطاقة لان قيم هذه المستويات تحدد عرض هذه الحزم كما ذكرنا في الفقرات السابقة. أما عند زيادة اجهاد السحب ودرجة الحرارة فيحدث العكس .

## ٤-١-٦ معامل المرونة الحجمي Bulk Modulus

يظهر الجدول (٣-٤) قيمة معامل المرونة الحجمي التي تم حسابها، وقد جاءت نتائج هذا العمل مقارنة وبشكل كبير إلى النتائج النظرية والعملية السابقة ولاسيما المحسوبة عن طريق (Froyen) وجماعته [٦٢] و (Mujica) وجماعته [٥٧]. اما عند تأثير اجهاد الكبس فليس في معامل المرونة الحجمي فيلاحظ من الشكل (٣-١٥) ان العلاقة تكون طردية خطية أي أن زيادة الاجهاد تؤدي إلى زيادة مقدار معامل المرونة الحجمي. أما مقدار هذا التغيير فيكون ٤.٢٤ وهو ما يتفق أيضا مع النتائج العملية ، والسبب في هذه الزيادة هو أن الضغط يزيد من التفاعل بين الذرات لأنه يؤدي إلى تقليل المسافة الفاصلة بينها [١١٤]. أما تأثير اجهاد السحب فان زيادته تؤدي إلى تقليل معامل المرونة الحجمي وكما هو موضح في الشكل (٣-١٦). وعلى الرغم من عدم دراسة العلاقة بين درجة الحرارة ومعامل المرونة الحجمي لأنه يتطلب اللجوء إلى معادلة الحالة وهذا بدوره يحتاج إلى معرفة معاملات كرانسين (Grüneisen Parameters) وتردد الفونونات ضمن مدى معين من متجه الموجة وضمن درجات حرارة معينة، إلا أن العلاقة المتوقعة هي تناقص معامل المرونة الحجمي مع زيادة درجة الحرارة وهذا التغيير يكون صغيراً مقارنة بتغيير الضغط. والسبب في التناقص هو أن زيادة درجات الحرارة تزيد من المسافة بين الذرات ومن ثم نقصان في معامل المرونة الحجمي، وهذا التصرف المتوقع يشابه تصرف الماس عند زيادة درجة الحرارة [١١٤] .

## ٤-١-٧ كثافة الشحنة التكافؤية Valance Charge Density

يلاحظ من الأشكال الخاصة بكثافة الشحنة عند درجة حرارة صفر كلفن وضغط صفر باسكال ان تركز الالكترونات أو احتمالية تواجدها تكون في أعلى قيمة لها عند مركز النواة وتتضاءل كثافة الالكترونات كلما ابتعدنا أكثر عن النويات أي أنها تميل لاتخاذ شكل المدارات، كما يلاحظ من هذه الأشكال أن ذرة الفسفور تكون اكبر من ذرة الألمنيوم ببضع مرات، وهذا يؤكد جودة النموذج المستعمل في هذه الحسابات. اما المشاهدة المثيرة للانتباه في الأشكال فهي ان مركز الذرة يكون عبارة عن قلب صلب من دون وجود أي مدارات والسبب كما نوهنا سابقا هو أننا استعملنا في هذه الحسابات المدارات التكافؤية فقط ولو تم استعمال مدارات اقل لكانت الذرة أوضح في المركز. أما عند زيادة اجهاد الكبس فان هذا يؤدي إلى اقتراب الذرات من بعضها، وينتج عن ذلك زيادة تداخل المدارات الذرية فيزداد تركيز الشحنة الالكترونية حول النويات وانخفاضها في المدارات الأعلى. أما تأثير زيادة اجهاد السحب فيؤدي إلى تأثير معاكس لاجهاد الكبس، وكذا تأثير زيادة درجة الحرارة إلا ان التأثير الأخير يؤدي إلى تغييرات صغيرة لكنها واضحة المعالم .

## ٤-٢ الاستنتاجات Conclusions

- ١- إن قيم العوامل التجريبية  $\zeta$  و  $E_s$  و  $E_p$  للبلورات أو المواد الصلبة تختلف عن قيمها للذرات .
- ٢- إن القيمة المطلقة لعامل الربط  $\beta$  للبلورات هي دائما اقل منها للجزيئات أو الذرات ويرجع ذلك للعدد الكبير من الأواصر الذي تمتلكه المواد الصلبة أو البلورات .
- ٣- إن قيمة فجوة الطاقة هي دائما اكبر بكثير من القيم العملية، وهذا يعود لعدم اخذ الحالات المثيجة الأولى بنظر الاعتبار وإهمال تأثير القلوب الأيونية على التوزيع الإلكتروني في الحالة البلورية، فضلاً عن اعتماد قيمة واحدة بالنسبة إلى كل من العاملين التجريبيين  $\zeta$  و  $\beta$  للمدار  $s$  و المدار  $p$ .
- ٤- تعطي هذه الطريقة نتائج مقاربة للنتائج العملية لكل من طاقة الترابط وثابت الشبكة ومعامل المرونة الحجمي.
- ٥- القيمة المطلقة لطاقة الترابط تتناقص مع زيادة كل من اجهاد الكبس و اجهاد السحب ودرجة الحرارة. حيث أن هذه الزيادة تعود إلى التغير بالطاقة الكامنة للبلورة التي تتغير مع كل هذه الخواص .
- ٦- إن زيادة اجهاد الكبس على البلورة يؤدي إلى زيادة كل من فجوة الطاقة وحزمة التكافؤ و نقصان في عرض حزمة التوصيل ولهذا السبب فان فوسفيد الألمنيوم يميل لان يكون أكثر عزلا عند الضغوط العالية .
- ٧- إن زيادة كل من اجهاد السحب ودرجة الحرارة على البلورة تؤدي إلى نقصان عرض حزمة التكافؤ وفجوة الطاقة وزيادة عرض حزمة التوصيل. وهذا يجعل البلورة ذات توصيلة اكبر عند زيادة هذين التأثيرين .
- ٨- إن معامل المرونة الحجمي يزداد خطياً بزيادة اجهاد الكبس، بينما يتناقص هذا المعامل خطياً مع زيادة اجهاد السحب .
- ٩- وجود تركيز للالكترونات في المناطق القريبة من النويات يؤكد أن طريقة الجمع الخطي للمدارات ذات كفاءة جيدة . ومن ثم فان وصف كثافة الشحنة التكافؤية كان ذا كفاءة عالية أيضا .
- ١٠- إن زيادة اجهاد الكبس يؤدي إلى اقتراب الذرات بعضها ببعض وينتج عن ذلك زيادة تداخل المدارات الذرية فيزداد تركيز الشحنة حول النويات وانخفاض تركيز الشحنة عند المسافة بين الذرتين. أما عند زيادة اجهاد السحب و درجة الحرارة فيحدث العكس .
- ١١- إن تأثير اجهاد السحب على الخواص تحت الدراسة هو نفس تأثير درجة الحرارة وهذا يرجع لزيادة ثابت الشبكة مع هذين العاملين .
- ١٢- التغيرات في الخواص عند تأثير الحرارة تكون اقل حساسية نسبة للتغيرات التي تحدث عند زيادة الضغط ، وهذا الكلام يؤيده التغير البسيط في جميع الخواص قيد الدراسة بتأثير الحرارة والتغير الأكثر في حالة تأثير الاجهاد .

## Future Projects ٣-٤ المشاريع المستقبلية

- ١- إدخال الحالات المثيجة الأولى بنظر الاعتبار وحساب عامل تشتيت الأشعة السينية وحالات التهجين.
- ٢- استعمال مدارات كاوس بدلا من مدارات سليتر في أنموذج الخلية الكبيرة.
- ٣- دراسة الخواص المغناطيسية والكهربائية للبلورات ودراسة تأثير الضغط ودرجة الحرارة في هذه البلورات باستعمال أنموذج وحدة الخلية الكبيرة.
- ٤- استعمال طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي مع أنموذج وحدة الخلية الكبيرة (LUC-CNDO) التي تحتوي على ١٦ او ٦٤ ذرة لدراسة التركيب الحزمي والخصائص البصرية والكتلة الفعالة للبلورة ، حيث أن زيادة حجم وحدة الخلية سوف يؤدي إلى اكتمال صورة التركيب الحزمي بزيادة عدد نقاط التناظر في فضاء متجه الموجة على الرغم من أن هذه الطريقة تواجه صعوبات تنفيذية كبيرة بسبب احتياجها إلى حاسبات أسرع وذاكرات اكبر .
- ٥- تطبيق هذا الأسلوب من الحسابات مع أشباه الموصلات التي لها تركيب خارصيني (zinc blende) من مركبات المجموعات IV-VI و VI-VII إذ أن هذه المواد لها تركيب قريب من تركيب الماس ، ولا توجد أية دراسات سابقة تستعمل طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي مع مثل هذا النوع من المواد .
- ٦- دراسة تأثير الضغط ودرجة الحرارة على البلورات ذات التركيب الخارصيني باستعمال طرائق تقريب أكثر كفاءة مثل NDDO و MINDO وغيرهما، إذ أن هذه الطرائق تمكن من حساب التكاملات ثنائية الإلكترون بدقة عالية.
- ٧- دراسة تأثير الضغط ودرجة الحرارة في هذه البلورة باستعمال نظرية دالة الكثافة (DFT).
- ٨- دراسة تأثير الضغط ودرجة الحرارة في الجزيئات باستعمال الحسابات الأولية (ab - intio).

## المصادر :

١. A. Laref , B. Bouhafs , A. Zaoui , M. Certier , and H. Aourag , phys. stat. sol. (b) , ٢١٧ , ٩١١ , (٢٠٠٠) .

٢. D. B. Migas , L. Miglio , V. L. Shaposhnikov , and V. Borisenko , phys. stat. sol. (b) , ٢٣١ , ١٧١ , (٢٠٠٢) .
٣. C. Collier , T. Vossmeier and J. Heath , Annu. Rev. Phys. Chem. ٤٩ , ٣٧١ , (١٩٩٨) .
٤. S. Jhi , S. Louie , M. Cohen and J. Ihm , Phys. Rev. Lett. ٨٦ , ٣٣٤٨ , (٢٠٠١) .
٥. A. Messiah , "Quantum Mechanics" , ٣<sup>rd</sup> Edition , Wiley , New York , (١٩٦١) .
٦. L . Schiff , "Quantum Mechanics" , McGraw – Hill , (١٩٦٨) .
٧. V. Fock , "Fundamentals of Quantum Mechanics" , ١<sup>st</sup> Edition Mir Publishers, Moscow , (١٩٧٨) .
٨. J. Chelikowsky and Y. Saad , "Electronic structure of clusters and Nanocrystals" , University of Minnesota , (٢٠٠٤) .
٩. P. Cronstrand , "Quantum Chemical Calculation of Nonlinear Optical Absorption" , USAB , Stockholm , (٢٠٠٤) .
١٠. B. Bransden and C. Johchain , "Physics of Atoms and Molecules" , Longman , (١٩٨٣) .
١١. قيس عبد الكريم إبراهيم ، "كيمياء الكم والمطيافية الجزيئية" ، جامعة البصرة ، (١٩٨٨) .
١٢. J. Pople and D. Beveridge , "Approximate Molecular Orbital Theory" , McGraw – Hill , (١٩٧٠) .
١٣. P. W. Atkins , "Physical Chemistry" , Oxford University Press., (١٩٩٨) .
١٤. B.C. Hoffman , "Basic Principles and Hartree – Fock Theory" , University of Leeds , Nikos Drakos , (٢٠٠٤) .
١٥. J. C. Slater , Phys. Rev. ٣٤ , ١٢٩٣ , (١٩٢٩) .
١٦. J. C. Slater , Phys. Rev. ٣٥ , ٥٠٩ , (١٩٣٠) .
١٧. W. Hehre , L. Random , P. Schleyer and J. Pople "Ab. Initio Molecular Orbital Theory" , John Wiley & Sons , New York , (١٩٨٦) .
١٨. J. Goss , "A First Principles Study of Defects in Semiconductors" , Ph. D. Thesis , University of Exeter , (١٩٩٧) .

١٩. هاشم عبود قاسم و ضياء احمد المختار ، "مقدمة في الميكانيك الكمي" ، جامعة البصرة ، (١٩٨٧) .

٢٠. J. Powell and B. Crasemann , "Quantum Mechanics" , Addison – Wesley , (١٩٦١) .
٢١. J. White , J. Nicolas and A. Hess , J. Phys. Chem. B ١٠١ , (١٩٩٧) .
٢٢. J. Evarestov , V. Lovchikov and I. Tupitsin , phys. stat. sol. (b) , ١١٧ , ٤١٧ , (١٩٨٣) .
٢٣. علي عبد الحسين سعيد ، "أسس ميكانيك الكم النظرية والتطبيقية" ، جامعة بغداد ، (٢٠٠٠) .
٢٤. E. Condon and H. Odishaw , "Handbook of Physics" , McGraw – Hill , (١٩٦٧) .
٢٥. R. Dovesi ,M. Causa and A. C. Hess , Phys. Rev. B٢٤ , ٤١٧٧ , (١٩٨١) .
٢٦. N. Brener , Phys. Rev. B١١ , ٩٢٩ , (١٩٧٥) .
٢٧. P. W. Atkins and P. Friendman , "Molecular Quantum Mechanics" , Oxford University , (١٩٩٧) .
٢٨. J. Simons , "An Introduction to Theoretical Chemistry" , ١<sup>st</sup> Edition Cambridge University press , (٢٠٠٣) .
٢٩. A. Szabo and N. Ostlund , "Modern Quantum Chemistry" , Macmillan pub. co. (١٩٨٢) .
٣٠. P. Larsson , "Moddling Chemical Reactions" , Acta Universitatis Upsaliensis Uppsala , (٢٠٠٣) .
٣١. H. Sambe and R. Felton , J. Chem. Phys. ٦٢ , ١١٢٢ , (١٩٧٥) .
٣٢. M. A. Abdul Sattar , "Self – Consistent Field Calculation of Covalent Semiconductors" , Ph. D. Thesis , Baghdad University , (١٩٩٧) .
٣٣. K. Balasvbramanian , "Relativistic Effective Core Potential Techniques for Molecules Containing Very Heavy Atoms" Wiley – Inter – Science , New York , (١٩٩٨) .
٣٤. J. Rehr and R. Albers , Rev. Mod. Phys. ٧٢ , ٦٢١ , (٢٠٠٠) .
٣٥. مسلم عبد محمد ، "ميكانيك الكم في الكيمياء" ، جامعة الموصل ، (١٩٨٥) .
٣٦. A. Benzair and H. Aourage , phys. stat. sol. (b) , ٢٣١ , ٤١١ , (٢٠٠٢) .
٣٧. R. Asokamani and R. Rita , phys. stat. sol. (b) , ٢٢٦ , ٣٧٥ , (٢٠٠١) .
٣٨. A. Svane , J. Phys. Rev. B٣٥ , ٥٤٩٦ , (١٩٨٧) .
٣٩. D. Olguin . A. Cantarero , C. Ulrich , and K. Syassen , phys. stat. sol. (b) , ٢٣٥ , ٤٥٦ , (٢٠٠٣) .

٤٠. I. Vurgaftman , J. Meyer and L. Ram– Mohan , J. Appl. Phys. , ٨٩, ٥٨١٥ ,(٢٠٠١).
٤١. P. Lawaetz , Phys. Rev. ٤, ٣٤٦٠, (١٩٧١) .
٤٢. P. Chow and L. Liu , Phys. Rev. ١٤٠, A١٨١٧, (١٩٦٥) .
٤٣. C. Kittel "Introduction to Solid State Physics", ٧<sup>th</sup> Edition , John Wiley & Sons (١٩٩٦) .
٤٤. J. S. Blakmore, "Solid State Physics", ٢<sup>nd</sup> Edition Cambridge University Press, (١٩٨٥) .
٤٥. نجاح صادق جميل ، "أسس علم البلورات" ، جامعة الموصل ، (١٩٩٠) .
٤٦. A. Tomasulo and M. Ramakrishna , J. Chem.. Phys. ١٠٥, ١٠٤٤٩, (١٩٩٦) .
٤٧. H. Gomez ,T. R. Taylor and D. Neumark , J. Phys. Chem. , A١٠٥ , ٦٨٨٦, (٢٠٠١) .
٤٨. J. Chelikowsky , Phys. Rev. B٣٤ , ٥٢٩٥ , (١٩٨٦) .
٤٩. G. Burn , "Solid State Physics" , Academic Press Inc. (١٩٨٥) .
٥٠. R. Rytz and G. Galzaferri , J. Phys. Chem. , ١٠٠, ١١١٢٢, (١٩٩٦) .
٥١. J. E. Szymanski , "Semiempirical Methods of Total Energy Calculations", Ph. D. , University of York , (١٩٨٤) .
٥٢. Y. Tsay , A. Corey , and S. Mitra, Phys. Rev. B١٢, ١٣٥٤, (١٩٧٥) .
٥٣. J. Wanaget , V. Arnold and A. Ruoff , J. Appl. Phys. ٤٧, ٢٨٢١, (١٩٧٦) .
٥٤. R. Greene , H. Luo and A. Ruoff , J. App. Phys. ٧٦, ٧٢٩٦ (١٩٩٤) .
٥٥. M. Baublitz and A. Ruoff , J. Appl. Phys. ٥٣, ٦١٧٩, (١٩٨٢) .
٥٦. S. Zhang and M. Cohen , Phys. Rev. B٣٥, ٧٦٠٤, (١٩٨٧) .
٥٧. A. Mujica , P. Rodriguez – Hernandez , S. Radescu , R. Needs and A. Munoz , phys. stat. sol. (b) ٢١١, ٣٩, (١٩٩٩) .
٥٨. R. Passler , phys. stat. sol. (b) , ٢١٦ , ٩٧٥ , (١٩٩٩) .
٥٩. B. Monemar , Phys. Rev. B٨ , ٥٧١١ , (١٩٧٣) .
٦٠. R. Evarestov and V. Lovchikov , phys. stat. sol. (b) , ٧٩, ٧٤٣, (١٩٧٧) .
٦١. A. Harker and F. Larkins , J. Phys. C : Solid State Phys. ١٢, ٢٤٩٧, (١٩٧٩) .

٦٢. S. Froyen and M. Cohen , Phys. Rev. B٢٨, ٣٢٥٨ ,(١٩٨٣) .
٦٣. M. Causa , R. Dovesi , and C. Roetti , Phys. Rev. B٤٣, ١١٩٣٧, (١٩٩١) .
٦٤. S. Lee , J. Kang and M. Kang , Journal of the Korean Physical Society , V ٣١ , No. ٣, P٨١١, (١٩٩٧) .
٦٥. I. Z. Al-Abdin , "Semiempirical Self-Consistent Field Calculations of III-V Zinc-Blende" , Ph.D.Thesis, Al-Nahrain University , (٢٠٠١) .
٦٦. A. Mujica , A. Rubio , A. Munoz and R. Needs , Rev. Mod. Phys. ٧٥, ٨٦٣, (٢٠٠٣) .
٦٧. A. Jivani , H. Trivedi , P. N. Gajjar and A. Jani , pramana-J. Phys. V ٦٤, No.١, P١٥٣ – ١٥٨, (٢٠٠٥) .
٦٨. I. Levine , "Physical Chemistry" , McGraw – Hill , (١٩٧٩).
٦٩. W. Thiel , Adv. Chem. Phys. ٩٣, ٧٠٣, (١٩٩٦) .
٧٠. J. Pople and G. Segal , J. Chem. Phys. ٤٣ : S١٣٦ , (١٩٦٥) .
٧١. J. Pople , G. Segal and D. Santry, J. Chem. Phys. ٤٣ : S١٢٩ (١٩٦٥) .
٧٢. G. Segal , J. Chem. Phys. ٩٤, ٥٤٣٦, (١٩٩٠) .
٧٣. J. Pople , D. Beveridge and P. Dobosh , J. Chem. Phys. ٤٧, ٢٠٢٦, (١٩٦٧) .
٧٤. I. Lefebvre , M. Lannoo and G. Allan , Phys . Rev. B٣٩, ١٣٨١٥, (١٩٨٩) .
٧٥. B. Craig and P. Smith , phys. stat. sol. (b), ١٤٦, ١٤٩, (١٩٨٨).
٧٦. K. Freed , "Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation" , part : A , G. Segal , (Ed.) , (١٩٧٧) .
٧٧. G. Blyholedr and C. Coulson , Theor. Chem.. Acta. ١٠, ٣١٦, (١٩٦٨) .
٧٨. M. Alonso and E. Finn , "Fundamental University Physics" , Addison – Wesley Pub. Co. (١٩٦٨) .
٧٩. J. Pople and G. Segal , J. Chem. Phys. ٤٤, ٣٢٨٩ , (١٩٦٦) .
٨٠. H. Jaffe and J. Del , J. Chem. Phys. ٤٨, ١٨٠٧, (١٩٦٨) .
٨١. J. Slater , "Quantum Theory of Atomic Structure" , McGraw – Hill , (١٩٧٤) .

82. P. Underhill and J. Mathaw , J. Phys. C : Solid State Phys. 13, L791, (1980) .

83. P. E. Van Camp , V. Van Dover and J. Dever , Phys. Rev. B38, 770, (1988) .

84. N. Hamada . M. Hwang and A. Freeman , Phys. Rev. B41, 3620, (1990) .

W. Kohn, Phys. Rev. Lett. 76, 3168, (1996) 80.

86. T. Bredow , R. Evarestov and K. Jug , phys. stat. sol (b) 222, 490, (2000) .

87. A. Dobrotvorski and R. Evarestov , phys. stat. solidi (b), 76, 83, (1994) .

88. R. Evarestov , M. Petrashen ,and E. Lodovskaya , phys. stat. solidi (b) , 78, 403, (1990) .

89. A. H. Harker and F. P. Larkins , J. Phy. C : Solid State Phys. 12, 2487, (1979) .

90. R. A. Evarestov and V. P. Smirnov , phys. stat. sol. (b) 119, 9 (1983) .

91. B. J. Craig and P. V. Smith , phys. stat. sol. (b) 140, 491, (1987) .

92. A. Shluger and V. Stefanovich , Phys. Rev. B42, 9664, (1990) .

93. A. Stashans and S. Lunell , Int. J. Quant. Chem.. 73, 729, (1996) .

94. A. Stashans , S. Lunell and R. W. Grimes , J. Phys. Chem. Solids , 57, 1293 (1996) .

95. V. Kumar , and B. S. Sastry , Cryst. Res. Technol , 36, 060, (2001) .

96. C. Allen , "Astrophysical Quantities" , Athlone Press , (1976) .

97. M. Causa and A. Zupan, Chem. Phys. Lett. 220, 140, (1994) .

98. J. Zheng , C. Huan , A. Wee . R. Wang , and J. Zheng , J. Phys. : Condens. Matter , 11, 927, (1999) .

99. M. L. Cohen , Phys. Rev. B32, 7988, (1985) .

100. F.D.Murnaghan, Proc. Natl. Acad.Sci. USA 30, 244, (1944) .

101. P. Lukashev and R. Lambrecht. Phys. Rev. B70, 24020, (2004) .

102. S. Q. Wang and H. Q. Ye, Phys. Rev. B66, 230111, (2002) .

103. S. Q. Wang and H. Q. Ye, J. Phys. : Condens. Matter , 17, 4470, (2005) .

104. S. Q. Wang , H. Q. Ye and S. Yip , J. Phys. : Condens. Matter , 18, 390, (2006) .

١٠٥. Y. P. Varshni , Physica ٣٤ , ١٤٩ ,(١٩٦٧).
١٠٦. W. Sekkal , B. Bouhafs , H. Aourag and M. Certier , J. Phys. : Condens. Matter , ١٠ , ٤٩٧٥ , (١٩٩٨) .
١٠٧. G. Painter , D. Ellis and A. Lubnsky , Phys. Rev. B٤ , ٣٦١٠ , (١٩٧١) .
١٠٨. A. B. Kunz , Phys. Rev. B٦ , ٦٠٦ , (١٩٧٢) .
١٠٩. P. Jacobs , E. Kotomin , A. Stashans , E. Stefanovich and I. Tale , J. Phys. : Condens. Matter , ٤ , ٧٥٣١ , (١٩٩٢) .
١١٠. A. Onodera , M. Nakatani , M. Kobayashi , Y. Nisida , O. Mishimq , Phys. Rev. B٤٨ , ٢٧٧٧ , (١٩٩٣) .
١١١. أس. أم. زي. ، "نبائط أشباه الموصلات فيزياء وتقنية" ، ترجمة فهد غالب حياتي وحسين علي احمد ، دار الكتب ، جامعه الموصل ، (١٩٩٠) .
١١٢. M. Ferhat , B. Bouhafs , A. Zaoui and H. Aourag , J. Phys. : Condens. Matter , ١٠ , ٧٩٩٥ , (١٩٩٨) .
١١٣. M. Ferhat , A. Zaoui , M. Certier and B. Khelifa , phys. status solidi : b١٩٥ , ٤١٥ , (١٩٩٦) .
١١٤. J. Xie , S. Chen , J. Tse , S. de Gironcoli and S. Baroni , Phys. Rev. B٦٠ , ٩٤٤٤ , (١٩٩٩) .